



**HAL**  
open science

# Etude de la collision réactive $I_2+F-F+I$ par fluorescence induite par laser

Bertrand Girard

► **To cite this version:**

Bertrand Girard. Etude de la collision réactive  $I_2+F-F+I$  par fluorescence induite par laser. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1987. Français. NNT : . tel-00010493

**HAL Id: tel-00010493**

**<https://theses.hal.science/tel-00010493>**

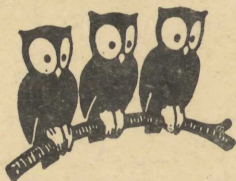
Submitted on 8 Oct 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE PARIS

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE  
DE L'ÉCOLE NORMALE  
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT  
ès Sciences Physiques  
présentée à

l'Université Pierre et Marie Curie  
(Paris VI)

par

Bertrand GIRARD

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : "ETUDE DE LA COLLISION REACTIVE  $I_2 + F \rightarrow IF + I$   
PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER"

Soutenu le 18 Décembre 1987

Devant le Jury composé de :

M. J.C. LEHMANN, Président  
Mme L. ABOUAF  
M. G. DORTHE  
M. R. GRICE  
Mme F. MASNOU-SEEUWS  
M. M. PELISSIER  
M. J. VIGUÉ

## AVERTISSEMENT

Bien que le système international d'unités soit officiellement le seul en vigueur, l'échelle de certaines de ses unités est parfois peu adaptée à la grandeur expérimentale mesurée. Ce phénomène est particulièrement accentué dans notre domaine où coexistent des expériences effectuées à l'échelle de la molécule ou à l'échelle de la mole. Ainsi, pour ce qui est des mesures d'énergie, les spectroscopistes chérissent le  $\text{cm}^{-1}$ , ou à la rigueur l'électron-volt lorsqu'il s'agit d'énergies de dissociation, alors que les chimistes cultivent plus volontiers le kiloJoule par mole (et même, dans un passé récent, la kilocalorie par mole). Etant donné qu'il est aussi absurde de mesurer la position d'une transition moléculaire en Joule ou en kiloJoule par mole que d'exprimer l'enthalpie d'une réaction en  $\text{cm}^{-1}$ , nous avons pris le parti de conserver les unités propres à chaque domaine, en banissant toutefois la kilocalorie par mole (qui fait double emploi avec le kiloJoule par mole). Le petit tableau de conversion ci-dessous aidera (du moins nous l'espérons) le lecteur peu averti à s'y retrouver.

|                  | eV                       | kJ/mole                  | $\text{cm}^{-1}$ | K       |
|------------------|--------------------------|--------------------------|------------------|---------|
| eV               | 1                        | 96,4845                  | 8065,48          | 11604,5 |
| kJ/mole          | $1,036436 \cdot 10^{-2}$ | 1                        | 83,5935          | 120,273 |
| $\text{cm}^{-1}$ | $1,239852 \cdot 10^{-4}$ | $1,196265 \cdot 10^{-2}$ | 1                | 1,43879 |
| K                | $8,6173 \cdot 10^{-5}$   | $8,3144 \cdot 10^{-3}$   | 0,69503          | 1       |

exemple de lecture du tableau : 1 eV = 96,4845 kJ/mole

Autres unités : 1 calorie = 4,184 Joule

1 unité atomique = 27,2116 eV

Constantes fondamentales utilisées pour déterminer les facteurs de conversion :

$$q = 1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$N = 6,02204 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$$

$$k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$h = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J Hz}^{-1}$$

$$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

THESE DE DOCTORAT D'ETAT  
ès Sciences Physiques  
présentée à

l'Université Pierre et Marie Curie  
(Paris VI)

par

Bertrand GIRARD

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse : "ETUDE DE LA COLLISION REACTIVE  $I_2 + F \rightarrow IF + I$   
PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER"

Soutenue le 18 Décembre 1987

Devant le Jury composé de :

M. J.C. LEHMANN, Président  
Mme L. ABOUAF  
M. G. DORTHE  
M. R. GRICE  
Mme F. MASNOU-SEEUWS  
M. M. PELISSIER  
M. J. VIGUÉ



*"...on obtient, au pôle négatif, de l'hydrogène et, au pôle positif, un dégagement régulier d'un gaz incolore qui a été recueilli sur le mercure et nettement caractérisé. ...l'iode s'y combine avec une flamme pâle en perdant sa couleur...  
...le gaz obtenu est donc ou le fluor ou un perfluorure d'hydrogène."*

(H. Moissan (C. R. Ac. Sc., 103, 202 (1886)) décrivant les résultats de l'électrolyse de l'acide fluorhydrique anhydre qui lui a permis d'effectuer le premier isolement du fluor)



Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué pendant les années 1984-1987 au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure. Je remercie vivement Mr le professeur J. Brossel et Monsieur J. Dupont-Roc de m'y avoir accueilli dans un environnement scientifique et humain exceptionnel.

Ce travail est avant tout celui d'une équipe. Celle-ci est animée avec compétence, dynamisme et efficacité par Jacques Vigué. Au cours de ces années, j'ai constamment bénéficié de sa grande culture scientifique et de ses qualités d'expérimentateur hors pair. Nicolas Billy et Gérard Gouédard ont été les compagnons de tous les instants. J'ai pu constamment apprécier leurs qualités scientifiques, leur grande disponibilité et leur dévouement permanent. Tous trois contribuent à faire régner enthousiasme et bonne humeur dans le groupe; ils n'ont jamais été avares de leurs encouragements, tout particulièrement au cours de la rédaction de ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression d'une profonde reconnaissance.

Mr J. C. Lehmann est à l'origine de ces travaux. Malgré ses nombreuses occupations, il a accepté de venir juger ce travail et d'en présider le jury; je l'en remercie vivement.

Mr M. Péliissier s'est lancé, à notre demande, dans le difficile calcul des surfaces de potentiel d'un système aussi complexe que le nôtre. Je lui exprime ici ma sincère reconnaissance.

Mmes L. Abouaf et F. Masnou, Mr G. Dorthe et Mr le professeur R. Grice ont accepté de participer à ce jury; je suis très honoré par cette marque d'intérêt et les en remercie.

Je voudrais aussi remercier tous les chercheurs du laboratoire qui, expérimentateurs ou théoriciens, m'ont apporté leur aide ou prodigué leurs conseils à un moment ou à un autre de ce travail.

La construction d'une expérience comme la nôtre a mobilisé tous les potentiels techniques du laboratoire et du Département de Physique de l'école. Que tous les membres de ces ateliers trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements. Une mention toute particulière revient à Gaëtan Berthaud qui a pris une part très active à la construction et à la mise au point du montage expérimental.

Je remercie enfin celles et ceux qui m'ont apporté leur aide dans la préparation matérielle de ce manuscrit. J'ai avant tout apprécié la gentillesse et la célérité avec lesquelles ils se sont acquittés de ce travail parfois ingrat.





La préoccupation principale des chimistes est la préparation et l'isolement de nouvelles espèces chimiques. Cependant, pour des raisons à la fois pratiques et fondamentales, la compréhension des mécanismes réactionnels et la mesure de vitesses de réaction sont déjà anciennes. C'est ainsi que la première étude expérimentale d'une vitesse de réaction remonte à 1818 (Thénard, dans l'étude de la décomposition de l'eau oxygénée). Mais les premières tentatives de rationalisation de la cinétique chimique datent de la seconde moitié du dix-neuvième siècle, avec, par exemple, l'apparition d'un certain nombre de lois empiriques décrivant la variation des constantes de réaction avec la température (Berthelot, 1862; Van't Hoff, 1884). L'interprétation de ces lois en termes d'énergie d'activation est due à Arrhénius en 1887. Mais celle-ci, reposant sur des fondements théoriques relativement ténus à l'époque, est restée longtemps controversée (principalement à cause de la variation du préfacteur avec la température qui n'était pas expliquée par Arrhénius); les différentes formes empiriques ont donc coexisté largement au-delà du début de ce siècle.

La théorie moderne du mécanisme réactionnel n'a réellement pris son essor qu'à la fin des années 1920 avec l'avènement de la chimie quantique qui permit les premiers calculs de surfaces de potentiel ( $H_3$ , London, 1928; Eyring et M. Polanyi, 1931). Simultanément, la théorie de l'état de transition (Wigner, 1928) fut la première approche dynamique de la réaction chimique. Les premières vérifications expérimentales de ces théories furent ensuite effectuées dans les années 1930 lors de l'étude de flammes d'alcalins et d'halogènes (M. Polanyi).

Pratiquement toutes les bases de la dynamique réactionnelle moderne étaient alors jetées. Comme dans tous les autres problèmes de la physique de basse énergie, il ne "restait" plus ensuite qu'à développer les idées de base. La complexité du problème théorique et la difficulté des études expérimentales de collisions réactives élémentaires expliquent la relative lenteur des progrès. étaient alors jetées. Les progrès apparus ensuite ont été essentiellement d'ordre technologique (tant pour les expériences que pour le calcul numérique de la réaction). Ceux-ci ont plus entraîné des raffinements que des bouleversements des théories. Les premières expériences de collisions jet sur jet sont ainsi apparues dans les années 1950. Par la mesure des distributions angulaires des produits de réaction, elles permettaient de déterminer les sections efficaces différentielles, fournissant ainsi de précieuses indications sur le mécanisme de réaction. Les détecteurs disponibles à l'époque (à ionisation de surface) en limitaient l'applicabilité à des espèces de faible potentiel d'ionisation (c'est à dire, en pratique, contenant un alcalin ou un alcalino-terreux). Un dernier

pas décisif a enfin été franchi vers la fin des années 60 avec l'apparition des détecteurs par impact électronique (spectromètres de masse) qui rendirent cette technique universelle.

Globalement, la combinaison collision en jets croisés - détection par spectrométrie de masse permet de mesurer la section efficace différentielle de la réaction ainsi que la distribution d'énergie de recul des produits. Dans certains cas particuliers (quantum de vibration élevé, peu d'énergie sous forme de rotation, peu de dispersion de l'énergie initiale de collision), la distribution d'énergie de recul permet de déterminer la distribution vibrationnelle des produits; mais ces cas restent relativement rares. Au prix de raffinements, ces méthodes peuvent aussi fournir des informations peu détaillées sur la distribution rotationnelle.

De ce point de vue, les méthodes directement sélectives en états internes sont autrement plus performantes: ainsi, la technique de chimiluminescence infrarouge, développée par J. C. Polanyi et ses élèves permet de déterminer les populations rovibrationnelles des produits. Cependant celle-ci n'est en pratique applicable qu'aux hydrures (car leur quantum de vibration est élevé) fortement polaires; de plus, elle ne permet pas de mesurer la population du niveau  $v = 0$ . La fluorescence induite par laser (introduite par Zare en 1972) semble, elle, plus souple et plus universelle que la chimiluminescence infrarouge. Elle permet de sonder tous les états quantiques peuplés et peut en principe être appliquée à tous les systèmes moléculaires possédant des transitions électroniques dans une gamme spectrale où des lasers sont disponibles. Cette dernière restriction tend à s'atténuer avec le développement constant de nouvelles sources laser; elle peut de plus être contournée par l'utilisation de techniques dérivées telles l'ionisation multiphotonique ou la spectroscopie Raman cohérente anti-Stokes (CARS). L'utilisation de lasers permet avant tout de mesurer la répartition des états internes des produits de réaction, mais aussi -en utilisant l'effet Doppler- de déterminer la section efficace différentielle de la réaction, ou enfin d'analyser l'orientation des moments cinétiques de rotation des produits de réaction.

Les équipes de recherche françaises ne se sont réellement intéressées à ce domaine qu'à la suite d'actions incitatives lancées à la fin des années 70. Dans notre équipe, notre savoir-faire en pompage optique moléculaire nous a tout naturellement orientés vers la technique de détection des produits de réactions par fluorescence induite par laser. Le choix de lasers continus monofréquences s'est rapidement imposé car ceux-ci présentent des caractéristiques (spectrales, de puissance...) beaucoup plus facilement contrôlables que les lasers en impulsion ou les lasers multimodes. Ils permettent ainsi d'effectuer des mesures réellement quantitatives. Ce choix présente malgré tout l'inconvénient de réduire

considérablement le nombre d'espèces détectables (en limitant la gamme spectrale au visible et proche infra-rouge).

Parmi le nombre (encore élevé) de réactions étudiables par cette technique, notre choix s'est porté sur la réaction



Celle-ci possède une section efficace élevée ( $\approx 72 \text{ \AA}^2$ ). Elle appartient à la famille des réactions entre atomes d'halogène et molécules d'halogène ou d'interhalogène qui a déjà été largement étudiée, laissant apparaître une assez grande variété de mécanismes réactionnels. La transition ( $B \text{ } ^3\Pi_{0+} \leftarrow X \text{ } ^1\Sigma^+$ ) des interhalogènes est intense et située en général dans le visible. Parmi ceux-ci, IF est le plus adapté à la détection par fluorescence induite par laser: la présence de l'atome d'iode confère à sa transition (B $\leftarrow$ X) un moment dipolaire important. De plus, la prédissociation de l'état B n'apparaît qu'à partir du niveau  $v' = 9$  ( $v' = 2$  pour ICl,  $v' = 0$  pour IBr).

Avant nos travaux, la réaction  $F + I_2$  a fait l'objet de nombreuses études, tant par spectrométrie de masse [Carter et al, 1973; Wong et Lee, 1973] que par fluorescence induite par laser [Donovan et al, 1980; Trickl et Wanner, 1983]. La population d'iode  $^2P_{1/2}$  produite par la réaction a été mesurée, tant par enregistrement direct de la chimiluminescence infrarouge [Agrawalla et al, 1983; Brunet et al, 1985] que par fluorescence induite par laser à deux photons [Das et al, 1984]. L'état des connaissances de cette réaction au début de notre travail s'établissait alors ainsi:

- faible fraction de l'énergie déposée sous forme de translation des produits (en moyenne 15% de l'énergie totale),
- 88% des molécules produites dans les niveaux de vibration 0 et 1, distribution fortement inversée pour les autres niveaux vibrationnels ( $v \geq 2$ ),
- pratiquement pas ( $\leq 1\%$ ) d'iode produit dans l'état excité  $^2P_{1/2}$ .

L'ensemble de ces résultats laissait alors apparaître un bilan d'énergie fortement négatif: environ 60% de l'énergie dégagée dans la réaction n'était pas retrouvée dans les produits (l'énergie rotationnelle était estimée être relativement faible)!

Notre expérience est constituée d'une chambre de collisions dans laquelle se croisent à angle droit un jet de fluor atomique et un jet d'iode. L'énergie de collision est d'environ 10 kJ/mole. Le laser d'analyse des produits de réaction est continu, monofréquence et accordable; un lambdamètre permet de mesurer précisément sa longueur d'onde. Il excite la fluorescence de IF. Les photons de fluorescence sont détectés et comptés. Un ordinateur stocke les résultats de comptage, les mesures de longueur

d'onde et d'autres paramètres de contrôle en vue d'une analyse ultérieure (cf chapitre I).

L'utilisation de la fluorescence induite par laser dans la mesure de densités moléculaires nécessite non seulement une connaissance détaillée de la transition moléculaire utilisée, mais aussi, et surtout, une compréhension approfondie du processus d'interaction laser - molécule. L'intense puissance laser utilisée impose de traiter notre situation expérimentale dans le régime de l'oscillation de Rabi cohérente. Or, si un tel régime a déjà été longuement étudié dans le cas atomique, les spécificités liées aux molécules n'avaient été qu'à peine effleurées. Ainsi avons nous entrepris une étude détaillée de la saturation cohérente d'une transition moléculaire. Nous avons en particulier mis en évidence, tant théoriquement qu'expérimentalement, un régime où le signal de fluorescence induite est proportionnel à la racine carrée de la puissance laser! Ce signal dépend aussi du temps d'interaction de la molécule avec le laser. La fonction de distribution des temps d'interaction dépend de l'état quantique ( $v, J$ ) sondé par l'intermédiaire, d'une part de la vitesse de recul, et d'autre part de la section efficace différentielle associée à cet état ( $v, J$ ). La détermination de la fonction d'appareil de notre expérience (comme de toute autre expérience analogue, bien que le problème n'ait été que rarement soulevé) nécessite alors le calcul d'une intégrale multidimensionnelle ne se simplifiant que dans quelques cas extrêmes. Un tel calcul est indispensable dès lors que l'on désire obtenir des informations quantitatives sur la réaction (cf chapitre II).

Outre la nécessaire compréhension du processus d'interaction laser-molécule, une bonne connaissance des caractéristiques de la transition moléculaire utilisée est tout aussi vitale. Dans notre cas précis, une spectroscopie correcte de la transition ( $B \leftarrow X$ ) était disponible, mais celle-ci ne couvrait que les niveaux vibrationnels de l'état fondamental inférieurs à 12, et ne s'étendait qu'aux valeurs du nombre quantique de rotation  $J \approx 80$ , alors que nous avons observé tous les niveaux vibrationnels compris entre 8 et 20, jusqu'à des valeurs du nombre quantique de rotation atteignant 150. Des écarts pouvant aller jusqu'à  $1 \text{ cm}^{-1}$  ont ainsi été observés entre les positions des raies observées et prédites par ces constantes. Afin d'identifier les raies sans ambiguïté, il nous a donc été nécessaire de réviser ces constantes. Grâce à notre mesure précise de longueur d'onde, de nouvelles constantes spectroscopiques reproduisant les positions des raies avec une cohérence interne de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  ont été déterminées (cf partie III.A). Les moments dipolaires de la transition étaient connus, mais leur dépendance avec  $J$  a dû être recalculée car les effets de distorsion centrifuge des fonctions d'onde vibrationnelles étaient importants (cf partie III.C). Il est enfin indispensable de bien connaître la prédisociation de l'état B qui peut modifier l'intensité des raies issues de niveaux qui en

sont affectés. Ces prédissociations étaient connues sur les niveaux  $v' \geq 8$ . La comparaison de populations déduites de différents niveaux vibrationnels  $v'$  nous a permis d'étendre cette connaissance jusqu'au niveau vibrationnel  $v' = 4$ , mettant en évidence deux seuils de prédissociation nettement distincts. ces prédissociations présentent un aspect assez inhabituel, et plusieurs tentatives d'interprétation seront proposées (partie III.E).

Après tous ces préliminaires qui, rappelons-le, sont indispensables à une analyse quantitative de la réaction par fluorescence induite par laser, le chapitre IV aborde la présentation des résultats expérimentaux. Grâce à l'utilisation d'un laser monomode, toutes les raies rotationnelles ont pu, sauf coïncidence accidentelle, être séparées. Ainsi, plus de 9000 raies appartenant à 53 bandes vibrationnelles différentes ont été observées, mesurées et nous ont permis de déterminer la population rotationnelle des niveaux vibrationnels  $v = 8$  à 20. Ces mesures ont révélé une forte bimodalité dans la distribution rotationnelle, avec notamment des niveaux d'énergie interne proche de l'énergie maximale disponible (partie IV-B). L'existence d'une telle structure bimodale a été confirmée tout récemment dans une mesure de section efficace différentielle par spectrométrie de masse réalisée par R. Grice [Firth et al, 1988]. D'autre part, grâce à une analyse temporelle du signal et à la structure Doppler des raies, nous avons pu montrer en détail que l'important signal observé précédemment sur les niveaux  $v = 0$  et 1 était dû à une réaction de surface (partie IV.C). Ce dernier résultat met donc un point final à la controverse sur la répartition d'énergie dans cette réaction. Il bouleverse aussi complètement la connaissance que l'on avait de cette réaction. Nous présentons ensuite des mesures préliminaires de sections efficaces différentielles déduites de l'effet Doppler: celles-ci sont donc sélectives en état interne (partie IV.D). Bien que l'idée de ce type de mesures remonte à une dizaine d'années (Kinsey, 1976), celle-ci a encore été très peu appliquée à la caractérisation de collisions réactives. Elle représente pourtant potentiellement la technique susceptible, à elle seule, d'apporter la quasi-totalité des informations nécessaires à la caractérisation expérimentale d'une collision réactive.

Nous présentons enfin rapidement la réaction entre iode et fluor moléculaires



(où  $IF^*$  représente une molécule électroniquement excitée) qui accompagne nécessairement la réaction (1) dès lors que le jet de fluor n'est pas complètement dissocié. La réaction (2) a une section efficace extrêmement faible ( $\approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ), les molécules IF produites par cette réaction sont donc en quantité négligeable devant celles produites par la réaction (1) et

ne risquent donc pas d'affecter la distribution de IF observée. Par contre, cette réaction s'accompagne d'une intense chimiluminescence due à la production d'une des molécules IF dans un état excité (A ou B). Cette chimiluminescence est située dans la même zone spectrale que la fluorescence induite et ne peut donc être éliminée par filtrage spectral. Elle a, de ce fait, constitué une sérieuse limitation à la sensibilité ultime de notre expérience (le signal de chimiluminescence représente environ 40 000 photons par seconde, alors que les raies les plus intenses ne correspondent qu'à 10 000 photons par seconde). Mais elle nous a aussi fourni un utile moyen de calibration du produit de l'intensité des jets.

Le dernier chapitre aborde enfin la discussion des résultats expérimentaux. Peu d'expériences de collisions réactives ont conduit à des distributions rovibrationnelles aussi détaillées que les nôtres. A l'exception des réactions produisant des hydrures dans lesquelles les raies rotationnelles sont suffisamment espacées pour pouvoir être détectées sélectivement, la plupart des molécules détectées par fluorescence induite par laser présente des spectres trop congestionnés pour que les raies rotationnelles puissent être séparées, soit parce que les lasers utilisés (le plus souvent pulsés) possèdent des largeurs spectrales trop élevées, soit parce que le spectre est intrinsèquement congestionné, ce qui arrive lorsque les états fondamental et excité sont parallèles. De ce fait, peu de modèles théoriques simples ont été développés pour analyser les distributions rotationnelles (cette lacune tient aussi en grande partie du fait que les effets rotationnels ne peuvent apparaître que dans un calcul de collision explicitement tridimensionnel, alors que les modèles analytiques simples ont été essentiellement développés à partir d'une géométrie colinéaire). Après un rappel des résultats antérieurs, tant théoriques qu'expérimentaux, obtenus sur cette réaction, ce chapitre présente un bilan des différentes techniques d'interprétation des résultats de collisions réactives. La population vibrationnelle peut s'expliquer à l'aide de considérations simples sur l'allure générale des surfaces de potentiel. La structure rotationnelle bimodale correspond à la coexistence de deux processus microscopiques différents. Des bimodalités semblables à la nôtre ont déjà été observées par J. C. Polanyi dans les réaction de l'hydrogène atomique avec des interhalogènes XY. Celles-ci étaient alors interprétées par une migration de l'hydrogène du premier halogène X vers le second Y. Nous examinerons dans quelle mesure un tel mécanisme peut s'appliquer à notre réaction.

CHAPITRE I : LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I.A LA CHAMBRE DE COLLISION ET LES JETS</b>                       | <b>4</b>  |
| I.A.1 Disposition générale   | 4         |
| I.A.2 Quelques rappels sur les jets moléculaires                     | 4         |
| I.A.2.a Les jets effusifs  | 4         |
| I.A.2.b Les jets supersoniques                                       | 7         |
| I.A.3 Le jet de fluor atomique                                       | 15        |
| I.A.3.a Dissociation de F <sub>2</sub>                               | 15        |
| I.A.3.b Description du jet   | 16        |
| I.A.3.c Caractérisation du jet de fluor                              | 18        |
| I.A.4 Le jet d'iode  | 24        |
| I.A.5 Alignement des jets  | 27        |
| <b>I.B LA SOURCE DE LUMIERE</b>                                      | <b>28</b> |
| I.B.1 Choix du type de laser   | 28        |
| I.B.2 Les lasers à colorants continus monomodes utilisés             | 30        |
| I.B.2.a Gammes spectrales balayées, performances obtenues            | 30        |
| I.B.2.b Eléments constitutifs des lasers utilisés                    | 31        |
| I.B.2.c Principe d'asservissement et de balayage                     | 33        |
| I.B.3 La mesure de longueur d'onde                                   | 34        |
| I.B.3.a Choix de la technique utilisée                               | 34        |
| I.B.3.b Description du lambdamètre                                   | 36        |
| I.B.3.c Performances du lambdamètre                                  | 38        |
| I.B.3.d Mesure de la longueur d'onde d'un laser en cours de balayage | 39        |
| <b>I.C EXCITATION ET DÉTECTION DE LA FLUORESCENCE DE IF</b>          | <b>42</b> |
| I.C.1 La ligne de transport du faisceau laser, alignement            | 42        |
| I.C.2 La détection de la fluorescence                                | 42        |
| <b>I.D LE SYSTÈME D'ACQUISITION DE DONNÉES</b>                       | <b>44</b> |
| I.D.1 La chaîne de comptage  | 44        |
| I.D.2 Les autres périphériques utilisés                              | 44        |
| I.D.3 Les programmes d'acquisition de données                        | 45        |
| <b>I.E DEPOUILLEMENT DES SPECTRES</b>                                | <b>48</b> |
| I.E.1 Allure générale des spectres                                   | 48        |
| I.E.2 Détermination du fond continu                                  | 49        |
| I.E.3 Pointé des raies   | 50        |
| I.E.4 Traitement préalable des spectres                              | 54        |
| I.E.5 Performances de l'ensemble                                     | 57        |



**CHAPITRE II : INTERPRÉTATION DES SIGNAUX DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER**

|   |     |
|---|-----|
| II.A INTRODUCTION   | 59  |
| II.B SATURATION DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER                                  | 63  |
| II.B.1 Introduction   | 63  |
| II.B.2 Position générale du problème  | 64  |
| II.B.3 Saturation par un laser de faible temps de cohérence                           | 66  |
| II.B.4 Saturation cohérente   | 70  |
| II.B.4.a Équation d'évolution du système  | 70  |
| II.B.4.b Signal émis pendant l'interaction avec le laser                              | 72  |
| II.B.4.c Effets transitoires en fin d'interaction                                     | 77  |
| II.B.4.d Influence des composantes Zeeman et de la structure hyperfine                | 79  |
| II.B.5 Mise en évidence expérimentale des effets de saturation cohérente              | 85  |
| II.B.5.a Généralités  | 85  |
| II.B.5.b Variation du signal de fluorescence de IF avec la puissance laser            | 86  |
| II.B.5.c Variation du signal de fluorescence avec le moment dipolaire de transition   | 88  |
| II.B.5.d Effets des prédissociations sur le signal de fluorescence                    | 89  |
| II.C EFFETS GÉOMÉTRIQUES DANS L'INTENSITÉ DU SIGNAL DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER | 92  |
| II.C.1 Dépendance du signal de F.I.L. avec le temps d'interaction                     | 92  |
| II.C.2 Géométrie de la collision  | 97  |
| II.C.3 La "fonction d'appareil" de l'expérience                                       | 101 |
| II.D CONCLUSION   | 107 |

**CHAPITRE III LA TRANSITION  $X \ ^1\Sigma^+ \leftarrow B \ ^0\Pi_0^+$  DE IF**

|  |     |
|--|-----|
| INTRODUCTION   | 109 |
| III.A SPECTROSCOPIE DE LA TRANSITION (B $\leftarrow$ X) DE IF                  | 113 |
| III.B LA STRUCTURE HYPERFINE DE LA TRANSITION (B $\leftarrow$ X) DE IF         | 126 |
| III.C ÉLÉMENTS DE MATRICE DIPOLAIRES DE LA TRANSITION (B $\leftarrow$ X) DE IF | 129 |
| III.D DÉTECTIVITÉ DES NIVEAUX VIBRATIONNELS DE L'ÉTAT B                        | 135 |
| III.E PRÉDISSOCIATION DE L'ÉTAT B $^0\Pi_0^+$ DE IF                            | 139 |
| III.E.1 Introduction   | 139 |
| III.E.2 Les travaux antérieurs   | 141 |
| III.E.3 Nos observations   | 145 |
| III.E.3.a Sensibilité de l'intensité des raies à $\Gamma$                      | 145 |
| III.E.3.b Les résultats  | 148 |

|   |     |
|---|-----|
| III.E.4 Interprétation des prédissociations     | 154 |
| III.E.4.a Énergie des seuils de prédissociation | 155 |
| III.E.4.b Les états moléculaires de IF          | 156 |
| III.E.4.c La première prédissociation           | 157 |
| III.E.4.d La seconde prédissociation            | 161 |
| III.E.5 Conclusion                              | 164 |

#### CHAPITRE IV : REPARTITION DE L'ENERGIE INTERNE DANS LA REACTION $I_2 + F \rightarrow IF + I$

|  |     |
|--|-----|
| IV.A INTRODUCTION  | 167 |
| IV.B POPULATIONS DES NIVEAUX DE VIBRATION $v=8$ A $20$ DE IF   | 170 |
| IV.B.1 Procédure expérimentale   | 170 |
| IV.B.1.a Protocole d'acquisition des spectres  | 170 |
| IV.B.1.b Énergie disponible et répartition des niveaux observés  | 183 |
| IV.B.2 Détermination des populations rotationnelles  | 187 |
| IV.B.2.a Calibration des intensités des raies  | 187 |
| IV.B.2.b Critère d'élimination des raies   | 190 |
| IV.B.2.c Les populations rotationnelles  | 191 |
| IV.B.2.d Population du niveau $v=20$   | 193 |
| IV.B.3 Populations vibrationnelles   | 197 |
| IV.C LA POPULATION DU NIVEAU $v = 0$   | 204 |
| IV.C.1 Introduction  | 204 |
| IV.C.2 Article à Chemical Physics Letters  | 206 |
| IV.C.3 Estimation de la borne supérieure de la popul. du niveau $v=0$  | 211 |
| IV.C.4 Résultats préliminaires sur la réaction $F + IC\ell$  | 213 |
| IV.C.5 Origine du signal observé sur le niveau $v=0$   | 217 |
| IV.C.6 Conclusion  | 221 |
| IV.D DÉTERMINATION DES SECTIONS EFFICACES DIFFÉRENTIELLES A PARTIR DE LA STRUCTURE DOPPLER DES RAIES DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER | 223 |
| IV.D.1 Introduction  | 223 |
| IV.D.2 Élimination de la structure hyperfine   | 226 |
| IV.D.3 Procédure de détermination des sections efficaces différentielles à partir du profil Doppler, en géométrie PADDs                | 227 |
| IV.D.4 Résultats préliminaires   | 232 |
| IV.D.5 Conclusion  | 239 |
| IV.E LA REACTION DE CHIMILUMINESCENCE $I_2 + F_2 \rightarrow IF^* + IF$  | 240 |
| IV.E.1 Introduction  | 240 |
| IV.E.2 Les travaux antérieurs  | 242 |
| IV.E.3 Variation du signal de chimiluminescence avec l'énergie   | 244 |
| IV.E.4 Variation de la chimiluminescence avec la pression des jets   | 246 |
| IV.E.5 Populations vibrationnelles des états A et B  | 250 |

CHAPITRE V : DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

|  |     |
|--|-----|
| V.A INTRODUCTION   | 255 |
| V.B PRÉSENTATION DE LA RÉACTION: LES TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX                             | 263 |
| V.B.1 Les réactions entre halogènes et interhalogènes :                                |     |
| $X + YZ \rightarrow XY + Z$  | 263 |
| V.B.2 La réaction $I_2 + F \rightarrow IF + I$ : les travaux antérieurs                | 271 |
| V.C CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LA RÉACTION $I_2 + F \rightarrow IF + I$             | 284 |
| V.C.1 Les surfaces de potentiel  | 284 |
| V.C.1.a Considérations générales sur le complexe de transition:<br>les règles de Walsh | 284 |
| V.C.1.b Les diagrammes de corrélation  | 288 |
| V.C.1.c Les surfaces de potentiel  | 290 |
| V.C.1.d Informations expérimentales sur $I_2F$   | 292 |
| V.C.2 Les calculs de trajectoires de la réaction $I_2 + F \rightarrow IF + I$          | 293 |
| V.C.2.a La surface LEPS  | 293 |
| V.C.2.b La surface de Blais-Bunker   | 298 |
| V.C.2.c Résultats des calculs de trajectoires  | 301 |
| V.C.2.d Les trajectoires migratoires   | 308 |
| V.D MÉCANISME DE LA RÉACTION $I_2 + F \rightarrow IF + I$                              | 310 |
| V.D.1 Introduction   | 310 |
| V.D.2 Approche statistique   | 314 |
| V.D.3 Origine de la distribution bimodale  | 320 |
| V.D.3.a Autres exemples de distributions bimodales                                     | 320 |
| V.D.3.b La bimodalité de la réaction $I_2 + F \rightarrow IF + I$                      | 328 |
| V.E CONCLUSION   | 335 |
| <u>CONCLUSION</u>  | 337 |
| Appendice : Les moments dipolaires de la transition (B-X) de IF                        | 339 |
| Références   | 345 |

**CHAPITRE I**

**LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL**



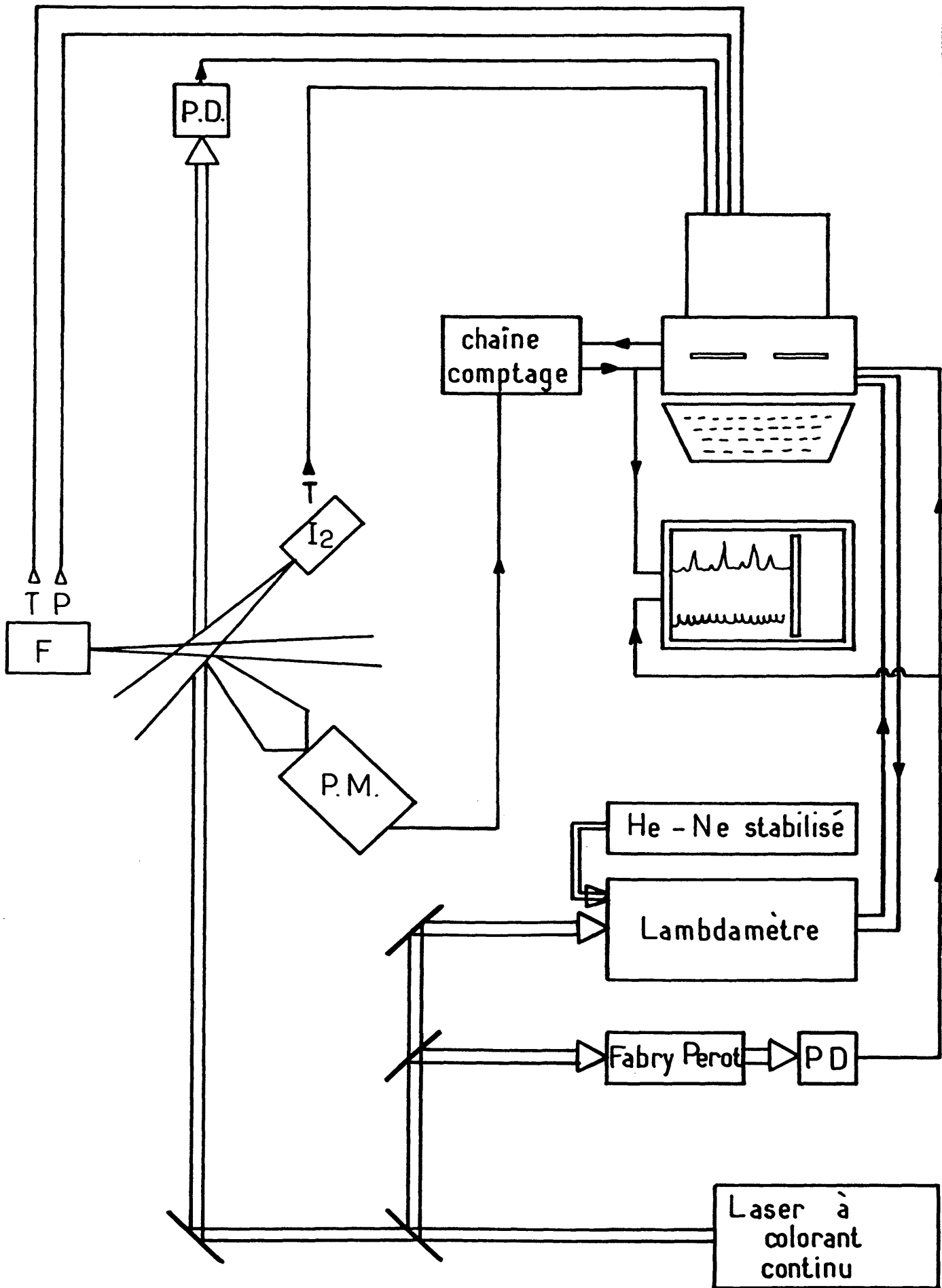
Les conditions de réalisation d'une expérience de collisions réactives en jets croisés sont *a priori* moins contraignantes lorsque l'on s'intéresse à la distribution d'énergie interne des produits de réaction (mesurée par fluorescence induite par laser) plutôt qu'à leur distribution angulaire (mesurée par spectrométrie de masse ou tout autre détecteur équivalent). Dans ce dernier type de mesures, le pouvoir séparateur de l'appareil - et donc ses performances ultimes - dépend directement des qualités de collimation et de monocinéticité des jets. Dans le cas d'une détection par fluorescence induite par laser (mesurant une distribution d'états internes), la seule condition impérative est l'absence de collision secondaire pouvant relaxer les produits de collision ou donner lieu à des réactions en plusieurs étapes. Des jets mal définis angulairement et cinétiquement entraînent uniquement un élargissement des distributions d'énergie de collision : les distributions d'énergie interne mesurées correspondront donc à une pondération sur un spectre plus large d'états initiaux. Cet inconvénient peut cependant ne pas être considéré comme primordial, d'une part parce qu'on s'attend en général à une évolution lente de ces distributions avec l'énergie de collision lorsque celle-ci se trouve nettement au-dessus du seuil de réaction (ce qui est notre cas ici), d'autre part parce que les variables internes des réactifs (vibration-rotation de la molécule, excitation électronique de l'atome) ne sont le plus souvent pas non plus sélectionnées. C'est pourquoi la grosse majorité des expériences de détection par fluorescence induite par laser ont été réalisées avec des montages relativement simples : collision d'un jet avec une vapeur, ou collision entre deux jets effusifs peu ou pas collimatés. Ces montages, outre leur simplicité, présentent l'avantage de fournir des taux de collisions élevés permettant d'obtenir d'intenses signaux de fluorescence. Mais les gros débits des jets entraînent souvent une pression élevée du gaz résiduel dans la chambre de collision, ce qui n'est pas toujours compatible avec la condition de collision unique.

Pour notre montage expérimental, nous avons fait le choix ambitieux (tout comme un certain nombre d'expériences de conception récente) de travailler avec deux jets supersoniques fortement collimatés. Ce choix nous assurait de travailler dans des conditions de vide les plus propres possibles. Il nous laissait aussi la possibilité d'utiliser tous les raffinements de la technique de fluorescence induite par laser en exploitant par exemple le profil Doppler des raies pour mesurer la vitesse de recul des produits de réaction. Nous avons ainsi utilisé des jets bâtis sur le principe de ceux utilisés traditionnellement par Y.T. Lee dans ses expériences de mesures de distributions angulaires : le jet supersonique,

émis par une buse d'une fraction de millimètres de diamètre, traverse un écorceur qui en extrait la partie centrale, puis un diaphragme qui élimine les molécules diffusées par les lèvres de celui-ci. Les chambres isolées par ces différents éléments sont pompées différentiellement, ce qui permet d'obtenir un jet très homogène dans la zone de collision. Des récupérateurs de jets sont placés au-delà de celle-ci afin d'absorber l'essentiel des molécules des jets non diffusées et de limiter la présence de gaz résiduel dans la zone de collision.

Malheureusement, la faiblesse des signaux obtenus en utilisant deux jets de ce modèle (et peut-être aussi les tâtonnements liés à la mise au point d'un montage expérimental aussi lourd) nous a poussés à simplifier le jet d'iode en supprimant les chambres intermédiaires de façon à rapprocher au maximum la buse de celui-ci du centre de collision. Cette modification nous a permis d'y augmenter la densité d'iode d'un facteur de l'ordre de 100 sans dégrader notablement la définition des paramètres de collision qui sont essentiellement déterminés par le jet de fluor. Malgré cette modification, les signaux de fluorescence induite par laser sont restés relativement faibles (de l'ordre de 10000 photons par seconde sur les raies les plus intenses), ce qui a nécessité de longues heures d'expériences pour enregistrer un spectre ne permettant de mesurer les populations que de 70 % des niveaux de vibration peuplés par la réaction.

La figure I-1 présente le schéma de principe de l'expérience : deux jets supersoniques (situés dans le plan horizontal) se croisent à angle droit dans une chambre de collision pompée par des pompes à diffusion d'huile et un pompage cryogénique (à la température de l'azote liquide). Cet ensemble est décrit dans la partie I.A. Un laser à colorant continu monomode (cf partie I.B), perpendiculaire et concourant à ces deux jets, vient exciter les molécules de IF immédiatement après leur formation. La fluorescence induite est recueillie par un photomultiplicateur situé dans le plan des jets (cf partie I.C). Les impulsions délivrées par le photomultiplicateur sont mises en forme et envoyées dans une chaîne de comptage (partie I.D). Un microordinateur pilote le balayage du laser; celui-ci stocke ensuite les résultats de comptage, les mesures de longueur d'onde laser effectuées automatiquement par un lambdamètre (avec une précision meilleure que le millionième), ainsi que divers autres paramètres de contrôle (courbes de transmission de Fabry-Pérot pour vérifier la régularité du balayage, pression et températures des jets, puissance laser). La partie I.E présente enfin les programmes utilisés pour résoudre l'épineux problème de la mesure (semi-automatique) de l'intensité des raies, ainsi que quelques tests de précision et de bon fonctionnement de l'ensemble de la chaîne d'acquisition.





## I.A LA CHAMBRE DE COLLISIONS ET LES JETS

### I.A.1 Disposition générale

La figure I.2 représente une vue de dessus de la chambre de collision et de l'ensemble des dispositifs y attenants. Les directions des deux jets moléculaires et du faisceau laser forment un trièdre rectangle, le laser étant dirigé verticalement et donc perpendiculairement au plan de la figure. Le photomultiplicateur de détection de la fluorescence situé dans l'enceinte à vide est placé dans le plan horizontal des deux jets, approximativement orienté suivant leur bissectrice. La chambre principale (d'un volume d'environ  $0,3 \text{ m}^3$ ) est pompée

(i) d'une part par un ensemble de pompes à diffusion d'huile équipées d'ailettes refroidies à l'eau, offrant une vitesse de pompage totale de 5000 l/s environ. Hors fonctionnement des jets, celles-ci permettent d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7}$  à  $10^{-6}$  Torr, essentiellement limitée par les types d'huiles utilisées et par les dégazages d'iodures adsorbés sur les parois de la chambre.

(ii) d'autre part, par un mur de cuivre refroidi à l'azote liquide, d'une surface d'environ  $0,4 \text{ m}^2$ , équipant les deux murs verticaux opposés à chacun des jets. Il fournit une vitesse de pompage estimée à 30000 l/s (pour les gaz condensables, et en admettant une probabilité de collage proche de 1) utilisée après la mise en route des jets. La pression d'équilibre dans l'enceinte est alors d'environ  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr.

Dans l'axe de chacun des jets sont disposés des récupérateurs de faisceau constitués d'un cylindre de 80 mm de diamètre placé à 200 mm de la zone de collision et débouchant dans une chambre pompée par une pompe à diffusion d'huile (de 1200 l/s). Ceux-ci permettent de collecter une partie importante des jets collimatés. Un spectromètre de masse est installé en aval du récupérateur du jet de fluor et est utilisé pour caractériser ce jet (cf. § 3.c). Le vide est mesuré en différents points par des jauges à ionisation ou des jauges Penning.

### I.A.2 Quelques rappels sur les jets moléculaires

#### I.A.2.a Les jets effusifs

Afin de mieux faire ressortir les avantages procurés par un jet supersonique, nous allons commencer par rappeler brièvement les principales

- E : Ecorceur
- V : Volet d'occultation
- C : Collimateur
- CC : Centre de collision
- + : Axe du laser
- L : Lentille
- F : Filtre
- PM : Photomultiplicateur

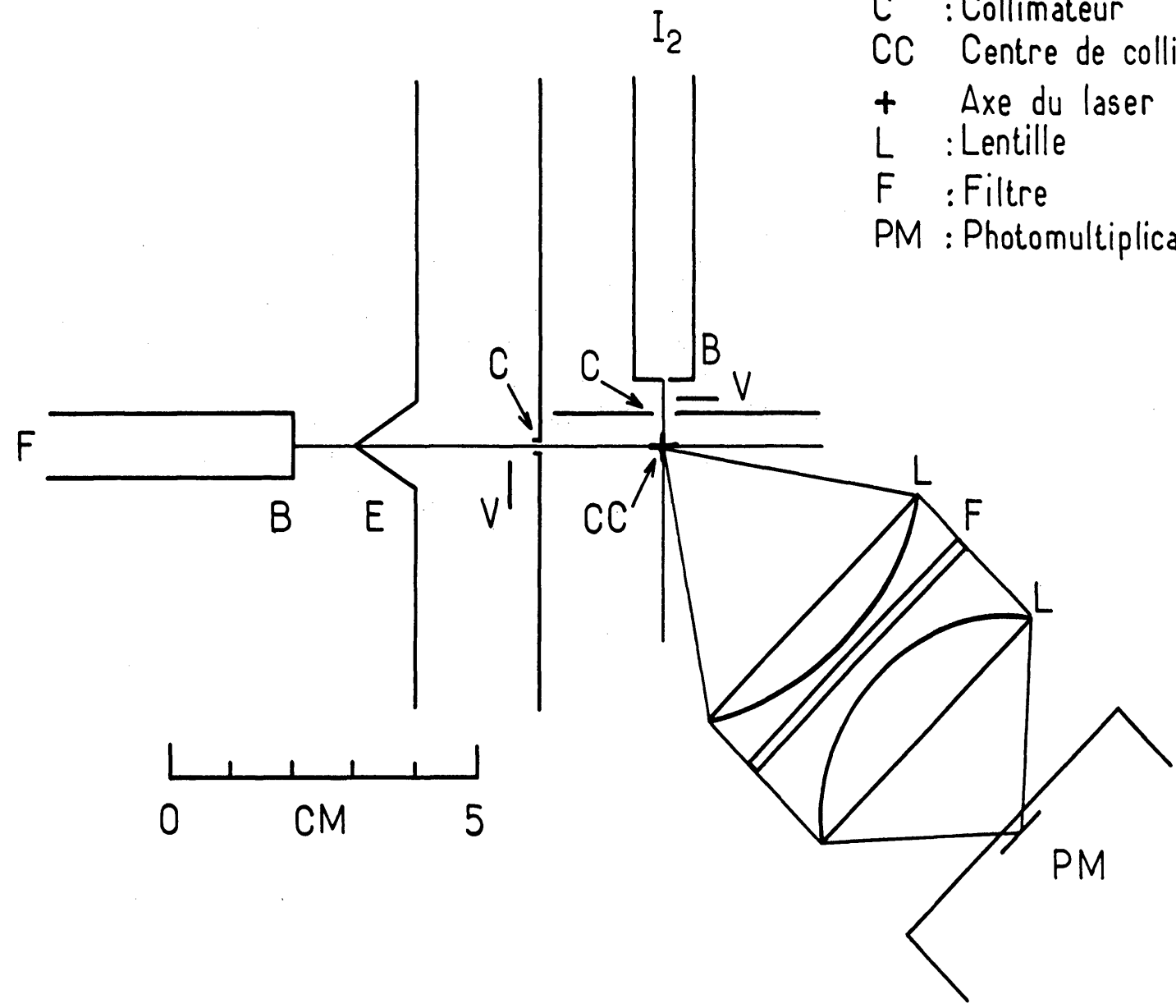


Figure I-2 : Vue de dessus de la zone de collision

caractéristiques des jets effusifs. Leur première réalisation remonte à 1911 [Dunoyer, 1911] et cette technique a donné lieu depuis à de très nombreuses applications. La condition d'effusion est que le nombre de Knudsen défini par le rapport du libre parcours moyen  $\lambda_0$  à la plus petite dimension du trou a soit grand devant 1 :

$$\text{Kn}_0 = \frac{\lambda_0}{a} \gg 1 \quad (\text{I-1})$$

La théorie cinétique des gaz nous permet d'évaluer simplement l'intensité du jet dans une direction  $\theta$  (définie par le nombre de molécules émises par seconde et par unité d'angle solide dans une direction caractérisée par  $\theta$ ,

angle avec la normale à l'ouverture du jet)  $\mathcal{J}(\theta) = \frac{d\dot{N}}{d\Omega}(\theta)$ , ainsi que la distribution des flux de vitesses  $\mathcal{J}_v(\theta)$  (définie comme le nombre de molécules de vitesse  $v$  traversant une surface unité par unité de temps). Pour une ouverture de surface  $S$  et une densité amont  $n$ , on obtient [Ramsey, 1956] :

$$\dot{N} = \frac{1}{4} n S \sqrt{\frac{4}{\pi}} \alpha_0 \quad (\text{I-2})$$

$$\mathcal{J}(\theta) = \frac{1}{4\pi} n S \sqrt{\frac{4}{\pi}} \alpha_0 \cos \theta \quad (\text{I-3})$$

$$\mathcal{J}_v(\theta) = \frac{1}{2\pi} n S \sqrt{\frac{4}{\pi}} \frac{v^3}{\alpha_0^3} e^{-\frac{v^2}{\alpha_0^2}} \cos \theta \quad (\text{I-4})$$

avec  $\alpha_0 = \sqrt{\frac{2kT_0}{m}}$ ,  $m$  désignant la masse de la molécule,  $T_0$  la température dans la source du jet. Compte tenu de l'expression du libre parcours moyen

$$\lambda_0 = \frac{1}{n \sigma \sqrt{2}} \quad (\text{I-5})$$

( $\sigma$  section efficace de collision), on s'aperçoit qu'à nombre de Knudsen constant (on lui donne en général la plus petite valeur compatible avec (I-1)), l'intensité du jet ne dépend que de la grande dimension  $b$  de la fente. Pour des paramètres raisonnables ( $b = 0,3$  cm,  $\sigma = 100 \text{ \AA}^2$ ,  $v = 3 \cdot 10^4$  cm/s,  $T_0 = 400$  K), on obtient un ordre de grandeur (pour une masse 19)

$$j(\theta) \sim 10^{17} \text{ mol/s/sr}$$

Une solution couramment adoptée pour augmenter l'intensité du jet à débit constant est de juxtaposer plusieurs canaux de longueur plus grande que les dimensions latérales : l'intensité sur l'axe ( $\theta = 0$ ) de chaque canal reste en effet donnée par la formule (I-3) alors que le débit est réduit (d'un facteur  $\frac{8r}{3l}$  pour un canal cylindrique de rayon  $r$  et longueur  $l \gg r$ ) [Ramsey, 1956]. Cette solution, fréquemment utilisée, ne permet néanmoins pas de gagner plusieurs ordres de grandeurs.

### I.A.2.b Jets supersoniques

#### a) Caractéristiques de la détente

Une autre alternative [Kantrovitz et Grey, 1952] consiste à exploiter les propriétés de l'expansion supersonique qui permet d'obtenir des jets plus intenses et plus monocinétiques. En effet, pour obtenir une telle expansion, on se place dans des conditions opposées à celles du jet effusif, soit  $\lambda_0 \ll a$ . Le nombre très élevé de collisions produites au cours de la détente permet de transformer l'enthalpie initiale du gaz en énergie cinétique de translation d'ensemble et par conséquent d'abaisser considérablement la température du gaz. On montre, dans l'approximation des milieux continus, que les grandeurs décrivant la détente s'expriment en fonction du nombre de Mach local. Celui-ci est défini comme le rapport de la vitesse des molécules à la vitesse du son locale ; ce qui nous donne, à une distance  $z$  de la source :

$$M(z) = \frac{v(z)}{\sqrt{\frac{\gamma k T(z)}{m}}} \quad (\text{où } \gamma = C_p / C_v) \quad (\text{I-6})$$

On peut ainsi exprimer les densité  $n(z)$ , vitesse  $v(z)$  et température  $T(z)$  du jet :

$$n(z) = n_0 \left[ 1 + \frac{\gamma-1}{2} \mathcal{M}^2(z) \right]^{-\frac{1}{\gamma-1}} \quad (\text{I-7a})$$

$$v(z) = \sqrt{\frac{\gamma k T_0}{m}} \mathcal{M}(z) \left[ 1 + \frac{\gamma-1}{2} \mathcal{M}^2(z) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-7b})$$

$$T(z) = T_0 \left[ 1 + \frac{\gamma-1}{2} \mathcal{M}^2(z) \right]^{-1} \quad (\text{I-7c})$$

On peut montrer par simulation numérique [Ashkenas et Sherman, 1968] ou en écrivant des équations globales de conservation [Beijerinck et Verster, 1981,] que le nombre de Mach suit asymptotiquement ( $z \rightarrow +\infty$ ) la variation :

$$\mathcal{M}(z) = A_\gamma \left( \frac{z}{a} \right)^{\gamma-1} \quad (\text{I-8})$$

( $A_\gamma$  est compris entre 3 et 4 lorsque  $\gamma$  varie de  $\frac{5}{3}$  à  $\frac{9}{7}$ ). Cependant, le nombre de Mach ne croît pas indéfiniment ; en effet, l'approximation des milieux continus est valable tant que la densité reste suffisante pour assurer un taux de collisions minimal (le libre parcours moyen proportionnel à  $\frac{1}{n}$  croît en effet en  $z^2$ , soit plus vite que la dimension caractéristique  $z$ ). Pour une densité inférieure à cette limite, le jet passe en régime effusif, la détente est alors "gelée". Pour des gaz monoatomiques, un modèle simple permet de prévoir un ordre de grandeur du nombre de Mach final :

$$\mathcal{M}_\infty \simeq Kn_0^{-0,4} \simeq \left( \frac{P_0 d}{k T_0} \sigma \sqrt{2} \right)^{0,4} \quad (\text{I-9})$$

(où  $Kn_0$  est le nombre de Knudsen dans la source). Des modèles plus raffinés -tenant compte de la variation des sections efficaces avec l'énergie de collision- prévoient des puissances de  $Kn_0$  légèrement différentes [Toennies et Winkelmann, 1977] :

$$\mathcal{M}_\infty = 284 \left( P_0 d C_6^{1/3} T_0^{-4/3} \right)^{0,53} \quad (\text{I-10})$$

où l'on a introduit les notations suivantes :

$P_0$  : pression de la source (exprimée en Torr)

$d$  : diamètre de la buse (en cm)

$T_0$  : température de la source (en K)

$C_6$  : coefficient d'interaction de Van der Waals (en  $10^{-60}$  erg cm<sup>6</sup>) qui peut se calculer par

$$C_6 = 0,836 \varepsilon R_m^6 \quad (\text{I-11})$$

où

$\varepsilon$  : profondeur du puits Lennand-Jones (en meV)

$R_m$  : distance du maximum de potentiel (en Å)

Signalons que l'on rencontre assez souvent la grandeur  $S_{||\infty} = \frac{u}{\alpha}$ , rapport de la vitesse de translation du jet à la vitesse transverse. Celui-ci présente en effet l'avantage d'être directement déterminé par l'expérience sans nécessiter la connaissance de  $\gamma$  (qui n'est pas nécessairement connu pour des mélanges de gaz), contrairement au nombre de Mach qui doit être calculé par la relation :

$$M_{\infty} = \sqrt{\frac{2}{\gamma}} S_{||\infty} \quad (\text{I-12})$$

Le tableau I-1 nous donne les paramètres des potentiels d'interaction des principaux gaz rares ainsi que les nombres de Mach maximaux publiés dans la littérature. Les coefficients  $C_6$  augmentent avec la masse du gaz rare, ce qui donne une augmentation correspondante de  $S_{||\infty}$  et  $M_{\infty}$  lorsque l'on passe de l'Hélium au Krypton. Toutefois, ce comportement n'est valable que pour des produits  $P_0 d$  limités à quelques dizaines de Torr.centimètres. Au-delà de cette valeur, les effets quantiques (divergence de la section efficace de collision à basse température à cause d'un état lié de He<sub>2</sub> d'énergie quasi-nulle) augmentent fortement le nombre de Mach de l'He [Toennies et Winkelmann, 1977] alors que, parallèlement, la formation de dimères (d'autant plus probable que le puits X - X est profond) entraîne une saturation et amène une diminution du nombre de Mach des autres gaz rares [Meyer, 1978].

Tableau I-1 : valeur des paramètres  $\varepsilon$ ,  $R_m$  et  $C_6$  pour les potentiels d'interaction  $X - X$  des gaz rares [Toennies, 1973] et valeurs maximales du nombre de Mach obtenues.

|  | He               | Ne              | Ar              | Kr     | H <sub>2</sub>  |
|--|------------------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|
| $\varepsilon$ (meV)                      | 0.94             | 3.78            | 12.46           | 16.4   |                 |
| $R_m$ (Å)                                | 2.99             | 3.09            | 3.74            | 4.03   |                 |
| $C_6$ ( $10^{-60}$ erg cm <sup>6</sup> ) | 560              | 2750            | 28 500          | 59 000 |                 |
| $M$                                      | 390 <sup>a</sup> | 50 <sup>b</sup> | 33 <sup>b</sup> |        | 77 <sup>c</sup> |

a [Campargue, 1984]

b [Meyer, 1978]

c [Campargue et al, 1977]

### β) Rôle de l'écorceur

Un jet supersonique représente un débit gazeux important qu'il n'est pas envisageable de déverser dans l'enceinte où ont lieu les collisions étudiées (la pression résiduelle serait alors beaucoup trop élevée). On est alors conduit à pomper différentiellement la source du jet qui n'est plus reliée à l'enceinte de collisions que par un diaphragme collimateur (cf. figure I-3).

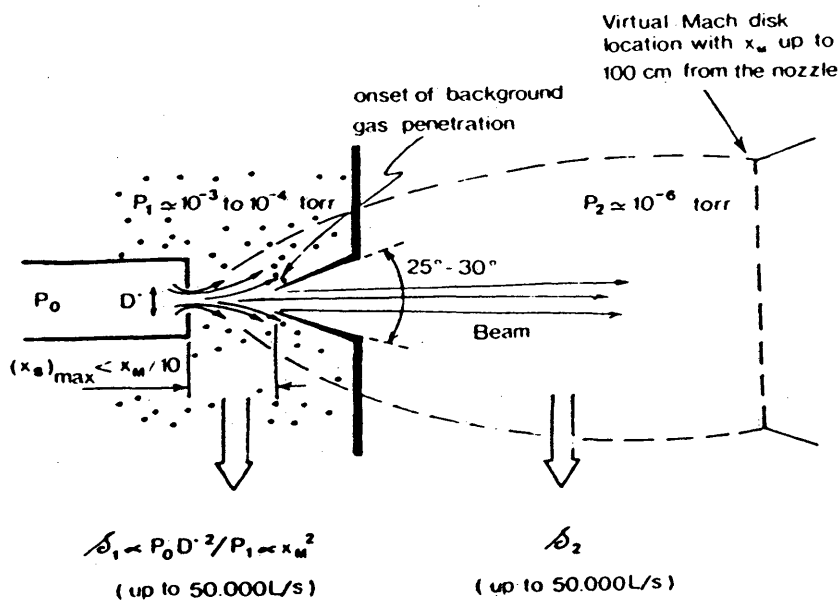


Figure I-3 : Diagramme schématisé d'une détente supersonique libre et du rôle de l'écorceur (d'après [Campargue, 1984]).

Ce diaphragme, appelé écorceur ("skimmer"), a une forme conique et doit avoir des lèvres très fines afin de perturber le moins possible l'écoulement. La théorie montre [Bird, 1976] que le jet n'est que peu atténué si l'écoulement dans l'écorceur est en régime effusif en un sens un peu particulier : le libre parcours moyen est calculé pour les collisions entre molécules du gaz en mouvement et molécules du gaz résiduel (au repos dans l'écorceur) : les molécules du jet traversent alors l'écorceur sans être gênées par le gaz résiduel.

### γ) Intensité, distributions angulaire et de vitesses des jets

Le problème de la détermination de la distribution angulaire a été peu abordé dans la littérature. Celle-ci dépend fortement de la géométrie de la source du jet et aucun traitement simple de l'écoulement n'est possible. Citons tout de même deux travaux conduisant à des résultats sensiblement équivalents, effectués dans le cas de buses de diamètre grand devant l'épaisseur. Dans les deux cas, une formulation du type :

$$J(\theta) = J(0) \cos^b \left( \frac{\pi \theta}{2 \theta_0} \right) \quad (\text{I-13})$$

a été utilisée. Mais les premiers auteurs [Ashkenas et Sherman, 1968] ont fixé  $b = 2$  et ont ajusté l'angle  $\theta_0$  de manière à reproduire des résultats de simulations numériques de l'écoulement. Les valeurs obtenues dépendent de  $\gamma$  et sont indiquées dans le tableau I-2. De leur côté, [Beijerinck et Verster, 1981] ont pris pour angle limite  $\theta_0$  celui défini par la relation de Prandtl-Meyer [Sears, 1954] :

$$\theta_0 = \frac{\pi}{2} \left[ \sqrt{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} - 1 \right] \quad (\text{I-14})$$

qui correspond à l'extension limite de l'écoulement émergeant d'une buse conique, calculée dans l'approximation des milieux continus. Le paramètre  $b$  a été ajusté numériquement de manière à satisfaire aux lois de conservation de la masse et de la quantité de mouvement axiale (voir tableau I-2). Signalons enfin que la loi (I-13) a été utilisée avec les paramètres  $\theta_0$  et  $b$  de Beijerinck et Verster pour représenter avec succès des mesures expérimentales de profils de jets atomiques (Ne, Ar) ou moléculaires ( $N_2$ ) [Willems et al, 1985]. Le tableau I-2 présente les paramètres  $b$  et  $\theta_0$  déterminés par Ashkenas et Sherman et par Beijerinck et Verster. On peut comparer ces deux approches en écrivant, pour les angles faibles,



$\cos^b \left( \frac{\pi \theta}{2 \theta_0} \right) \simeq 1 - b \left( \frac{\pi}{2\theta_0} \right)^2 \frac{\theta^2}{2}$ . Les valeurs de  $b \left( \frac{\pi}{2\theta_0} \right)^2$  sont aussi indiquées dans le tableau I-2 qui montrent un accord satisfaisant, de l'ordre de 10 à 15 %. Il faut toutefois garder à

*Tableau I-2 : Paramètres  $\theta_0$ ,  $b$  et  $K$  déterminés par [Beijerinck et Verster, 1981] (a) et par [Ashkenas et Sherman, 1968] (b) pour les valeurs courantes de  $\gamma$*

| $\gamma$                                   | $\frac{5}{3}$   |       | $\frac{7}{5}$ |       | $\frac{9}{7}$ |       | Jet<br>effusif  |
|--|-----------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|-----------------|
|  | (a)             | (b)   | (a)           | (b)   | (a)           | (b)   |                 |
| ref.                                       | (a)             | (b)   | (a)           | (b)   | (a)           | (b)   | (a)             |
| $b$  | 3               | 2     | 4.32          | 2     | 5.47          | 2     | 1               |
| $\theta_0$ (Rd)                            | $\frac{\pi}{2}$ | 1.365 | 2.28          | 1.662 | 2.87          | 1.888 | $\frac{\pi}{2}$ |
| $b \left( \frac{\pi}{2\theta_0} \right)^2$ | 3               | 2.65  | 2.05          | 1.78  | 1.64          | 1.38  | 1               |
| $K$  | 2               |       | 1.35          |       | 1.08          |       | 1               |

l'esprit que ces résultats ne sont valables que pour une buse d'épaisseur faible par rapport à son diamètre. Dès que cette dernière présente une forme de tuyère, l'écoulement est beaucoup plus piqué vers l'avant. Cependant, très peu de modélisations ont été faites.

Les lois de l'écoulement continu permettent d'exprimer  $\int_v(\theta)dv$ , le flux de molécules de vitesse comprise entre  $v$  et  $v + dv$  par unité d'angle solide, en fonction du débit  $\dot{N}$  du jet [Haberland et al, 1985] :

$$\int_v(0) = \frac{K}{\pi} \dot{N} f_3(v) \quad (\text{I-15})$$

Les valeurs du facteur  $K$  (qui dépend de  $\gamma$ ) sont indiquées dans le tableau I-2. Le débit du jet est donné par :

$$\dot{N} = n_0 \alpha_0 S \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma+1}} \left( \frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \quad (\text{I-16})$$

où  $n_0$  désigne la densité dans la source,  $\alpha_0$  a été défini en (I-4) (et est

déduit de (I-18-b) en prenant  $T = T_0$ , température dans la source) et  $S$  représente la surface effective de la buse. La fonction normalisée de distribution des flux de vitesses  $f_3(v)$  s'écrit :

$$f_3(v) = a_3 \frac{v^3}{\alpha^4} \exp\left[-\left(\frac{v-u}{\alpha}\right)^2\right] \quad (\text{I-17})$$

où  $u$  correspond à la vitesse de translation d'ensemble du gaz après la détente, et  $\alpha$  est relié à la température du gaz en fin de détente :

$$u = \mathcal{M} \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}} \simeq \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{kT_0}{m}} \quad (\text{I-18a})$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (\text{I-18b})$$

(que l'on peut comparer à  $\alpha_0$  défini en (I-4)).

Dans le cas des grands nombres de Mach ( $\alpha \ll u$ ), on peut donner une expression approchée de la constante de normalisation

$$a_3 \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\alpha^3}{u^3} \left[ 1 - \frac{3}{2} \left(\frac{\alpha}{u}\right)^2 \right] \quad (\text{I-19})$$

Lorsque l'on cherche à calculer des sections efficaces de collision entre deux jets, il est nécessaire de connaître leur densité. Celle-ci s'exprime en fonction de l'intensité du jet par la relation

$$\mathcal{J}(\theta, v) = n(r, \theta, v) v r^2 \quad (\text{I-20})$$

où  $n(r, \theta, v)dv$  désigne donc le nombre de molécules par unité de volume, de vitesse comprise entre  $v$  et  $v + dv$ , au point de coordonnées  $(r, \theta)$ . Remarquons que si l'on intègre (I-20) sur la distribution de vitesses, on obtient

$$\mathcal{J}(\theta) = n(r, \theta) r^2 \langle v \rangle \quad (\text{I-21})$$

où la vitesse moyenne des particules dans le jet

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v^3 \exp\left[-\left(\frac{v-u}{\alpha}\right)^2\right] dv}{\int_0^{\infty} v^2 \exp\left[-\left(\frac{v-u}{\alpha}\right)^2\right] dv} \quad (\text{I-22})$$

diffère en général de la vitesse la plus probable  $u$  par la quantité

$$\langle v \rangle - u \simeq \frac{\alpha^2}{u}.$$

Tous les résultats indiqués jusqu'ici correspondent à une buse formée d'un simple trou d'épaisseur faible. Il semble possible d'améliorer les performances du jet en utilisant une tuyère qui permet de faire croître  $K$ , mais avec des problèmes de couche limite mal analysés. En pratique, on voit que des intensités de l'ordre de  $10^{19}$  à  $10^{20}$  molécules par seconde et par stéradian peuvent facilement être atteintes, à condition que la puissance de pompage soit suffisante (le débit correspondant est de l'ordre de 1 à 10 mbar.l/s, soit celui d'une pompe de vitesse de  $10^4$  l/s travaillant à  $10^{-3}$  mbar).

#### 8) Ensemencement

La formule (I-16) montre que lorsque le nombre de Mach limite est atteint, la vitesse du jet ne dépend plus que de  $T_0$  et  $m$ , elle n'est en outre pas très différente de la vitesse moyenne d'un jet effusif à même température. Lorsque l'on désire faire varier cette vitesse sur une échelle importante (plus grande que celle accessible par variation de la température dans un intervalle raisonnable), on est amené à utiliser la technique d'ensemencement : le gaz dont on cherche à réaliser un écoulement supersonique est dilué (en faible proportion, typiquement quelques  $10^{-2}$ ) dans un gaz porteur de masse adaptée à la vitesse que l'on désire obtenir. Le constituant minoritaire prendra alors la vitesse moyenne du constituant majoritaire et les températures finales (dans le référentiel en mouvement) seront voisines (voir les exemples de caractérisation du jet de fluor ci-dessous). Cette technique permet en particulier d'accélérer fortement des gaz lourds en les ensemençant dans un gaz léger, mais aussi de ralentir un gaz léger dans un gaz plus lourd : c'est par exemple ce qui se passera pour les atomes de fluor (masse 19) ensemençés dans l'Argon (masse 40).

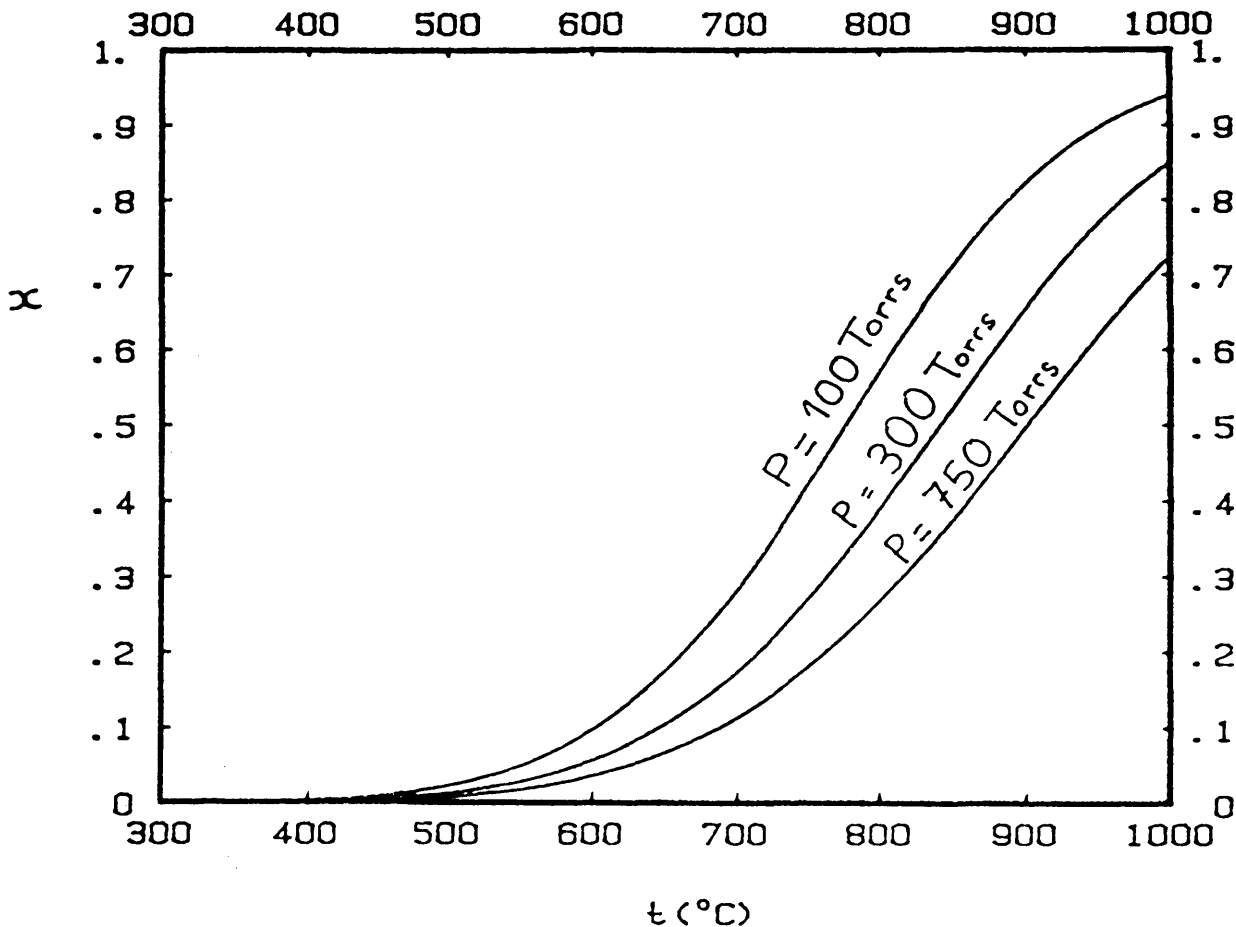
I.A.3 Le jet de fluor atomiqueI.A.3.a Dissociation de  $F_2$ 

Figure I-4 : Proportion de molécules de fluor dissociées  $x = \frac{P_F/2}{P_{F_2} + P_F/2}$  en

fonction de la température, pour différentes pressions totales  $P$  du mélange (10 %  $F_2$ , 90 % Ar) (la valeur de  $K_p$  a été recalculée d'après les nouvelles constantes spectroscopiques de  $F_2$  [Colbourn et al, 1976], et diffère d'environ 10 % des valeurs tabulées [JANAF, 1971]).

Le fluor se présente à l'état naturel sous forme moléculaire qu'il est nécessaire de dissocier pour obtenir du fluor atomique. Cette dissociation peut être effectuée thermiquement [Wong et Lee, 1973], mais la constante de dissociation

$$K_P = \frac{p_F^2}{p_{F_2}} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ bars à } 700^\circ\text{C} \quad (\text{I-23})$$

relativement faible (voir figure I-4) implique l'utilisation de températures élevées entraînant d'importants problèmes de corrosion. Une autre alternative, fréquemment employée [Carter et al, 1973 ; Gorry et Grice, 1979 ; Donovan et al, 1980 ; Trickl et Wanner, 1983] consiste à utiliser une décharge microonde. Celle-ci permet d'atteindre des taux de dissociation très élevés ( $\lambda$  98 %), mais présente l'inconvénient de ne pouvoir être réalisée qu'à relativement basse pression ( $\lesssim$  1 mbar), ce qui est incompatible avec la réalisation de jets très supersoniques. En outre, la lumière parasite émise par la décharge est difficile à éliminer et peut constituer une gêne considérable pour la détection de la fluorescence de IF dans notre expérience.

Ces arguments nous ont conduits à utiliser une dissociation thermique. Le métal résistant le mieux à la corrosion du fluor à haute température est le nickel car ses fluorures ont une tension de vapeur plus basses que les autres fluorures métalliques, et forment ainsi une couche protectrice stable [McKinley, 1966].

Cependant, celle-ci commence à s'évaporer rapidement aux alentours de  $800^\circ\text{C}$ , qui constitue une température limite à ne pas dépasser.

### I.A.3.b Description du jet

Pour des raisons de sécurité, il était préférable d'utiliser du fluor dilué (corrosion plus lente, risques d'inflammation limités). Ce choix permet d'autre part, à pression totale constante, d'avoir une pression partielle de fluor plus faible ce qui augmente le taux de dissociation. Enfin, il permet surtout d'explorer plusieurs gammes d'énergies de collisions différentes suivant le gaz porteur. Malheureusement, cette possibilité n'a pas pu être exploitée car l'importante chimiluminescence de la réaction  $\text{I}_2 + \text{F}_2$  nous a conduits à travailler à l'énergie la plus basse possible (cf. chapitre IV) ; nous avons donc utilisé un mélange de 10 % de fluor avec 90 % d'argon.

Le chauffage du jet est réalisé en deux temps (cf. figure I-5). Le mélange gazeux est d'abord préchauffé à une température d'environ  $650^\circ\text{C}$  par passage d'un courant de 100 A directement dans le corps du tube d'amenée du gaz. Il est ensuite porté à sa température nominale dans un

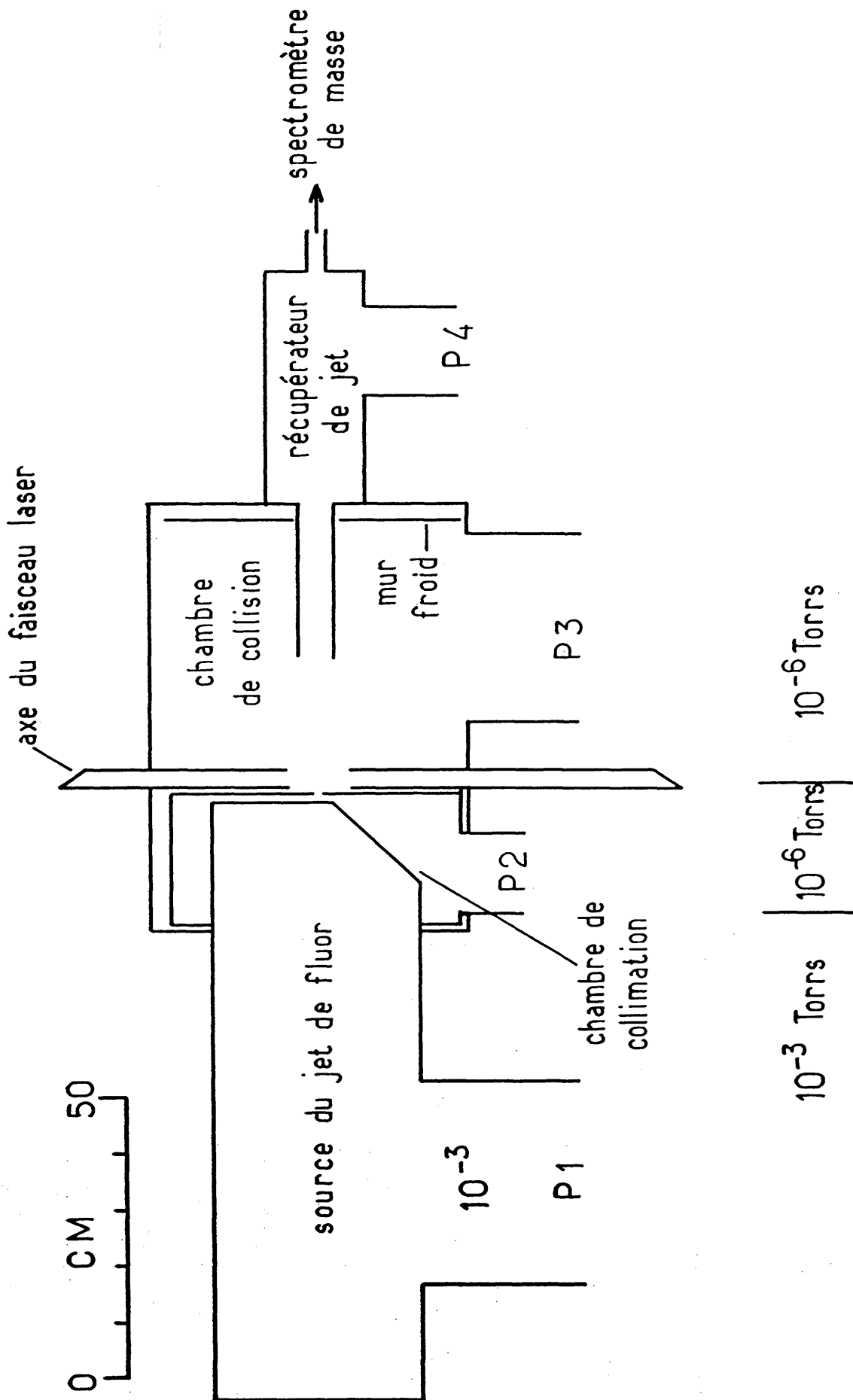


Figure I-5 : Coupe de l'expérience selon l'axe du jet d'iode

four de nickel (de 5 cm de longueur environ) chauffé par un enroulement de fil chauffant (Thermocoax, avec gaine en Inconel). La température de ce four est stabilisée au degré près (par une régulation proportionnelle - intégrale - différentielle) et est couramment fixée à 700°C. Dans ces conditions, la durée de vie de notre jet de fluor est typiquement de 200 à 300 heures. Elle est essentiellement limitée par la destruction du cordon chauffant ou par bouchage de la buse par des fluorures de nickel. A la température de 700°C, et pour une pression totale de 0,4 bar (à 10 % de fluor), nous calculons un taux de dissociation  $x = \frac{P_F}{P_F + 2 P_{F_2}} \simeq 18 \%$ .

Les caractéristiques géométriques du jet sont indiquées figure I-5. La buse et l'écorceur ont des diamètres de 0,2 et 0,6 mm respectivement et sont distants de 11 mm. La chambre comprise entre la buse et l'écorceur est pompée séparément par une pompe à diffusion d'huile de 8000 l/s de vitesse de pompage. La pression d'équilibre y est d'environ  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar. Un volet d'occultation est placé juste derrière l'écorceur et permet de couper le jet pour tester la dépendance des signaux observés avec celui-ci. Afin d'obtenir une bonne atténuation, ce volet est enfermé dans une seconde chambre (pompée différentiellement) délimitée par un diaphragme de 2 mm de diamètre situé à 30 mm environ de l'écorceur (en ce point le jet a approximativement un diamètre de 2 mm). Le taux d'atténuation atteint est supérieur à 99,9 %. Précisons que pour des modulations rapides du jet, nous avons utilisé une roue dentée hachant celui-ci à une fréquence de 1,2 kHz.

La bouteille contenant le mélange gazeux (50 litres sous 28 bars) est stockée à l'extérieur du bâtiment pour minimiser les conséquences d'une fuite éventuelle. Celle-ci est équipée d'un détendeur permettant d'obtenir une pression aval minimale de 0,1 bar. La ligne d'amenée de fluor est équipée d'un manomètre, d'un débitmètre et d'une électrovanne pneumatique déclenchée automatiquement lorsque le débit dépasse un certain seuil, ceci afin d'arrêter l'écoulement de fluor en cas de rupture de la canalisation. Une pompe permet enfin de purger la canalisation avant et après chaque utilisation. Signalons enfin que la pompe primaire pompant la chambre source du jet de fluor est munie d'un piège à alumine afin de réduire la corrosion par le fluor.

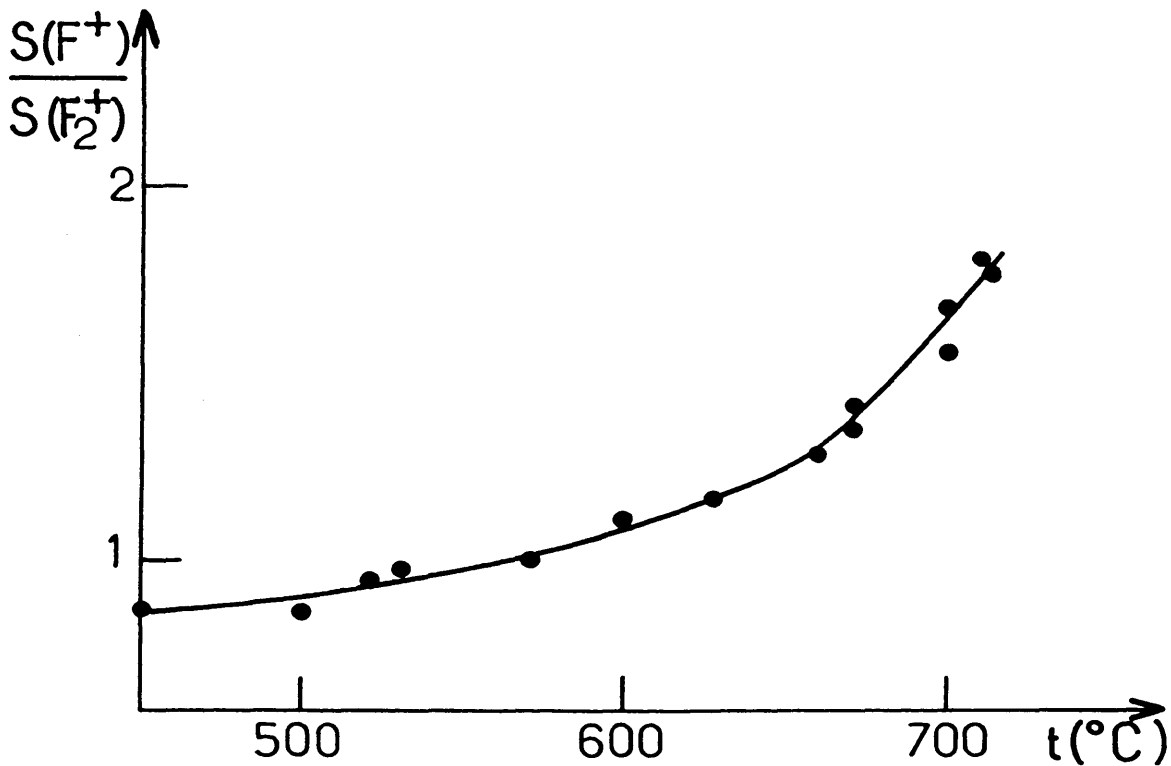
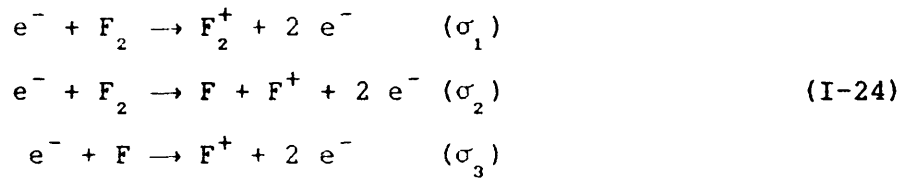
### I.A.3.c Caractérisation du jet de fluor

Les caractéristiques du jet de fluor (taux de dissociation, nombre de Mach, atténuation par le jet d'iode) sont mesurées par un spectromètre de masse (Riber réf. RQ x 200) placé à environ 1,50 m de la source du jet (cf. figure I-1) et ne communiquant avec la chambre principale que par un

diaphragme ( $\varnothing = 3$  mm). Il peut être isolé du reste de l'expérience par une vanne tiroir et son propre banc de pompage le maintient à une pression de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar.

$\alpha$ ) Mise en évidence de la dissociation

Le taux de dissociation est déterminé en étudiant la variation du rapport des signaux aux masses 19 et 38 (cf. figure I-6). Leur interprétation nécessite la prise en compte des mécanismes d'ionisation suivants



*Figure I-6 : Mise en évidence de la dissociation thermique du fluor : rapport des signaux du spectromètre de masse mesurés aux masses 19 et 38, en fonction de la température, à une pression de 0,67 bars.*

Si on désigne par  $n_F$  et  $n_{F_2}$  les densités respectives de fluor atomique et moléculaire dans le jet, les signaux observés aux masses 19 et 38 sont



alors respectivement

$$I_{19} = (n_F \sigma_3 + n_{F_2} \sigma_2) \times \xi_{F^+} \quad (\text{I-25a})$$

$$I_{38} = (n_{F_2} \sigma_1) \times \xi_{F_2^+} \quad (\text{I-25b})$$

où  $\xi_{X^+}$  désigne l'efficacité de collection et de détection des ions  $X^+$  qui dépend entre autres de la vitesse du jet et de la tension de focalisation du quadrupôle.

Jusqu'aux environs de 550°C, la dissociation du fluor est très faible  $\left( \frac{n_F}{n_{F_2}} \lesssim 4\% \right)$ , le jet ne contient donc pratiquement que des molécules  $F_2$ . On

peut donc déterminer expérimentalement le rapport  $\frac{\sigma_2 \xi_{F^+}}{\sigma_1 \xi_{F_2^+}}$ . On constate que

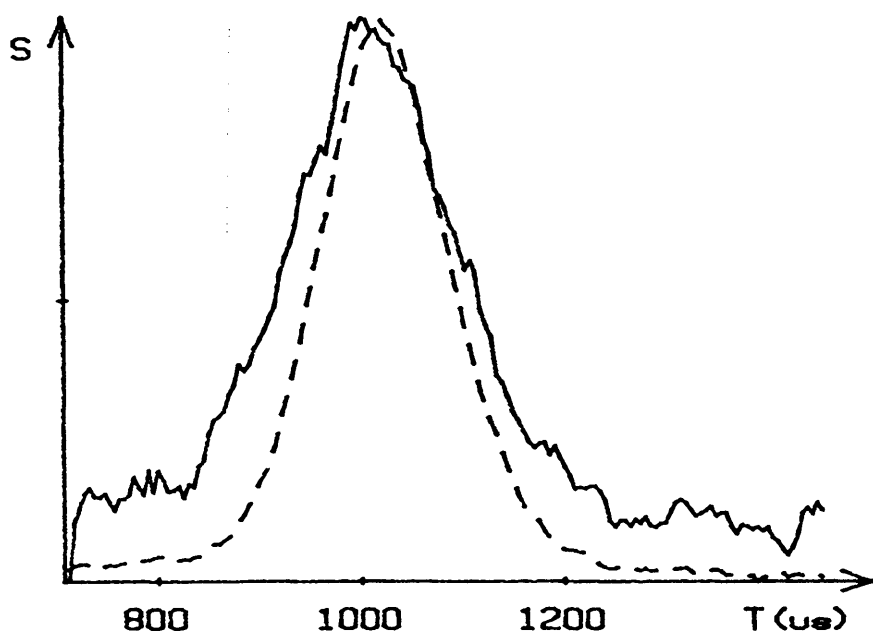
cette quantité varie avec la température du jet, ce qui traduit les variations des efficacités de collection de  $F^+$  et  $F_2^+$  avec la vitesse des molécules  $F_2$ . Par contre, on ne peut pas déterminer expérimentalement le

rapport  $\frac{\sigma_3}{\sigma_2}$ . De ce fait, le quadrupôle ne permet pas de déterminer le taux

de dissociation de façon formelle, mais essentiellement de le repérer. Toutefois, on peut supposer  $\sigma_3 \simeq \sigma_2$ ; les valeurs du taux de dissociation déduites de nos mesures dans cette hypothèse et en extrapolant le rapport des efficacités de collection sont en accord raisonnable avec les valeurs calculées (voir tableau I-3).

*Tableau I-3 : Taux de dissociation déduits de la figure I-6*

| T (°C) | $\frac{I_{19}}{I_{38}}$ | $\frac{n_F}{2n_{F_2} + n_F}$ (exp) | $\frac{n_F}{2n_{F_2} + n_F}$ (calc) |
|--------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 660    | 1,29                    | 0,09                               | 0,091                               |
| 670    | 1,38                    | 0,12                               | 0,101                               |
| 700    | 1,59                    | 0,17                               | 0,137                               |
| 710    | 1,75                    | 0,21                               | 0,151                               |

b) Mesures de temps de vol

*Figure I-7 : Mesures de temps de vol réalisées sur le jet de fluor (mélange 10 %  $F_2$ , 90 % Ar).*

(—) F

(---) Ar

(après intégration sur  $10^5$  courbes)

La vitesse et la dispersion de vitesses du jet sont mesurées par une technique de temps de vol. Celle-ci est réalisée en hachant le jet par une roue dentée (comportant 4 dents de largeur  $1,8^\circ$ ) entraînée par un moteur synchrone pouvant tourner jusqu'à 400 Hz et placée à une distance de 1,02 m du spectromètre de masse. Le signal extrait de celui-ci est moyenné dans un analyseur multicanaux (200 points,  $10 \mu s$  entre points) déclenché par un détecteur optique placé sur la roue dentée. Des expériences ont été réalisées aux masses 19 ( $F^+$ ) et 40 ( $Ar^+$ ), à des températures comprises entre  $300^\circ C$  et  $700^\circ C$ . Un exemple du signal obtenu est présenté dans la figure I-7. De ce signal, on peut déduire la vitesse absolue du jet après correction du déphasage entre celui-ci et le signal de référence (retard de l'ordre de  $12 \mu s$ , déterminé une fois pour toutes à partir de mesures effectuées à plusieurs fréquences différentes) et du temps de transit des ions dans le détecteur (de l'ordre de  $20 \mu s$  pour  $F^+$  et  $30 \mu s$  pour  $Ar^+$ ). La dispersion de vitesses est déduite directement de la largeur mesurée des pics. En négligeant l'influence de la largeur de la fente (contribution de l'ordre de 1 %) et l'assymétrie de la distribution (qui est plus faible que celle exprimée par l'équation (I-17) car l'efficacité de détection décroît avec la vitesse), on obtient directement le rapport de vitesses

$$S_{||\infty} = \frac{u}{\alpha} = 2\sqrt{\ln 2} \frac{t_v}{\Delta t} \quad (\text{I-26})$$

où  $t_v$  désigne le temps de vol et  $\Delta t$  la largeur à mi-hauteur du pic observé.

*Tableau I-4 : résultats d'expériences de temps de vol*  
 $P_0 = 300 \text{ Torr}$ ,  $d = 0,02 \text{ cm}$  ; 10 %  $F_2$ , 90 % Ar

a)  $M = 40$

| T (°C) | t (μs) | Δt (μs) | $S_{  \infty}$ | $S_{  \infty}$ calculé d'après I-12 |
|--------|--------|---------|----------------|-------------------------------------|
| 501    | 1110   | 162     | 11,4           | 14,0                                |
| 601    | 1040   | 156     | 11,1           | 12,9                                |
| 702    | 997    | 151     | 10,9           | 11,9                                |

b)  $M = 19$

| T (°C) | t (μs) | Δt (μs) | $S_{  \infty}$ |
|--------|--------|---------|----------------|
| 300    | 1320   | 172     | 12,8           |
| 400    | 1210   | 168     | 12,0           |
| 500    | 1120   | 168     | 11,1           |
| 601    | 1055   | 166     | 10,6           |
| 702    | 996    | 188     | 8,8            |

#### Rapport de vitesses

Le tableau I-4 regroupe les résultats des mesures effectuées tant à la masse 19 qu'à la masse 40, à différentes températures. Les valeurs de  $S_{||\infty}$  obtenues peuvent être comparées à celles prédites par l'équation (I-12). Pour l'argon ( $M = 40$ ), l'accord est excellent à 700°C, mais nos valeurs semblent montrer un début de saturation lorsqu'on diminue la température (ce qui augmente la densité). Cette saturation qui intervient pour des rapports de vitesse plus faibles que ceux observés dans l'argon pur [Meyer, 1978] peut être due à l'ensemencement ou à des différences géométriques des jets (forme et dimensions de l'écorceur, de la buse, pression intermédiaire...).

Pour discuter les rapports de vitesse mesurés à la masse 19, il s'agit de distinguer deux cas suivant la température du jet. On sait (cf. paragraphe α) que jusqu'à une température de l'ordre de 650°C, l'essentiel du signal observé à la masse 19 provient de l'ionisation-dissociation de  $F_2$  (réaction I-24-2). Comme on peut s'y attendre compte-tenu de la faible différence de masses entre  $F_2$  et Ar, on trouve des rapports de vitesses voisins pour ces deux gaz. Par contre, à

700°C, le signal détecté provient pour au moins 60 % du fluor atomique (cf. figure I-6). Le rapport de vitesses mesuré doit donc avoir une valeur intermédiaire entre celui du fluor moléculaire et celui du fluor atomique. Pour calculer ce dernier, il convient de remarquer que, d'une part, les vitesses de translation du gaz porteur et du gaz minoritaire sont voisines (ce qui est bien vérifié par nos mesures) et que d'autre part, la température des deux gaz étant la même dans le référentiel en mouvement avec le gaz, les vitesses d'agitation thermique doivent être dans le rapport inverse des racines carrées des masses. On doit donc avoir :

$$S_{\parallel\infty}(\text{F}) = S_{\parallel\infty}(\text{Ar}) \sqrt{\frac{19}{40}} \quad (\text{I-27})$$

ce qui nous donnerait à 700°C,  $S_{\parallel\infty}(\text{F}) = 7,6$  et  $S_{\parallel\infty}(\text{F}_2) = 10,7$ . Le signal observé correspond donc à la superposition de deux distributions de largeurs respectives inversement proportionnelles aux valeurs  $S_{\parallel\infty}$  données ci-dessus. Il est donc tout à fait normal de mesurer une valeur (8,8) intermédiaire entre celles-ci.

#### Vitesse du jet

Connaissant la distance parcourue par les atomes pendant le temps de vol, on en déduit leur vitesse. D'autre part, en utilisant la valeur estimée de  $S_{\parallel\infty}$  pour le fluor atomique, soit 7,6, on obtient :

$$v_{\text{F}} = 1020 \pm 95 \text{ m/s}$$

(l'écart quadratique moyen correspond à  $\frac{\alpha}{\sqrt{2}}$ , soit  $\frac{u}{\sqrt{2} S_{\parallel}}$ ). L'énergie cinétique de translation correspondante est alors :

$$E_{\text{T}} = 0,103 \pm 0,023 \text{ eV}$$

#### γ) Intensité du jet

L'intensité du jet de fluor n'a pas été mesurée directement. Mais celle-ci peut être estimée à partir du débit du jet en utilisant l'expression (I-15). Le débit peut être évalué de plusieurs manières différentes :

- à partir de la pression résiduelle dans la chambre située entre la source du jet et l'écorceur ( $3.10^{-4}$  Torr), ce qui, compte tenu d'une vitesse de pompage de 8000 l/s, donne un débit de l'ordre de  $8.10^{19}$  mol/s.

- directement à l'aide de l'équation (I-16). On obtient alors un débit théorique de  $3 \cdot 10^{19}$  mol/s.

Cette dernière valeur nous paraît plus fiable (la mesure de pression n'est pas calibrée et la pompe ne fonctionne peut-être pas à sa vitesse nominale). En prenant donc cette dernière valeur, on obtient alors une intensité pour l'Argon :

$$J_{Ar} \simeq 1,7 \cdot 10^{19} \text{ mol/s/sr}$$

L'intensité correspondante pour le fluor atomique (pour une concentration relative calculée de 3 %) est alors :

$$J_F \simeq 5 \cdot 10^{17} \text{ at/s/sr}$$

La densité de fluor atomique dans la zone de collision (soit à 60 mm de la buse) (cf. équation (I-20)) est alors

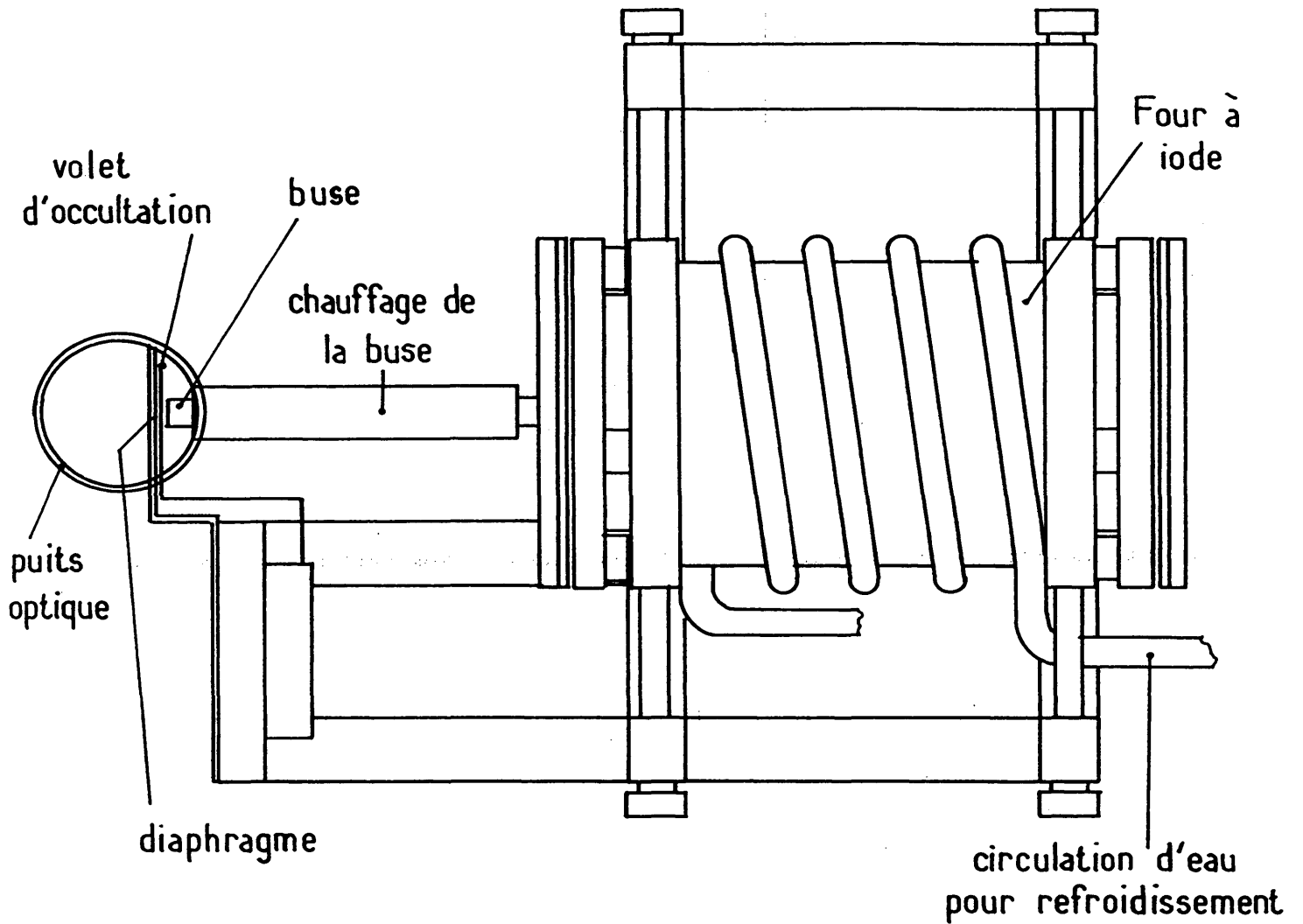
$$n_F \simeq 1,5 \cdot 10^{11} \text{ at/cm}^3$$

ce qui correspond à une pression partielle de  $5,10^{-6}$  Torr. Signalons que ces valeurs doivent plutôt être considérées comme optimistes car nous avons négligé une éventuelle atténuation provoquée par l'écorceur.

#### I.A.4 Le jet d'iode

Le jet d'iode était dans un premier temps construit selon un modèle identique à celui du jet de fluor. Mais la nécessité d'augmenter le taux de collisions réactives nous a finalement poussés à abandonner celui-ci au profit d'un jet plus rudimentaire (sans écorceur, ni chambre de pompage différentiel), mais dont la buse est placée à 10 mm seulement de la zone de collision. Cet échange n'a pas affecté notablement la détermination des paramètres de la réaction car la vitesse relative des deux partenaires de collision et l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse sont essentiellement déterminés par le fluor.

Le jet d'iode est maintenant placé intégralement dans l'enceinte principale ; celui-ci est représenté sur la figure I-8. L'iode est contenu dans un récipient cylindrique en acier inoxydable, chauffé sur sa face latérale et ses couvercles par un enroulement de fil chauffant (Thermocoax). Ce four peut être refroidi par une circulation d'eau extérieure de façon à pouvoir diminuer rapidement son débit d'iode en fin

*Figure I-8 : Schéma constitutif du jet d'iode*

d'expérience et à le maintenir à un niveau très faible en dehors des périodes de fonctionnement (température du four  $\approx 10^\circ\text{C}$ ). La température du pot d'iode est mesurée simultanément par un thermocouple appliqué à l'extérieur du four et par une résistance de platine plongeant directement dans celui-ci. La température du four n'a pas été stabilisée ; sa stabilité à court terme est assurée par l'inertie thermique du four et ses fluctuations lentes sont corrigées manuellement en agissant sur le courant de chauffage.

Le jet proprement dit est constitué par un simple tuyau d'inox (diamètre intérieur 4 mm) raccordé au four d'iode et terminé par un orifice de 0,2 mm de diamètre et 0,2 mm de longueur. Celui-ci est surchauffé à une température de l'ordre de  $120^\circ\text{C}$  pour éviter tout risque de bouchage. Dans les conditions caractéristiques de fonctionnement de ce jet, la température du four est de  $90^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à une pression d'iode de l'ordre de 26 Torr. En supposant une section efficace de collision (déduite de la viscosité de la vapeur d'iode)  $I_2 - I_2$  de  $150 \text{ \AA}^2$ , on obtient un nombre de Knudsen (cf. I-1, I-5)

$$\text{Kn}_0 = 7 \cdot 10^{-3}$$

prouvant que le jet fonctionne en régime supersonique. On peut estimer le nombre de Mach en utilisant la relation  $\mathcal{M} = \text{Kn}_0^{-0,4}$  (bien que celle-ci ne soit en toute rigueur valable que pour les gaz monoatomiques), ce qui donne  $\mathcal{M} \approx 7$ .

Les températures vibrationnelle et rotationnelle de l'iode après détente n'ont pas été mesurées. Mais si l'on se réfère aux résultats parus sur des jets comparables au nôtre [Churassy, 1979], on peut raisonnablement penser que la température rotationnelle est de l'ordre de 100 K et la température vibrationnelle de l'ordre de 200 K (la relaxation de l'énergie vibrationnelle est plus lente car elle nécessite l'échange de quanta d'énergie plus importants). Le débit et l'intensité du jet peuvent être évalués à partir des équations (I-15) et (I-16), en prenant  $\gamma = \frac{7}{5}$ , ce qui suppose la vibration peu refroidie. On obtient

$$\dot{N} \approx 1,2 \cdot 10^{18} \text{ mol/s}$$

$$J \approx 5,0 \cdot 10^{17} \text{ mol/s/sr}$$

Avec une vitesse de pompage d'environ 30000 l/s (essentiellement due au mur froid), ce débit doit entraîner une élévation de pression dans la chambre de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar, ce qui est en accord grossier avec l'indication des jauges de pression. La vitesse du jet d'iode est estimée par l'équation (I-18) :

$$v_{I_2} \simeq 300 \pm 36 \text{ m/s}$$

qui nous permet d'estimer la densité d'iode dans la zone de collision

$$n_{I_2} \simeq 1,7 \cdot 10^{13} \text{ mol/cm}^3$$

#### I.A.5 Alignement des jets

Afin d'optimiser le nombre de collisions réactives ainsi que le nombre de molécules détectées, il est indispensable que les axes des deux jets moléculaires et du faisceau laser soient concourants avec une précision de l'ordre d'une fraction de leurs diamètres, soit inférieure ou de l'ordre du millimètre, et que le photomultiplicateur observe la zone de collision ainsi définie.

Pour effectuer ces réglages, on matérialise le point d'intersection des jets avec la pointe d'une aiguille placée sur une translation X, Y, Z. Un réglage précis de cette aiguille est obtenu grâce à une lunette de visée placée successivement dans l'axe de chacun des deux jets. L'alignement de l'axe du jet de fluor avec l'axe vertical du puits optique est réalisé par construction. La lunette visant le jet de fluor nous permet d'une part d'aligner l'écorceur et le diaphragme sur la buse, et d'autre part de positionner la pointe de l'aiguille dans les deux directions perpendiculaires au jet de fluor. Le positionnement de l'aiguille dans la 3ème direction (celle de l'axe du jet de fluor) est effectuée par l'envoi d'un faisceau laser centré sur le puits optique et approximativement focalisé sur la pointe de l'aiguille. Le jet d'iode est ensuite aligné en hauteur et latéralement sur la pointe grâce à deux translations micrométriques. Enfin, l'alignement du support du photomultiplicateur est réalisé en remplaçant ce dernier par une ampoule placée juste au niveau de la photocathode et dont on centre l'image donnée par l'optique de collection sur la pointe de l'aiguille.



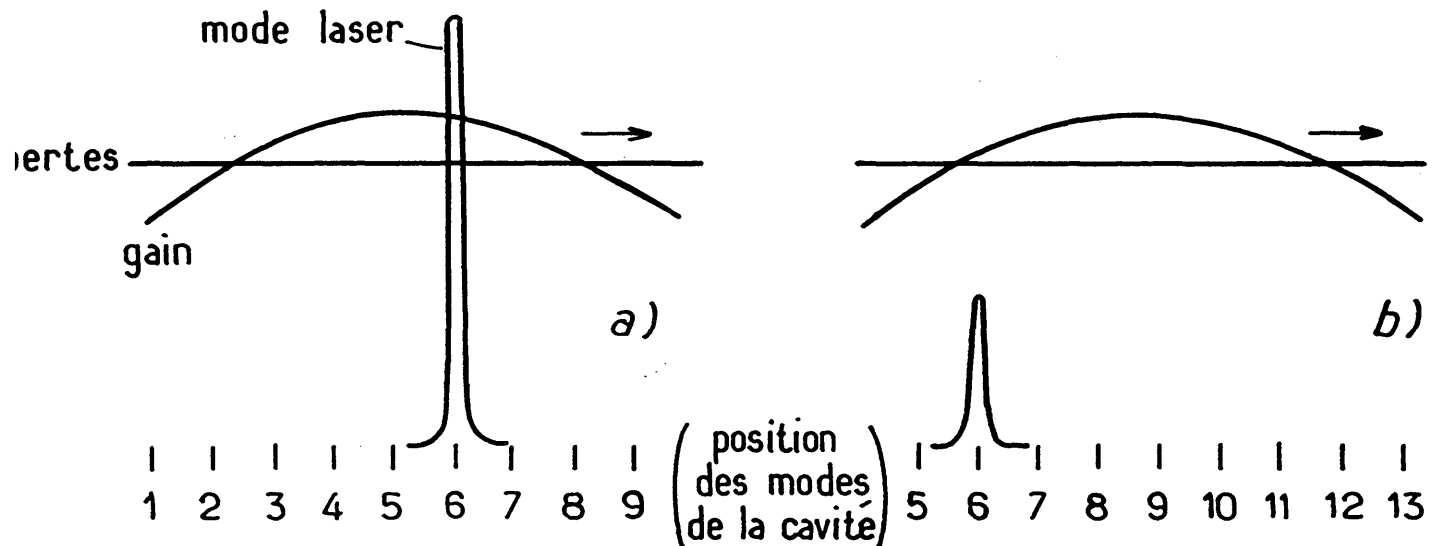
I.B. LA SOURCE DE LUMIEREI.B.1. Choix du type de laser

La quasi-totalité des mesures de populations rovibrationnelles de produits de réaction par fluorescence induite par laser ont été effectuées à l'aide de lasers pulsés ou de lasers continus multimodes, bien que, à quelques rares exceptions près (dans le cas de molécules légères), ces types de laser ne soient pas suffisamment fins spectralement pour atteindre la sélectivité rotationnelle.

Nos jets moléculaires fonctionnant en régime continu, nous avons été conduits à choisir un laser continu, d'autant plus que ce type de laser offre en général des stabilités de puissance -indispensables dans le cas de mesures d'intensités de raies- bien meilleures que les lasers pulsés.

Le choix entre un laser continu multimode ou monomode réclame un examen plus attentif. En effet, un laser multimode peut être aisément balayé continuellement sur de très larges gammes spectrales (plusieurs centaines à un millier d'Angströms suivant le colorant utilisé) alors qu'avec un laser monomode, on ne peut guère atteindre que quelques Angströms par balayage. Cette différence est appréciable lorsque l'on sait qu'il est nécessaire de balayer de l'ordre d'un millier d'Angströms pour extraire une information exploitable d'une expérience comme la nôtre. Le besoin de sélectivité rotationnelle et la grande densité de raies des spectres que nous avons enregistrés imposent une largeur spectrale du laser inférieure ou de l'ordre de la largeur Doppler des raies d'excitation, soit de l'ordre de 1 GHz dans notre cas. On peut obtenir un tel laser en mettant seulement un filtre de Lyot et un étalon mince (par exemple d'intervalle spectral libre  $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ ) dans la cavité d'un laser en anneau. Seulement, si la largeur spectrale apparente, observée sur un temps long, d'un tel laser est de l'ordre du GHz, il n'en est pas du tout de même de sa structure instantanée. En effet, même si plusieurs modes de la cavité ont un gain suffisant, la compétition de modes n'en autorise qu'un seul à osciller à un instant donné. Le laser restera accroché sur celui-ci tant que son gain sera suffisant. Une micro-bulle dans le jet de colorant provoquera par exemple une chute brutale du gain et donc une extinction passagère du laser qui se rallumera ensuite sur un quelconque des modes présentant un gain suffisant, sans aucune corrélation avec le mode précédent. Lorsque nous avons cherché à balayer un tel laser, nous avons obtenu des résultats surprenants suivant la fréquence des micro-bulles : avec un premier type de filtre dans la circulation de colorant, laissant passer un nombre élevé de micro-bulles, les quelques centaines de micro-coupures du laser par seconde

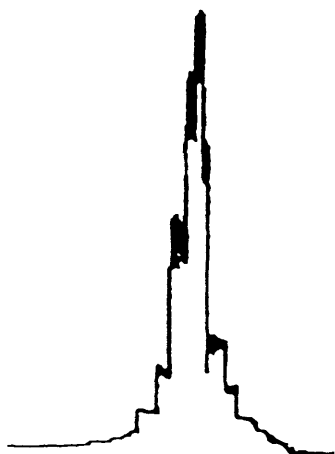
permettaient d'explorer rapidement la totalité des modes accessibles, donnant sur une échelle d'une seconde une distribution spectrale relativement régulière ; mais ce laser était incompatible avec la mesure de longueur d'onde par lambdamètre, qui ne tolère pas de micro-coupure pendant la durée d'une mesure (soit pendant un temps de l'ordre de la seconde). L'utilisation d'un nouveau filtre (Eurofiltec DUO FN 4 E 0,45 N) très efficace pour supprimer les micro-bulles (moins de une par minute) s'est révélée catastrophique lors des tentatives de balayage. En effet, ainsi que



*Figure I-9 : Comportement d'un laser "multimode" : après une extinction (microcoupure par exemple), le laser se rallume sur l'un quelconque des modes de la cavité de gain supérieur aux pertes (entre le n° 3 et le n° 8) ici par exemple le n° 6 (figure a). Les éléments sélectifs du laser sont balayés, la courbe de gain se déplace (ici dans le sens des numéros de mode croissants, en b) ; le laser reste accroché sur le mode n° 6 tant que le gain est suffisant, puis s'éteint, et se rallume sur l'un des modes de gain suffisant (ici entre 7 et 11) : le laser avance ainsi par sauts de plusieurs modes de la cavité (de l'ordre de 1 GHz dans notre expérience).*

l'explique la figure I-9, le laser reste accroché sur le même mode tant que le gain de celui-ci est suffisant : puis, lorsque le maximum de gain s'est suffisamment déplacé, le laser effectue un saut brusque jusqu'à un mode proche de ce maximum de gain, donc un saut de plusieurs ordres de la cavité ce qui représentait dans notre cas des sauts de l'ordre du GHz. On obtient alors un laser spectralement très fin qui se déplace par sauts de l'ordre de 1 GHz (cf. figure I-10), soit de l'ordre de grandeur de la largeur spectrale des raies que nous désirons observer, ce qui laisse une chance non négligeable de sauter par dessus une raie sans la détecter. En outre, ce processus étant plus ou moins régulier, on n'a aucune chance de repasser deux fois de suite aux mêmes endroits, ce qui permet de voir apparaître ou

disparaître des raies lors de plusieurs balayages successifs de la même portion de spectre.



*Figure I-10 : Courbe de transition d'un Fabry-Pérot de 30 GHz entre ordres obtenue par balayage du laser multimode : celui-ci se déplace par sauts d'environ 1 GHz.*

Ces difficultés nous ont conduits à utiliser un laser monomode pour réaliser l'ensemble des travaux décrits dans ce mémoire. La finesse d'un tel laser permet en outre d'analyser la répartition de vitesses du produit de réaction à partir du profil Doppler des raies d'excitation, ce qui peut fournir des informations précieuses sur la section efficace différentielle.

### I.B.2 Les lasers à colorant continus monomodes

#### I.B.2.a Gammes spectrales balayées, performances obtenues

Les lasers à colorants que nous avons utilisés sont des lasers en anneau monomodes construits au laboratoire d'après les plans de F. Biraben [Biraben et Labastie, 1982]. Nous avons utilisé deux exemplaires du même modèle afin de pouvoir travailler simultanément ou successivement dans deux gammes spectrales nettement différentes. Ceci nous a permis par exemple d'effectuer les comparaisons d'intensité entre les niveaux vibrationnels  $v = 0$  et  $v = 9$  à 19. Les colorants utilisés ainsi que les performances obtenues dans les différentes gammes spectrales sont indiquées dans le tableau I-5.

Tableau I-5  
Colorants utilisés - Performances obtenues

| Gamme spectrale (nm)                             | 480-502  | 700-789  | 836-873  |
|--|--|--|--|
| Laser de pompe                                   | Kr <sup>++</sup> (Cohérent Cr-3000K)<br>$\lambda = 407,413\text{nm}$<br>3 à 4W | Kr <sup>+</sup> (Spectra Physics 171-01)<br>$\lambda = 647,676\text{nm}$<br>6W | Kr <sup>+</sup> (Spectra Physics 171-01)<br>$\lambda = 647,676\text{nm}$<br>6W |
| Colorant concentration (mole/l) solvant          | Coumarine 102<br>$5 \cdot 10^{-3}$<br>{ 5% méthanol<br>95% éthylène glycol     | LD700<br>$1.6 \cdot 10^{-3}$<br>{ 5% méthanol<br>95% éthylène glycol           | HITC<br>$2 \cdot 10^{-3}$<br>{ 10% éthanol<br>90% éthylène glycol              |
| Puissance crete (W)                              | 0,3  | 1  | 0,35   |
| Type de diode optique épaisseur champ magnétique | Barreau de silice<br>L = 25mm<br>H = 3800 Gauss                                | 1 lame de verre Hoya<br>e = 2mm<br>H = 4500 Gauss                              | 2 lames de verre Hoya<br>e = 2 x 2mm<br>H = 4500 Gauss                         |
| Transmission du miroir de sortie                 | 5%   | 5%   | ~ 2,5%   |

#### I.B.2.b Eléments constitutifs des lasers utilisés

Le laser en anneau utilisé a été décrit en détail par son concepteur [Biraben et Labastie, 1982]. Son schéma constitutif est indiqué sur la figure I-11. Il est composé d'un jet de colorant produit par une buse, d'une diode optique et d'un certain nombre d'éléments sélectifs permettant de déterminer et de balayer la longueur d'onde : filtre de Lyot, étalon Fabry-Pérot en quartz de 1 mm, étalon Fabry-Pérot à lame d'air de 10 mm d'épaisseur, bilame permettant de faire varier la longueur de la cavité.

La diode optique est constituée d'un miroir situé hors du plan de la cavité introduisant une rotation de la polarisation du laser qui est compensée ou accentuée suivant le sens de parcours du faisceau par un rotateur à effet Faraday. Les caractéristiques des rotateurs utilisés dans les différentes gammes spectrales sont indiquées dans le tableau I-5.



Les éléments sélectifs comprennent :

(i) Un filtre de Lyot constitué de 4 lames de quartz biréfringent d'épaisseurs dans les rapports 1, 2, 4, 16, la plus mince ayant  $410 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Celui-ci sélectionne une bande spectrale de largeur  $1 \text{ \AA}$  environ.

(ii) Un Fabry-Pérot mince constitué d'une lame de silice non traitée d'épaisseur  $1 \text{ mm}$ , ayant donc une transmission sinusoidale de période  $100 \text{ GHz}$ .

(iii) Un Fabry-Pérot à lame d'air de  $8 \text{ mm}$  d'épaisseur environ (soit  $19 \text{ GHz}$  entre ordres) constitué de deux prismes à Brewster traités à  $40 \%$  de réflexion. L'un d'entre eux est monté sur un empilement de cales piézo-électriques permettant une variation d'épaisseur de  $5 \mu\text{m}$ , soit un balayage de  $300 \text{ GHz}$  environ.

#### I.B.2.c Principe d'asservissement et de balayage

Tous ces éléments sont réglés de façon à sélectionner un mode unique de la cavité par la succession d'asservissements :

(i) Le Fabry-Pérot épais est asservi sur un maximum de transmission par modulation de la cale piézo-électrique et par détection synchrone de la modulation de la puissance de sortie du laser.

(ii) Le Fabry-Pérot mince est asservi sur un flanc proche du minimum de réflexion.

(iii) Enfin, le filtre de Lyot est asservi grâce à une mesure ellipsométrique du faisceau laser sortant de la cavité.

Un bilame permet enfin de faire varier la longueur de la cavité -sans dérégler celle-ci- d'une longueur relative d'environ  $6 \cdot 10^{-4}$ . Une fois tous ces asservissements correctement réglés, il suffit d'actionner le bilame pour déplacer le mode de la cavité sélectionné et, à sa suite, tous les éléments sélectifs. On parvient de la sorte à réaliser des balayages sur une plage de  $300 \text{ GHz}$  environ.

Tous les éléments mobiles (Fabry-Pérot, filtre de Lyot, bilame) sont entraînés par des moteurs à courant continu et des réducteurs. Le moteur du bilame est alimenté par une source de tension stabilisée et variable. Un interrupteur piloté par un signal digital fourni par le microordinateur permet à celui-ci de commander le démarrage et l'arrêt du balayage. Enfin,

un volet commandé par électroaimant permet de couper le faisceau laser en début et fin de balayage afin d'enregistrer le signal en absence de laser.

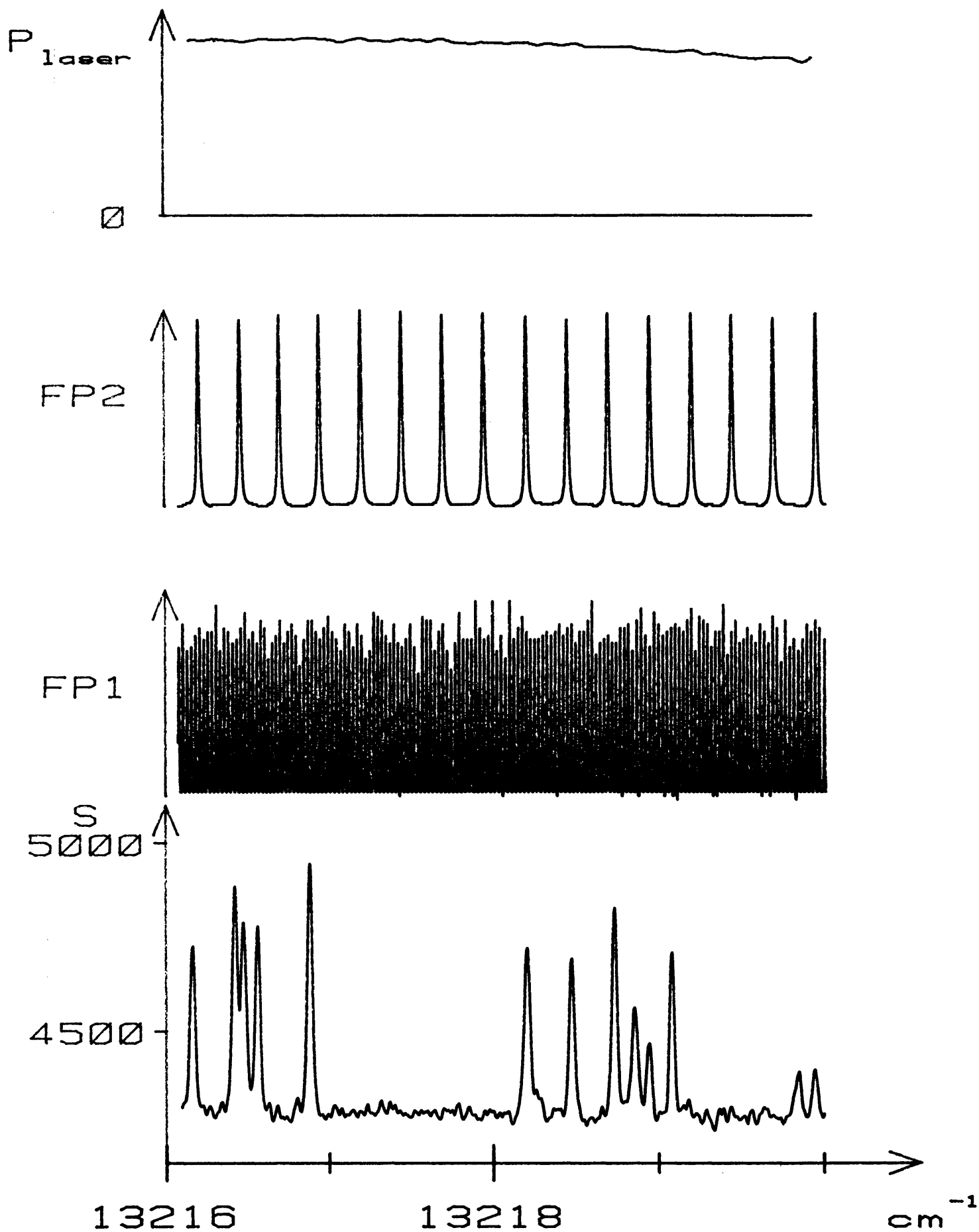
Nous disposons par ailleurs d'un certain nombre d'étalons Fabry-Pérot permettant d'une part de visualiser la structure spectrale du laser et d'autre part d'enregistrer des pics de transmission dont la régularité nous assure d'un bon déroulement du balayage. La figure I-12 montre un exemple de spectre de IF balayé au voisinage de 7 560 Å ainsi que les pics de transmission d'un Fabry-Pérot de 750 MHz d'intervalle spectral libre (FP1), d'un Fabry-Pérot de 7,5 GHz (FP2), et l'enregistrement de la puissance laser.

### I.B.3 La mesure de longueur d'onde

#### I.B.3.a Choix de la technique utilisée

La longueur d'onde de notre laser était dans un premier temps mesurée par des techniques traditionnelles : mesure grossière par monochromateur à réseau, affinée ensuite par l'enregistrement de pics de transmission d'un Fabry-Pérot d'épaisseur étalonnée. Mais cette technique ne permettait d'obtenir qu'une précision limitée à quelques dixièmes de  $\text{cm}^{-1}$  (à cause entre autres de la non-linéarité des balayages), ce qui ne permettait pas d'identifier les raies sans équivoque (leur densité est d'environ 3 à 4 raies par  $\text{cm}^{-1}$ , appartenant à plusieurs bandes de vibration différentes), elle était en outre difficilement automatisable, ce qui compliquait singulièrement la procédure d'acquisition des spectres.

Nous avons donc entrepris la construction d'un lambdamètre. Ce type d'appareil permet en effet d'obtenir une grande précision. Notre objectif était alors d'obtenir une précision relative de l'ordre de  $10^{-6}$ , mais notre appareil nous a finalement permis d'effectuer une spectroscopie de IF présentant une cohérence interne de  $5.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , soit une précision relative de  $4.10^{-7}$  (écart quadratique moyen, voir partie III.A). Cette valeur doit d'ailleurs être considérée comme une estimation pessimiste de la précision du lambdamètre car la largeur des raies ( $3.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ), leur assymétrie ainsi que le faible rapport signal sur bruit apportent une contribution non négligeable aux erreurs de mesure.

*Figure I-12 : Exemple de balayage d'un spectre*



I.B.3.b Description du lambdamètre

Le schéma de principe du lambdamètre est indiqué sur la figure I-13 : il s'agit d'un interféromètre de type Michelson dans lequel deux faisceaux laser dont on désire comparer la longueur d'onde se propagent à contre-sens [Hall et Lee, 1976 ; Cachenaute et al, 1979]. L'un des deux bras de l'interféromètre est équipé d'un coin de cube fixé sur un chariot mobile. En déplaçant ce coin de cube, on fait défiler les franges d'interférence des deux lasers qui sont détectées séparément sur deux photodiodes. Le chariot est constitué d'une table sur roulements (Schneeberger, modèle NK6-310) de 200 mm de course entraînée par un moteur à courant continu équipé d'un réducteur (une transmission par courroie souple permet d'amortir les vibrations haute fréquence). Deux barrières optiques permettent d'effectuer les renversements automatique du sens de translation du chariot.

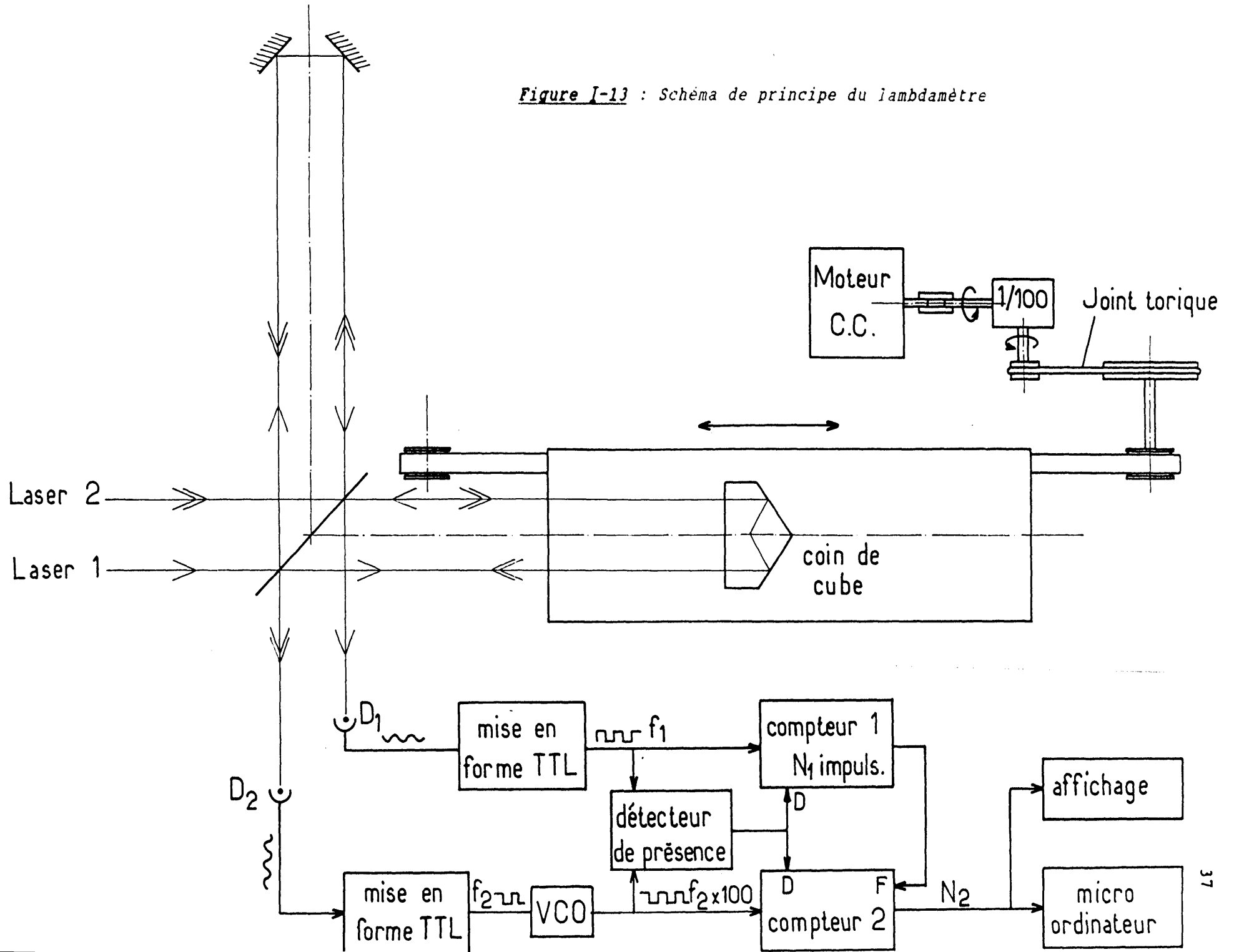
Les deux signaux sinusoidaux sont amplifiés et mis en forme, puis envoyés vers deux chaînes de comptage fonctionnant en parallèle : la première compte un nombre  $N_1$  déterminé à l'avance d'impulsions du signal correspondant au laser inconnu. Pendant le même intervalle de temps, la seconde chaîne compte le nombre d'impulsions  $N_R$  de l'harmonique 100 (obtenu grâce à un oscillateur contrôlé en tension [Cachenaute et al, 1979]) du signal associé au laser de référence. La longueur d'onde  $\lambda_1$  du laser inconnu est alors donnée par

$$\lambda_1 = \lambda_R \frac{N_R}{100 N_1} \frac{n(\lambda_1)}{n(\lambda_R)} \quad (\text{I-28})$$

où  $\lambda_R$  est la longueur d'onde (dans le vide) du laser de référence et  $n(\lambda)$ , l'indice de l'air à la longueur d'onde  $\lambda$ . Dans le domaine spectral où nous avons travaillé, les corrections d'indice entre la longueur d'onde du laser inconnu et celle du laser de référence (6328,17 Å) sont inférieures ou de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6}$  : leur variation avec la pression atmosphérique pourra donc être négligée.

Le laser de référence est un laser He - Ne dont la longueur de cavité est stabilisée thermiquement de manière à égaliser la puissance de deux modes consécutifs [Balhorn et al, 1972 ; Bennett et al, 1973 ; Surrel, 1979]. La stabilité obtenue est de l'ordre de  $\pm 10$  MHz (sur plusieurs heures), elle est limitée par l'importante constante de temps thermique ( $\approx 600$  s) du tube utilisé mais répond tout à fait à nos besoins. Un polariseur permet de sélectionner un des deux modes afin d'envoyer un faisceau monomode dans le lambdamètre.

Figure I-13 : Schéma de principe du lambdamètre



I.B.3.c Performances du lambdamètre

La résolution de la mesure de longueur d'onde est donnée par :

$$R = \frac{1}{100} \frac{\lambda_R}{2d} \quad (\text{I-29})$$

où  $d$  est la course utile qui vaut environ 17 cm (compte tenu des phases d'accélération et de freinage du chariot). Si la longueur d'onde de référence  $\lambda_R$  est fournie par un laser HeNe ( $\lambda_R \simeq 6328 \text{ \AA}$ ), on obtient  $R = 2.10^{-8}$ .

En fait, la précision d'une mesure est limitée par :

- (i) la stabilité (ici  $\pm 2.10^{-8}$ ) et la connaissance de la fréquence du laser de référence,
- (ii) la qualité de l'alignement des faisceaux dans le lambdamètre,
- (iii) la précision des corrections de dispersion d'indice de l'air.

Ces différents points ont été discutés en détail [Castell et al, 1985] et sont repris brièvement dans l'appendice A en les adaptant à notre appareil particulier. Nous nous bornerons à ne citer ici que les principales conclusions :

(i) La fréquence du laser de référence a été déterminée indirectement à partir du spectre d'excitation de la molécule d'iode [Gerstenkorn et Luc, 1978]. Sa précision est donc limitée par celle des constantes spectroscopiques de cette molécule, soit  $\pm 1,4 \cdot 10^{-7}$ .

(ii) La procédure d'alignement des faisceaux utilisée permet de limiter les erreurs correspondantes à des valeurs de l'ordre de  $5.10^{-8}$ . Cependant, cette procédure relativement longue n'a pas été suivie après chaque réoptimisation du laser à colorant (laquelle déplace le faisceau). Il s'en est suivi des erreurs pouvant être de l'ordre de 2 à  $3.10^{-7}$  (estimées en comparant des mesures effectuées avant et après les réalignements du laser).

(iii) La température de la pièce étant thermostatée, l'erreur principale effectuée dans la correction de dispersion d'indice est due aux fluctuations d'hygrométrie (qui n'est pas mesurée) ( $\pm 1,6.10^{-8}$  à 7500 Å ;  $\pm 2,5 \cdot 10^{-8}$  à 8500 Å) et de pression de l'air ( $\pm 2,10^{-8}$  à 7500 Å ;  $\pm 3,5 \cdot 10^{-8}$  à 8500 Å) [Owens, 1967].

L'appareil que nous avons construit se révèle donc tout à fait adapté à la tâche pour laquelle il a été conçu. Ses performances (précision de l'ordre de 1 à 2 dixièmes de la largeur des raies étudiées) nous ont même permis de refaire une spectroscopie complète de la molécule IF (voir chapitre III). Signalons enfin que ses limites sont loin d'être rédhibitoires et qu'une seconde version de cet appareil, dans laquelle les erreurs d'alignement sont *ab initio* divisées par 2, a d'ores et déjà été construite. Les erreurs de mesure de la fréquence du laser de référence peuvent -quant à elles- être résolues en utilisant un laser stabilisé sur une transition de l'iode si le besoin s'en fait sentir.

#### I.B.3.d Mesure de la longueur d'onde d'un laser en cours de balayage

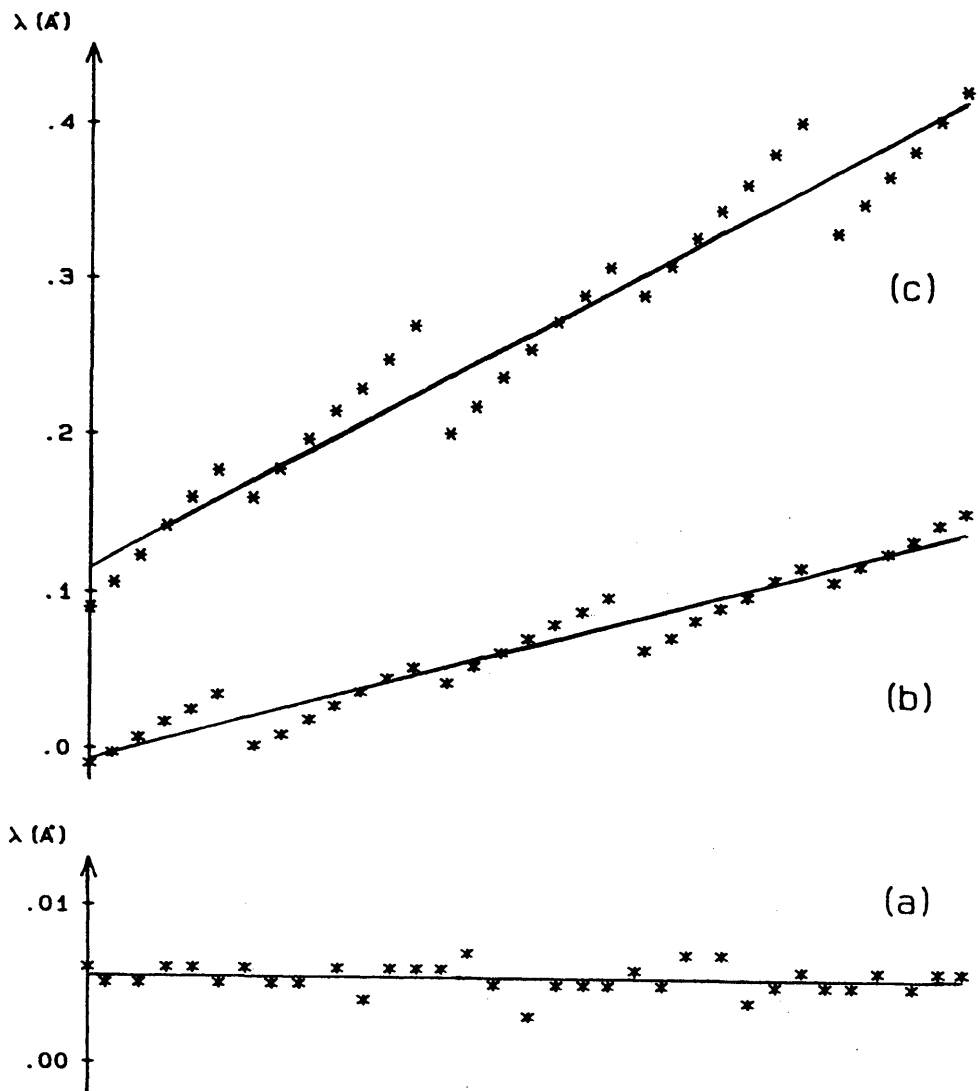
Avant de clore cette partie sur la mesure de longueur d'onde, il est nécessaire de citer une dernière source d'erreur (de caractère systématique) : lorsque le lambdamètre est utilisé pour mesurer un laser en cours de balayage (ce qui a toujours été le cas dans nos expériences), les résultats de mesures présentent le surprenant profil en dents de scie de la figure I-14 [Vigué et Girard, 1986]. Pour expliquer ce comportement, il est plus simple de raisonner sur les nombres d'onde. Soit donc  $\sigma_1(t) = \lambda_1^{-1}$  le nombre d'onde du laser à mesurer, le nombre de franges observées sur le détecteur lorsque le chemin optique passe de  $\ell_1$  à  $\ell_2$  (entre les instants  $t_1$  et  $t_2$ ) est donné par :

$$\begin{aligned} N_1 &= \sigma_1(t_2) \ell_2 - \sigma_1(t_1) \ell_1 \\ &= \bar{\sigma}_1 \Delta\ell + \Delta\sigma_1 \bar{\ell} \end{aligned} \quad (\text{I-30})$$

où  $\bar{\sigma}_1$ ,  $\bar{\ell}$ ,  $\Delta\sigma_1$  et  $\Delta\ell$  ont les significations conventionnelles. Le résultat de la mesure est alors

$$\sigma_m = \frac{N_1}{\Delta\ell} = \bar{\sigma}_1 + \Delta\sigma_1 \frac{\bar{\ell}}{\Delta\ell} \quad (\text{I-31})$$

qui peut tout à fait se trouver à l'extérieur de l'intervalle balayé  $[\sigma_1(t_1) ; \sigma_1(t_2)]$ . Il suffit en effet pour cela que  $\ell_1$  et  $\ell_2$  soient de même signe, c'est-à-dire que le lambdamètre ne soit pas passé par la teinte plate au cours de la mesure. Il est surprenant de constater que cet effet n'a jamais été signalé alors que dans certains modèles de lambdamètres proposés [Kowalsky et al, 1976], la teinte plate se trouve en dehors de l'intervalle balayé.



*Figure I-14 : Enregistrement de plusieurs mesures de longueurs d'onde consécutives en fonction du temps. (a) la longueur d'onde du laser mesuré est constante (noter l'échelle étendue) (b) et (c) la longueur d'onde est balayée régulièrement à des vitesses respectives de  $5 \cdot 10^{-3}$  A/s et  $10^{-2}$  A/s. Les courbes en trait plein représentent les interpolations linéaires des mesures.*

Les conséquences de cette erreur sont toutefois minimisées par le fait qu'elle change de signe avec le sens de déplacement du chariot : si l'on considère une série de mesures effectuées au cours de plusieurs va-et-vient du chariot, les erreurs se compensent approximativement lorsque l'on effectue une interpolation de ces mesures (à condition toutefois que les mesures soient effectuées sensiblement sur les mêmes intervalles  $[\ell_p ; \ell_{p+1}]$  dans les sens aller et retour). Nous avons adopté cette

solution qui reste très efficace tant qu'aucune mesure n'est perdue (pour cause de saut de mode du laser ou autre). Celle-ci nous a donné entière satisfaction et nous a permis d'obtenir une précision de mesure typique de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  (cf. § I.E.5) alors que l'erreur systématique maximale (due au second terme de (I-31)) est de  $3.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas d'applications nécessitant une meilleure précision ou dans lesquelles de nombreuses mesures sont perdues, il pourrait être nécessaire de connaître les positions du chariot en début et fin de mesure et d'effectuer analytiquement les corrections nécessaires.

Plusieurs remarques peuvent être faites :

(i) Le sens de la discontinuité est toujours opposé au sens de balayage car il correspond à un passage de  $\frac{\bar{\ell}}{\Delta\ell} > 0$  à  $\frac{\bar{\ell}}{\Delta\ell} < 0$ .

(ii) L'amplitude de la discontinuité présente une périodicité de 2 à cause d'une légère asymétrie de l'appareil ( $\frac{\bar{\ell}}{|\Delta\ell|}$  vaut - 2,1 et + 5,0 aux deux points d'inversion de sens).

(iii) La pente locale de la série de mesures effectuées entre deux discontinuités est exactement le double de la pente moyenne (ce facteur 2 provient de ce que  $N(t)$  est alors quadratique en  $t$ ).

I.C EXCITATION ET DETECTION DE LA FLUORESCENCE DE IFI.C.1 La ligne de transport du faisceau laser ; alignement

La laser et la chambre de collision, situés dans deux salles voisines, sont éloignés d'environ 8 m. Le transport du faisceau par fibre optique, un moment envisagé, n'a pas été retenu à cause des fortes pertes de puissance à l'injection et par crainte de problèmes liés à la polarisation (les fibres optiques conservant celle-ci étaient assez peu répandues au moment du choix et, bien que l'expérience l'ait après coup démenti, nous pensions observer un fort alignement des molécules de IF). Le faisceau est donc transporté par une série de 7 miroirs multidiélectriques large bande. Un télescope, de grandissement 4, placé au premier tiers du parcours, permet de focaliser le faisceau sur la zone de collision. Celui-ci est introduit verticalement dans la chambre de collision, à travers un puits optique équipé de diaphragmes destinés à limiter la lumière parasite. Il ressort au-dessus de la chambre après avoir traversé un second puits optique similaire au premier. Une partie du faisceau émergent (prélevée par une lame de verre) est utilisée pour mesurer la puissance du laser (à l'aide d'une photodiode). Le reste du faisceau est absorbé par un verre gris (densité optique 4) incliné à incidence de Brewster, qui ne renvoie pas significativement de lumière parasite vers le photomultiplicateur. En outre, des diaphragmes réglables disposés de part et d'autre de la chambre de collisions (2 avant, 1 après) sont utilisés pour aligner le faisceau. Ceux-ci sont préalablement alignés sur l'axe du puits optique en disposant à l'extrémité opposée de celui-ci une source étendue intense qui permet de projeter l'ombre des diaphragmes internes sur les diaphragmes extérieurs.

I.C.2 La détection de la fluorescence

Les photons de fluorescence réémis par les molécules de IF sont détectés par un photomultiplicateur Hamamatsu R464 (ayant une photocathode de type S 11, coupant à 6500 Å), câblé pour le comptage de photons. Signalons qu'une photocathode de type S 20 dont la longueur d'onde de coupure est décalée vers le rouge a été essayée, mais abandonnée à cause de sa sensibilité à la lumière parasite émise par le four de fluor (qui est chauffé à 700°C). La faiblesse des signaux observés (quelques milliers à quelques dizaines de milliers de photons par seconde) nous contraint à adopter une géométrie limitant au maximum l'observation de sources lumineuses parasites. Pour cela, le photomultiplicateur a été équipé d'une

optique permettant de n'observer qu'un volume de 15 mm de hauteur par 20 mm de largeur centré sur la zone de collision. L'angle solide de collection correspondant est de

$$\frac{\Delta\Omega}{4\pi} = 0,03$$

Les impulsions sont amplifiées, discriminées et mises en forme TTL avant d'être envoyées dans une chaîne de comptage décrite dans la partie I.D.



### I.D LE SYSTEME D'ACQUISITION DES DONNEES

Notre système d'acquisition de données est centré sur un microordinateur PDP 11-03 qui stocke l'ensemble des signaux et informations utiles à l'analyse des spectres de fluorescence induite par laser. Ces signaux sont collectés par différents périphériques (pour la plupart construits au laboratoire) connectés à l'ordinateur par interface parallèle. Un multiplexeur permet d'augmenter le nombre de périphériques connectables.

#### I.D.1 La chaine de comptage

La chaine de comptage (construite au laboratoire) utilisée pour compter les impulsions du photomultiplicateur contient une mémoire de 4096 canaux et est pilotée par le microordinateur qui lui envoie des ordres d'initialisation, de début et de fin d'un cycle de comptage et de transfert du contenu de la mémoire. Le temps de comptage par canal est défini par une horloge à quartz externe (de stabilité  $\sim 10^{-6}$ ) qui est aussi utilisée pour synchroniser le programme d'acquisition qui commande les autres périphériques. Nous l'avons utilisée avec une période de 0,2 s pour l'enregistrement de tous les spectres ayant servi à des mesures de population. Le remplissage de la mémoire prend donc environ 800 s pendant lesquelles aucune information sur le spectre en cours d'enregistrement n'est disponible. Afin de contrôler en temps réel le bon déroulement de celui-ci, nous avons utilisé une seconde chaine de comptage non interfacée, mais équipée d'une sortie analogique dont le signal est enregistré sur une table traçante.

#### I.D.2 Les autres périphériques utilisés

Un convertisseur analogique-digital (8 entrées, 12 bits) est utilisé pour mesurer différents signaux annexes :

- (i) les pics de transmission des Fabry-Pérot (2 par laser),
- (ii) la puissance du laser qui est mesurée par une photodiode à la sortie de la chambre de collision,
- (iii) les températures du four de fluor et du point froid du jet

d'iode (mesurées par thermocouple) et la pression du jet de fluor (mesurée par un manomètre à sortie analogique).

Tel qu'il est actuellement programmé, ce convertisseur autorise un taux d'acquisition de l'ordre de 15 kHz.

Des entrées-sorties digitales sont utilisées pour échanger divers signaux logiques :

- commande de volets occultant le faisceau laser ou les jets,
- commande de démarrage ou d'arrêt de balayage du laser,
- échange de signaux de contrôle avec l'interface du lambdamètre,
- entrée des signaux d'horloge et de synchronisation.

On dispose également d'un convertisseur digital-analogique 16 bits utilisé pour piloter (par l'intermédiaire d'un ampli HT) une cale piézo-électrique afin de balayer lentement la longueur d'onde du laser.

L'interface du lambdamètre permet de transférer à l'ordinateur les résultats de comptage. Les mesures de longueur d'onde sont effectuées de façon asynchrone par rapport à toutes les autres. Comme notre multiplexeur ne peut transmettre que les signaux d'interruption émis par le périphérique vers lequel il est dirigé, nous utilisons une entrée digitale pour signaler à l'ordinateur l'arrivée d'une mesure de longueur d'onde.

### I.D.3 Les programmes d'acquisition de données

Le programme d'acquisition a été conçu de manière à être d'utilisation la plus souple possible. L'utilisateur définit ainsi au moment du chargement du programme tous les périphériques qui seront utilisés ainsi que la périodicité avec laquelle ils seront sollicités. Cette dernière est exprimée en multiple de la période élémentaire du programme qui est définie par une horloge extérieure. Cette horloge externe fonctionne à une fréquence identique ou sous-multiple de celle de l'horloge pilotant la chaîne de comptage. Cette dernière possibilité a été introduite pour améliorer la détermination de l'instant d'arrivée d'une mesure de longueur d'onde (qui est asynchrone). Dans ce cas, l'horloge la plus lente est aussi utilisée par le programme afin de déterminer un instant initial dans lequel les deux signaux d'horloges sont en phase.

Pour chaque entrée ainsi programmée, on utilise un compteur qui tourne à la fréquence définie. Chaque boucle élémentaire est alors constituée des séquences suivantes :

- (i) attente du top horloge,
- (ii) passage en revue de chacun des périphériques programmés avec décrémentation de leur compteur et acquisition (ou envoi d'un ordre) lorsque celui-ci passe par 0,
- (iii) test d'arrivée d'une mesure de lambdamètre et lecture éventuelle de cette mesure,
- (iv) scrutation du clavier pour prendre connaissance des ordres envoyés par l'utilisateur (essentiellement ordre d'arrêt).

En fin d'acquisition, les données mémorisées sont stockées sur disquette, le contenu de la chaîne de comptage est transféré au microordinateur puis, à son tour, stocké sur disquette. Compte tenu de la faible capacité mémoire de notre microordinateur (64 koctets, dont 8 occupés par la page d'entrée-sortie, 14 par le système d'exploitation et 19 par le programme), il n'est possible de stocker que 9000 entiers (résultats d'entrées analogiques) et 1000 mesures de longueur d'onde (chaque mesure comprend un double entier (32 bits) codant le résultat proprement dit et un entier caractérisant l'instant d'arrivée de cette mesure) par fichier, ce qui limite la taille maximale des enregistrements.

Signalons enfin qu'afin de faciliter le dépouillement des spectres, deux phases début et fin d'acquisition ont été introduites pendant lesquelles le signal de chimiluminescence est stocké en l'absence de laser. Celles-ci nous permettent de déterminer automatiquement la valeur moyenne de ce signal qui constitue le fond sur lequel sont détectés les raies de fluorescence induite par laser.

Le tableau I-6 présente la configuration adoptée pour toutes les mesures de population présentées dans ce mémoire.

*Tableau I-6 : paramètres utilisés lors de l'acquisition des spectres de fluorescence induite par laser :*

*Période horloge chaîne de comptage = 0,2 s*

*Période horloge du programme = 0,04 s*

*Vitesse de balayage laser  $\simeq 10^{-3} \text{ cm}^{-1} / 0,2 \text{ s}$*

| Entrée               | Période d'acquisition<br>(en nombre de périodes élémentaires) |
|----------------------|---|
| Chaîne de comptage   | 5   |
| Fabry-Pérot 750 MHz  | 5   |
| Fabry-Pérot 7,5 GHz  | 5   |
| Puissance laser      | 50  |
| Température de fluor | 10000   |
| Pression de fluor    | 10000   |
| Température d'iode   | 10000   |

I.E DEPOUILLEMENT DES SPECTRES

Le dépouillement des spectres est effectué sur un mini-ordinateur PDP 11-73.

I.E.1 Allure générale des spectres

Tous les spectres enregistrés ont une allure analogue à ceux présentés sur la figure I-12. Ils sont constitués par ordre d'importance décroissante :

(i) d'un fond continu, indépendant du laser, lié à la chimiluminescence de la réaction  $I_2 + F_2$ . Celui-ci est proportionnel aux intensités des deux jets et sera utilisé comme étalonnage du produit de ces intensités. Son intensité est de 20000 à 30000 photons par seconde (soit 4000 à 6000 photons par canal) et, bien qu'en général assez stable, il peut parfois présenter des variations de plusieurs pour cents sur la durée d'un fichier (soit 13 minutes). Ces variations sont dues principalement aux dérives de la pression du jet d'iode dont la température n'est pas stabilisée (cf. § I.A.4),

(ii) des raies de fluorescence induite par laser de IF qui ont une largeur comprise entre 600 MHz et 1,5 GHz suivant la transition (en fonction de l'énergie de recul disponible) et qui présentent une structure hyperfine en partie résolue pour les plus étroites d'entre elles. Leur intensité varie entre 10000 et 500 photons par seconde (seuil en-deçà duquel le bruit du fond continu masque les raies). La densité moyenne de raies dans le spectre est de l'ordre de 3 à 4 par  $cm^{-1}$  (mais avec des fluctuations importantes) et leur position apparaît comme pseudo-aléatoire (surtout lorsqu'une dizaine de bandes vibrationnelles se superposent).

Les paramètres que nous cherchons à extraire de ces spectres sont:

- la valeur du fond continu de chimiluminescence afin de calibrer les intensités des jets,
- les hauteur, largeur et surface de chacune des raies ainsi que leur position,
- les valeurs des signaux annexes au voisinage de chaque raie.

### I.E.2 Détermination du fond continu

En raison du grand nombre de raies pointées (de l'ordre de 9000), il était impératif que le dépouillement des signaux soit le plus automatique possible. De ce point de vue, la partie la plus délicate est la détermination du fond continu. En effet, compte tenu des intensités relatives des signaux de fluorescence induite par laser et de chimiluminescence, celui-ci ne peut ni être négligé, ni assimilé à la valeur moyenne de tous les points du fichier (qui dépend trop des fluctuations de répartition et d'intensité des raies). Il n'est pas non plus possible de moyenner le signal dans les zones où il n'y a pas de raies car cela reviendrait à connaître à l'avance les positions et intensités des raies.

La seule solution réellement automatique consiste à enregistrer le signal en l'absence du faisceau laser, à condition que celui-ci contribue uniquement au signal de IF. Cette solution a été mise en oeuvre, mais après avoir enregistré la plupart des spectres présentés dans ce mémoire. Il est en fait assez déroutant de voir la difficulté, dans un problème d'apparence aussi simple (et qui est très facilement et presque inconsciemment résolu par l'oeil de l'expérimentateur), de définir un algorithme simple et prenant en compte toutes les situations possibles (variations du fond continu, fortes densités de raies...). Le gros avantage de l'oeil humain est en fait d'analyser simultanément tous les points du spectre et de pouvoir décider de la stratégie à adopter en fonction de l'allure générale de celui-ci. Simuler un tel comportement relève presque de l'intelligence artificielle, ce qui est au-delà de nos compétences. Nous avons donc finalement opté pour une solution interactive : les spectres sont affichés sur un écran graphique et une mire manipulée par l'opérateur permet de déterminer *de visu* une ligne de base d'équation

$$b_1 = b_0 + \alpha \times i \quad (\text{I-32})$$

( $b_1$  est la valeur de la ligne de base au canal  $i$  du fichier) et le seuil de pointage des raies (parallèle à la ligne de base)

$$s_1 = s_0 + \alpha \times i \quad (\text{I-33})$$

### I.E.3 Pointé des raies

Le pointé des raies est effectué entièrement automatiquement à partir des paramètres déterminés ci-dessus en deux étapes distinctes. L'emplacement des raies est d'abord déterminé approximativement, puis on effectue un pointé précis du centre de la raie et on en mesure toutes les caractéristiques.

La première étape se contente de détecter les franchissements du seuil déterminé précédemment et, lorsque le signal est situé au-dessus de celui-ci, ses maxima et minima. Afin d'éliminer l'influence du bruit, un point n'est considéré comme extrémum que s'il correspond à une variation depuis l'extrémum précédent supérieure à une certaine quantité (que nous avons choisi égale à  $(s_0 - b_0)/3$ ). Chaque point caractéristique ainsi déterminé est affecté d'un indice indiquant son type : + 1 ou - 1 pour un franchissement de seuil par flanc montant ou descendant, +2 pour un maximum, - 2 pour un minimum (à condition, que celui-ci soit situé au-dessus du seuil). La succession des indices présente ainsi la forme.

$$\left( + 1, + 2, (- 2, + 2)_{n_p}, - 1 \right)_p$$

(où  $n_p$  est le plus souvent nul) qui exprime simplement qu'un maximum est toujours entouré de deux minima ou franchissement du seuil. La figure I-15 montre deux exemples de spectres sur lesquels sont indiqués le fond continu, le seuil de pointage et les points caractéristiques déterminés ainsi que leurs indices. Un défaut de la méthode est mis en évidence sur la dernière raie du second spectre qui a été détectée deux fois à cause du bruit au voisinage de son sommet (ce qui a induit plusieurs franchissements du seuil). Ce défaut, qui n'affecte que les raies les plus faibles, a été corrigé, mais après le dépouillement de la grosse majorité des spectres.

Chaque raie est maintenant repérée par le symbole 2 qui caractérise son sommet. La position précise de son centre est déterminée en égalisant les deux demi-surfaces de la raie situées de part et d'autre de celui-ci. Cette méthode a été préférée à une technique de centre de gravité, qui attribue des poids prépondérants aux points les plus éloignés du centre ; il s'ensuit une sensibilité accrue au choix de l'intervalle de calcul, ce qui est préjudiciable à la précision du pointé des raies les moins intenses. Dans le cas de raies fortement asymétriques (ce qui est le cas pour les niveaux ayant peu d'énergie de recul et pour lesquels la structure hyperfine apparaît), la méthode des surfaces introduit une légère erreur

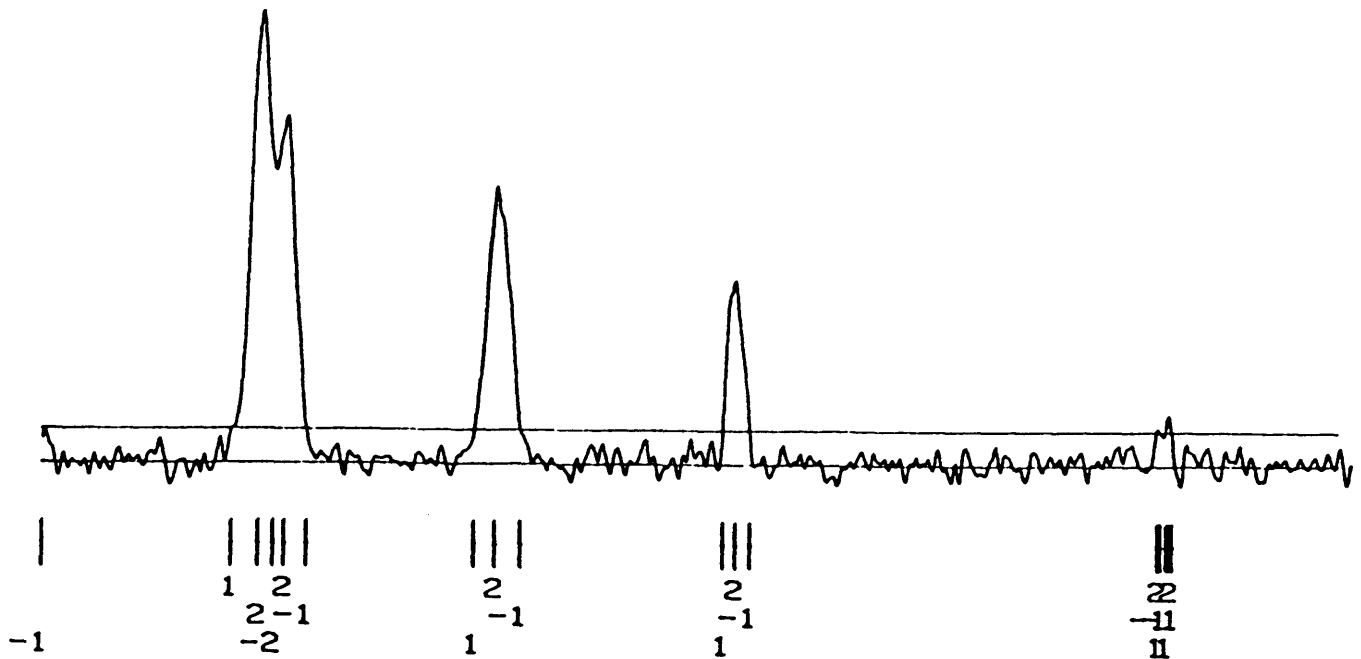
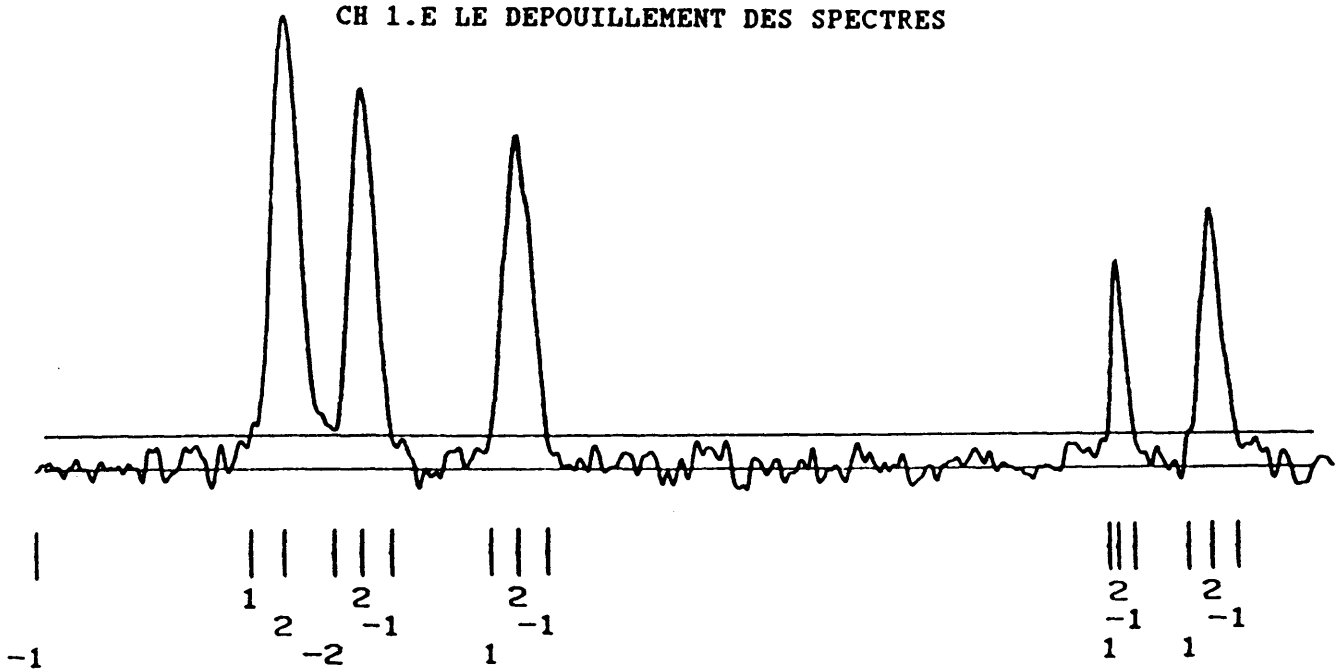


Figure I-15 : Pointé des raies : détermination des points caractéristiques

- +1 : flanc montant
- 1 : flanc descendant
- +2 : maximum
- 2 : minimum
- b : ligne de base
- s : seuil de pointage

systematique qui peut aller jusqu'à 7 % de la largeur de cette structure (dans le cas où les deux composantes principales sont à la limite d'être

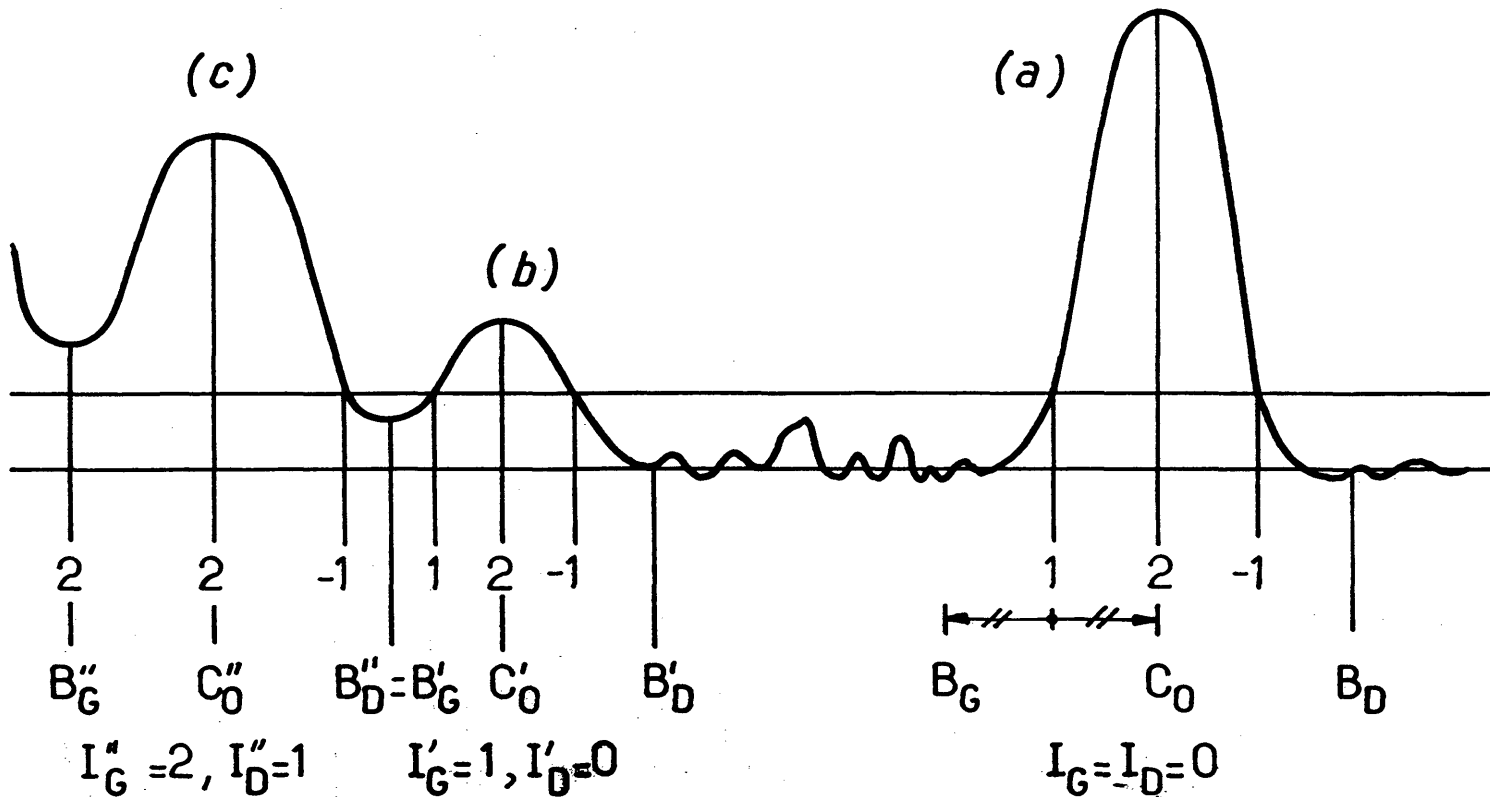


résolues), ce qui ne dépasse pas  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  et peut donc être négligé (nous verrons plus loin que la cohérence d'ensemble de nos mesures spectroscopiques est de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ).

En tout premier lieu, il est nécessaire de déterminer l'intervalle sur lequel vont être calculées les deux demi-surfaces. Plusieurs cas de figure peuvent se présenter suivant la proximité de la raie voisine. Nous allons détailler ceux-ci pour la partie gauche de la raie, le flanc droit étant traité de façon tout à fait symétrique. Précisons tout d'abord quelques notations :

$(X_p)_{p=1,n}$  représente la suite des points caractéristiques  
 $(Y_p)_{p=1,n}$  représente leurs ordonnées respectives et  $(I_p)_{p=1,n}$  les indices correspondant.  $C_0, C_1, C_2 \dots$  désignent les centres provisoires successifs de la raie.

Prenons le  $p^{\text{ième}}$  point caractéristique, tel que  $I_p = 2$  ;  $C_0 = X_p$  fournit une première estimation du centre de la raie. Deux cas peuvent se présenter suivant la valeur de  $I_{p-1}$  (voir figure I-16) :



**Figure I-16 : Détermination des bornes de travail  $B_g, B_d$  et des indices correspondants  $I_g, I_d$ . (a) raie isolée, (b) raie dont le pied peut être déformé par une voisine, (c) raie non séparée de sa voisine gauche.**

(i)  $I_{p-1} = 1$  : la raie est alors séparée de sa voisine de gauche. On détermine la mi-hauteur de la raie  $H_{1/2} = \frac{1}{2} (Y_p - b_{x_p})$  et l'abscisse du point correspondant  $X_{LG}$  tel que  $Y(X_{LG}) \simeq H_{1/2}$ . Ce point vérifie la plupart du temps  $X_{LG} > X_{p-1}$  (le cas contraire qui correspond aux raies les moins intenses est pris en compte dans notre programme, mais ne sera pas détaillé ici par souci de simplicité).  $\Delta L_G = C_0 - X_{LG}$  nous fournit une première estimation de la demi-largeur gauche de la raie. Notre intervalle gauche  $[B_G ; C_0]$  est choisi de largeur double de la demi-largeur gauche, ce qui donne la borne  $B_G = C_0 - 2\Delta L_G$ .

Il reste maintenant à s'assurer que notre intervalle n'empiète pas sur la raie précédente en comparant  $B_G$  à  $X_M = \frac{1}{2} (X_{p-2} + X_{p-1})$  (la raie est alors affectée du symbole  $I_G = 0$ ). Dans le cas contraire,  $B_G$  est pris égal à  $X_M$  (qui fournit une approximation du minimum séparant les deux raies) et le flanc gauche est affecté du symbole  $I_G = 1$  (voir figure I-16b).

(ii)  $I_{p-1} = -2$  : la raie chevauche la précédente, on ne pourra avoir qu'une valeur approchée de la position et de la surface de la raie. On choisit le minimum comme borne de notre intervalle :  $B_G = X_{p-1}$  et on définit une pseudo demi-largeur  $\Delta L_G = \frac{1}{2} (C_0 - B_G)$ . Le flanc est affecté du symbole  $I_G = 2$ .

Après avoir effectué le même traitement sur le flanc droit et obtenu  $\Delta L_D$ ,  $B_D$  et  $I_D$ , on détermine l'intervalle définitif de travail suivant la valeur de  $I = \text{SUP} (I_G, I_D)$ .

$I = 0$  : intervalle choisi  $[B_G ; B_D]$  ; nouvelle estimation du centre  $C_1 = \frac{1}{2} (B_G + B_D)$

$I = 1$  :  $C_1 = C_0$  ;  $\Delta L = \inf (\Delta L_G, \Delta L_D)$ , nouvel intervalle d'étude  $[C_1 - 2\Delta L ; C_1 + 2\Delta L]$

$I = 2$  :  $C_1 = C_0$ ,  $\Delta L = \inf (\Delta L_G, \Delta L_D)$ , nouvel intervalle d'étude  $[C_1 - \Delta L ; C_1 + \Delta L]$ .

Les deux demi-intervalles utilisés pour calculer les demi-surfaces  $S_G$  et  $S_D$  sont donc les intervalles  $[B_G ; C_1]$  et  $[C_1 ; B_D]$  qui contiennent le même nombre de points (ce qui est indispensable pour ne pas introduire d'erreur systématique). Une nouvelle estimation du centre de la raie est obtenue par

$$C_2 = C_1 + \frac{S_D - S_G}{2H}$$

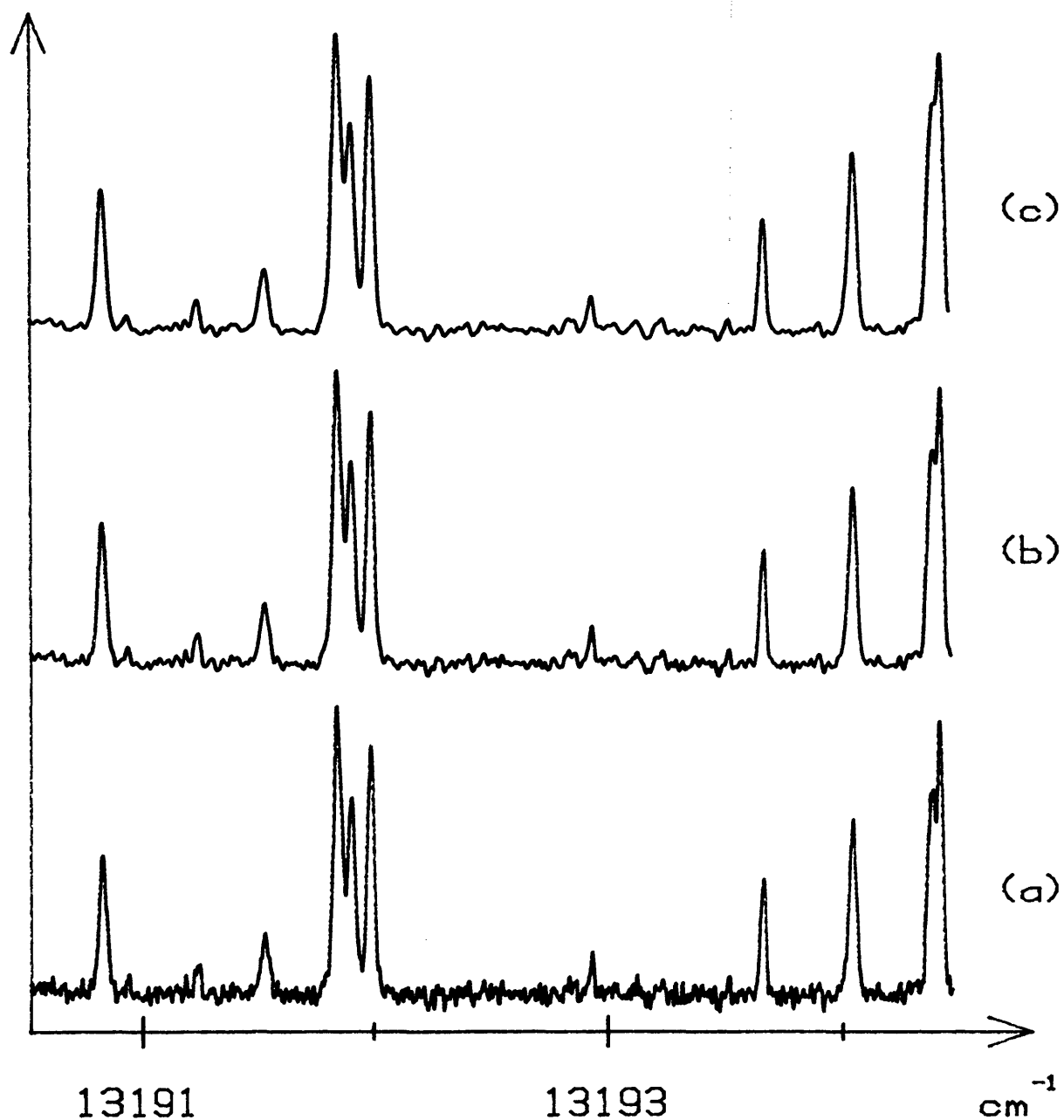
où  $H = (Y_p - b_{x_p})$  est la hauteur de la raie. Si la correction apportée est supérieure à l'unité, on décale notre intervalle et on réitère le calcul qui converge en général en une ou deux étapes.

La surface de la raie est obtenue par sommation des points sur l'intervalle  $[B_G; B_D]$  :

$$S = \sum_{i = B_G}^{B_D} (Y_i - b_i)$$

#### I.E.4 Traitement préalable des spectres

Le spectre tel qu'il est stocké sur disquette ne peut être utilisé directement par les programmes décrits ci-dessus. En effet, des défaillances passagères de certains canaux de la chaîne de comptage y introduisent par moment des points aberrants. Ceux-ci sont éliminés par une recherche de discontinuités dans le signal. D'autre part, les spectres bruts étant extrêmement bruyants, un lissage est indispensable ; celui-ci est réalisé par convolution avec une gaussienne de largeur ajustable. La figure I-17 montre un même spectre lissé avec des gaussiennes de plusieurs largeurs différentes et la figure I-18 montre l'évolution des largeurs et surfaces mesurées de plusieurs raies en fonction de la largeur de lissage. Comme attendu, les surfaces en sont indépendantes alors que les largeurs commencent à augmenter à partir d'une gaussienne d'écart quadratique moyen égal à 5 ou 6 canaux. Le choix d'une largeur de lissage élevée permet de faire ressortir du bruit les raies les moins intenses, mais tend aussi à mélanger des raies voisines. En pratique, des valeurs de 3 à 5 canaux ont été choisies suivant les fichiers et le niveau de bruit les affectant.



**Figure I-17** : Allure des spectres en fonction du paramètre de lissage  $\sigma$

(a)  $\sigma = 3$  canaux =  $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

(b)  $\sigma = 6$  canaux =  $14,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

(c)  $\sigma = 9$  canaux =  $21,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

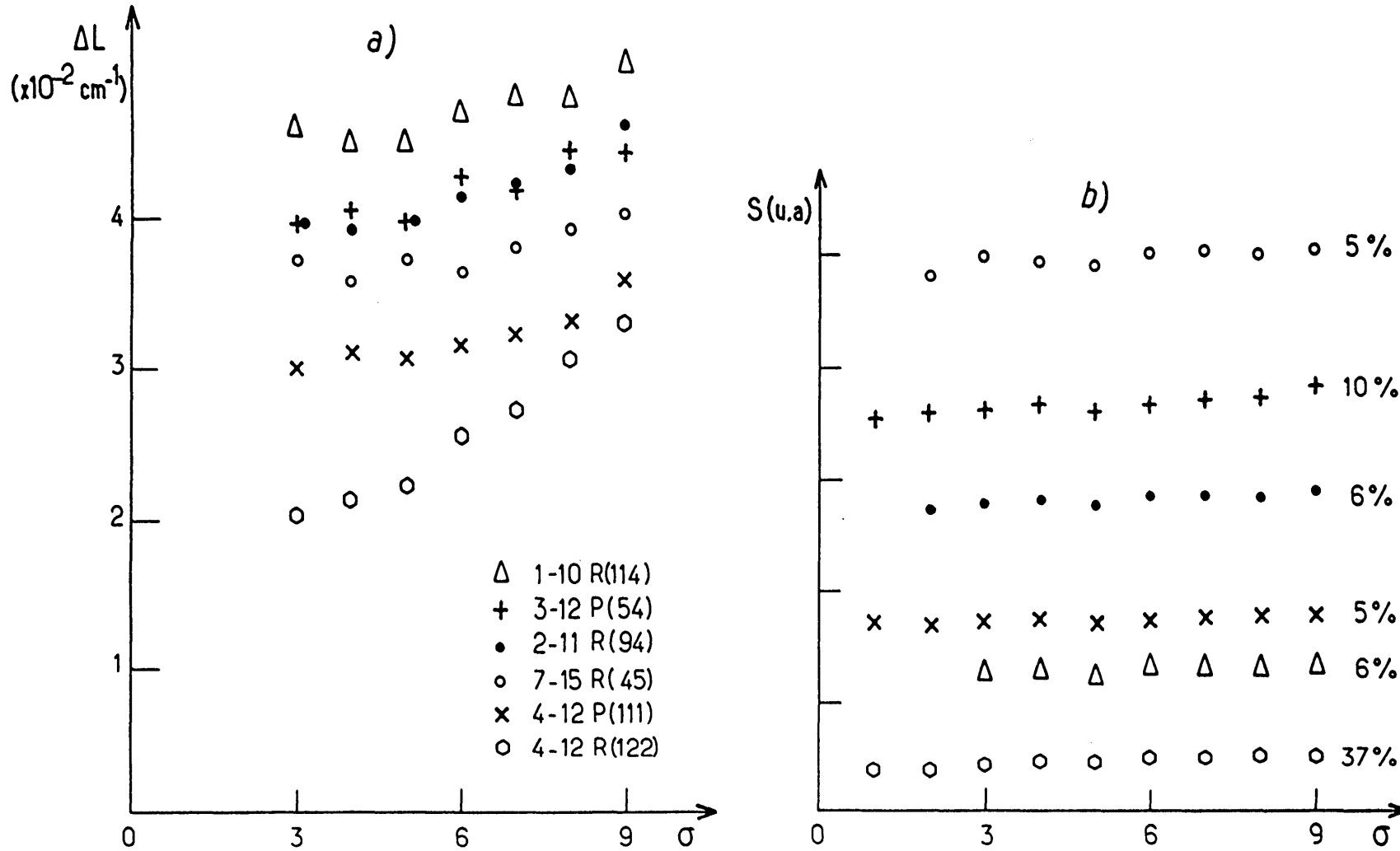


Figure I-18 : Evolution de la largeur totale à mi-hauteur (a) et de la surface (b) des raies en fonction de l'écart-quadrique moyen  $\sigma$  (exprimé en nombre de canaux) de la gaussienne de lissage. 1 unité de  $\sigma$  correspond à  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  de largeur totale à mi-hauteur.

### I.E.5 Performances de l'ensemble

Afin de vérifier le bon fonctionnement du lambdamètre, nous avons effectué des statistiques sur les résultats de pointage obtenus sur un même spectre enregistré une vingtaine de fois. Le réglage optique du lambdamètre n'a pas été retouché entre l'acquisition des différents spectres : nous ne testons donc pas la précision absolue du lambdamètre, mais uniquement le fonctionnement électronique de celui-ci. La dispersion des mesures effectuées dans un même sens de balayage du laser renseigne sur la reproductibilité de l'ensemble alors que la comparaison des résultats obtenus dans les deux sens de balayage teste la bonne prise en compte du caractère asynchrone des deux systèmes de mesure : chaîne de comptage et lambdamètre (la correction effectuée correspond à  $2.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  dans le cas présent).

Le tableau I-7 présente les résultats obtenus sur les 11 raies mesurées. On y voit que

- la dispersion de mesures observées pour un même sens de balayage est comprise entre 6 et  $14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (en excluant la raie la moins intense).

Tableau I-7

| Transition  | Signal | $\langle \sigma \rangle$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\langle \sigma_- \rangle - \langle \sigma_+ \rangle$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\sqrt{\langle \sigma_+^2 \rangle}$ | $\sqrt{\langle \sigma_-^2 \rangle}$ |
|-------------|--------|--|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
|             | Bruit  |  |   | (cm <sup>-1</sup> )                 | (cm <sup>-1</sup> )                 |
| 3-12, P 51  | 8,8    | 13206,4385                                   | -0,0004   | 0,0006                              | 0,0007                              |
| 7-15, R 40  | 12,2   | 13206,3377                                   | -0,0008   | 0,0006                              | 0,0006                              |
| 7-15, P 29  | 9,3    | 13206,1185                                   | +0,0001   | 0,0010                              | 0,0006                              |
| 6-14, R 78  | 13,4   | 13205,8116                                   | -0,0009   | 0,0008                              | 0,0009                              |
| 6-14, P 67  | 9,8    | 13205,6193                                   | -0,0008   | 0,0010                              | 0,0009                              |
| 3-12, R 64  | 9,8    | 13204,5095                                   | -0,0009   | 0,0010                              | 0,0011                              |
| 5-13, P 91  | 4,5    | 13204,3394                                   | -0,0013   | 0,0012                              | 0,0016                              |
| 5-13, R 102 | 9,6    | 13204,2351                                   | -0,0012   | 0,0007                              | 0,0008                              |
| 7-15, R 41  | 13,2   | 13203,6231                                   | -0,0007   | 0,0007                              | 0,0008                              |
| 7-15, P 30  | 10,0   | 13203,4184                                   | -0,0010   | 0,0007                              | 0,0008                              |
| 2-11, R 92  | 6,8    | 13203,2508                                   | -0,0010   | 0,0008                              | 0,0014                              |

$\langle \sigma \rangle$  représente le nombre moyen de la raie

$\sigma_+$  et  $\sigma_-$  représentent les nombres d'onde mesurés lorsque le laser est balayé dans le sens des nombres d'onde respectivement croissant et décroissant.

- Les écarts entre mesures effectuées dans des sens de balayage laser opposés sont compris entre + 1 et - 12.10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> ce qui laisse penser que la correction effectuée (de 20.10<sup>-4</sup> cm<sup>-1</sup> pour chaque sens) compense la plus grande partie de l'erreur systématique sans toutefois l'annuler totalement.

Les résultats de ce test -effectué sur une portion de spectre de rapport signal sur bruit typique ( $\sim 10$ )- sont très satisfaisants car ils doivent être comparés à la largeur des raies, voisine ici de 4.10<sup>-2</sup> cm<sup>-1</sup>. Ce test signifie que la cohérence interne des mesures obtenues sans modifier les réglages optiques du lambdamètre est de 1,0.10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>. Ceci doit être comparé aux erreurs introduites lors d'un réaligement du laser à colorant qui peuvent atteindre 3 à 5.10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup> si l'entrée du faisceau dans le lambdamètre n'est pas réalignée avec soin.

**CHAPITRE II**

**INTERPRÉTATION DES SIGNAUX  
DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER**





## II.A INTRODUCTION

La technique de fluorescence induite par laser s'est révélée être un précieux outil pour la détection d'espèces moléculaires peu denses et la mesure de concentrations relatives ou de répartitions de populations. Celle-ci a été utilisée dans des domaines aussi variés que l'étude de flammes [Crosley 1980], de décharges [Gottsho, 1983], de diffusion sur des surfaces [Lin et Ertl, 1986] ou, dans des domaines plus proches du nôtre, à la caractérisation de jets moléculaires ou à l'étude de collisions inélastiques ou réactives [Schultz et al, 1972]. Les premiers succès obtenus par cette méthode ont dans un premier temps occulté les problèmes d'analyse quantitative des signaux observés (l'hypothèse la plus communément admise étant que la fluorescence induite par laser permet de mesurer directement la densité de molécules dans l'état quantique sondé) [Schultz et al, 1972]. Il s'est en fait rapidement révélé nécessaire d'affiner ce postulat et de prendre en compte les caractéristiques aussi bien du laser utilisé (spectrales et temporelles) que de la transition moléculaire sondée. En particulier, la domination des effets de saturation - très souvent présente lorsque la densité de vapeur est faible et que l'on cherche à obtenir des signaux suffisants - s'est révélée indispensable dès lors que l'on désire obtenir des informations quantitatives [Killinger et al, 1976; Allison et al, 1979].

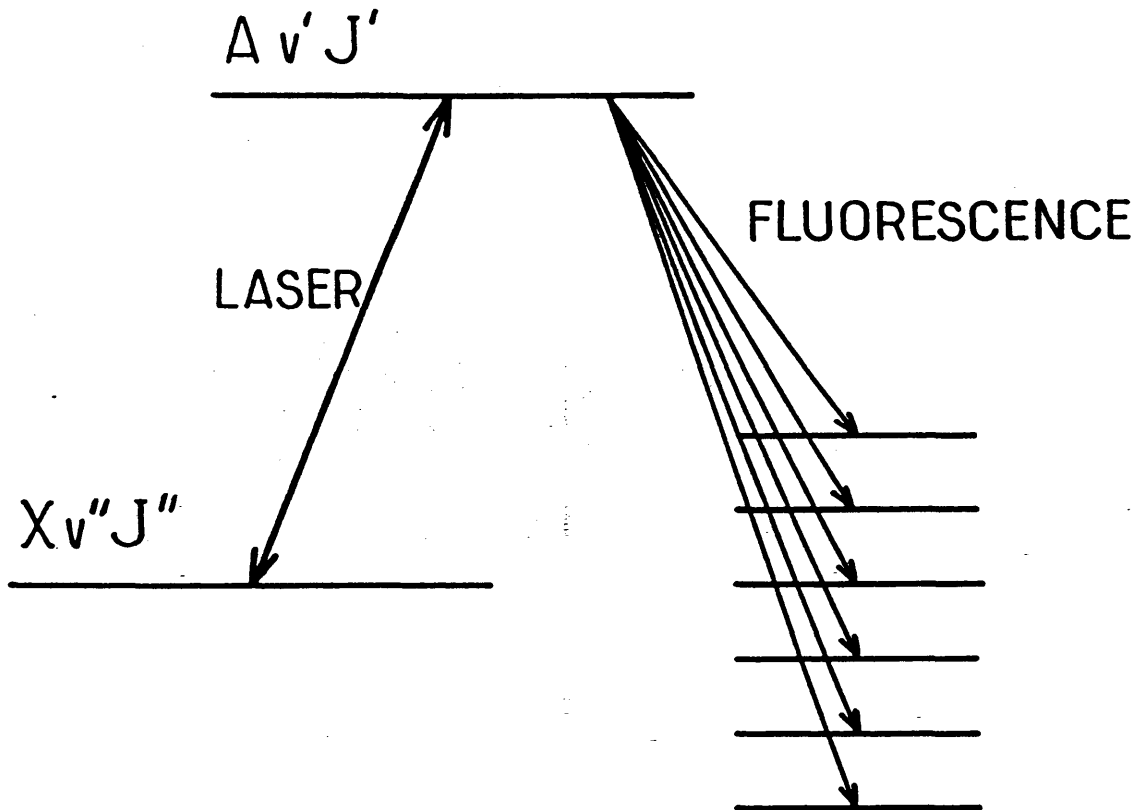
Les effets de saturation peuvent se manifester sous des formes variées suivant la nature du laser utilisé :

(i) dans le cas de lasers pulsés qui ont un faible temps de cohérence (et donc le plus souvent une largeur spectrale grande devant la largeur Doppler de la transition), la saturation apparaît comme une simple dépopulation de l'état fondamental de la transition. A la limite des très fortes saturations où toutes les molécules sont excitées, le signal observé peut devenir directement proportionnel à la densité de molécules (à condition toutefois que la durée de l'impulsion soit suffisamment courte pour pouvoir négliger les effets cinématiques) [Bergmann et al, 1979]. Cette condition est cependant difficile à réaliser en raison d'une part des fortes puissances nécessaires, d'autre part des inhomogénéités de puissance du laser (la saturation peut être atteinte au centre du faisceau mais pas sur ses ailes) et enfin des fluctuations de puissance d'une impulsion à l'autre [Van Calcar et al, 1981]. Le signal observé devient alors proportionnel au flux de particules dans le volume de détection, à condition toutefois que toutes les classes de vitesses soient également saturées (largeur spectrale

du laser grande devant la largeur Doppler de la transition).

(ii) dans l'autre cas extrême de lasers continus monomodes de grande pureté spectrale, la densité de puissance spectrale est là aussi en général suffisante pour saturer complètement la transition sur la classe de vitesse en résonance avec le laser. Une augmentation de la puissance du laser se traduit par un élargissement de la courbe de résonance (proportionnellement à la racine carrée de la puissance laser). Globalement, on peut observer alors une variation du signal intégré sur toute la raie proportionnelle à la racine carrée de la puissance laser. Le régime des très fortes saturations n'est atteint que lorsque cette largeur de résonance devient comparable à la largeur Doppler, limite en général difficile à atteindre avec les puissances des lasers continus couramment disponibles.

L'examen des ordres de grandeur des différents paramètres montre que notre système se trouve dans des conditions intermédiaires de saturation. La pulsation de Rabi ( $10^7$  à  $10^8$   $s^{-1}$ ), grande devant le taux de décroissance de l'état excité ( $\approx 10^5$   $s^{-1}$ ), et aussi devant l'inverse du temps d'interaction de la molécule avec le faisceau laser ( $10^5$  à  $10^6$   $s^{-1}$ ), est petite devant la largeur Doppler de la transition ( $\approx$  quelques  $10^9$   $s^{-1}$ ), ce qui nous place dans un régime de saturation intermédiaire. Curieusement, si la saturation d'une transition atomique par un laser monomode a été étudiée à de nombreuses reprises sous tous ses différents aspects [Cohen-Tannoudji et Reynaud, 1977], le cas moléculaire n'a pas à notre connaissance été abordé. Or une différence importante existe entre ces deux systèmes, qui modifie notablement leur dynamique : alors que le système atomique considéré est un système fermé, c'est à dire tel que la (quasi-) totalité de la fluorescence de l'état excité est réémise vers l'état fondamental (le même atome passe alors jusqu'à la moitié de son temps dans l'état excité et émet alors un flux continu de photons), pour une molécule, au contraire, l'état supérieur peut se désexciter vers un grand nombre de niveaux vibrationnels de l'état fondamental (avec éventuellement plusieurs raies de rotation pour chaque transition vibrationnelle, deux dans notre cas particulier, cf figure II-1). Le facteur de branchement vers l'état initial n'est en général que de quelques pourcents. La majorité des molécules n'interagit donc plus avec le laser après avoir émis le premier photon de fluorescence. Les résultats observés diffèrent alors notablement de ceux décrits jusqu'à maintenant en physique atomique. Cette particularité de la physique moléculaire nous a conduits à entreprendre une étude détaillée de la saturation cohérente d'une molécule diatomique indispensable à une interprétation correcte de nos signaux.



*Figure II-1 : Schéma de principe de l'excitation laser effectuée : la fluorescence réémise vers le niveau initial  $X(v'', J'')$  peut être négligée.*

Cette étude sera entreprise indépendamment des problèmes cinématiques, plus directement liés à la nature et l'origine de la molécule sondée. Notre situation est en effet notablement différente de celles dans lesquelles la technique de fluorescence induite par laser est habituellement utilisée : vapeur isotrope ou jet moléculaire dans lequel la répartition de vitesses des molécules est en général bien connue. Ici, les molécules sont produites par une collision réactive à l'intersection de deux jets moléculaires. Elles présentent donc des répartitions de densité et surtout de vitesses extrêmement complexes. Or, les signaux observés dépendent non seulement de la densité de molécules dans l'état quantique sondé, mais aussi du temps d'interaction de celles-ci avec le laser et de la projection de leur vecteur vitesse sur l'axe du faisceau laser. Le temps d'interaction peut présenter une très grande dispersion d'une molécule à une autre suivant le point de formation de celle-ci (dans ou hors du faisceau laser) et sa vitesse (dont le module peut être très élevé ou presque nul). Cette

répartition des vecteurs vitesses dépend fortement de l'état quantique sondé : d'une part à cause d'une éventuelle variation de la section efficace différentielle de collision, d'autre part, suivant la valeur et la direction de la vitesse de recul de la molécule dans le référentiel du centre de masse de la collision. Dans le cas d'une vitesse de recul faible, par exemple, la distribution de vitesses sera fortement piquée au voisinage de la vitesse du centre de masse. Pour une vitesse de recul de l'ordre de grandeur de celle du centre de masse, certaines molécules auront une vitesse presque nulle alors que d'autres auront une vitesse double de celle du centre de masse.

Dans la première partie de ce chapitre, nous aborderons le traitement du processus de saturation cohérente indépendamment des problèmes géométriques évoqués ci-dessus, c'est à dire en supposant implicitement la vapeur sondée isotrope. Nous nous efforcerons de faire ressortir les principaux phénomènes physiques, caractéristiques des molécules diatomiques, qui pourront être observés. Les problèmes plus spécifiquement liés à la distribution des molécules seront ensuite abordés dans une seconde partie où nous nous limiterons aux conditions de saturation correspondant à notre situation expérimentale. Nous montrerons alors comment doivent être corrigés les résultats de la première partie pour tenir compte de l'anisotropie de notre vapeur. Nous serons en particulier amenés à distinguer les paramètres n'introduisant que des facteurs de forme correctifs (tels que la distribution de vitesse des jets, leur dispersion angulaire...) de ceux plus directement liés au processus élémentaire de collision et pouvant même fournir des informations sur celui-ci (comme par exemple la distribution de vitesses des produits).

## II.B SATURATION DE LA FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

### II.B.1 Introduction

Les effets de saturation ont été observés pour la première fois dans les domaines radio-fréquence [Aragam, 1961] et micro-onde [Townes, 1946] qui, les premiers, ont vu apparaître d'intenses sources électromagnétiques. Le développement des sources laser a ensuite permis d'effectuer de nombreuses études de la saturation dans le domaine optique, la plupart d'entre elles étant destinées à étudier son influence sur la mesure de paramètres atomiques et moléculaires (facteurs de Landé, durées de vie, sections efficaces de collision...). Par contre, bien peu se sont intéressées à l'influence de la saturation sur des mesures de populations relatives.

La grosse majorité des expériences de détection de produits de réaction par fluorescence induite par laser réalisées jusqu'à maintenant utilisaient des sources laser pulsées. C'est donc tout naturellement dans ce domaine particulier qu'ont été réalisées les premières études de l'influence de la saturation sur la mesure de population [Killinger et al, 1976; Allison et al, 1979]. Les effets de polarisation ont même été traités dans une revue très complète de tous ces problèmes de détection de produits de réaction par fluorescence induite par laser [Altkorn et Zare, 1984]. La faible cohérence temporelle de ces sources pulsées permet de traiter les problèmes de saturation par de simples équations de population. Ce n'est plus le cas lorsque l'on utilise des sources continues dont le temps de cohérence est en général supérieur au temps d'interaction de la molécule avec le laser. Il est alors nécessaire de tenir compte des effets de cohérence introduits entre les deux niveaux de la transition et qui persistent pendant plusieurs oscillations de Rabi du système entre les états excité et fondamental.

Dans cette partie, nous commencerons tout d'abord par écrire l'équation de la matrice densité décrivant l'évolution de notre système en insistant sur les caractéristiques propres à celui-ci. Nous rappellerons tout d'abord brièvement les principaux résultats obtenus dans le cas des laser de faible temps de cohérence. Ensuite, nous présenterons le traitement de la saturation cohérente qui n'avait pas été considéré jusqu'ici dans le domaine de la physique moléculaire. Nous nous attacherons à discuter les différents cas limites qui peuvent apparaître suivant les valeurs relatives des paramètres caractéristiques du problème : largeur Doppler, pulsation de Rabi, largeur naturelle et inverse du temps d'interaction. Ces résultats seront ensuite illustrés par une mise en évidence expérimentale effectuée dans le cadre de la détection de nos produits de collisions

réactives.

### II.B.2 Position générale du problème

Afin de simplifier le traitement de ce problème pour mieux en faire ressortir les caractéristiques principales de la saturation d'une transition moléculaire, nous nous limiterons à l'étude d'un système à deux niveaux (ayant les propriétés de niveaux moléculaires) et adopterons pour cela une présentation classique [Cohen-Tannoudji, 1975]. Cette approximation sera valable si on peut négliger les cohérences entre différents sous-niveaux Zeeman ce qui implique qu'il n'existe pas de cohérence dans l'état fondamental à l'instant initial. Pour simplifier la présentation, nous supposerons de plus que la polarisation du laser est une polarisation propre c'est à dire linéaire ou purement circulaire, même si le cas général d'une polarisation elliptique quelconque qui créerait des cohérences entre sous-niveaux Zeeman peut en fait aussi se ramener à un ensemble de systèmes à deux niveaux indépendants [Morris et Shore, 1983; Nienhuis, 1986]. Sous ces conditions, le problème peut alors être séparé en  $2J+1$  problèmes à deux niveaux  $J M \leftrightarrow J' M'$  avec  $M'-M = 0$  (polarisation linéaire) ou  $\pm 1$  (polarisation circulaire). Le résultat final sera ensuite obtenu en superposant les signaux obtenus pour chaque composante Zeeman (voir § II.B.4.d). Le cas où l'un ou l'autre des niveaux de la transition est en réalité constitué d'une multiplicité de niveaux (en raison par exemple de la structure hyperfine) sera également abordé dans ce paragraphe II.B.4.d.

Nous sommes donc en présence d'un système à deux niveaux non-dégénérés (état fondamental  $|a\rangle$ , état excité  $|b\rangle$ , énergies  $E_a$  et  $E_b$ , avec  $E_b - E_a = \hbar\omega_0$ ) couplés par une interaction oscillante  $\mathcal{H}_{int}$  due à un champ électrique  $\vec{E} = \vec{\epsilon} E(t)$  ( $\vec{\epsilon}$  est le vecteur polarisation du champ). L'élément de matrice du hamiltonien d'interaction est donné par :

$$\begin{aligned} \langle b | \mathcal{H}_{int} | a \rangle &= - \langle b | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle E(t) \\ &= - D \cdot E(t) \end{aligned} \quad (\text{II-1})$$

où  $D$  représente le dipôle de transition.

Pour une molécule, les processus de relaxation ont deux origines :

- L'émission spontanée, avec un taux de décroissance radiative totale  $\Gamma_{rad}$ . Une première différence apparaît avec le système atomique traité habituellement. Elle provient du fait que, dans une molécule, la majeure partie de la fluorescence est en général réémise vers d'autres niveaux que l'état fondamental de la transition  $|a\rangle$ : compte-tenu de la répartition de la fluorescence sur un grand nombre de niveaux de vibration, le facteur de branchement vers cet état initial n'est en





précise des fluctuations de phase du champ électromagnétique. Cependant, en utilisant le fait que le terme intégral possède une mémoire qui ne peut excéder  $|t-t'| \approx \frac{2}{\Gamma}$ , on peut calculer celle-ci très simplement dans les deux cas limites où le temps de cohérence du laser est soit très petit, soit très grand devant ce temps de mémoire du système. La majorité des situations expérimentales que l'on peut rencontrer rentre dans l'un de ces deux cas limites, c'est pourquoi nous nous bornerons à l'étude de ceux-ci à l'exclusion du cas général.

### II.B.3 Saturation par un laser de faible temps de cohérence

Nous considérerons ici que le temps de cohérence du laser  $\tau_c$  (de l'ordre de  $\Delta^{-1}$ , si  $\Delta$  est sa largeur spectrale) est beaucoup plus court que la mémoire du système  $\frac{2}{\Gamma}$ . C'est le cas qui a été le plus étudié jusqu'à maintenant [Altkorn et Zare, 1984], et nous nous contenterons de rappeler les principaux résultats.

La fonction d'autocorrélation  $E(t)E(t')^*$  décroît rapidement vers zéro (en un temps de l'ordre de  $\tau_c$ ) lorsqu'on augmente  $|t-t'|$ . Si l'on suppose de plus que la force de couplage  $|D.E|$  est faible devant  $\hbar\Delta$ , les variations du terme  $[\rho_{bb}(t') - \rho_{aa}(t')]$  seront lentes devant celles du champ électrique. Celui-ci peut alors être considéré comme une fonction aléatoire stationnaire. Nous pouvons donc effectuer l'approximation séculaire pour intégrer l'équation (II-5) et remplacer le produit  $E(t)E(t')^*$  par sa valeur moyenne  $\delta(t-t') \int_{-\infty}^{+\infty} E(0)E(t)^* dt$ . Dans ces conditions ( $\Gamma, |D.E| \ll \tau_c^{-1}$ ), on retrouve les équations d'évolution classiques des populations :

$$\begin{cases} \frac{d\rho_{aa}}{dt} = \gamma (\rho_{bb} - \rho_{aa}) \\ \frac{d\rho_{bb}}{dt} = \gamma (\rho_{aa} - \rho_{bb}) - \Gamma \rho_{bb} \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

où le taux d'excitation  $\gamma$  est donné par

$$\gamma = \frac{|D|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} E(0)E(t)^* dt \simeq \frac{|D|^2}{\hbar^2} \frac{\langle E^2 \rangle}{\Delta} \quad (\text{II-7})$$

où  $\frac{\langle E^2 \rangle}{\Delta}$  représente tout simplement la densité spectrale de puissance laser.

Nous n'avons en fait effectué ici qu'une rapide démonstration des classiques équations d'Einstein d'absorption et d'émission stimulée. Cependant, il est important de ne pas perdre de vue les conditions de validité de ces équations : en particulier, et contrairement à ce qu'affirment [Altkorn et Zare, 1984], la condition concernant le temps de cohérence est loin d'être toujours vérifiée par les lasers en impulsion. En effet, à l'exception des impulsions de largeur spectrale limitée par la transformée de Fourier de leur profil temporel ( $\Delta \approx \frac{2\pi}{\tau_d}$  où  $\tau_d$  est la durée de l'impulsion), limite qui

n'est atteinte que difficilement par des lasers spécialement étudiés pour cela [Bölger et al, 1976; Cabaret, 1986], les impulsions laser sont en général constituées d'un peigne de modes de la cavité, chacun de largeur  $\frac{2\pi}{\tau_d}$  et de temps de cohérence  $\approx \tau_d$ ; la position de ces pics peut fluctuer d'une impulsion à l'autre (à cause entre autres de fluctuations de la longueur de la cavité) ce qui explique que le profil spectral moyenné sur plusieurs impulsions puisse apparaître comme une courbe régulière de largeur  $\Delta \gg \frac{2\pi}{\tau_d}$ .

Il est donc tout à fait possible de rencontrer une situation dans laquelle le temps de mémoire du système est inférieur au temps de cohérence des modes individuels et supérieur à  $\frac{2\pi}{\Delta}$ , le système doit alors être étudié dans le cadre de l'oscillation cohérente traitée dans le paragraphe 4 ci-dessous. On s'attend en particulier à observer un régime de saturation linéaire en pulsation de Rabi tant que celle-ci est comprise entre la largeur naturelle et l'intervalle entre modes du laser, suivi d'un comportement semblable à celui des temps de cohérence courts (taux de fluorescence indépendant de la puissance) au-delà de cette limite. Cet effet a effectivement été observé dans le cadre d'une étude de la molécule OH [Killinger et al, 1976] sur une dynamique de puissance laser d'environ 100.

Plaçons nous donc dans le cas où les équations (II-6) sont valables et intégrons les en désignant par  $\tau_1$  le temps d'interaction de la molécule avec le laser. A l'instant initial, la molécule est dans l'état fondamental  $|a\rangle$ , soit  $\rho_{aa}(0) = 1$ ,  $\rho_{bb}(0) = 0$ . On obtient alors facilement les solutions générales de ces équations, la population de l'état excité étant donnée par :

$$\begin{cases} \rho_{bb}(t) = \gamma \frac{e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} & 0 < t < \tau_1 \\ \rho_{bb}(t) = \rho_{bb}(\tau_1) e^{-\Gamma(t-\tau_1)} & \tau_1 < t \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

où  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les racines de l'équation

$$\lambda^2 + (2\gamma + \Gamma) \lambda + \gamma \Gamma = 0 \quad (\text{II-9})$$

soit

$$\lambda_{1,2} = -\frac{1}{2} (2\gamma + \Gamma) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Gamma^2 + 4\gamma^2} \quad (\text{II-10})$$

Le nombre  $x$  de photons émis par molécule est alors donné par

$$x = \Gamma_{\text{rad}} \int_0^{\infty} \rho_{\text{bb}}(t) dt \quad (\text{II-11})$$

Tableau II-1 : Expression du nombre de photons diffusés par molécule suivant les valeurs relatives du taux d'excitation  $\gamma$ , de la largeur naturelle  $\Gamma$  et du temps d'interaction  $\tau_1$  pour un laser de temps de cohérence court devant tous les temps caractéristiques du système ( $\tau_1, \gamma^{-1}, \Gamma^{-1}$ ) :

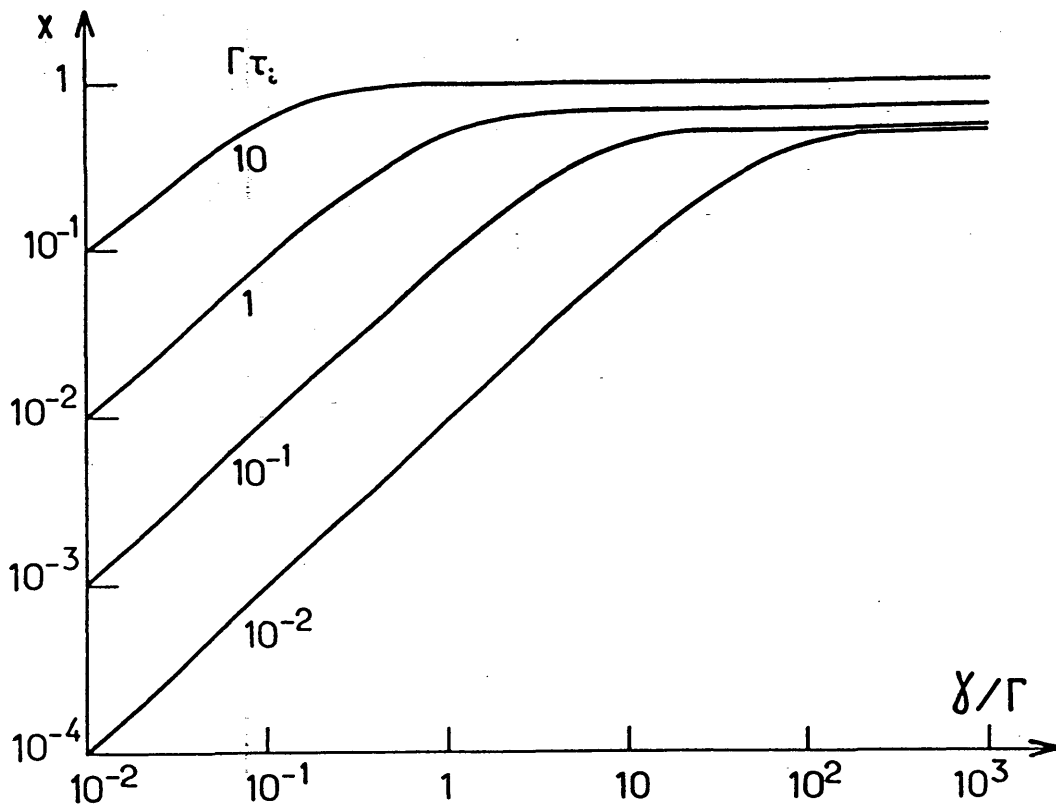
| cas |                      | condition            | x  |
|-----|----------------------|----------------------|--|
| 1   | $\gamma\tau_1 \ll 1$ |                      | $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma} \gamma\tau_1$      |
| 2   | $\gamma\tau_1 \gg 1$ | $\Gamma\tau_1 \gg 1$ | $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$                   |
| 3   | $\gamma\tau_1 \gg 1$ | $\Gamma\tau_1 \ll 1$ | $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma} \cdot \frac{1}{2}$ |

Le premier cas correspond au régime purement linéaire : seule une faible fraction des molécules est transférée dans l'état excité. Lorsque  $\gamma\tau_1 \gg 1$  le taux de pompage est suffisant pour égaliser les populations des deux niveaux à chaque instant; si  $\Gamma\tau_1 \ll 1$  aucune désexcitation n'est possible durant le temps d'interaction  $\tau_1$  et les populations à la fin de l'impulsion sont toujours égales à  $\frac{1}{2}$ . Par contre, lorsque  $\Gamma\tau_1 \gg 1$  la désexcitation a lieu tout au long de l'impulsion ce qui "vide" totalement les populations des deux niveaux (rappelons en effet que toute désexcitation, qu'elle soit radiative ou par prédissociation s'effectue à l'extérieur du système à deux niveaux initial). Il s'en suit qu'en aucun cas, le taux de photons diffusés ne peut dépasser  $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$ .

soit

$$x = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma} \left[ 1 + \frac{(\lambda_2 + \gamma) e^{\lambda_1 \tau_1} - (\lambda_1 + \gamma) e^{\lambda_2 \tau_1}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right] \quad (\text{II-12})$$

qui se réduit à une expression très simple dans quelques cas limites (voir tableau II-1). La figure II-2 présente les variations de  $x$  en fonction du rapport  $\gamma/\Gamma$  calculées numériquement pour différentes valeurs du produit  $\Gamma\tau_1$ .



*Figure II-2 : taux de photons émis par molécule en fonction du rapport du taux d'excitation  $\gamma$  au taux de décroissance  $\Gamma$  du niveau excité, dans le cas d'une saturation incohérente.*

Le signal total de fluorescence est obtenu par intégration sur le profil Doppler de la transition. Désignons par  $f(v_L) dv_L$  la fonction de distribution normalisée des molécules ayant une projection de vitesse sur l'axe du faisceau laser égale à  $v_L$ . La pulsation de résonance de ces molé-

cules est alors  $\omega_0 \left(1 + \frac{v_L}{c}\right)$ , et le taux d'excitation  $\gamma$  dépend de cette pul-

sation par l'intermédiaire du profil spectral du laser. Le signal total de fluorescence est alors donné par :

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_L) x(v_L) dv_L \quad (\text{II-13})$$

où  $x$  dépend de  $v_L$  par l'intermédiaire de  $\gamma$ . Si le signal est linéaire en  $\gamma$  pour toutes les classes de vitesses, le signal total résultant est lui aussi linéaire en taux d'excitation et donc en puissance laser. Par contre, lorsque la classe de vitesses centrale commence à être saturée, le signal total continue à augmenter grâce à la contribution des ailes de la raie laser; la variation du signal total de fluorescence avec la puissance laser dépend alors de la forme spectrale du laser mais aussi des inhomogénéités spatiales du faisceau [Rodrigo et Measures, 1973; Van Calcar et al, 1981], des variations de puissance au cours de l'impulsion et des fluctuations de puissance d'une impulsion à l'autre. Le régime de très forte saturation (signal indépendant de la puissance laser) présente l'avantage de fournir un signal indépendant des forces de transition moléculaires. Mais, bien que [Van Calcar et al, 1979] ait réussi à s'en approcher en prenant de nombreuses précautions sur la forme du faisceau laser, ce régime reste en pratique très difficile à obtenir.

#### II.B.4 Saturation cohérente

##### II.B.4.a - Equation d'évolution du système

Lorsque le temps de cohérence du laser est supérieur à la mémoire du système  $2\Gamma^{-1}$ , l'équation intégral-différentielle (II-5) ne se simplifie plus car les populations des deux niveaux ont le temps d'effectuer plusieurs oscillations pendant une durée de vie de l'état excité. Il est alors nécessaire de revenir au système initial des 4 équations couplées à 4 inconnues (II-4) gouvernant l'évolution de la matrice densité. Cependant, les conditions initiales de notre problème particulier nous permettent de le traiter plus simplement. En effet, le "branchement" de l'interaction entre le laser et la molécule s'effectue en un temps extrêmement bref (le temps de formation de la molécule, soit la durée de collision est de quelques picosecondes) : l'instant initial de l'interaction est donc très bien défini et, à cet instant, la molécule se trouve dans un état pur  $|a\rangle$ . Comme on néglige toute relaxation repeuplant cet état  $|a\rangle$ , et que l'on suppose le champ laser monochromatique ( $E(t) = E_0 \cos\omega t$ ), alors, à l'intérieur du sous-espace ( $|a\rangle, |b\rangle$ ), la matrice densité décrit un état pur à chaque instant. On peut alors utiliser directement l'équation de Schrödinger. En écrivant la fonction d'onde sous la forme :

$$|\phi\rangle = a(t) e^{i\omega_L t/2} |a\rangle + b(t) e^{-i\omega_L t/2} |b\rangle \quad (\text{II-14})$$

et en effectuant l'approximation de champ tournant, on obtient le système d'équations différentielles décrivant l'évolution de  $a(t)$  et  $b(t)$  :

$$\begin{cases} i \frac{da}{dt} = \frac{\delta}{2} a + \frac{\omega_1}{2} b \\ i \frac{db}{dt} = \frac{\omega_1}{2} a - \left( \frac{\delta}{2} + i \frac{\Gamma}{2} \right) b \end{cases} \quad (\text{II-15})$$

$\delta$  désigne l'écart à résonance du laser :

$$\delta = \omega_L - \omega_0 \left( 1 + \frac{v_L}{c} \right) \quad (\text{II-16})$$

et  $\omega_1$  la pulsation de Rabi :

$$\omega_1 = \frac{E_0}{\hbar} \langle b | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | a \rangle \quad (\text{II-17})$$

La solution générale de cette équation se calcule aisément; compte-tenu des conditions initiales à  $t = 0$  ( $a = 1$ ,  $b = 0$ ), on obtient

$$b(t) = \frac{\omega_1}{2} \frac{e^{-i\lambda_1 t} - e^{-i\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (\text{II-18})$$

où  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les solutions de l'équation :

$$\lambda^2 + \frac{i\Gamma}{2} \lambda - \frac{1}{4} \left( \omega_1^2 + \delta^2 + i\Gamma\delta \right) = 0 \quad (\text{II-19})$$

soit

$$\lambda_{1,2} = \pm (\alpha + i\beta) - i \frac{\Gamma}{4} \quad (\text{II-20})$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left( \frac{\omega_1^2}{4} + \frac{\delta^2}{4} - \frac{\Gamma^2}{16} \right)^2 + \frac{\Gamma^2 \delta^2}{16} + \frac{\omega_1^2}{4} + \frac{\delta^2}{4} - \frac{\Gamma^2}{16}} \quad (\text{II-21})$$

$$\beta = \frac{\Gamma\delta}{8\alpha} \quad (\text{II-22})$$

Et l'on peut remarquer que le cas particulier  $\Gamma = 0$  (suppression de toute relaxation), nous permet de retrouver la traditionnelle oscillation de

Rabi :

$$|b(t)|^2 = \frac{\omega_1^2}{(\omega_1^2 + \delta^2)} \sin^2 \left[ \sqrt{\omega_1^2 + \delta^2} \frac{t}{2} \right] \quad (\text{II-23})$$

Remarquons par contre que dans le cas général ( $\Gamma \neq 0$ ), le système étant alors ouvert, la solution stationnaire est nulle et le signal est uniquement transitoire. C'est ce que l'on retrouve sur l'équation (II-18) puisque les racines  $\lambda_{1,2}$  contiennent une partie imaginaire non nulle.

#### II.B.4.b - Signal émis pendant l'interaction avec le laser.

L'équation (II-18) ci-dessus décrit l'évolution de la population de l'état  $|b\rangle$  tout au long de l'interaction de la molécule avec le laser. L'évolution de cette population après l'interaction est gouvernée par le simple taux de décroissance  $\Gamma$ , mais son état initial dépend de la transition entre les deux régimes qui doit donc être déterminée précisément. Nous y reviendrons dans le paragraphe II.B.4.c ci-dessous où nous montrerons que la contribution de ce second régime au signal total de fluorescence est en général négligeable.

Intéressons-nous donc pour l'instant au seul signal émis durant le temps d'interaction  $\tau_1$  par une molécule ayant un décalage spectral  $\delta$ . Celui-ci est donné par :

$$x(\delta) = \Gamma_{\text{rad}} \int_0^{\tau_1} |b(t)|^2 dt \quad (\text{II-24})$$

qui est une fonction assez compliquée des paramètres  $\omega_1$ ,  $\Gamma$ ,  $\delta$ , et  $\tau_1$ . Cependant, celle-ci prend une forme simple dans un certain nombre de cas limites qui sont détaillés dans le tableau II-2. La figure II-3 présente les variations de  $x$  en fonction de  $\frac{\delta}{\omega_1}$  pour quelques valeurs du produit  $\Gamma\tau_1$ .

L'allure de la fonction  $x(\delta)$  correspond au trou de Bennett creusé dans la population de l'état fondamental. Celui-ci est élargi par puissance lorsque  $\omega_1$  est élevé.

La quantité  $x(\delta)$  représente le signal diffusé par une molécule ayant un décalage Doppler  $\delta$ . Le signal total est naturellement obtenu en intégrant sur le profil de vitesses des molécules sondées. Soit  $f(v_L) dv_L$

TABLEAU II-2

Expressions approchées de la quantité  $x$  pour différentes valeurs relatives de  $\Gamma$ ,  $\omega_1$ ,  $\tau_1^{-1}$  en fonction de  $\delta$ . Nous nous limitons ici au cas  $\omega_1 \tau_1 \gg 1$  nécessaire pour être dans le régime de saturation cohérente. Les principales caractéristiques sont la résonance en  $\delta = 0$ , la valeur maximale à résonance égale à  $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$ , et l'élargissement de la résonance: la largeur de la résonance évolue proportionnellement à la pulsation de Rabi  $\omega_1$  lorsque celle-ci est grande devant  $\Gamma$ .

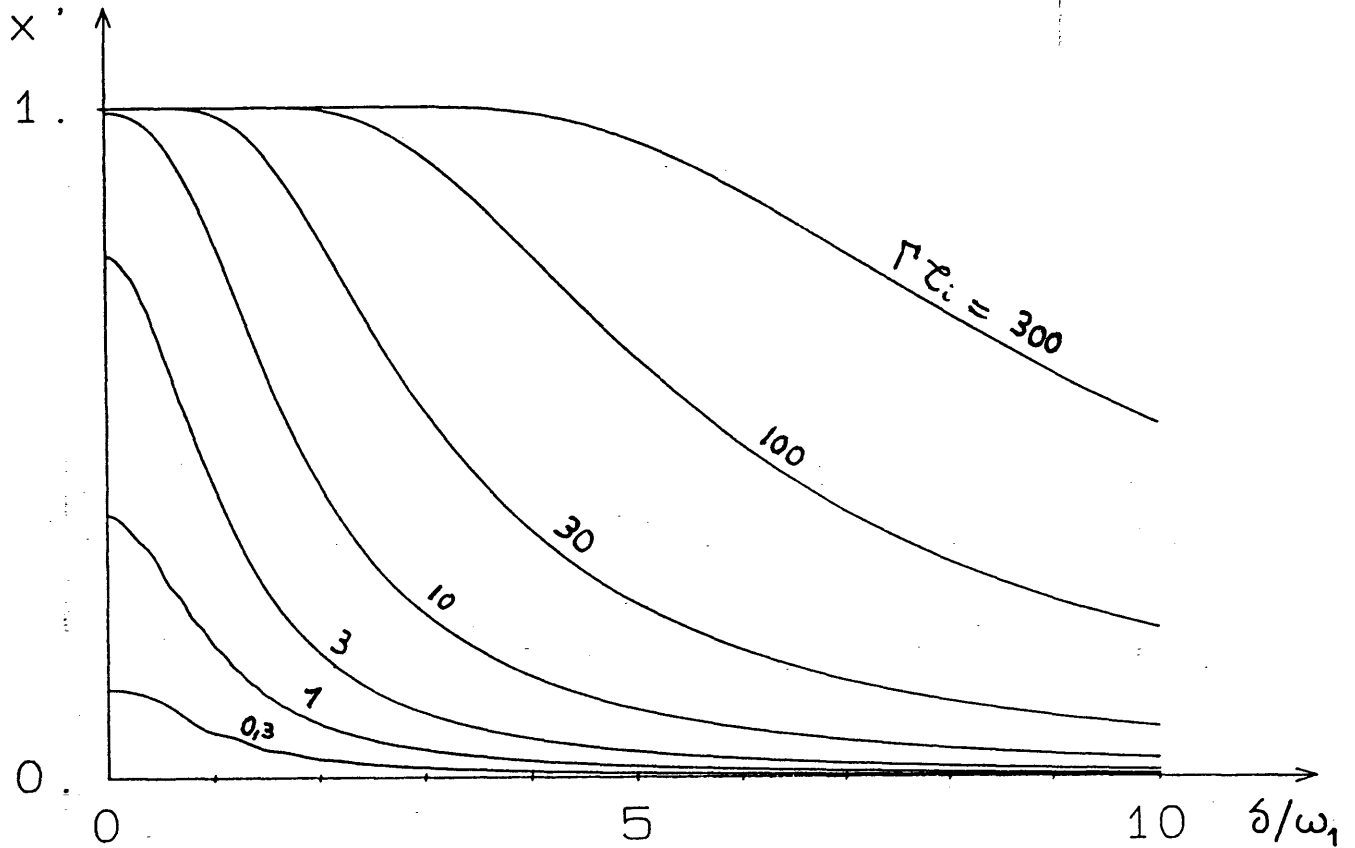
| validité  | condition   | valeur de $x(\delta)$  |
|---|---|--|
| $\omega_1 \tau_1 \gg 1$ , $\omega_1 \ll \Gamma$ | $\left\{ \begin{array}{l} \omega_1^2 \Gamma \tau_1 \ll (\Gamma^2 + 4\delta^2) \\ \omega_1^2 \Gamma \tau_1 \gg (\Gamma^2 + 4\delta^2) \end{array} \right.$   | $\Gamma_{\text{rad}} \tau_1 \frac{\omega_1^2}{\Gamma^2 + 4\delta^2}$     |
|   |   | $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$                                     |
| $\omega_1 \tau_1 \gg 1$ , $\omega_1 \gg \Gamma$ | $\left\{ \begin{array}{l} \Gamma \tau_1 \gg 1 \text{ et } \delta \ll \omega_1 \sqrt{\Gamma \tau_1} \\ \Gamma \tau_1 \gg 1 \text{ et } \delta \gg \omega_1 \sqrt{\Gamma \tau_1} \end{array} \right.$ | $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$                                     |
|   |   | $\Gamma_{\text{rad}} \tau_1 \frac{\omega_1^2}{4(\omega_1^2 + \delta^2)}$ |
|   | $\Gamma \tau_1 \ll 1$   | $\Gamma_{\text{rad}} \tau_1 \frac{\omega_1^2}{2(\omega_1^2 + \delta^2)}$ |

la fonction normalisée de répartition des vitesses selon l'axe du laser, on obtient (en supposant le temps d'intégration  $\tau_1$  indépendant de  $v_L$ ):

$$S(\omega_L) = n(\nu, J) \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_L) x(\delta) dv_L \quad (\text{II-25})$$

où  $n(\nu, J)$  est la densité de molécules dans l'état quantique  $(\nu, J)$ . Tant que la largeur de la fonction  $x(\delta)$  est petite devant la largeur caractéristique de toute structure de  $f$ , c'est à dire le plus souvent devant la largeur Doppler (ce qui implique  $\Delta\omega_D \gg \omega_1$ ,  $\omega_1 \sqrt{\Gamma \tau_1}$ ), on peut sortir  $f$  de l'intégrale, ce qui nous donne :





**Figure II-3 : Saturation cohérente : taux de photons émis par molécule en fonction du rapport du décalage spectral  $\delta$  à la pulsation de Rabi  $\omega_1$  pour plusieurs valeurs du produit  $\Gamma\tau_1$ . Les petites oscillations sont dues à la valeur finie du produit  $\omega_1\tau_1$ . Ces courbes ont été obtenues par intégration numérique de l'équation (II-24).**

$$S(\omega_L) = n(\nu, J) \frac{c}{\omega} f\left(\frac{\omega_L - \omega_0}{\omega_0}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} x(\delta) d\delta \quad (\text{II-26})$$

Et nous poserons, par commodité,  $I = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\delta) d\delta$ . La forme de raie observée lors du balayage du laser est dans ce cas simplement le profil Doppler de la transition. Le signal total intégré sur toute la raie est alors directement donné par :

$$S_I = I n(\nu, J) \quad (\text{II-27})$$

En fonction des expressions limites de  $x$  données dans le tableau II-2, il

est possible de donner une forme analytique des variations de I avec  $\omega_1$  dans plusieurs domaines de valeurs des paramètres du système. Ces expressions sont indiquées dans le tableau II-3. La figure II-4 présente par ailleurs les variations de cette intégrale calculée numériquement en fonction du rapport  $\frac{\omega_1}{\Gamma}$  pour différentes valeurs de  $\Gamma\tau_1$ . Notons que l'on retrouve bien les cas limites indiqués dans le tableau II-3.

**TABLEAU II-3**

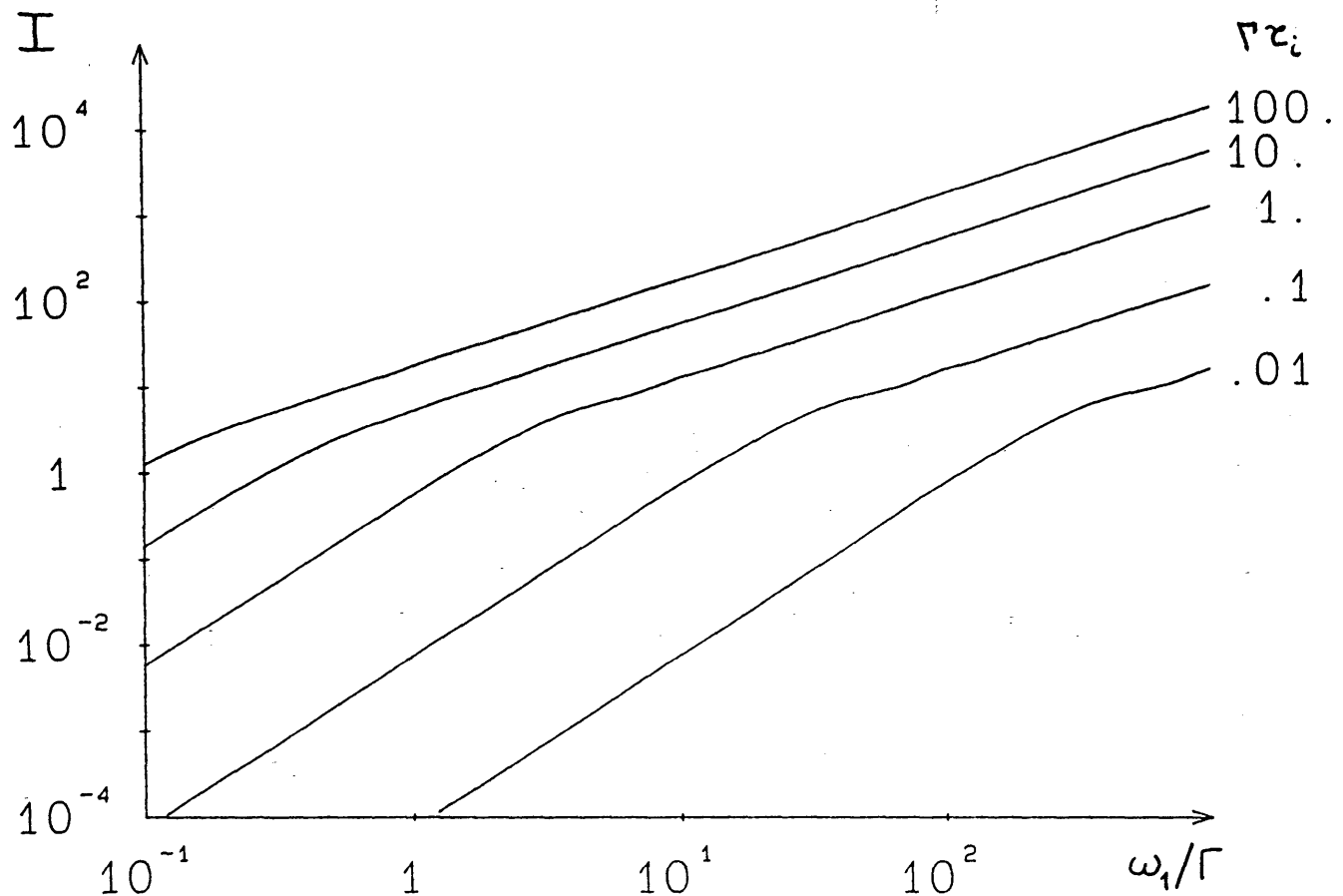
*Expression de l'intégrale I en fonction des valeurs relatives des paramètres  $\Gamma\tau_1$  et  $\omega_1\tau_1$ .*

| conditions de validité | $\frac{I}{\Gamma_{rad}}$  |
|------------------------|---|
| $\Gamma\tau_1 \ll 1$   | $\begin{cases} \omega_1\tau_1 \ll 1 & \frac{\pi}{4} (\omega_1\tau_1)^2 \\ \omega_1\tau_1 \gg 1 & \frac{\pi}{2} \omega_1\tau_1 \end{cases}$  |
| $\Gamma\tau_1 \gg 1$   | $\begin{cases} \omega_1\tau_1 \ll \sqrt{\Gamma\tau_1} & \frac{\pi}{2} \frac{(\omega_1\tau_1)^2}{\Gamma\tau_1} \\ \omega_1\tau_1 \gg \sqrt{\Gamma\tau_1} & \sqrt{\pi} \frac{\omega_1\tau_1}{\sqrt{\Gamma\tau_1}} \\ \omega_1\sqrt{\Gamma\tau_1} \gg \Delta\omega_D & \sqrt{\pi} \frac{\Delta\omega_D}{\Gamma} \end{cases}$ |

Signalons que les cas 2 et 4 sont les cas particuliers de l'expression plus générale valable lorsque  $\omega_1\tau_1 \gg 1$  et  $\omega_1\tau_1 \gg \sqrt{\Gamma\tau_1}$ , quelque soit la valeur de  $\Gamma\tau_1$  :

$$I = \Gamma_{rad} \frac{\pi}{2} \omega_1\tau_1 \exp\left(-\frac{\Gamma\tau_1}{2}\right) \times \left[ I_0\left(\frac{\Gamma\tau_1}{2}\right) + I_1\left(\frac{\Gamma\tau_1}{2}\right) \right]$$

où  $I_0$  et  $I_1$  sont les fonctions de Bessel modifiées du premier type d'ordre 0 et 1 [Abramowitz et Steglun, 1964].



*Figure II-4 : Variation du signal intégré sur le profil spectral de la raie en fonction de  $\frac{\omega_1}{\Gamma}$  pour différentes valeurs de  $\Gamma\tau_1$ .*

La caractéristique la plus frappante de ces résultats est la proportionnalité du signal total à  $\omega_1$ , et donc à la racine carrée de la puissance laser dès que  $\omega_1\tau_1 \gg 1$  et  $\omega_1\tau_1 \gg \sqrt{\Gamma\tau_1}$ . Ce phénomène est la conséquence de l'élargissement du trou de Bennett : toutes les molécules contenues dans une largeur spectrale  $\omega_1$  centrée sur la fréquence laser sont excitées (et une fraction  $\frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma}$  de ces molécules se désexcite par fluorescence). Ce résultat reste valable tant que la pulsation de Rabi reste petite devant la structure Doppler. Lorsque ces deux quantités sont du même ordre de grandeur, il est nécessaire de prendre en compte explicitement le profil Doppler de la transition (la simplification effectuée pour obtenir l'équation (II-26) n'est en effet plus valable).

Dans le cas extrême où la pulsation de Rabi est grande devant cette structure Doppler, l'excursion en  $\delta$  est alors limitée à  $\pm \frac{\Delta\omega_D}{2}$  et, en dehors

du cas  $\omega_1^2 \Gamma \tau_1 \ll (\Gamma^2 + 4 \Delta\omega_D^2)$ , toutes les expressions de  $x(\delta)$  dans le tableau II-2 sont indépendantes de  $\omega_1$ . On atteint donc le palier de saturation complète pour toutes les classes de vitesses; le signal total est alors indépendant de la puissance laser (notons toutefois que les puissances nécessaires pour obtenir ce régime sont très difficiles à atteindre avec un laser continu).

#### II.B.4.c - Effets transitoires en fin d'interaction.

Si le branchement de l'interaction peut être considéré comme instantané puisque sa durée est de l'ordre de grandeur du temps de création de la molécule (en ne considérant que les molécules formées dans le faisceau laser), il n'en est pas du tout de même de son "débranchement" qui s'effectue en un temps de l'ordre de grandeur du temps d'interaction lui-même.

Formellement, pour tenir compte de ces phénomènes transitoires, il serait nécessaire de reprendre l'équation de Schrödinger avec  $\omega$  et  $\delta$  dépendant du temps. Dans le cas général, celle-ci doit alors être intégrée numériquement. Cependant, un certain nombre de cas particuliers peuvent être discutés à partir de quelques arguments simples.

Laissons de côté le cas où  $\delta$  varie avec le temps; ce cas peut être rencontré lorsque la courbure du front d'onde n'est pas négligeable, la variation de phase rencontrée par la molécule lors de sa traversée du faisceau correspond alors à une variation de fréquence du laser. Cette méthode peut être efficace pour produire des molécules excitées, mais il est alors nécessaire de focaliser très fortement le laser [Avrillier et al, 1981], au-delà des rayons de courbures généralement rencontrés dans des expériences analogues à la nôtre.

Le cas où  $\omega_1$  varie dans le temps est plus fréquent. C'est en effet ce qui arrive nécessairement lorsque la molécule sort du faisceau laser. Deux cas doivent être considérés suivant la valeur de l'écart à résonance :

- Si  $|\delta| \tau_1 \gg 1$ , l'oscillation de Rabi reste toujours rapide et l'approximation adiabatique peut être effectuée; lorsque la molécule sort du faisceau laser,  $b(t)$  continue à osciller rapidement alors que son amplitude tend vers 0 (car alors  $\omega_1 \ll \delta$ , cf éq II-23); la molécule sort alors du faisceau laser dans l'état fondamental.

- A l'opposé, lorsque  $|\delta| \tau_1 \ll 1$ , l'amplitude de  $b(t)$  n'est plus négligeable à la sortie du faisceau laser alors que sa fréquence d'oscillation

tend vers 0. Lorsque l'état excité a une longue durée de vie ( $\Gamma\tau_1 \ll 1$ ), l'état de la molécule pourra être l'un ou l'autre des deux états suivant la valeur exacte de la phase dans l'intégrale temporelle de  $\omega_1$ . Les molécules à résonance avec le faisceau laser contribueront donc de façon non négligeable au signal de fluorescence. L'ordre de grandeur de cette contribution peut être estimée en écrivant que le taux de photons diffusés par molécule est de l'ordre de  $\frac{1}{2} \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$  et que les molécules concernées sont celles telles que  $\delta$  est compris dans l'intervalle  $-\tau_1^{-1} < \delta < \tau_1^{-1}$ ; on obtient alors :

$$S'(\omega_L) = \frac{c}{\omega} f \left( \frac{\omega_L - \omega_0}{\omega_0} \right) I' \quad (\text{II-28})$$

avec

$$I' = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma} \cdot \frac{1}{\tau_1} \quad (\text{II-29})$$

Ce signal peut être comparé à celui émis pendant la traversée du faisceau (éq II-26,27) que nous estimons dans le cas où  $\Gamma\tau_1 \ll 1$  (dans le cas contraire, une fraction non négligeable des molécules est sortie du système à deux niveaux avant de sortir du faisceau laser). On obtient alors dans le cas saturant  $\omega_1\tau_1 \gg 1$  (voir tableau II-3) :

$$\frac{I'}{I} = \frac{2}{\pi (\Gamma\tau_1) (\omega_1\tau_1)} \quad (\text{II-30})$$

L'ordre de grandeur de ce rapport ne peut être évalué dans le cas général car nous avons supposé  $\Gamma\tau_1 \ll 1$  et  $\omega_1\tau_1 \gg 1$ . On peut cependant remarquer que si  $\Gamma\tau_1$  est très petit devant 1, les photons seront émis en moyenne après un temps  $\Gamma^{-1}$  très grand devant le temps de traversée du faisceau donc en général dans une zone où ils ne pourront être observés. Pour tenir compte grossièrement de ces effets de détection, il faudrait remplacer  $\Gamma^{-1}$  par le temps  $\tau_d$  pendant lequel la molécule peut être détectée. On voit alors appa-

raître le terme  $\frac{\tau_d}{\tau_1}$ , rapport des dimensions du faisceau laser et de la zone

d'observation qui est rarement plus grand que quelques dizaines. Comme  $\omega_1\tau_1$  est souvent beaucoup plus grand, on en déduit que le rapport  $I/I'$  est en général faible. Nous reviendrons plus en détail sur ces problèmes de transitoires dans le contexte particulier de notre système expérimental au cours de la partie C.

#### II.B.4.d Influence des composantes Zeeman et de la structure hyperfine

Tous les résultats obtenus jusqu'à maintenant ne concernent qu'un simple système à deux niveaux. Pour interpréter les résultats de nos expériences, il est nécessaire de tenir compte des différentes composantes Zeeman et de la structure hyperfine. Les conditions nécessaires à la séparation du problème en  $2J+1$  systèmes indépendants correspondant à chaque composante Zeeman ont été indiquées au début du § II.B.2. L'influence de la structure hyperfine demande un examen un peu plus attentif.

Lorsque l'écart d'énergie entre les différents sous-niveaux hyperfins  $\omega_{\text{HFS}}$  est grand devant la précession de Rabi et la largeur naturelle  $\omega_{\text{HFS}} \gg \omega_1, \Gamma$ , les courbes de résonance correspondant à chaque transition ne se recouvrent pas. Ainsi, à une pulsation donnée, le laser ne pourra être en résonance qu'avec une seule transition hyperfine au maximum : le problème peut alors à nouveau se séparer en autant de problèmes indépendants qu'il y a de composantes hyperfines; ces raies ne seront pas séparées expérimentalement, du fait de la structure Doppler, mais leur contribution à la raie observée est obtenue par sommation des intensités de chacune des composantes<sup>(\*)</sup>,<sup>(\*\*)</sup>.

Par contre, dans le cas inverse  $\omega_{\text{HFS}} \ll \omega_1$ , le spin nucléaire est alors découplé du moment cinétique  $\vec{J}$  par le hamiltonien de couplage avec le rayonnement. Les différentes composantes hyperfines n'ont plus de réalité propre; on assiste alors à une oscillation cohérente de l'ensemble de la multiplicité qui doit être traitée globalement.

---

(\*) Remarquons que cet argument est valable pour une classe de vitesses donnée. Il n'est en effet absolument pas gênant que le laser soit simultanément en résonance avec différentes transitions hyperfines pour des molécules de classes de vitesses différentes puisqu'il n'existe aucun couplage entre elles. Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter une condition sur les valeurs relatives de la largeur Doppler et de la structure hyperfine.

---

(\*\*) On voit ici un nouvel avantage d'utiliser l'intensité intégrée d'une raie et non simplement sa hauteur : lorsque l'on superpose plusieurs composantes de formes et positions différentes, les intensités intégrées des composantes s'ajoutent linéairement alors que la hauteur dépend de la forme de cette structure (et aussi de la structure Doppler qui effectue un lissage plus ou moins important de la structure hyperfine).

En ce qui concerne l'excitation de la molécule IF, la structure hyperfine peut être séparée en deux parties d'ordre de grandeur notablement différentes. La première est liée au moment nucléaire de l'atome d'iode ( $I = \frac{5}{2}$ ) et la séparation des niveaux hyperfins correspondants est notablement plus grande que la pulsation de Rabi (eqQ = 3440 MHz,  $C_{SR} \approx 91$  kHz [Tiemann et al, 1973], voir tableau II-4, § II.B.5), chaque composante devra donc être traitée séparément (cas 1 ci-dessus). La deuxième interaction hyperfine est provoquée par le spin nucléaire du fluor ( $I = \frac{1}{2}$ ) et est beaucoup plus faible (structure inférieure au MHz) que la pulsation de Rabi. On pourra donc ignorer complètement cette deuxième décomposition.

Le signal de fluorescence intégré sur toute la largeur de résonance est donc obtenu par sommation de la contribution de toutes les composantes hyperfines liées au spin nucléaire de l'iode, ainsi que toutes les composantes Zeeman :

$$S_I = \sum_{F, F', M_F} I_{F, F', M_F} \times n(\psi, J, F, M_F) \quad (\text{II-31})$$

où  $n(\psi, J, F, M_F)$  représente la population du sous-niveau  $\psi, J, F, M_F$ , et  $I_{F, F', M_F}$  est l'analogie de l'intensité I définie en (II-27), mais associée à un sous-niveau Zeeman  $M_F$  d'une transition hyperfine particulière ( $F' \leftarrow F$ ). Afin de pouvoir effectuer cette sommation, il est nécessaire de connaître la répartition des molécules entre sous-niveaux hyperfins et Zeeman. Il est assez vraisemblable de supposer la répartition entre sous-niveaux hyperfins statistique. Par contre, la répartition entre sous-niveaux Zeeman peut a priori être fortement anisotrope. En effet, pour les molécules de moment cinétique  $\vec{J}$  élevé, celui-ci est préférentiellement orienté perpendiculairement à la vitesse relative des deux jets, ce qui, pour un axe de quantification parallèle à la vitesse relative, nous donne une forte concentration dans les sous-niveaux  $M_F \approx 0$ . Cependant, des mesures de taux de polarisation n'ont jamais donné un taux d'anisotropie supérieure à 11 %. Les effets de saturation sont probablement responsables de ces faibles taux de polarisation, mais ce point n'a pas été analysé dans le régime de saturation dans lequel nous nous trouvons. Compte tenu de ces résultats, nous pouvons avec une bonne approximation considérer que la distribution Zeeman est isotrope.

Nous pouvons donc réécrire (II-31) sous la forme

$$S_I = \frac{n(\psi, J)}{(2J+1)(2I+1)} \sum_{F, F', M_F} I_{F, F', M_F} \quad (\text{II-32})$$

où  $n(\nu, J)$  désigne la densité totale de molécules dans le niveau  $(\nu, J)$  et  $I_{F, F', M_F}$  dépend de  $F, F', M_F$  par l'intermédiaire du moment dipolaire (dont dépend  $\omega_1$ ) que l'on peut calculer aisément:

$$\begin{aligned} \langle \Omega \nu J I F M_F | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | \Omega' \nu' J' I' F' M_F' \rangle = \\ = \sum_{p, n} (-1)^p \epsilon_{-p}^1 \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} (-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & p & M_F' \end{pmatrix} \quad (\text{II-33}) \\ \times (-1)^{F'+J+I+1} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ F' & I & F \end{pmatrix} \\ \times \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} (-1)^{J-\Omega} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & n & \Omega' \end{pmatrix} \langle \Omega \nu_J | D_n^{(1)} | \Omega' \nu_J' \rangle \end{aligned}$$

où  $\epsilon_{-p}^1$  sont les composantes standard du vecteur polarisation  $\vec{\epsilon}$  dans le repère du laboratoire et  $D_n^{(1)}$  les composantes standard du moment dipolaire dans le repère moléculaire. La notation  $\nu_J$  sert uniquement à rappeler que les fonctions d'onde vibrationnelles dépendent de  $J$  à cause de la distorsion centrifuge (cf partie III.C).

Nous avons vu (cf tableau II-3) que la variation du signal de fluorescence pouvait être soit linéaire soit quadratique en  $\omega_1$ . En supposant que la totalité des sous-niveaux Zeeman se trouve dans le même cas de saturation (ce qui n'est pas toujours vérifié car les intensités des différentes composantes varient dans une gamme 1 à  $J$ ), on est amené à considérer des sommations du type

$$\sum_{F, F', M_F} \omega_1^\alpha = \left( \frac{E_0}{\hbar} \right)^\alpha \sum_{F, F', M_F} \left| \langle \Omega \nu J I F M_F | \vec{D} \cdot \vec{\epsilon} | \Omega' \nu' J' I' F' M_F' \rangle \right|^\alpha \quad (\text{II-34})$$

avec  $\alpha = 1$  ou  $2$ . Dans le cas  $\alpha = 2$ , les règles de sommation des  $3j$  [Messiah, app. C, 1969] peuvent être utilisées qui nous permettent de retrouver les facteurs de Hönl-London habituels [Hertzberg, 1950]. On obtient alors par exemple dans le cas d'une polarisation linéaire et de deux états  $\Omega = \Omega' = 0$  (cas de la transition moléculaire que nous étudions ici) :

$$\frac{1}{(2J+1)(2I+1)} \sum_{F, F', M_F} \omega_1^2 = \left( \frac{E_0}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{3} \left| \langle \Omega \nu_J | D_0^1 | \Omega' \nu_J' \rangle \right|^2 \times \begin{cases} \frac{J+1}{2J+1} \text{ raie R} \\ \frac{J}{2J+1} \text{ raie P} \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

Dans le cas où  $\alpha = 1$ , aucune resommation simple n'apparaît et il est nécessaire de calculer explicitement la somme (II-34). Réécrivons celle-ci sous la forme



$$\sum_{F, F', M_F} |\omega_1(J, \Delta J, p)| = \sum_n \frac{E_0}{\hbar} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \left| \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & n & \Omega' \end{pmatrix} \right| \times \langle \Omega' \psi_J | D_n^1 | \Omega' \psi_J' \rangle s(J, \Delta J, p) \quad (\text{II-36})$$

où nous avons posé

$$s(J, \Delta J, p) = \sum_{F, F'} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \left| \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ F' & I & F \end{pmatrix} \right| g(F, \Delta F, p) \quad (\text{II-37})$$

et

$$g(F, \Delta F, p) = \sum_{M_F} \left| \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & p & M_F' \end{pmatrix} \right| \quad (\text{II-38})$$

Les propriétés classiques des symboles  $3j$  et  $6j$  nous permettent d'écrire

$$\begin{aligned} g(F, \Delta F, p) &= g(F, \Delta F, -p) & \text{d'où} & \quad s(J, \Delta J, p) = s(J, \Delta J, -p) \\ g(F, -1, p) &= g(F-1, 1, p) & \text{d'où} & \quad s(J, -1, p) = s(J-1, 1, p) \end{aligned}$$

ce qui limite à 4 le nombre d'expressions à évaluer. La figure II-5 présente la variation avec  $F$  de la fonction  $g(F, \Delta F, p)$  pour  $\Delta F = -1, 0, 1$  et  $p = 0, 1$  (nous nous sommes limités au cas où la polarisation du laser était une polarisation propre).

Plaçons-nous maintenant dans le cas particulier de notre transition entre deux états de  $\Omega = \Omega' = 0$  (d'où  $n=0$ ), les raies Q sont alors interdites et la première ligne de l'équation (II-36) est alors égale à  $E_0/\hbar \sqrt{J+1}$  pour les raies R ( $\Delta J = 1$ ) et à  $E_0/\hbar \sqrt{J}$  pour les raies P ( $\Delta J = -1$ ). La somme des oscillations de Rabi des raies P se déduit alors de celle des raies R par la relation

$$\sum_{F, F', M_F} |\omega_1(J, -1, p)| = \sum_{F, F', M_F} |\omega_1(J-1, 1, p)| \quad (\text{II-39})$$

Il est en pratique plus commode de déterminer la valeur moyenne de  $\omega_1$ , qui présente l'avantage d'être indépendante de  $J$  aux grandes valeurs de  $J$  :

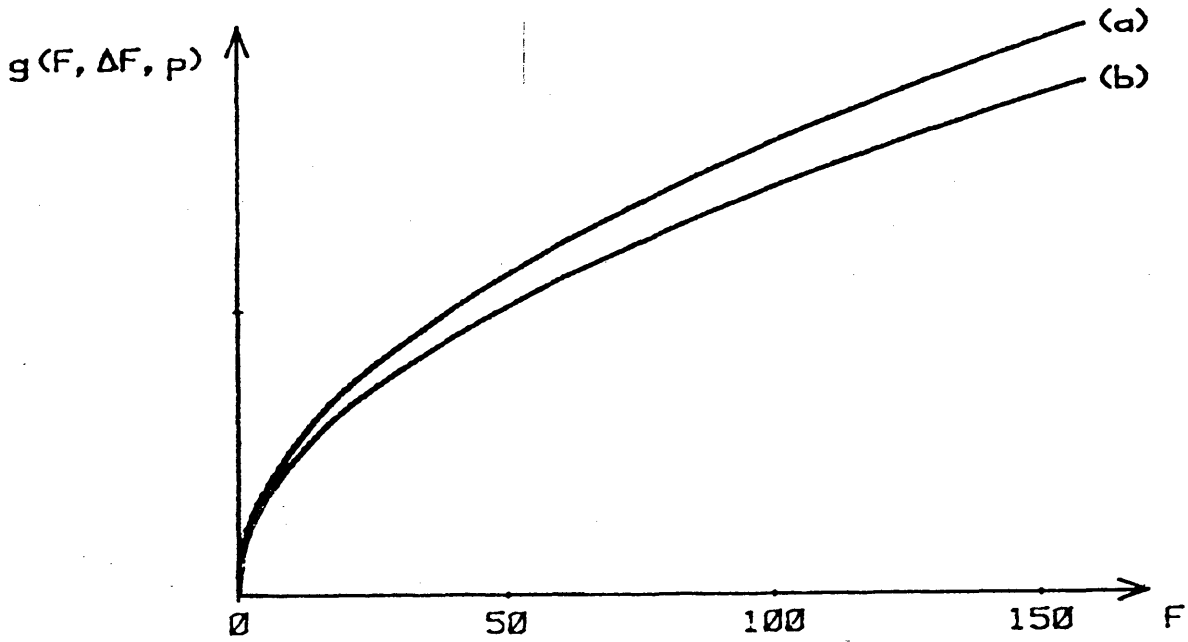


Figure II-5 :  $g(F, \Delta F, p)$  tracée en fonction de  $F$  pour  $\Delta F = -1, 0, 1$  et  $p = 0, 1$ . Ces courbes se regroupent en deux paquets: (a) pour  $|\Delta F| \neq p$  et (b) pour  $|\Delta F| = p$

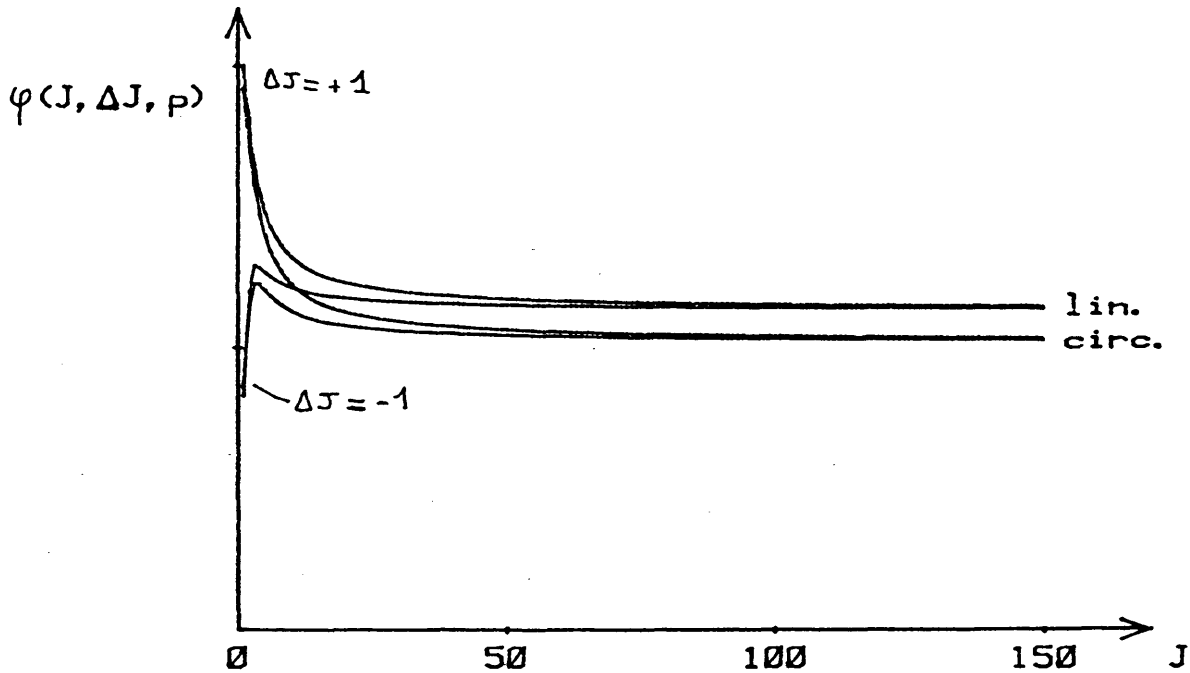


Figure II-6 Dépendance rotationnelle de la pulsation de Rabi moyennée sur les composantes Zeeman et hyperfines, pour les raies R ( $\Delta J = 1$ ) et P ( $\Delta J = -1$ ), en polarisation linéaire et circulaire.

$$\begin{aligned} \overline{\omega_1(J, \Delta J, p)} &= \frac{1}{(2J+1)(2I+1)} \sum_{F, F', M_F} |\omega_1(J, \Delta J, p)| \\ &= \frac{E_0}{\hbar} \left| \langle \Omega \psi_J | D_0^1 | \Omega' \psi_J \rangle \right| \varphi(J, \Delta J, p) \end{aligned} \quad (\text{II-40})$$

où les variations de la fonction  $\varphi(J, -1, p) = \sqrt{\frac{1}{J+0}} s(J, -1, p)$  avec  $J$  sont représentées sur la figure II-6.

### Limite asymptotique

La limite asymptotique de  $\varphi(J, \Delta J, p)$  aux grandes valeurs de  $J$  peut facilement être obtenue par un raisonnement classique. La sommation sur  $M_F$  nécessaire au calcul de  $g(F, \Delta F, p)$  peut être remplacée par une intégrale angulaire. En écrivant  $\cos\theta = \frac{M_F}{F}$ ,  $\frac{1}{2F+1} \sum_{M_F} f(M_F)$  peut être remplacé par

$\frac{1}{2} \int_0^\pi f(\theta) \sin\theta \, d\theta$ . On obtient alors

$$\begin{aligned} g(F, 1, 1) &\sim \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{F} \\ g(F, 1, 0) &\sim \frac{\pi}{4} \sqrt{F} \end{aligned}$$

Pour les grandes valeurs de  $J$ , la sommation sur  $F$  et  $F'$  dans  $s(J, \Delta J, p)$  se réduit aux seuls termes où  $\Delta F = \Delta J$  qui varient comme  $\frac{1}{2J}$  alors que les autres termes sont d'ordre supérieur. Ce qui nous donne

$$\begin{aligned} \varphi(J, \pm 1, 1) &\longrightarrow \frac{1}{2\sqrt{2}} && \text{polarisation linéaire} \\ \varphi(J, \pm 1, 0) &\longrightarrow \frac{\pi}{8} && \text{polarisation circulaire} \end{aligned}$$

II.B.5 Mise en évidence expérimentale des effets de saturation cohérenteII.B.5.a Généralités

Les effets de saturation cohérente décrits dans le paragraphe précédents ont été mis en évidence dans le cadre de notre étude de la collision réactive  $I_2 + F \rightarrow IF + I$ . Les paramètres de l'excitation de IF sont indiqués dans le tableau II-4. Ils montrent que, pour les niveaux non prédissociés, celle-ci est effectuée dans les conditions

- (i)  $\Gamma \ll \omega_1 \ll \Delta\omega_D$
- (ii)  $\omega_1 \tau_1 \gg 1$
- (iii)  $\Gamma \langle \tau_1 \rangle \simeq 0.3 \text{ à } 0.5$ .

La quantité  $\langle \tau_1 \rangle$  dans la condition (iii) représente le temps moyen d'interaction de la molécule. Celui-ci peut présenter d'importantes fluctuations en raison de la grande dispersion de vitesses des molécules dont les effets seront étudiés en détail dans la partie II-C (nous verrons en particulier que la prise en compte de ces effets est capitale pour déterminer des populations relatives puisque la distribution des temps d'interaction dépend très fortement de l'état étudié à cause des variations d'une part de l'énergie de recul et d'autre part des sections efficaces différentielles). Cependant, lorsque nous nous intéressons à un niveau moléculaire donné  $(\nu, J)$  de l'état  $X^1\Sigma^+$ , cette distribution de temps d'interaction est indépendante de la transition moléculaire choisie et de la puissance laser utilisée pour exciter cette transition, donc de  $\omega_1$ . Suivant les valeurs du produit  $\Gamma\tau_1$  par rapport à 1, la variation du signal de fluorescence est donnée par les cas 2 ou 4 du tableau II-3. Dans ces deux cas (et aussi dans le cas intermédiaire  $\Gamma\tau_1 \simeq 1$ ), le signal varie toujours linéairement en  $\omega_1$ . Le signal moyenné sur  $\tau_1$  restera donc linéaire en  $\omega_1$ . Seule la dépendance du signal en  $\langle \tau_1 \rangle$  dépendra explicitement de la distribution des  $\tau_1$ .

Comme la pulsation de Rabi  $\omega_1$  est proportionnelle au produit du champ électrique lumineux par le moment dipolaire de la transition (cf éq II-17), le signal doit varier linéairement en fonction de l'un et l'autre de ces deux paramètres. Cette vérification fait l'objet des deux premiers paragraphes de cette partie. Ensuite, nous examinerons le cas où le niveau excité est prédissocié. Le taux de décroissance est alors suffisamment élevé pour que le produit  $\Gamma\tau_1$  soit toujours grand devant 1, ce qui nous permettra de vérifier nos prédictions dans un autre cas limite.

Tableau II-4 : Paramètres de la transition B-X 6-13 R(84) de IF utilisée pour mettre en évidence les effets de saturation cohérente :

|   |  |
|---|--|
| Nombre d'onde                                 | 13676,81 cm <sup>-1</sup>  |
| Transition                                    | B (v'=6, J'=85) ← X (v=13, J=84)   |
| Moment dipolaire                              | $\left  \langle B \ v'_J   D   X \ v_J \rangle \right  = 0,108 \text{ Debye}$<br>= 3,6 10 <sup>-31</sup> C.m |
| Champ électrique laser <sup>(a)</sup>         | E <sub>0</sub> = 1,55 10 <sup>4</sup> V/m  |
| Pulsation de Rabi moyennée sur M              | ω <sub>1</sub> = 2,1 10 <sup>7</sup> s <sup>-1</sup>   |
| Taux de décroissance radiative <sup>(b)</sup> | Γ <sub>rad</sub> = (1.22±0.06) 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup>   |
| Energie de recul                              | E <sub>r</sub> ≈ 26 kJ/mole  |
| Vitesse de recul                              | v <sub>r</sub> = 410 m/s   |
| Largeur Doppler                               | Δω <sub>D</sub> = ω <sub>L</sub> $\frac{v_r}{c}$ = 3 10 <sup>9</sup> s <sup>-1</sup>                         |
| Temps d'interaction typique                   | τ <sub>1</sub> = $\frac{W}{v_r}$ = 3 10 <sup>-6</sup> s  |

(a) en prenant un waist W = 1mm et une puissance P = 0,5 W

(b) extrapolé des données de [Clyne et McDermid, 1978]

### II.B.5.b - Variation du signal de fluorescence de IF avec la puissance laser.

Afin d'étudier la variation du signal de fluorescence avec la puissance laser, un même spectre (présenté figure II-7) a été enregistré plusieurs fois avec des puissances laser différentes (obtenues en insérant des verres gris sur le trajet du faisceau; ceux-ci étaient placés le plus près possible de la fenêtre d'entrée dans la chambre de collision de façon à minimiser les éventuels déplacements de faisceau en résultant). La puissance laser était mesurée par une photodiode recueillant de l'ordre de 0,5 % de la puissance totale. Les spectres étaient enregistrés et dépouillés exactement dans les conditions décrites aux parties I.D et I.E, fournissant en particulier

- l'intensité crête S<sub>c</sub> et intégrée sur la surface S<sub>i</sub> de la raie normalisées au signal de chimiluminescence (voir partie I.V.E) afin de corriger d'éventuelles fluctuations d'intensité des deux jets,
- la puissance laser P (en unités arbitraires),
- la mesure de longueur d'onde utilisée pour identifier les raies et calibrer la vitesse de balayage.

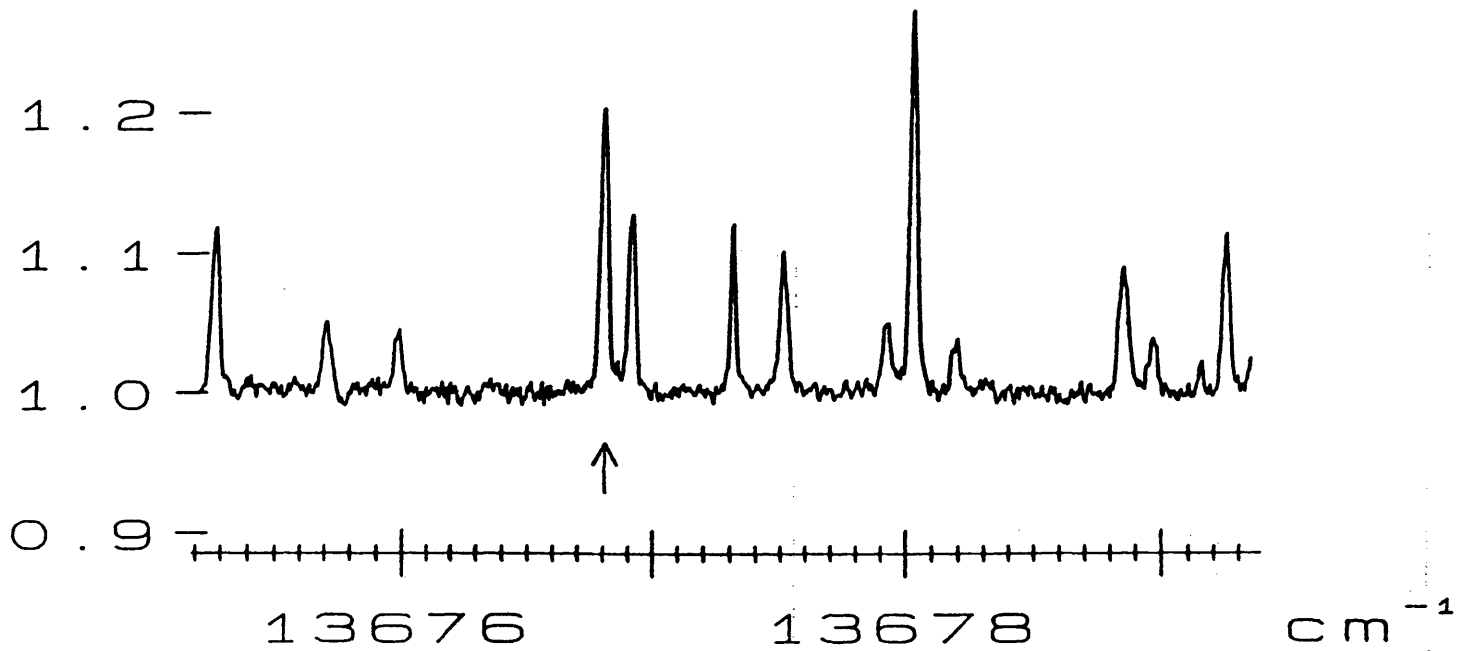


Figure II-7 : Spectre d'excitation de IF: la raie 6-13 R(84) utilisée dans la figure II-8 est repérée par une flèche.

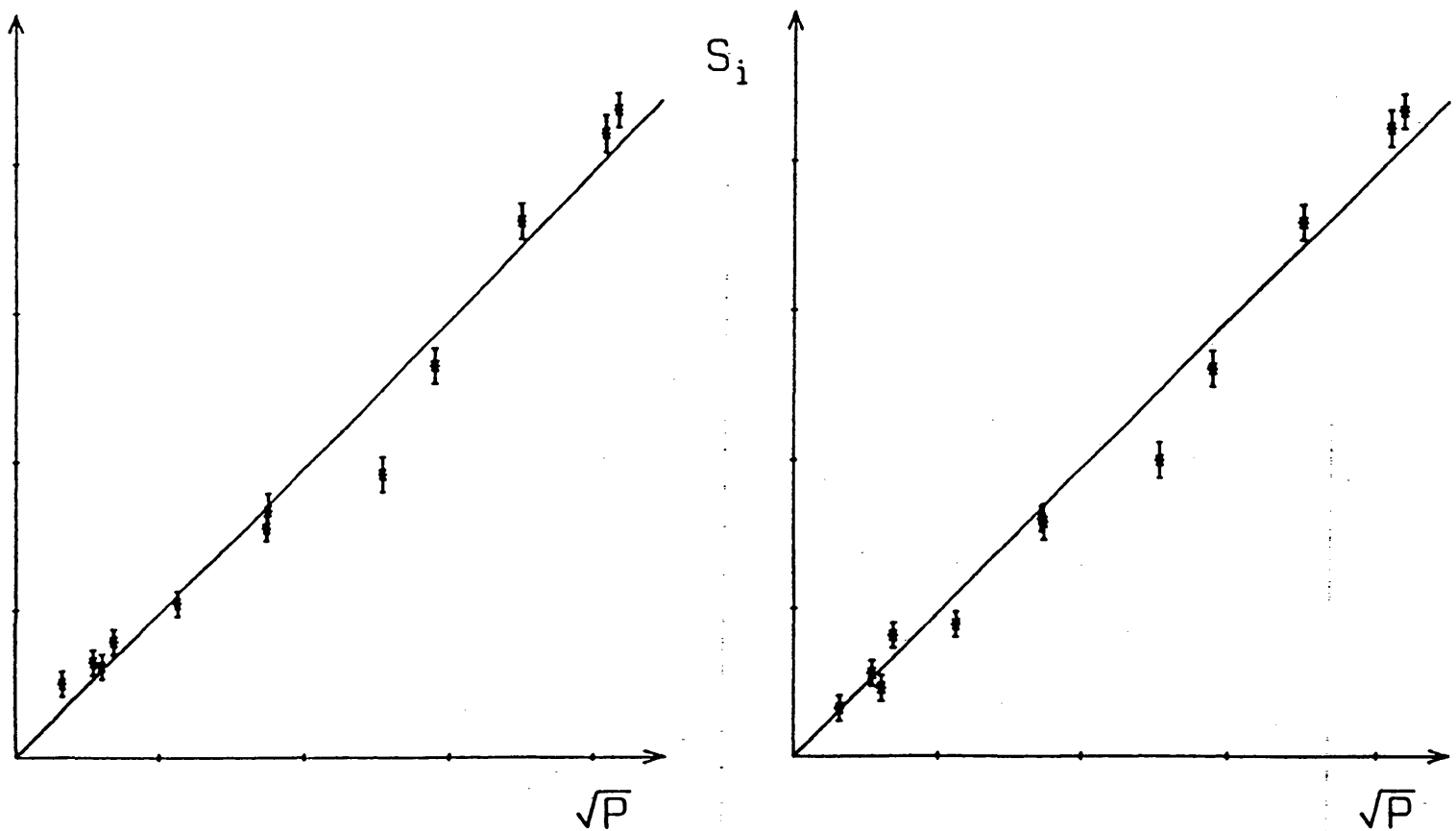


Figure II-8 : Variation de la hauteur crête (a) et de l'intensité intégrée (b) de la raie 6-13 R(84) en fonction de la racine carrée de la puissance laser.

La figure II.8 montre la variation des deux quantités  $S_c$  et  $S_i$  pour la raie 6-13 R(84) de la transition B-X à  $13676,81 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la racine carrée de la puissance laser, montrant une variation linéaire sur toute la gamme de puissances explorée, c'est à dire sur une dynamique de 160. Notons que le niveau supérieur de cette transition ( $v'=6, J'=85$ ) se trouve nettement en-deçà du seuil de prédissociation (voir partie III.E et [Clyne et mcDermid, 1978]). Cette raie est identifiée par une flèche sur la figure II-7. Toutes les autres raies du spectre présenté sur la figure II-7 présentent des variations avec la puissance laser analogues. Compte-tenu des ordres de grandeur indiqués dans le tableau II-4, on peut remarquer qu'il faudrait atténuer la puissance laser d'un facteur de l'ordre de  $3.10^3$  (soit considérablement plus que le facteur 160 exploré ici) pour sortir du régime de saturation cohérente. La grande importance de ce facteur est en partie due à la relative faiblesse de l'élément de matrice dipolaire de cette transition : en effet, comme  $\omega_1$  varie linéairement en moment dipolaire et  $\Gamma_{\text{rad}}$  quadratiquement, les transitions de faible moment dipolaire (donc d'état excité de longue durée de vie) sont plus faciles à saturer.

#### II.B.5.c - Variation du signal de fluorescence avec le moment dipolaire de transition.

Le signal de fluorescence variant linéairement avec la puissance laser, il doit en être de même de sa variation en fonction du moment dipolaire de transition. Ce comportement peut être testé en comparant les intensités des transitions issues du même niveau rovibrationnel de l'état fondamental, mais aboutissant à différents niveaux vibrationnels de l'état excité. En raison de l'oscillation de l'intégrale de recouvrement vibrationnelle, on pourra ainsi explorer une gamme importante de moments dipolaires de transition. Les populations relatives sont déterminées à l'aide de l'équation (IV-10), tenant compte en particulier des différentes détectivités des niveaux vibrationnels de l'état B. Par contre, tous les paramètres caractéristiques uniquement de l'état fondamental (tels par exemple la distribution de temps d'interaction) n'ont pas besoin d'être déterminés, puisque identiques pour toutes les transitions comparées ici.

La figure II-9 présente les populations relatives du niveau  $v = 13$  moyennées sur les niveaux rotationnels  $56 \leq J \leq 67$ , qui ont été mesurées par des transitions vers les niveaux  $v' = 3$  à 7. Celles-ci ont été tracées en fonction du moment dipolaire de la transition (calculé dans la partie III-B). Les barres d'erreur indiquées correspondent à la dispersion des mesures effectuées sur les différents J. La stabilité de la mesure de population pour une variation de moment dipolaire d'un facteur de l'ordre de 12 est remarquable, y compris pour les transitions 5-13 et 7-13 qui

figurent parmi les plus faibles des transitions observées (leurs barres d'erreur plus élevées témoignent de la faible intensité des raies correspondantes); elle constitue en outre une bonne vérification de la qualité des calculs de ces moments dipolaires effectués dans la partie III-C et de la bonne prise en compte de la détectivité de ces différents niveaux  $\nu'$ .

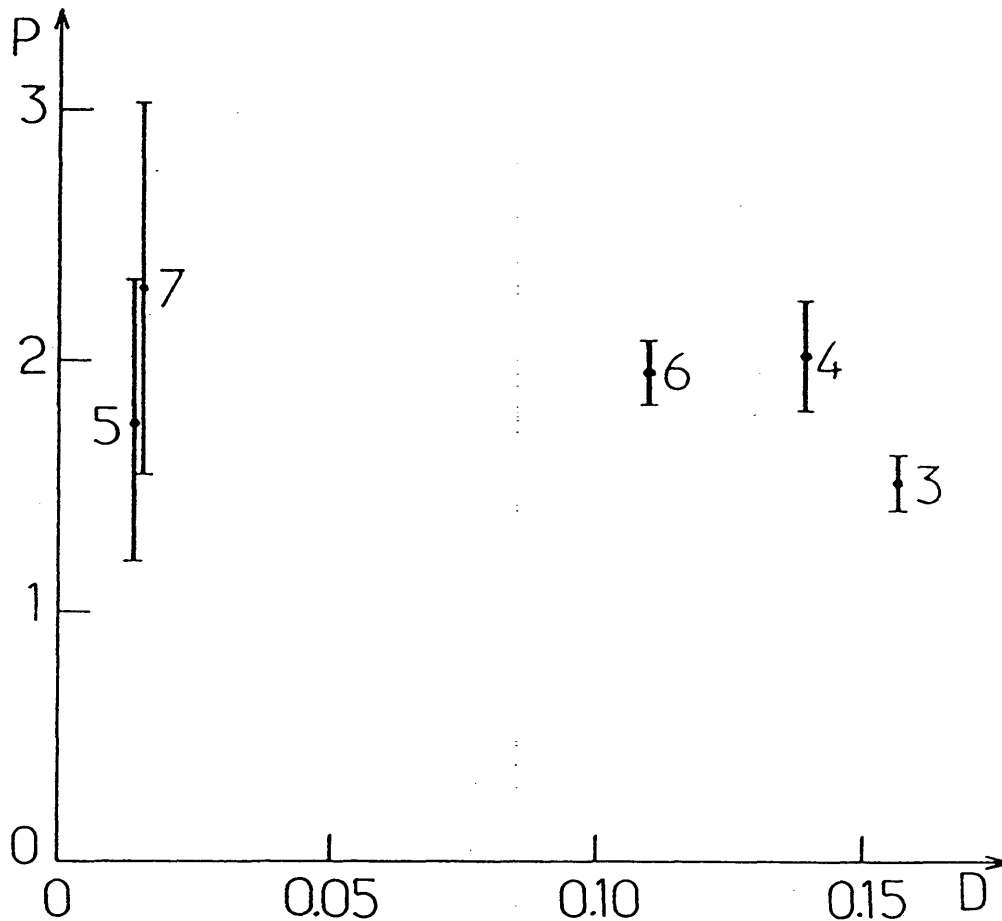


Figure II-9 : Comparaison des populations du niveau  $\nu=13$ ,  $J=62$  (moyennées sur l'intervalle 56-67), déduites de plusieurs bandes d'excitation  $\nu'-13$  différentes, en fonction de leur élément de matrice dipolaire. Les raies ayant les dipôles de transition les plus faibles sont les moins intenses et donc mesurées avec des incertitudes plus grandes.

#### II.B.5.d - Effets des prédissociations sur le signal de fluorescence

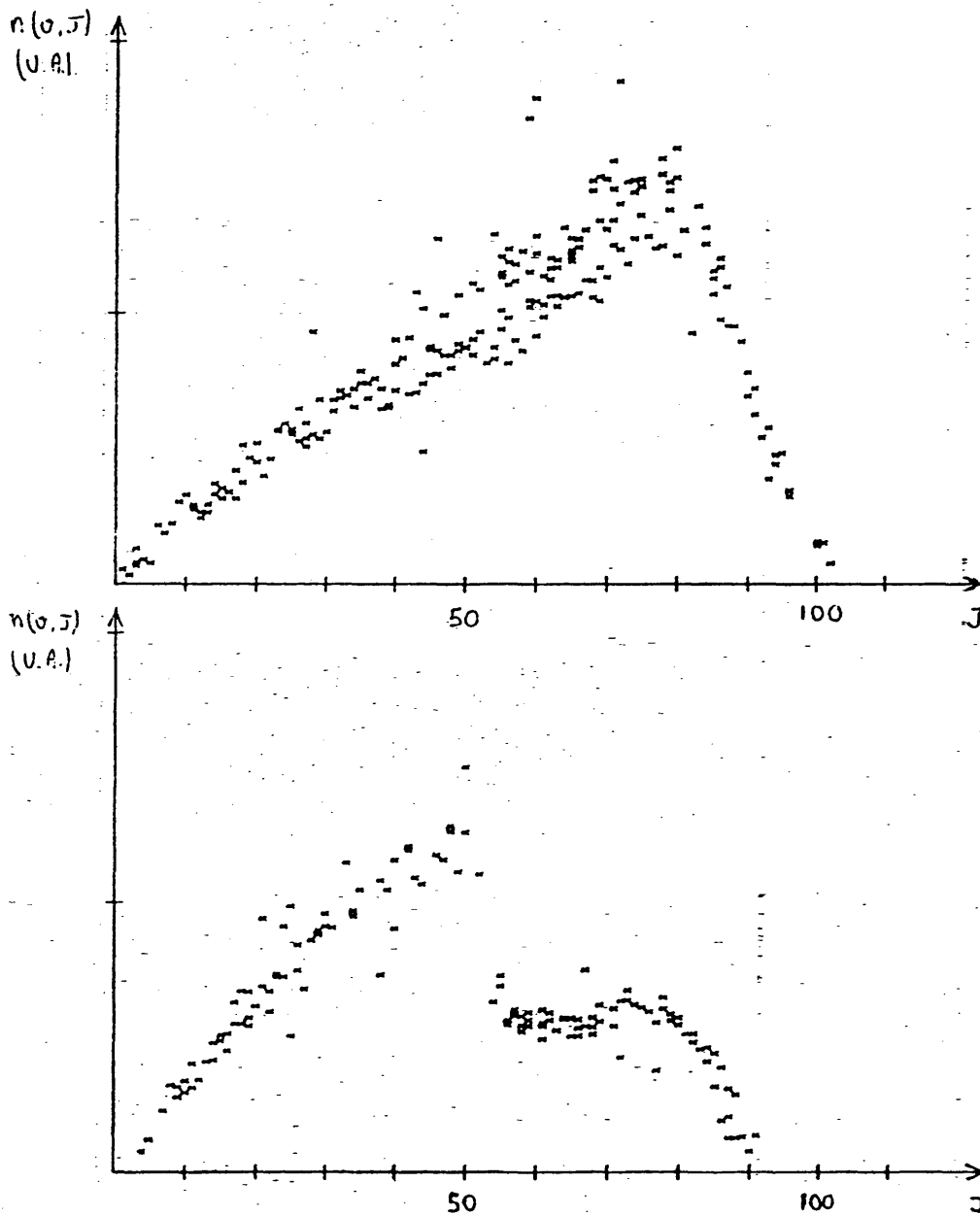
Les niveaux vibrationnels les plus élevés sont affectés de deux prédissociations (voir partie III-E et [Clyne et McDermid, 1978]). La première, peu intense, est connue sur les niveaux  $\nu'=8,9,10$  avec les seuils respectifs :  $J' \geq 50$ ,  $J' \geq 7$  et  $J' \geq 0$ . La deuxième, beaucoup plus intense



(puisqu'entraînant une disparition quasi-complète de la fluorescence), apparaît à des seuils beaucoup plus élevés ( $J' \geq 90$  pour  $v'=8$ ). Pour illustrer l'influence de ces prédissociations sur l'intensité des raies, nous avons tracé sur la figure II-10 la population rotationnelle du niveau  $v'=16$  en fonction de  $J$ , déduite des intensités des raies d'une part des transitions 4-16 et 5-16 (non affectées par des prédissociations dans cette gamme de valeurs de  $J$ ) (fig. II-10a), et d'autre part de la transition 8-16 (fig. II-10b). Pour cette dernière transition, les populations ont été déterminées en ne tenant pas compte de la prédissociation (qui n'était de toute façon pas caractérisée au-delà de  $J'=54$ ) (c'est à dire en prenant  $\Gamma = \Gamma_{\text{rad}}$  même au-delà du seuil de prédissociation) de manière à bien faire ressortir l'influence de celle-ci.

On observe très clairement la chute brusque de population (traduisant donc une augmentation brutale de  $\Gamma_{\text{pred}}$ ) au-delà de  $J'=54$  et la disparition complète des raies au-delà de  $J'=90$ , correspondant au second seuil de prédissociation. Il est intéressant de noter que le facteur de réduction, voisin de 0,5 n'est pas égal au rapport  $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$  comme cela serait le cas en absence de saturation (et pour de longs temps d'interaction  $\Gamma\tau_1 \gg 1$ ). Au contraire, notre théorie de la saturation cohérente prévoit une variation du signal de fluorescence en  $\frac{1}{\sqrt{\Gamma}}$  lorsque  $\omega_1^2 \tau_1^2 \gg \Gamma\tau_1 \gg 1$  (cas 4 du tableau II-3, cette condition est approximativement vérifiée ici à cause de l'augmentation de  $\Gamma$  due à la prédissociation). Les mesures de durées de vie du niveau  $v'=8$  [Clyne et McDermid, 1978] ont déterminé un rapport  $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma} \simeq 0.27$  pour le niveau  $J'=54$  (qui est le dernier niveau mesuré par ces auteurs). Cette valeur est en bon accord avec l'atténuation mesurée et la loi en  $\Gamma^{-1/2}$  et prouve une fois de plus la validité de notre traitement de la saturation cohérente, dans un contexte légèrement différent des deux exemples des paragraphes b et c ci-dessus.

*Figure II-10 : Comparaison de la population rotationnelle du niveau  $v=16$ , déduite d'une part des bandes 4-16 et 5-16 (a), et d'autre part de la bande 8-16 (b). Le taux de décroissance  $\Gamma$  a été pris partout égal à  $\Gamma_{rad}$ . La différence entre les deux courbes met clairement en évidence la prédissociation survenant dans le niveau  $v'=8$ , au-delà de  $J'=52$ .*



### II.C EFFETS GEOMETRIQUES DANS L'INTENSITE DU SIGNAL DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER.

Les calculs de saturation présentés dans la partie B ci-dessus ont permis de mettre en évidence les principales caractéristiques physiques de la saturation cohérente que nous observons dans notre expérience. Ils nous ont en particulier permis de montrer que, dans nos conditions expérimentales, le signal de fluorescence induite par laser varie linéairement avec la pulsation de Rabi (cf § B.5). Dans ces développements, la vapeur sondée était supposée isotrope. Dans le cas présent, lorsque l'on désire utiliser ce signal pour déterminer des densités relatives de molécules, il est nécessaire de pousser plus avant l'investigation et de prendre en compte de façon détaillée les distributions de densités et de vitesses des molécules: nous avons en effet vu (cf tableau II-3) que le signal de fluorescence dépendait du temps d'interaction de la molécule avec le faisceau laser. Il est donc nécessaire d'en connaître la distribution. Or celle-ci est directement liée à celles de densités et de vitesses lesquelles dépendent du niveau sondé, autant par l'intermédiaire de l'énergie de recul correspondante que par la forme de la section efficace différentielle.

Dans cette partie, nous allons donc nous efforcer de prendre en compte le mieux possible la situation réelle de notre expérience afin de déterminer - pour chaque niveau rovibrationnel - un coefficient d'efficacité d'excitation géométrique.

#### II.C.1 Dépendance du signal de fluorescence induite par laser avec le temps d'interaction

Le principe général de la démarche que nous allons adopter est le suivant: pour chaque niveau rovibrationnel, nous déterminerons tout d'abord l'ensemble des "trajectoires" (qui sont des droites en l'absence de collisions) suivies par les molécules IF à partir de leur point de formation. Nous calculerons alors le signal de fluorescence correspondant à chaque trajectoire ainsi que la proportion de molécules qui l'empruntent; nous pourrons ainsi établir l'histogramme du signal moyen émis par molécule, ce qui nous permettra de déterminer le coefficient géométrique d'excitation de chaque niveau.

Dans les calculs présentés dans la partie B, les caractéristiques géométriques tant du faisceau laser que de la vapeur moléculaire étaient

globalement représentées par un seul paramètre, le temps d'interaction  $\tau_1$ . Afin de modéliser l'interaction du laser avec la molécule, il est en toute rigueur nécessaire de tenir compte de la variation exacte de la puissance laser le long de chaque trajectoire considérée, ce qui revient à considérer la pulsation de Rabi  $\omega_1$  variable dans le système d'équations différentielles couplées II-15. Ce type d'équations ne présente pas de solution analytique simple dans le cas général, ni même dans le cas particulier d'une variation gaussienne de la puissance laser. On peut cependant remarquer que les variations de  $\omega_1$  (qui s'effectuent en un temps de l'ordre de  $\tau_1^{-1}$ ) sont lentes devant celles des populations  $a(t)$  et  $b(t)$ . On peut alors effectuer une approximation adiabatique et intégrer le système différentiel en supposant  $\omega_1$  constant. Les variations lentes de  $\omega_1$  avec le temps sont alors prises en compte dans l'expression de  $b(t)$  (éq II-18). Le signal observé à la pulsation laser  $\omega_L$  peut alors être réécrit sous la forme

$$S(\omega_L) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int f(v_L, \alpha) \int_0^{+\infty} N_d(\omega_1(t), \delta, \vec{r}, t) dt d\alpha dv_L \quad (\text{II-41})$$

où  $N_d(\omega_1(t), \delta, \vec{r}, t)$  est le taux de photons détectés par unité de temps sur une trajectoire donnée définie par  $\vec{r}(t)$ . La sommation sur  $\alpha$  détermine la proportion de molécules empruntant toutes les trajectoires pour lesquelles la projection de la vitesse sur l'axe du faisceau laser est égale à  $v_L$ . La sommation sur le temps a été effectuée entre  $t=0$ , instant de formation de la molécule, et  $t=+\infty$ . Cet intervalle est en pratique limité à l'intervalle où  $N_d$  est non nul. Le taux de photons détectés par unité de temps  $N_d$  est en effet donné par le produit du taux de photons émis par la détectivité du point d'émission du photon :

$$N_d(\omega_1(t), \delta, \vec{r}, t) = \Gamma_{\text{rad}} |b(\delta, \omega_1(t), t)|^2 D(\vec{r}(t)) \quad (\text{II-42})$$

Nous supposons que la variation de la détectivité avec  $\vec{r}$  est la même quelle que soit la longueur d'onde  $\lambda$  du photon, c'est à dire que la détectivité totale peut se mettre sous la forme

$$D(\vec{r}, \lambda) = D(\vec{r}(t)) d(\lambda) \quad (\text{II-43})$$

L'expression exacte de  $d(\lambda)$  importe peu à ce niveau de l'étude et sera détaillée au chapitre III.

Tous les développements qui suivent vont être effectués dans le cadre restreint correspondant à notre situation expérimentale dont les paramètres ont été indiqués dans le tableau II-4. Ceux-ci indiquent en particulier que la condition  $\Delta\omega_d \gg \omega_1 \gg \Gamma$  est toujours bien vérifiée. La

distribution des temps d'interaction  $\tau_1$  s'étend depuis environ  $0,1 \Gamma^{-1}$  jusqu'à l'infini (dans le cas très hypothétique de molécules arrêtées dans le faisceau laser et si l'on néglige la possibilité de collisions secondaires). Sur toute cette gamme, la condition  $\omega_1 \tau_1 \gg 1$  reste toujours valable, alors que l'on peut rencontrer de très grandes valeurs de  $\tau_1$  pour lesquelles la condition  $\Delta\omega_D \gg \omega_1 \sqrt{\Gamma\tau_1}$  n'est plus vérifiée. Ce dernier cas concerne une très faible proportion des molécules et sera traité séparément.

En dehors donc de ce dernier cas, la largeur en  $\delta$  de la fonction  $N_d$  sera en général faible devant la largeur de la structure Doppler de la raie de résonance. On pourra donc à nouveau extraire la fonction  $f(v_L, \alpha)$  de l'intégrale sur  $\delta$ . En permutant les intégrations sur le temps et sur  $\delta$ , on obtient

$$S(\omega_L) = \frac{\pi}{2} \Gamma_{\text{rad}} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_L, \alpha) \int_0^{\omega} \omega_1(t+t_0) e^{-\frac{\Gamma t}{2}} I_0\left(\frac{\Gamma t}{2}\right) D(t) dt d\alpha \quad (\text{II-44})$$

où  $I_0$  représente la fonction de Bessel complexe d'ordre 0 [Abramowitz et Stegun, 1964]. Le point  $t_0$  représente pour chaque trajectoire le point d'entrée de la molécule dans le faisceau laser. En pratique, on se contentera de considérer les fonctions  $\omega_1(\vec{r})$  et  $D(\vec{r})$  constantes à l'intérieur d'un certain volume et nulles à l'extérieur. Cette approximation n'est pas indispensable, mais elle présente l'avantage de pouvoir représenter le signal détecté pour chaque trajectoire par une fonction  $h_1(\tau_1)$  dépendant d'un paramètre unique, le temps d'interaction  $\tau_1$  égal au temps de traversée du volume défini ci-dessus.

$$h_1(\tau_1) = \frac{\pi}{2} \Gamma_{\text{rad}} \omega_1 D \int_0^{\tau_1} e^{-\frac{\Gamma t}{2}} I_0\left(\frac{\Gamma t}{2}\right) dt \quad (\text{II-45})$$

qui peut s'intégrer [Gradshteyn et Ryzhik, 1980] :

$$h_1(\tau_1) = \frac{\pi}{2} \Gamma_{\text{rad}} \omega_1 \tau_1 D \exp\left(-\frac{\Gamma\tau_1}{2}\right) \left[ I_0\left(\frac{\Gamma\tau_1}{2}\right) + I_1\left(\frac{\Gamma\tau_1}{2}\right) \right] \quad (\text{II-46})$$

On peut vérifier que cette expression généralise les deux cas limites n° 2 et 4 donnés dans le tableau II-3.

Dans le cas des très longs temps d'interaction (tels que la courbe de résonance soit plus large que la structure Doppler), nous avons vu

qu'alors toutes les molécules sont en résonance avec le faisceau laser. Le taux de photons émis par molécule est alors  $\frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma}$  (cf tableau II-2). Après intégration sur le profil Doppler de largeur caractéristique  $\Delta\omega_D$ , on obtient la fonction

$$h_2(\tau_1) \simeq \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma} \Delta\omega_D D \quad (\text{II-47})$$

Ces deux cas pourront être englobés en définissant la fonction  $h$  par

$$h(\tau_1) = \begin{cases} h_1(\tau_1) & \text{lorsque } \tau_1 < \frac{1}{\pi\Gamma} \left( \frac{\Delta\omega_D}{\omega_1} \right)^2 \\ h_2(\tau_1) & \text{lorsque } \tau_1 \geq \frac{1}{\pi\Gamma} \left( \frac{\Delta\omega_D}{\omega_1} \right)^2 \end{cases} \quad (\text{II-48})$$

et le signal à la pulsation  $\omega_L$  sera alors donné par

$$S(\omega_L) = \int f(v_L, \alpha) h(\tau_1(\alpha)) d\alpha \quad (\text{II-49})$$

Dans nos conditions expérimentales (cf tableau II-4), cette contribution  $h_2$  est produite par des molécules restant dans le faisceau laser un temps de l'ordre de 50 ms ! Elle est donc inobservable; en effet, les molécules qui en seraient la cause sont l'objet de collisions, soit avec le gaz résiduel de la chambre d'expérience, soit avec les autres particules des jets. L'effet de ces collisions est de faire sortir la molécule considérée du faisceau laser, ou au minimum de détruire la cohérence optique. On peut donc estimer que, du fait de ces collisions, aucune molécule ne restera à résonance dans le faisceau laser pendant un temps supérieur à  $\tau_c \simeq 100 \mu\text{s}$ . Nous reviendrons plus loin sur la sensibilité de nos mesures à ce temps de coupure  $\tau_c$ .

La figure II-11 donne l'allure des variations de

$$\frac{h(\tau_1)}{\omega_1} = \frac{\pi}{2} \Gamma \tau_1 \exp \left( -\frac{\Gamma \tau_1}{2} \right) \left[ I_0 \left( \frac{\Gamma \tau_1}{2} \right) + I_1 \left( \frac{\Gamma \tau_1}{2} \right) \right]$$

en fonction de  $\Gamma \tau_1$ . On a aussi fait figurer les deux comportements asymptotiques de cette fonction (cas limites 2 et 4 explicités dans le tableau II-3).

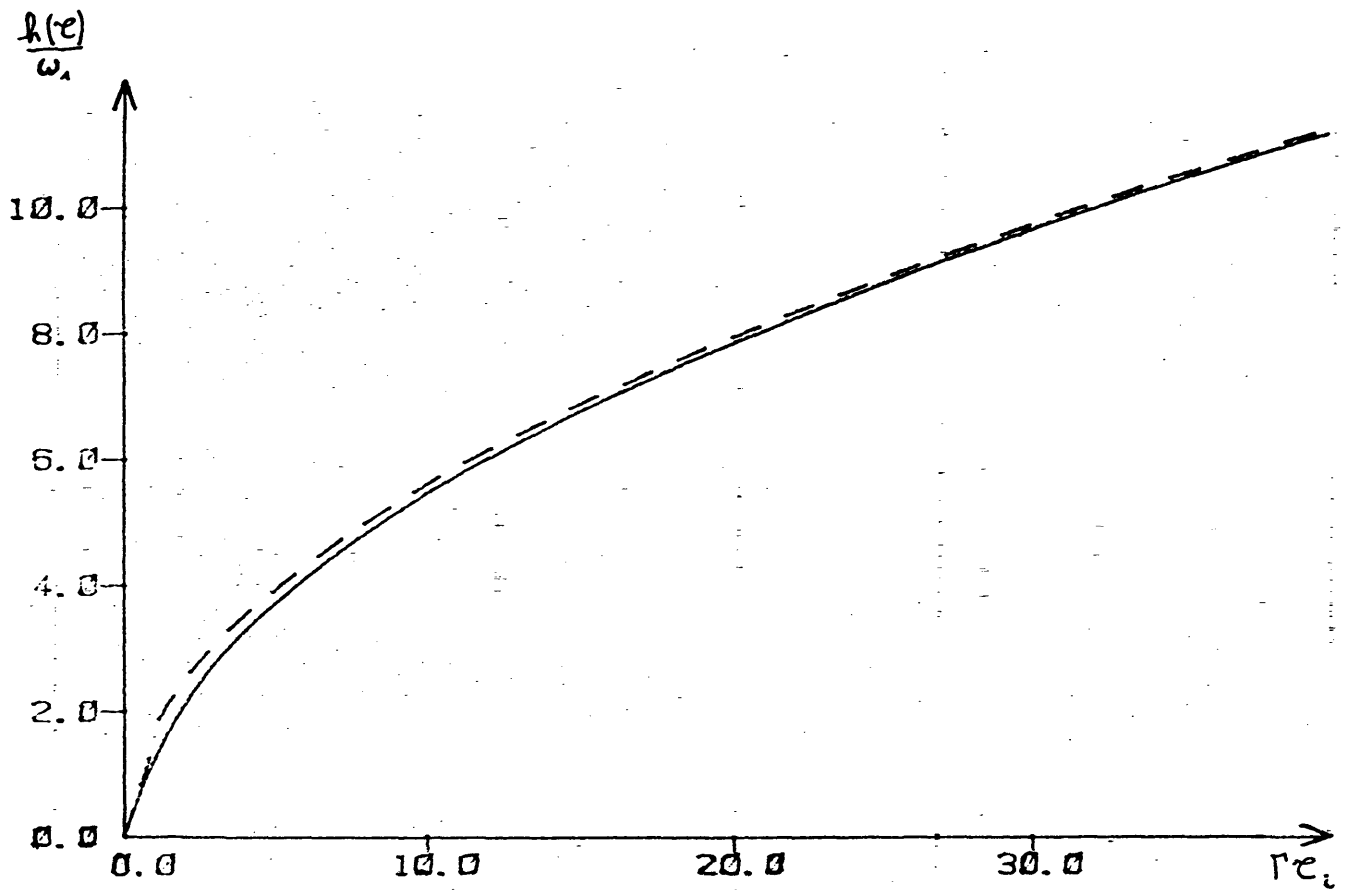


Figure II-11 variations de la fonction  $h$  avec  $\Gamma\tau_1$  (—) ainsi que ses formes asymptotiques (dont l'expression est donnée par les cas 2 et 4 du tableau II-3) (-----)

II.C.2 Géométrie de la collision.

La détermination complète de la fonction de distribution des molécules IF produites implique le calcul d'une intégrale multidimensionnelle (éq II-49) portant sur l'ensemble des paramètres décrivant d'une part chacun des partenaires de collision et d'autre part tous les produits possibles de chaque collision élémentaire, et ce, en chaque point du volume d'intersection des deux jets. Celle-ci sera calculée par la méthode de Monte-Carlo, bien adaptée au calcul d'intégrales portant sur un nombre élevé de dimensions. Nous serons ainsi amenés à tenir compte de la fonction de distribution des variables externes (vitesse de translation) et internes (structure fine pour le fluor, vibration - rotation pour la molécule d'iode) de chacun des deux réactifs. Chaque collision élémentaire ainsi définie donnera lieu (lorsqu'elle sera réactive) à une distribution de molécules IF décrite (dans le référentiel du centre de masse) par la section efficace différentielle d'état à état.

Décrivons tout d'abord la géométrie de la zone de collision. Rappelons que les axes des 2 jets et du faisceau laser sont concourants et forment un trièdre orthogonal. Nous désignerons par O le point d'intersection de ces 3 axes que nous appellerons "centre" de la zone de collision. Ces trois axes déterminent un repère (O,X,Y,Z). Chaque jet moléculaire sera supposé conique, de sommet  $S_1$  et tel que les vitesses des molécules en tout point M du jet soient toujours dirigées selon le vecteur  $\vec{S_1M} : \vec{V}_1 \propto \vec{S_1M}$ . Cette approximation revient à supposer d'une part que les dimensions de la buse sont petites devant la distance  $S_1M$  et d'autre part que le régime effusif est atteint à une distance de la buse petite devant  $S_1M$ ; ceci est très bien vérifié pour le jet de fluor et un peu moins bien pour le jet d'iode situé plus près de la zone de collision et dont le nombre de Knudsen dans la buse est moins élevé ( $OS_2 = 10$  mm et le régime effusif est atteint 2 à 3 mm après la sortie de la buse). Chaque jet sera décrit en coordonnées sphériques  $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$  dans un repère d'origine  $S_1$  et d'axe principal confondu avec l'axe de symétrie du jet.

En un point M donné, la description du jet ne fait intervenir qu'une seule variable, le module de la vitesse V. La distribution de densité de molécules de vitesse comprise entre V et V + dV, au point de coordonnées (r,θ) est  $\frac{dn}{dV}(r,\theta,V) dV$ , avec (cf I-13 et I-19) :

$$\frac{dn}{dV}(r,\theta,V) = \frac{K \cdot \dot{N}}{\pi r^2} a_3 \frac{V^2}{\alpha^4} \exp \left[ - \left( \frac{V-u}{\alpha} \right)^2 \right] \cos^b \left[ \frac{\pi \theta}{2 \theta_0} \right] \quad (\text{II-50})$$



avec  $b=3$ ,  $K=2$ ,  $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$  pour le jet de fluor;  $b=4,32$ ,  $K=1,35$ ,  $\theta_0=2,28$  pour le jet d'iode.  $a_3$  est une constante de normalisation sans dimension de la distribution de vitesses (cf I-15),  $u$  et  $\alpha$  sont la vitesse d'ensemble et la vitesse transverse moyenne du jet (cf I-16).

Les distributions d'énergie interne des réactifs seront supposées pouvoir être représentées par des températures caractéristiques. En ce qui concerne la structure fine du fluor, celle-ci est constituée de deux niveaux  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$  séparés par une énergie de 0,05 eV. La relaxation de la structure fine étant assez peu probable face aux processus de diffusion élastique, nous négligerons toute relaxation entre niveaux de structure fine au cours de la détente supersonique. Pour décrire la répartition de population entre niveaux de structure fine, nous prendrons donc une température égale à la température de la source du jet, soit  $T_{SF} \simeq 1000$  K. La distribution rovibrationnelle de notre jet d'iode n'a pas pu être mesurée. Nous nous contenterons donc de prendre des valeurs réalistes estimées à partir de mesures trouvées dans la littérature sur des jets analogues au nôtre [Churassy, 1976] :  $T_r \simeq 100$  K,  $T_v \simeq 200$  K (cf § I.A.4). Remarquons au passage que la rotation se relaxe toujours plus efficacement que la vibration, car elle nécessite l'échange de plus faibles quantités d'énergie.

La distribution de niveaux vibrationnels de l'iode tout comme la structure fine du fluor s'étend sur un nombre assez limité de niveaux (le quantum de vibration de l'iode vaut 0,0266 eV, soit environ 300 K); nous les traiterons par des sommations discrètes. La constante de rotation de l'iode est au contraire extrêmement faible ( $B_{v=0} = 0,0373$  cm<sup>-1</sup>) et la distribution rotationnelle s'étale sur une centaine de niveaux. Comme la section efficace différentielle ne semble pas dépendre de l'état quantique de rotation autrement que par le supplément d'énergie apporté, nous traiterons la rotation comme une distribution continue d'énergie. La fonction normalisée de distribution d'énergie interne s'écrira donc

- pour le jet de fluor :

$$f_\epsilon = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon E_{SF}}{kT_{SF}}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_{SF}}{kT_{SF}}\right)} \quad (\text{II-51})$$

avec  $\epsilon=0$  pour l'état  $^2P_{3/2}$  et  $\epsilon=1$  pour l'état  $^2P_{1/2}$ .  
- et pour le jet d'iode :

$$g_{\nu}(E_r) dE_r = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{\nu}}{kT_{\nu}}\right) \right] \exp\left(-\frac{\nu \hbar\omega_{\nu}}{kT_{\nu}}\right) \exp\left(-\frac{E_r}{kT_r}\right) \frac{dE_r}{kT_r} \quad (\text{II-52})$$

On peut a priori raisonnablement penser que les distributions d'énergie interne et externe ne sont pas corrélées. Chaque collision inélastique, qui modifie l'énergie interne des réactifs, est en effet immédiatement suivie d'un grand nombre de collisions élastiques qui thermalisent leur énergie externe. La fonction de distribution décrivant complètement l'état de nos jets est donc le produit des fonctions de distribution des variables externes (II-50) et internes (II-51 ou II-52 suivant le jet).

En un point  $\vec{R}$  donné, un état  $i$  du système avant collision sera donc décrit par la donnée des deux modules de vitesses  $V_1$  et  $V_2$  des deux partenaires de collision (qui définit donc complètement les vecteurs  $\vec{V}_1$  et  $\vec{V}_2$ ), par l'état de structure fine du fluor ( $\epsilon=0$  ou  $1$ ), par l'état de vibration ( $\nu_I$ ) et l'énergie de rotation ( $E_r$ ) de l'iode. Les collisions entre ces deux partenaires donnent lieu à une distribution de produits de réaction qui, dans le référentiel du centre de masse, est de symétrie cylindrique autour de la direction de leur vitesse relative initiale  $\vec{V}_R$ ; cette distribution est décrite par la section efficace différentielle d'état à état  $\frac{d\sigma}{d\Omega}_{(i \rightarrow f)}(\theta)$ , où  $f$  représente l'état interne des produits de réaction (vibration et rotation de IF, éventuellement état de structure fine de I). Ainsi, le nombre de molécules IF produites par unité de temps dans un volume  $d^3R$  autour du point  $M$ , avec une vitesse  $\vec{v}_{IF}$  (dans le référentiel du centre de masse) pointant dans une direction  $\Omega = (\theta, \varphi)$  par rapport à  $\vec{V}_R$ , à partir de partenaires de collision dans l'état initial  $i$ , est

$$d^3 \dot{N}_{IF} = \frac{d\sigma}{d\Omega}_{(i \rightarrow f)}(\theta) v_R \frac{dn_1}{dV_1} f_{\epsilon} \frac{dn_2}{dV_2} g_{\nu_I}(E_r) d^3R dV_1 dV_2 dE_r d^2\Omega \quad (\text{II-53})$$

La trajectoire de la molécule IF ainsi formée est une droite définie par le point  $M$  où a eu lieu la collision et la vitesse de la molécule  $\vec{V}_{IF} = \vec{v}_{IF} + \vec{V}_c$  (où  $\vec{V}_c$  est la vitesse du centre de masse). La vitesse de la molécule dans le référentiel du centre de masse  $\vec{v}_{IF}$  est directement proportionnelle à la vitesse relative des deux produits de réaction  $\vec{V}'_R = \vec{v}_{IF} - \vec{v}_I$  :

$$\vec{v}_{IF} = \frac{M_I}{2 M_I + M_F} \vec{v}_R \quad (\text{II-54})$$

dont le module est déterminé par conservation de l'énergie:

$$\frac{\mu}{2} v_R^2 + \epsilon E_{SF} + \nu_I \hbar \omega_I + E_R + \Delta E = \frac{\mu'}{2} v_R'^2 + E(\nu, J) \quad (\text{II-55})$$

où  $\mu$  et  $\mu'$  sont les masses réduites du système avant et après réaction et où  $\Delta E = E_D(IF) - E_D(I_2)$  est l'exoénergicité de la réaction c'est à dire la différence des énergies de dissociation de IF et de  $I_2$ .  $E(\nu, J)$  représente ici l'énergie interne des produits de réaction (en l'occurrence IF). La molécule IF considérée reste un temps  $\tau_1$  dans le faisceau laser, qu'on suppose ici cylindrique, de diamètre  $\Phi_L = 3\text{mm}$ . Evidemment, la trajectoire de certaines molécules ne traverse pas le faisceau laser, de sorte que, pour ces molécules,  $\tau_1 = 0$ . Chaque molécule contribue au signal proportionnellement à  $h(\tau_1)$ , de sorte que le signal, intégré sur le profil Doppler d'une raie, s'écrit

$$S = \sum_{\epsilon, \nu_I} \int h(\tau_1) d^3 N_1 \quad (\text{II-56})$$

Ce signal est bien entendu proportionnel à la fréquence de Rabi  $\omega_1$  et aux débits des deux jets; toutefois, le coefficient de proportionnalité  $S/\omega_1 N_1 N_2$  dépend de l'énergie interne des produits de réaction  $E(\nu, J)$ . Il est donc important de connaître cette dépendance pour pouvoir déterminer les variations de la section efficace de réaction en fonction de l'énergie interne des produits de réaction.

Malheureusement, pour déterminer les variations de  $S/\omega_1 N_1 N_2$  avec l'énergie interne  $E(\nu, J)$ , il faudrait connaître la dépendance angulaire de

la section efficace différentielle  $\frac{d\sigma}{d\Omega}_{(1 \rightarrow f)}$ . Cette donnée nous manque. En

son absence, nous avons décomposé la section efficace différentielle sur la base des polynômes de Legendre

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{(1 \rightarrow f)}(\theta) = \sum_{\ell} \lambda_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta) \quad (\text{II-57})$$

et nous avons calculé les intégrales  $I_{\ell}$  définies par

$$\omega_1 \dot{N}_1 \dot{N}_2 I_\ell = \sum_{\epsilon, \varphi_1} \int h(\tau_1) P_\ell (\cos \theta) V_R \times \\ \times \frac{dn_1}{dV_1} f_2 \frac{dn_2}{dV_2} g_v (E_R) d^3R dV_1 dV_2 dE_R d^2\Omega \quad (\text{II-58})$$

Chacune de ces quantités est en quelque sorte la "fonction d'appareil" de notre expérience pour une section efficace différentielle proportionnelle à  $P_\ell (\cos \theta)$ . Le signal de fluorescence s'exprime alors sous la forme

$$S = \omega_1 \dot{N}_1 \dot{N}_2 \sum_{\ell} \lambda_\ell I_\ell \quad (\text{II-59})$$

### II.C.3 La "fonction d'appareil" de l'expérience : calculs et résultats

Nous avons calculé numériquement les intégrales  $I_\ell$  introduites au paragraphe précédent (cf éq II-58). Ce calcul est une intégration dans un espace de dimension 10 (en incluant les deux sommations discrètes sur  $\epsilon$  et  $\varphi_1$ ). Pour l'effectuer, nous avons utilisé la méthode de Monte-Carlo [Hammersley et Handscomb, 1964] qui permet d'évaluer de manière probabiliste l'intégrale d'une fonction sur un pavé  $[0,1]^D$ .

Afin d'améliorer la précision de notre calcul, nous avons modifié les intégrales à évaluer de façon à n'intégrer que des fonctions lentement variables (méthode par échantillonnage selon l'importance). Ceci nous a conduit à plusieurs changements de variables. Par exemple, plutôt que de tirer directement au sort la vitesse d'un jet, nous avons choisi de tirer au sort la variable  $\int_0^V v^2 \exp \left[ -\left(\frac{v-u}{\alpha}\right)^2 \right] dv$  convenablement normalisée sur le segment  $[0,1]$ . Au prix d'une légère complication analytique, on peut ainsi diminuer considérablement la durée du calcul sans en altérer la précision. Les variables effectivement tirées sont précisées dans le tableau II-5.

Toujours dans le but d'améliorer la vitesse de convergence de ce calcul, nous avons utilisé non pas des nombres aléatoires (pour lesquels la convergence de l'intégrale est en  $1/\sqrt{N}$ , où  $N$  est le nombre de tirages), mais des nombres de Halton, pour lesquels l'intégrale converge en  $(\ln N)^D/N$  (où  $D$  est le nombre de dimensions de l'intégrale à évaluer) [Hammersley et Handscomb, 1964; Goursaud, 1984].

Tableau II-5 :

## Variables aléatoires utilisées

Coordonnées du point de collision  $\rightarrow X, Y, Z.$ 

Vitesse du jet de fluor

$$\rightarrow F_1(V_1) = \int_0^{V_1} v^2 \exp \left[ -\frac{(v-u_1)^2}{\alpha_1} \right] dv$$

Vitesse du jet d'iode

$$\rightarrow F_2(V_2) = \int_0^{V_2} v^2 \exp \left[ -\frac{(v-u_2)^2}{\alpha_2} \right] dv$$

Structure fine du fluor

$$\rightarrow x_\epsilon : \begin{cases} \epsilon = 0 & \text{si } x_\epsilon < (1 + \exp - \frac{E_{SF}}{kT_{SF}})^{-1} \\ \epsilon = 1 & \text{sinon} \end{cases}$$

Vibration de  $I_2$ 

$$\rightarrow x_\nu : \nu = \nu_0 \text{ si } \sum_{\nu=0}^{\nu_0-1} P(\nu) < x_\nu < \sum_{\nu=0}^{\nu_0} P(\nu)$$

Energie de rotation de  $I_2$ 

$$\rightarrow x_R = \exp \left( -\frac{E_R}{kT_R} \right)$$

Direction de la vitesse relative des produits de réaction dans le référentiel du centre de masse

$$\rightarrow \cos \theta, \frac{\varphi}{2\pi}$$

Nous avons calculé chacune des intégrales  $I_\ell$  ( $\ell=0, 1$  et  $2$ ) en fonction de l'énergie interne des produits de réaction  $E(v, J)$ . Les données expérimentales utilisées ont été regroupées dans le tableau II-6 et les résultats sont présentés sur la figure II-12. Chaque calcul a été effectué avec un échantillonnage de  $N=3000$  essais environ, dont 1000 conduisaient à des temps d'interaction  $\tau_1$  non nuls. Nous avons vérifié que ces calculs avaient convergé de façon satisfaisante en reproduisant certains de ces résultats avec des échantillons de taille 10 fois plus grande. D'autre part, nous avons évalué sur ces résultats l'influence du temps de coupure  $\tau_c$  de la fonction  $h(\tau)$  introduit au paragraphe II.C.1. En fait, la probabilité qu'une molécule de IF reste en résonance avec le laser pendant un temps très long (par exemple supérieur à 100  $\mu$ s) est suffisamment faible pour que l'influence du temps de coupure  $\tau_c$  sur les valeurs de l'intégrale  $I_\ell$  soit négligeable.

L'allure des résultats présentés sur la figure II-12 peut facilement être interprétée: les extréma des courbes, obtenus pour une énergie interne des produits  $E(v, J)$  de l'ordre de 1,20 eV, correspondent à une énergie cinétique des produits de 18 meV, c'est à dire à une vitesse de IF dans le référentiel du centre de masse de 320 m/s environ. Cette vitesse est alors de l'ordre de grandeur de la vitesse du centre de masse ( $\approx 290$  m/s). C'est à dire qu'une partie des molécules de IF est émise avec une vitesse très faible (dans le plan perpendiculaire au faisceau laser): ces molécules passent donc un temps long dans le faisceau laser et contribuent donc préférentiellement au signal de fluorescence. La divergence du temps d'interaction  $\tau_1$  pour de telles valeurs de l'énergie interne  $E(v, J)$  est atténuée dans les résultats présentés figure II-12, car dans le calcul des intégrales  $I_\ell$ , on a pris en compte la dispersion de l'énergie totale et les dispersions angulaires des vitesses des jets (et, de plus, la fonction  $h(\tau_1)$  croît comme  $\sqrt{\tau_1}$  pour les grandes valeurs du temps d'interaction, donc plus lentement que  $\tau_1$ ).

On peut remarquer que les trois intégrales  $I_\ell$  avec  $\ell = 0, 1$  et  $2$  ont, à un facteur d'échelle près, le même comportement en fonction de l'énergie interne. Ainsi, si la section efficace différentielle d'état à état a la même dépendance angulaire pour tous les états d'arrivée, on est susceptible de connaître la dépendance en énergie interne  $E(v, J)$  de notre "fonction d'appareil"  $S/\omega_1 N_1 N_2$  (à une constante multiplicative près); dans cette hypothèse, on pourrait donc déduire directement de nos résultats les variations de la section efficace de réaction en fonction de l'état interne de IF. Cependant, d'une manière générale, la section efficace différentielle n'a aucune raison d'être indépendante de l'état d'arrivée; qui plus est, dans le cas de la réaction  $F + I_2$ , les résultats récents de

Tableau II-6 :  
*Paramètres utilisés dans le calcul Monte-Carlo  
 des "fonctions d'appareil"  $I_{\ell}$*

Jet de fluor :

|  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| - ouverture angulaire $\alpha_F$                         | $\text{tg } \alpha_F = 0,025$     |
| - distance buse-centre de collision                      | $OS_1 = 60 \text{ mm}$            |
| - vitesse moyenne  | $u_1 = 1020 \text{ m/s}$          |
| - largeur de la distribution de vitesses                 | $\alpha_1 = 134 \text{ m/s}$      |
| - paramètres de la distribution<br>angulaire de vitesses | $b = 3; \theta_0 = \frac{\pi}{2}$ |
| - température de structure fine                          | $T_{SF} = 1000 \text{ K}$         |

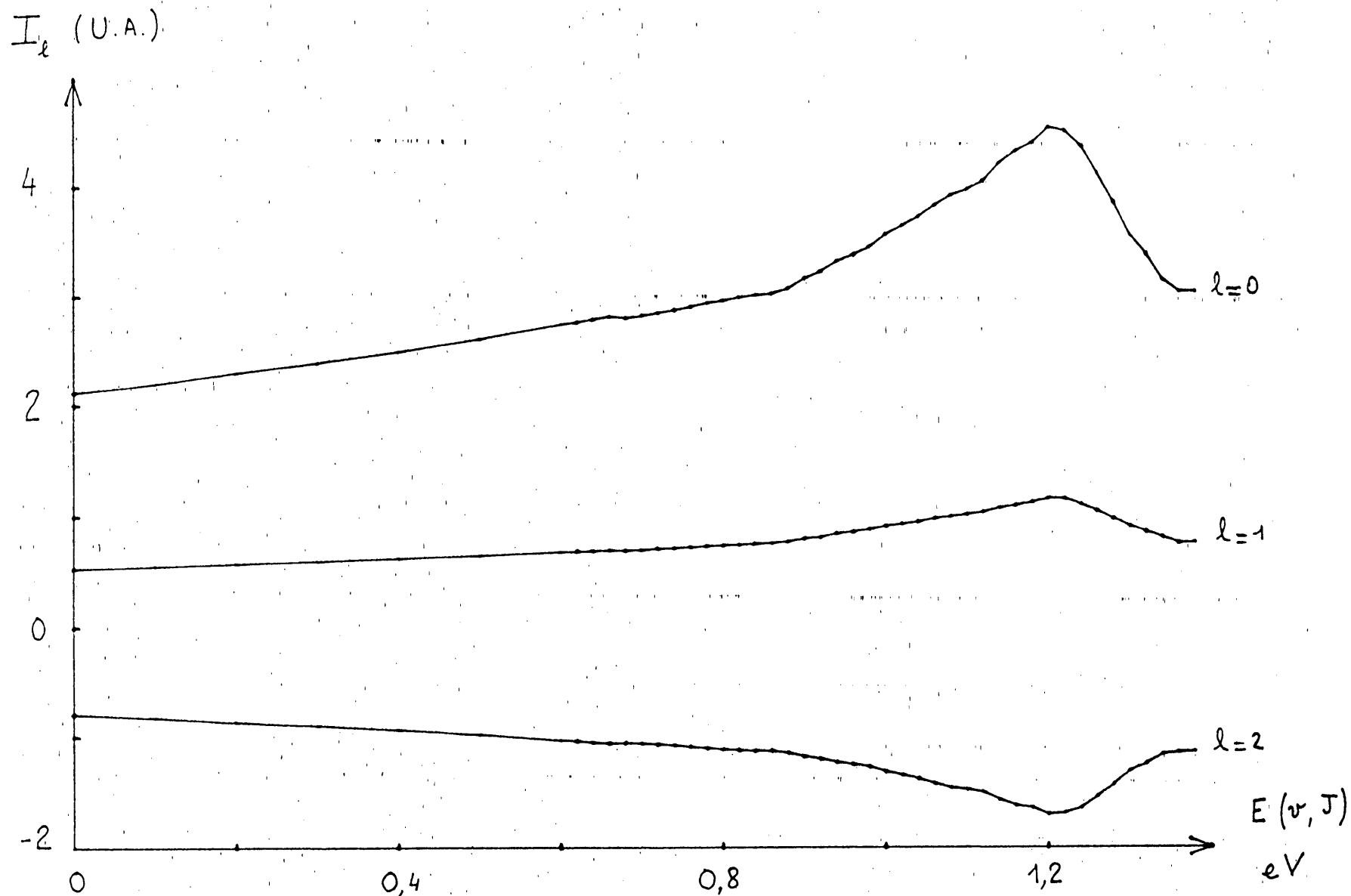
Jet d'iode :

|  |  |
|--|--|
| - ouverture angulaire $\alpha_I$                         | $\text{tg } \alpha_I = 0,5$            |
| - distance buse-centre de collision                      | $OS_2 = 10 \text{ mm}$                 |
| - vitesse moyenne  | $u_2 = 300 \text{ m/s}$                |
| - largeur de la distribution de vitesses                 | $\alpha_2 = 51 \text{ m/s}$            |
| - paramètres de la distribution<br>angulaire de vitesses | $b = 4,32; \theta_0 = 2,28 \text{ Rd}$ |
| - Température vibrationnelle                             | $T_V = 200 \text{ K}$                  |
| - Température rotationnelle                              | $T_R = 100 \text{ K}$                  |

Divers

|  |   |
|--|---|
| - diamètre faisceau laser  | $\Phi_L = 3 \text{ mm}$                   |
| - taux de décroissance radiative<br>de l'état excité de IF                                 | $\Gamma = 1,22 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ |
| - temps d'interaction maximum admissible<br>(= temps de coupure de la fonction $h(\tau)$ ) | $\tau_c = 100 \mu\text{s}$                |

Figure II-12 : variation des fonctions d'appareil  $I_\ell$  ( $\ell=0, 1, 2$ ) en fonction de l'énergie interne de la molécule IF formée. Les molécules de plus basse énergie interne que nous avons observées ( $v=9, J=0$ ) ont une énergie interne de 0,65 eV.





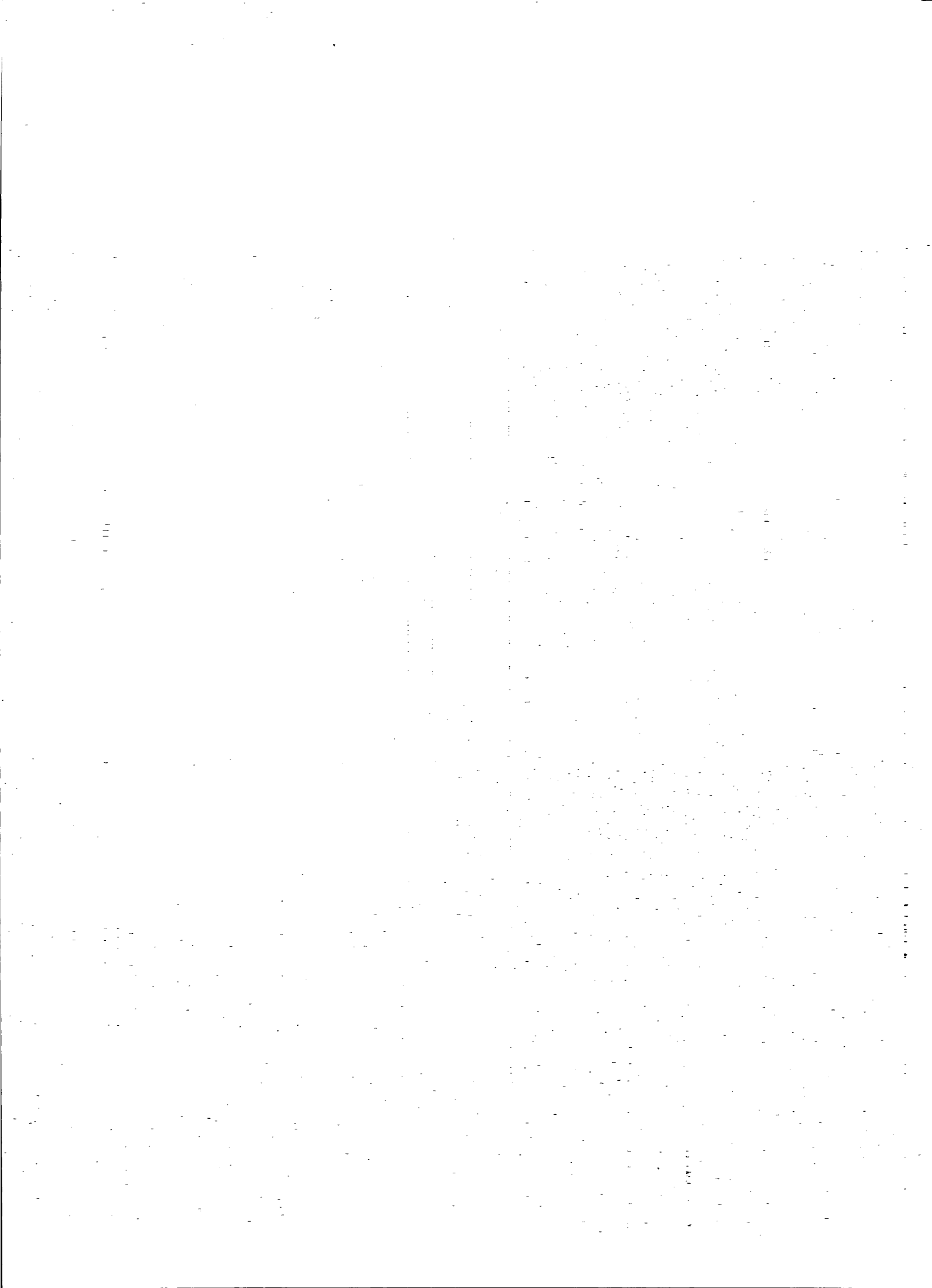
Firth et al [1988] montrent que le comportement angulaire de la section efficace différentielle n'est très certainement pas indépendant de l'énergie interne de IF (et surtout de la nature (vibration ou rotation) de cette énergie interne) (cf § V.B.2). Dans ces conditions, il faudrait connaître la dépendance angulaire de la section efficace différentielle pour chaque niveau  $(\nu, J)$  (c'est à dire déterminer des coefficients  $\lambda_{\ell}(\nu, J)$ ) pour pouvoir déduire de nos mesures d'intensités de raies les variations de la section efficace de réaction avec l'état interne de IF produit.

En l'absence d'informations quantitatives sur la dépendance angulaire de la section efficace différentielle pour chaque niveau  $(\nu, J)$  (nous expliquons dans la partie IV.D comment nous pensons être en mesure d'obtenir prochainement cette information), nous avons choisi de présenter nos résultats dans la suite de ce mémoire (cf chapitre IV) sous la forme de densités dans la zone de collision de molécule IF dans tel ou tel état quantique, quantité que nous avons effectivement mesurée. Compte tenu de la faible dépendance des "fonctions d'appareil"  $I_{\ell}$  avec l'énergie interne de IF, nous pouvons affirmer que les variations de cette densité avec l'état quantique de IF rendent compte correctement de celles de la section efficace de collision.

## II.D CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de montrer qu'une compréhension détaillée du processus d'interaction molécule-laser est indispensable pour interpréter correctement les résultats d'une expérience de détection de produits de réaction par fluorescence induite par laser. Nous avons mis en évidence l'importance des processus de saturation cohérente d'une transition moléculaire sur lesquels nous avons apporté un éclairage nouveau, tant théorique qu'expérimental. Les phénomènes observés diffèrent nettement du processus de saturation incohérente, processus qui a été le plus souvent rencontré jusqu'à présent dans les expériences de collisions réactives (qui sont -pour la plupart d'entre elles- réalisées avec des sources lasers pulsées). Nous avons ainsi mis en évidence plusieurs régimes de saturation suivant les valeurs relatives des différents paramètres du système (durée de vie de l'état excité, temps d'interaction, pulsation de Rabi). En particulier, dans nos conditions expérimentales, le signal de fluorescence induite par laser se trouve dans un régime linéaire en pulsation de Rabi, c'est à dire proportionnel à la racine carrée de la puissance laser, et ce sur une très large gamme.

Mais le signal de fluorescence induite par laser dépend le plus souvent du temps d'interaction de la molécule avec le faisceau laser (la seule exception survient lorsque toutes les classes de vitesses sont simultanément saturées, ce qui est difficile à réaliser expérimentalement). Dans le cas d'un laser continu, ce temps d'interaction est égal au temps de traversée du faisceau laser par la molécule. Ce temps de traversée dépend du point où a été formée la molécule, du module et de la direction de sa vitesse. Dans le cas où le volume de collision n'est pas petit devant le volume d'interaction, et où la vitesse du centre de masse n'est pas négligeable devant la vitesse de recul de la molécule formée, le temps d'interaction dépend en particulier de la direction de la vitesse de recul et donc de la section efficace différentielle associée à la formation de l'état quantique sondé. Pour prendre en compte cet effet et déterminer la fonction reliant l'intensité des raies de fluorescence induite par laser au flux de formation dans chaque état quantique, nous avons calculé explicitement la fonction de distribution des temps d'interaction. Ceci nous a alors permis -en supposant la section efficace différentielle projetée sur une base de polynômes orthogonaux- de calculer explicitement la fonction de transfert associée à chacun de ces polynômes. Ainsi, -moyennant une connaissance de la dépendance angulaire de la section efficace différentielle avec l'état interne- il nous est possible de déduire de nos mesures la section efficace d'état à état.



CHAPITRE II

LA TRANSITION  $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^3\Pi_0^+$  DE IF.



### INTRODUCTION

Ce chapitre rassemble un certain nombre de caractéristiques des états X et B de IF, ainsi que de la transition ( $B^3\Pi_0 \leftarrow X^1\Sigma^+$ ) qui est utilisée pour sonder la répartition d'énergie dans l'état X. Il s'agit, d'une part de propriétés indispensables à l'interprétation correcte des données de fluorescence induite par laser (spectroscopie, structure hyperfine, moments dipolaires de transition), et d'autre part de propriétés qui sont apparues au cours de ces mesures d'intensités de raies.

En tout premier lieu, une description correcte de la spectroscopie de cette transition est indispensable pour identifier sans erreur les niveaux initial et final des transitions moléculaires observées. Les constantes spectroscopiques connues au début de notre travail [Trickl et Wanner, 1984] étaient d'assez bonne qualité, mais les niveaux rotationnels que nous avons observés s'étendent jusqu'à des valeurs ( $J \leq 150$ ) beaucoup plus élevées que celles ( $0 \leq J \leq 80$ ) sur lesquelles ces constantes avaient été calculées, et seuls les niveaux vibrationnels de l'état X inférieurs à 12 avaient été observés (alors que notre réaction peuple les niveaux jusqu'à  $v=20$  inclus). L'utilisation de ces constantes à l'extérieur de cette gamme conduit à des décalages entre les positions observées et calculées des raies pouvant atteindre le  $\text{cm}^{-1}$  dans les cas extrêmes (cf figure III-1; ce phénomène est accentué par l'importante anharmonicité de l'état B qui rend caduque toute tentative d'utilisation des constantes à l'extérieur de l'intervalle de valeurs de J dans lequel elles ont été ajustées). C'est pourquoi, en nous basant sur la bonne qualité de nos mesures de longueurs d'onde, nous avons entrepris une nouvelle étude complète de la spectroscopie de cette transition, en incluant l'ensemble des données disponibles sur cette transition. Cette étude est présentée dans un article en cours de publication à "Molecular Physics" que nous reproduisons intégralement dans la partie A.

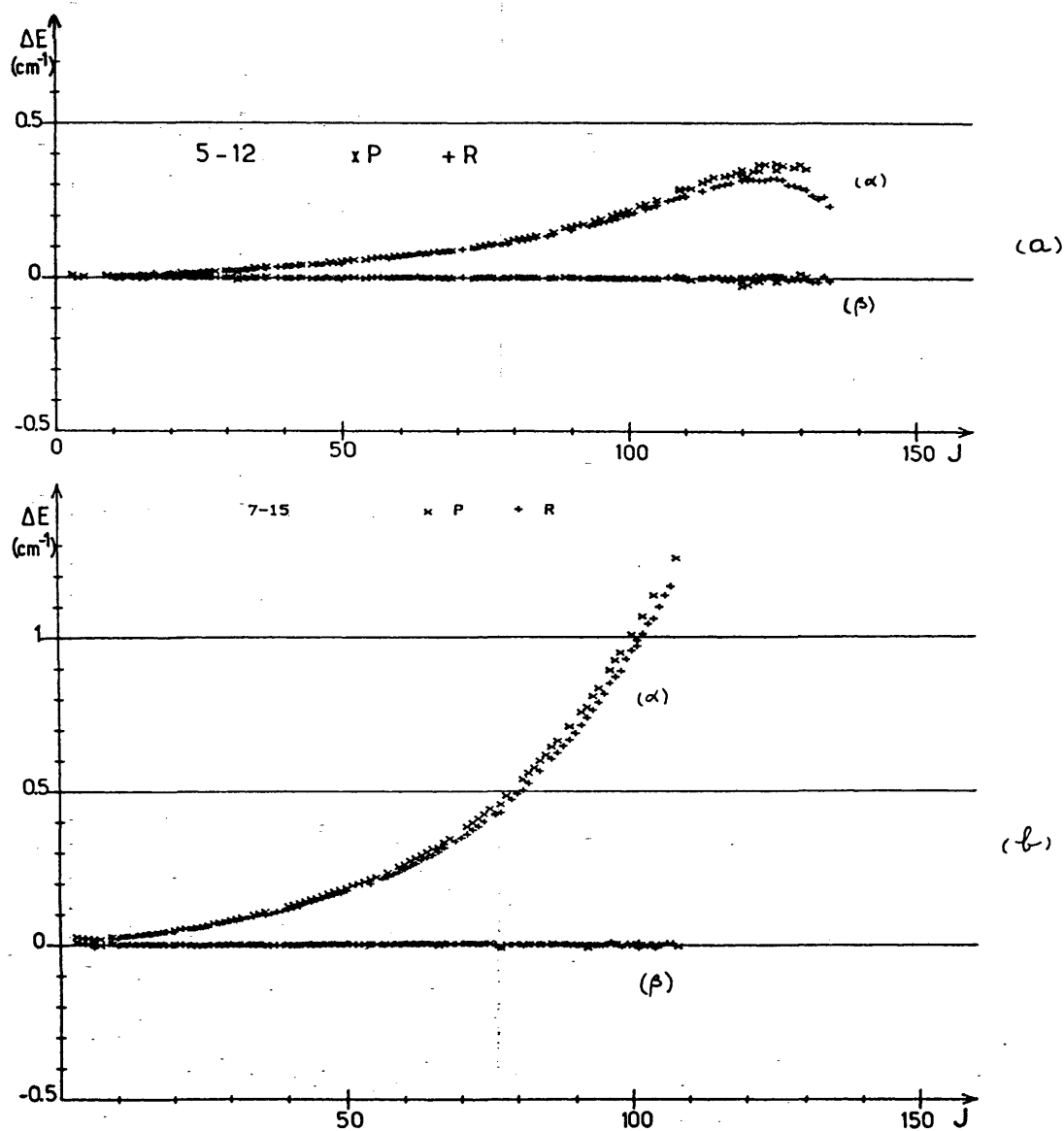
Une deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à quelques rappels des informations existantes sur la structure hyperfine de cette transition. Celles-ci seront utilisées lorsque, désirant déterminer des sections efficaces différentielles, il nous faudra nous affranchir de la contribution de cette structure hyperfine à la forme de raie.

Les constantes spectroscopiques déterminées dans la partie III-A nous ont permis de construire les courbes de potentiel des états X et B par la

méthode RKR, puis de calculer les fonctions d'onde vibrationnelles. En utilisant la courbe de variation du dipôle de transition avec la distance internucléaire [Trautmann et al, 1985], nous avons calculé les éléments de matrice de transition des bandes vibrationnelles observées, ainsi que leur variation avec  $J$ . Nous verrons en particulier que cette dernière peut jouer un rôle important dans certaines transitions pour lesquelles l'élément de matrice dipolaire s'annule pour certaines valeurs de  $J$ . Ces calculs seront présentés dans la partie III.C.

La détectivité des différents niveaux rovibrationnels de l'état B sera ensuite déterminée à partir de ces éléments de matrice dipolaires, de la courbe de transmission du filtre et du rendement quantique du photomultiplicateur utilisé. Ces coefficients seront ensuite utilisés dans le chapitre IV pour le calcul des populations de l'état X (partie III.D).

Nous présenterons enfin un résultat complémentaire apporté par notre expérience qui nous a permis d'enrichir notre connaissance de l'état B : en effet, la comparaison de populations d'un même niveau vibrationnel  $v'$  déterminées par l'intermédiaire de transitions vers différents niveaux  $v'$  de l'état B constitue un test, à la fois de la bonne cohérence de notre expérience, mais aussi de la détermination correcte de la détectivité des différents  $v'$ . Or cette comparaison fait apparaître des discontinuités dans la variation avec  $J'$  de la détectivité des niveaux  $v'$  les plus élevés (que nous avons déjà évoquées au § II.B.5.d). Celles-ci sont provoquées par la prédissociation de l'état B qui a déjà été observée sur les niveaux  $v' \geq 8$  [Clyne et McDermid, 1978], et que nous avons mis en évidence jusqu'au niveau  $v' = 4$ . Une bonne compréhension de cette prédissociation n'est pas directement indispensable à la détermination correcte des populations rovibrationnelles de l'état X; Il est cependant indispensable d'en connaître l'existence afin de pouvoir éliminer les transitions correspondantes et d'éviter ainsi une importante source d'erreur. La partie III.E est ainsi consacrée à la présentation des nouveaux résultats que nous avons obtenus sur cette prédissociation ainsi qu'à une interprétation qualitative de leur origine.



**Figure III-1 :** Ecarts entre les positions des raies de IF mesurées et calculées à partir d'une part des données spectroscopiques de Trickl et Wanner ( $\alpha$ ), et d'autre part à partir de nos constantes révisées ( $\beta$ ).

(a) bande 7-15

(b) bande 5-12

Les grands décalages observés (jusqu'à  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) sont dus au fait que les niveaux  $v \geq 12$  n'avaient pas été observés par Durie [1966]





MOLECULAR PHYSICS, 1987, VOL. 62, NO. 0, 000-000

## The IF $B-X$ system: New high resolution L.I.F. spectrum and analysis

by G. GOUÉDARD, N. BILLY, B. GIRARD and J. VIGUÉ

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'ENSt, 24, Rue Lhomond  
75231 Paris Cedex 05, France

(Received 3 August 1987; accepted 12 August 1987)

The technique of laser induced detection of chemical reaction products has been used to study the reaction:  $I_2 + F \rightarrow IF + I$ . Using a single frequency dye laser and an accurate wavenumber measurement, the  $X^1\Sigma^+ \rightarrow B^3\Pi(0^+)$  excitation spectrum of the product IF molecules has been studied with high resolution over a large spectral range (700–789 nm and 837–873 nm). Due to the exoenergicity of the reaction very high rovibrational levels are populated in the  $X$  state up to  $v'' = 20$ . Our measurements, together with those of previous authors, have allowed us to obtain an improved and extended spectroscopic representation of the  $X$  and  $B$  states of IF in terms of Dunham coefficients.

### 1. Introduction

The first detailed study of the IF  $B-X$  system was the one of Durie [1] who observed at high resolution that chemiluminescent spectrum produced in a  $I_2 + F_2$  flame. Clyne *et al.* [2] observed additional emission bands by atomic I and F recombination in the presence of singlet oxygen. Tiemann *et al.* studied rotational spectra and hyperfine structures of IF in the  $X^1\Sigma^+$  [3] and  $B^3\Pi(0^+)$  [4] states; Hartmann [5(a)] and Sandfuchs [5(b)] recorded optical absorption spectra giving in particular precise measurements of  $B(v') \leftarrow X(v'' = 0)$  bandheads. The more complete high resolution analysis of this spectrum was the one of Trickl and Wanner [6], who determined a set of Dunham constants from the observation of bandheads in the excitation spectra of IF molecules produced in a crossed beam  $F + IX \rightarrow IF + X$  ( $X = CF_3, Cl$ ) experiment together with a compilation of previous studies [1, 3, 5(a)].

Laser induced fluorescence detection of chemical reaction products has been the source of great progress in the study of reactive collisions. However this technique needs a very detailed knowledge of the states involved in the observed transitions: first one has to know, as precisely as possible, the wavelengths of the transitions or, conversely, the identification of the quantum numbers implied in an observed excitation line; then the important parameter is the intensity of this line, from which one wants to deduce the population of the initial absorbing level: one thus has to know the various transition strengths, for absorption and fluorescence, which must be deduced from calculated Franck-Condon factors, dipole matrix elements, etc. ... This shows that a very good knowledge of the spectroscopy and wavefunctions of the product molecules is a necessary condition for quantitative interpretation of Laser Induced Fluorescence studies of Reactive Collision experiments.

† Associé au CNRS UA no. 18.

000

G. Gouedard *et al.*

Following Trickl and Wanner [7] we have studied the reaction:  $I_2 + F \rightarrow IF + I$  in a crossed molecular beam experiment. Our purpose was to measure precisely the rovibrational populations  $P(v, J)$  in the ground electronic state of IF; we have thus studied the excitation spectrum of the nascent IF molecules induced by scanning a single frequency dye laser. In this exoergic reaction, the IF molecules are produced with a very high internal energy [7]: the rovibrational populations are then very different from thermal. This means that absorption can be observed from levels located in the upper region of the ground state potential well; the spectroscopic informations gained in this way are therefore, in great part, complementary to those of the classical absorption spectroscopy. These facts clearly show that spectroscopy is both a necessary and useful by-product of reactive collisions studies.

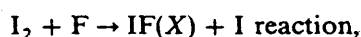
The present paper is divided in four parts: §2 briefly describes the experimental set-up and the acquisition of the L.I.F. signals, §3 discusses the observed data field. Section 4 is devoted to the fit of our data, and ~~the fourth~~ to a global fit of all spectroscopic measurements related to the IF B or X states. §5

## 2. Experimental set-up; data acquisition

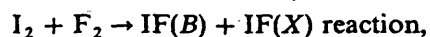
### 2.1. Experimental set-up

Our experimental set-up is briefly described as follows: two molecular beams, one of F atoms and one of  $I_2$ , cross in a vacuum chamber; IF molecules formed in the collision zone are excited by a home made C.W. single mode ring dye laser. The F atoms are produced by thermal dissociation (at 700° C) of  $F_2$  molecules seeded in a supersonic beam of argon carrier gas ( $F_2 : Ar = 10 : 90$ ). The laser beam is perpendicular to the plane defined by the two molecular beams, which is a plane of symmetry for the distribution of the recoil velocities of the products; in this geometry there is no mean Doppler shift of the line centres. The fluorescent light is detected by a photomultiplier-filter combination followed by a photon counting system. In fact the light emitted by the reaction zone has two different origins:

- (1) Fluorescence from laser excited B state following the:



- (2) Chemiluminescence from the:



resulting from the incomplete  $F_2$  dissociation. This chemiluminescent signal is obviously independent of the laser and appears, when the wavelength is swept, as a constant background upon which are superimposed the laser excitation lines. The laser has been continuously scanned over two distinct spectral zones: 700–789 nm and 837–873 nm, using respectively LD 700 and HITC dyes; the laser power in the collision zone was typically in the 0.1–0.5 W range, depending on the spectral regions. In these conditions the intensity of the unblended lines is, at best, 30 per cent relative to the background; the signal to noise ratio and our ability to detect weak lines in the spectrum are therefore limited by the shot noise of the chemiluminescence. Figure 1 shows an example of a typical spectrum, taken around the bandhead of the 6–17 band. Lines from a few other bands also appear in this case, but we have seen up to 14 different bands superposed in some parts of the spectrum.

## IF B-X system

000

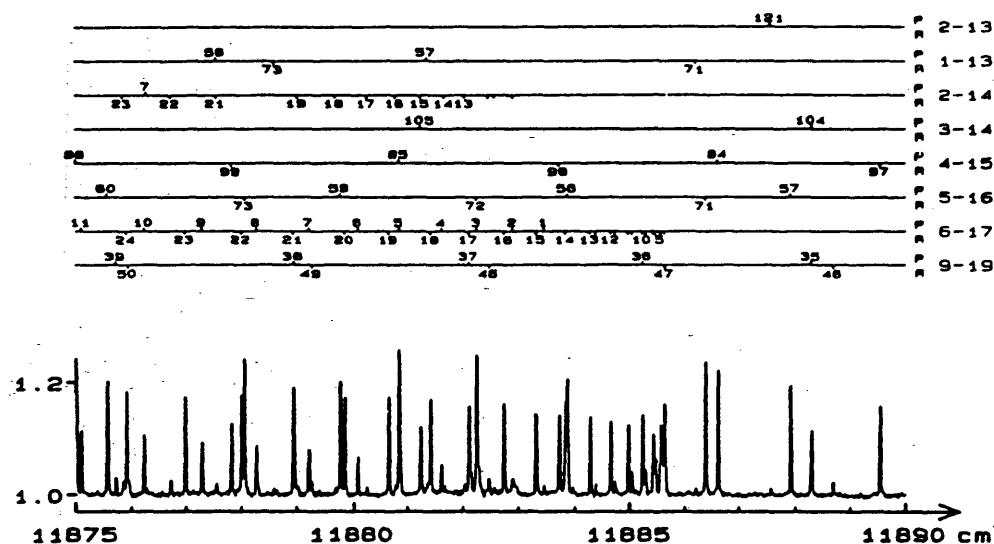


Figure 1. Part of the L.I.F. spectrum of IF near the  $v' = 6 - v'' = 17$  bandhead. The signal units are relative to the chemiluminescence background. The identification of the lines from the  $v' - v''$  bands is indicated above the spectrum.

### 2.2. Wavelength measurements

The laser wavelength was continually measured by a home-made Michelson's type lambdameter based on the design first proposed by Hall and Lee [8]: in this apparatus the dye laser wavelength is compared with that of a thermally stabilized He-Ne laser. The lambdameter calibration was checked from time to time by measuring the frequencies of  $I_2$  absorption lines located in the spectral range we studied and comparing with the values recalculated thanks to the Luc-Gerstenkorn spectroscopic analysis of the B-X system [9]. In a given day the reproducibility of the wavenumber measurements is about  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  [10]. However the exactness of the measurements is mainly limited by the day to day realignments of the laser beams, to  $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Measurements of weak line centres are further limited by the shot noise. Another problem quickly appeared, due to the hyperfine structure of the lines, which are composed of two main components 600 MHz, i.e.  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  apart [6]. Depending on the recoil kinetic energy of the IF molecules the Doppler width of the lines varies greatly as a function of the  $(v, J)$  values, resulting in a varying resolution of the two main components of the profiles. For well resolved doublets we take for the wavelength of a line the mean of the components, not their centre of gravity; this effect should not affect much the position of the line centre.

## 3. Data field

### 3.1. Observed bands

The  $I_2 + F \rightarrow IF + I$  reaction is exothermic by 1.23 eV; taking into account the internal energy of the reactants and their relative kinetic energy in our experimental conditions one may evaluate a maximum possible internal energy for the product IF molecules of about  $E_{\text{max}} = 1.40 \text{ eV} = 11300 \text{ cm}^{-1}$ . Therefore direct population of the B state ( $T_c = 19052 \text{ cm}^{-1}$ ) is not possible; on the contrary, for the X state

000

G. Gouedard *et al.*

( $\omega_e = 610 \text{ cm}^{-1}$ ) vibrational levels up to  $v'' = 19$  or  $20$  can be populated. In previous experiments [1, 6] only levels with  $v'' < 13$  have been precisely studied spectroscopically. Our extensive scans (700–790 nm) have effectively allowed us to gather lines from 53 different bands of the B–X system with  $v''$  ranging from 8 to 20 in the X state and  $v'$  from 1 to 10 in the B state. This set of data is summarized in figure 2, together with those of the previous studies. The disconnection between the various data fields in the X state clearly appears; in the B state we were unable to observe  $v' = 0$  because of unfavourable Franck–Condon factors for excitation and the low efficiency of our detection system for this state, and  $v' = 11$  which is entirely predissociated; we only observed a few lines of low  $J$  values belonging to the  $v' = 10 \rightarrow v'' = 17$  and  $20$  bands.

*Handwritten note:* and 837-873

Despite the difference between our data field and the previous ones the identification of the observed lines was easy: in a given spectral region the Trickl–Wanner Dunham constants [6] approximated the measured frequencies to less than generally  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  for low  $J$  values and  $1 \text{ cm}^{-1}$  for high  $J$  ( $> 120$ ). It was straightforward to measure the shift for one line and follow its regular variation along the entire band; then it was possible to extrapolate the shifts from one band-head to the next. About 9000 lines have been observed and identified in the excitation spectrum of the nascent IF molecules. The spectral informations thus acquired have a very sound basis: in the X state each vibrational level is observed at least partially through 1 to 8 bands, and in the B state through 2 to 7 bands.

### 3.2. X State

Very high rotational levels are populated in the X state; in fact we have been able to observe them up to internal molecular energies equal to the total available energy of the reaction. Figure 3 shows the observed data field in the X state of IF; in the ( $v, J$ ) plane we have also drawn the energy limiting curve:  $E(v, J) = 1.40 \text{ eV}$ . Our upper limits of observation of rotational levels indeed follow closely this curve. On the contrary, on the low energy side, the spectral range of our laser system limited our observations to  $v'' \geq 8$ .

### 3.3. B state: predissociations

Our observed data field in the B state of IF extends from  $v' = 1$  to 10, and also to rotational levels higher than in previous experiments for  $1 \leq v' \leq 7$ . The bands of the IF excitation spectrum vanish at high  $J$  values either because high rotational levels are not populated in  $v''$  if their energy is higher than the previous limit, or because laser excited B state levels lying above a predissociation threshold do not radiate. In fact we have seen two different predissociation thresholds in the B state of IF: a first one, previously reported by Clyne and McDermid [11] at  $J = 7$  in  $v = 9$ ,  $J = 50$  in  $v = 8$ , and which followed to  $J = 77$  in  $v = 7$ ,  $J = 101$  in  $v = 6$ ,  $J = 120$  in  $v = 5$  and  $J = 131$  in  $v = 4$ . Above this threshold the lifetimes decrease but remain in the microsecond range [11], reducing the fluorescence quantum yield without noticeable perturbation of the energy levels, as expected for a very weak predissociation. The second threshold lies at about:  $J = 58$  in  $v = 9$ ,  $J = 86$  in  $v = 8$ ,  $J = 109$  in  $v = 7$ ,  $J = 128$  in  $v = 6$ ; beyond these points the B state fluorescence disappears rapidly in our experimental conditions because the lifetimes decrease well below  $1 \mu\text{s}$ .

*Handwritten note:* we

IF B-X system

000

BANDS OBSERVED IN THE IF B-X SYSTEM

| $v' \setminus v''$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |   |   |   |   |   |
|--------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|---|---|---|---|---|
| 0                  |   |   | + | + | 0 | + | 0 | + | 0 | + | 0  | +  | 0 | + | 0 | + | 0 |
| 1                  |   |   |   | 0 |   | 0 |   |   |   | + |    | 0  | + | 0 | + |   |   |
| 2                  |   |   | 0 |   |   |   |   |   |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 3                  | - | 0 |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 4                  | - | 0 | - |   |   |   |   |   |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 5                  | - | 0 |   | - |   |   |   |   |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 6                  | - | 0 | - |   |   |   |   |   |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 7                  | - | 0 | - | 0 |   |   |   |   |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 8                  |   | - | 0 | 0 |   |   |   |   |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 9                  |   | 0 | 0 | 0 |   | 0 | - |   |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 10                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 |   | 0 |   |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 11                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |   | 0 |   |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 12                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |   | 0 |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 13                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |   | 0 |    |    |   |   |   |   |   |
| 14                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |   |    |    |   |   |   |   |   |
| 15                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |    |    |   |   |   |   |   |
| 16                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0  |    |   |   |   |   |   |
| 17                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0  | 0  |   |   |   |   |   |
| 18                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0  | 0  | 0 |   |   |   |   |
| 19                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0  | 0  | 0 | 0 |   |   |   |
| 20                 |   | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0  | 0  | 0 | 0 | 0 |   |   |

Figure 2. The bands observed in the B-X system of IF by various authors: O, Durie [1]; +, Hartmann and Sandfuchs [5]; —, Trickl and Wanner [6]; \*, this work.

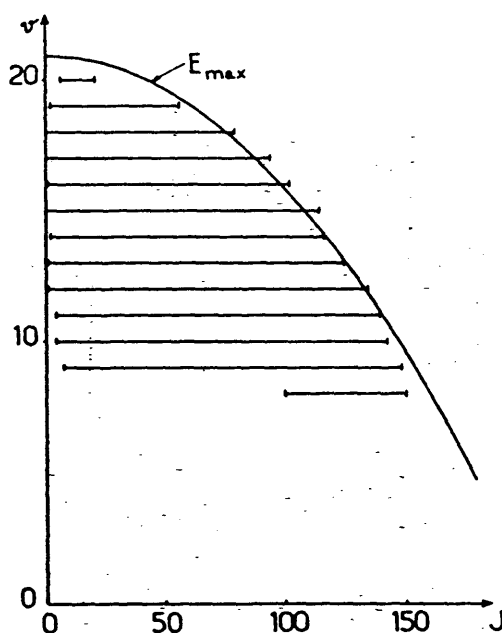


Figure 3. Map of the levels observed in the X state of IF in the  $(v, J)$  plane. The energy limiting curve  $E = 1.40 \text{ eV}$  is also drawn.

000

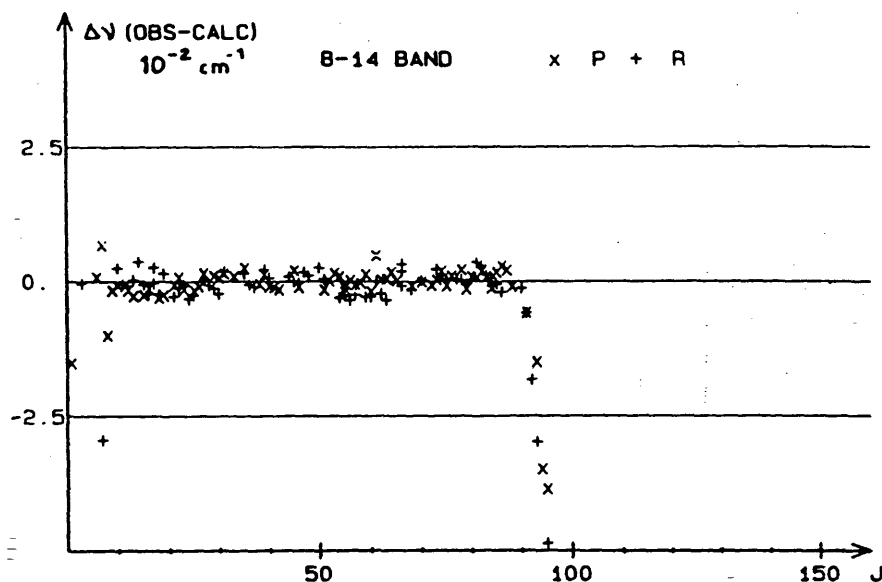
G. Guedard *et al.*

Figure 4. Residuals ( $\sigma_{\text{obs}} - \sigma_{\text{calc}}$ ) for the lines observed in the  $v' = 8 - v'' = 14$  band (+, R line; x, P line) as a function of  $J'$ . Results for non overlapped lines only are displayed. The maximum  $J'$  included in the fit of wavenumbers is  $J' = 91$ .

Spectroscopically we have observed shifts in the rotational energies of the  $B(v' = 6, 7, 8)$  states: for each of these vibrational states the highest observed rotational energies deviate markedly (by up to  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) from the values calculated with a polynomial including terms up to  $L_v$ . The energy shifts begin at:  $J = 91$  in  $v = 8$ ,  $J = 111$  in  $v = 7$  and  $J = 126$  in  $v = 6$ , i.e. very close to the second predissociation threshold. The lines corresponding to  $J$  values beyond these limits were not included in the fits of wavenumbers. We have not enough data to determine well defined energy shifts due to predissociation beyond these  $J$  values [12], but the discontinuities in the rotational energy slopes seem quite well established. Figure 4 shows as an example the variation of the errors ( $\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ ) for the 8-14 band: the slope change at  $J = 91$  appears quite convincing.

We have not seen such a well defined deviation in  $v' = 9$ , despite the fact we reach in this state the second dissociation threshold ( $J = 58$ ); this may be due, either to the different  $J$  range, or to the vibrational dependence of perturbation matrix elements. A full study of these predissociations will be published elsewhere [13]. Data extensions in the  $B$  states of IF, as well as those concerning predissociations are summarized in table 1.

#### 4. Fit of our data

For the fit of the measured wavenumbers we have retained only non-overlapped lines, i.e. lines for which we have found only one identification; this reduces the number of data points given by our experiments from 9100 to 6460. The wavenumbers of these lines have been fitted with polynomials in  $x = J(J + 1)$ , namely:

$$\nu(v', J', v'', J'') = E' - E''$$

IF B-X system

000

Table 1. Data extensions in the B state of IF. In the first three columns appear the maximum  $J'$  values observed by: Durie [1], Hartmann and Sandfuchs [5], and this work. In columns 4 and 5 are displayed the first and second Predissociation Thresholds defined in the text.

le: t

| $v'$ | Maximum $J'$ values |               |           | Predissociations |     |
|------|---------------------|---------------|-----------|------------------|-----|
|      | Durie [1]           | Sandfuchs [5] | This work | 1st              | 2nd |
| 0    | -146                |               |           |                  |     |
| 1    | 127                 |               | 151       |                  |     |
| 2    | 93                  | 13            | 145       |                  |     |
| 3    | 111                 | 11            | 149       |                  |     |
| 4    | 101                 | 12            | 141       | 131              |     |
| 5    | 112                 | 10            | 138       | 120              |     |
| 6    | 110                 | 14            | 132       | 101              | 128 |
| 7    | 111                 | 10            | 120       | 77               | 109 |
| 8    | 99                  | 33            | 95        | 50               | 86  |
| 9    | 95                  | 70            | 71        | 7                | 58  |
| 10   | 99                  | 56            |           |                  |     |
| 11   | 55                  | 42            |           |                  |     |

with  $E' = T_{v'} + B_{v'} x' - D_{v'} x'^2 + \dots$  and a similar expression for  $E''$ .

A large number of rotational distortion constants is necessary for the reproduction of the measured wavenumbers within the experimental accuracy and coefficients  $H_v$ ,  $L_v$ ,  $M_v$  were successively added. The X state spectroscopic constants appear to be quite regular, as normal for a ground isolated state far from its distortion limit. On the contrary Trickl and Wanner [6] had previously noticed the anharmonicity of the B state due to an avoided crossing with another  $0^+$  state. This is a general feature in the P state of the interhalogen molecules [14], related to their intense predissociation. Trickl and Wanner [6] found very rapid variations of the rotational constants with increasing  $v'$  values; we have also observed a divergence of the high order constants. An illustration of this fact appears on figure 5, where we

$h v' \times 3$

$h$  dissociation

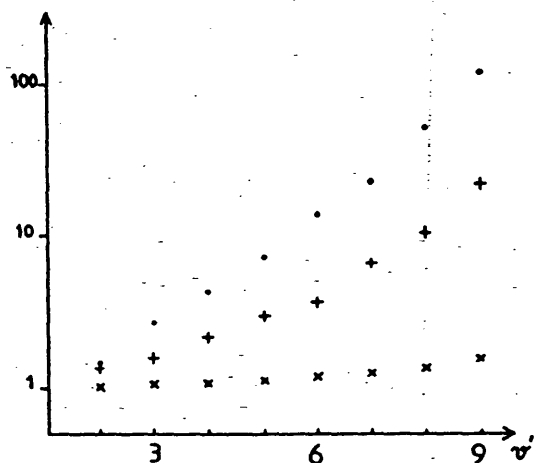


Figure 5. Reduced values of the B state centrifugal distortion constants:  $\times$ ,  $D_v/D_{v-1}$ ;  $+$ ,  $H_v/H_{v-1}$ ;  $\bullet$ ,  $L_v/L_{v-1}$ .



000

G. Gouedard *et al.*

Table 2. Spectroscopic constants of the IF B and X states from the fit of our data. The fitted constants are shown, with the corresponding standard deviations. In the X state, the centrifugal distortion constants have been calculated.

 $\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

| $v'$ | $G'$           | $B'$              | $10^7 D'$     | $10^{13} H'$ | $10^{18} L'$ | $10^{23} M'$ |
|------|----------------|-------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| 1    | 19 662.577 (2) | 0.224 974 61 (56) | 2.858 97 (88) | -1.735 (65)  | -2.72 (15)   | 0.00         |
| 2    | 20 061.637 (3) | 0.223 095 89 (51) | 2.917 00 (82) | -2.346 (66)  | -4.03 (17)   | 0.00         |
| 3    | 20 454.032 (3) | 0.221 139 60 (48) | 2.994 69 (72) | -2.654 (56)  | -7.64 (14)   | 0.00         |
| 4    | 20 839.316 (3) | 0.219 082 20 (52) | 3.084 83 (92) | -3.809 (78)  | -11.60 (21)  | 0.00         |
| 5    | 21 216.913 (3) | 0.216 904 82 (57) | 3.211 4 (11)  | -4.818 (98)  | -20.78 (28)  | 0.00         |
| 6    | 21 586.095 (3) | 0.214 562 87 (62) | 3.376 1 (15)  | -7.38 (17)   | -34.28 (58)  | 0.00         |
| 7    | 21 945.869 (3) | 0.211 996 84 (74) | 3.613 5 (25)  | -11.50 (34)  | -63.1 (15)   | 0.00         |
| 8    | 22 294.824 (3) | 0.209 103 4 (12)  | 3.976 4 (66)  | -18.5 (13)   | -142.6 (88)  | 0.00         |
| 9    | 22 630.829 (3) | 0.205 697 6 (21)  | 4.574 (20)    | -39.2 (65)   | -336. (70)   | 0.00         |

| $v''$ | $G''$          | $B''$             | $10^7 D''$ | $10^{13} H''$ | $10^{18} L''$ | $10^{23} M''$ |
|-------|----------------|-------------------|------------|---------------|---------------|---------------|
| 8     | 4 959.211 (0)  | 0.263 573 96 (41) | 2.443 70   | -1.385        | -0.44         | -0.23         |
| 9     | 5 512.378 (2)  | 0.261 640 43 (36) | 2.458 45   | -1.470        | -0.48         | -0.26         |
| 10    | 6 059.084 (2)  | 0.259 697 52 (35) | 2.474 21   | -1.562        | -0.53         | -0.30         |
| 11    | 6 599.296 (2)  | 0.257 744 35 (35) | 2.491 06   | -1.661        | -0.58         | -0.35         |
| 12    | 7 132.981 (2)  | 0.255 780 52 (35) | 2.509 10   | -1.768        | -0.64         | -0.40         |
| 13    | 7 660.105 (3)  | 0.253 804 87 (36) | 2.528 41   | -1.883        | -0.71         | -0.46         |
| 14    | 8 180.626 (3)  | 0.251 816 57 (36) | 2.549 10   | -2.007        | -0.79         | -0.52         |
| 15    | 8 694.505 (3)  | 0.249 814 73 (36) | 2.571 29   | -2.141        | -0.88         | -0.58         |
| 16    | 9 201.695 (3)  | 0.247 798 21 (37) | 2.595 10   | -2.284        | -0.98         | -0.65         |
| 17    | 9 702.148 (3)  | 0.245 765 83 (38) | 2.620 65   | -2.438        | -1.09         | -0.73         |
| 18    | 10 195.811 (3) | 0.243 715 81 (42) | 2.648 08   | -2.603        | -1.22         | -0.81         |
| 19    | 10 682.625 (3) | 0.241 650 83 (50) | 2.677 55   | -2.779        | -1.36         | -0.89         |

have drawn on a semilog plot reduced values of the rotational distortion constants:  $D_{v'}/D_{v'=1}$ ,  $H_{v'}/H_{v'=1}$ ,  $L_{v'}/L_{v'=1}$ ; there it is clear that the higher order the constant, the steeper is the vibrational variation. This is partially counterbalanced by the fact that, in our data field, the maximum  $J'$  values are observed for the lower  $v'$  states. In these conditions it is rather difficult to settle a cut-off in the series of rotational constants. Due to the precision and extension of our measurements we could not limit this series to  $H_{v'}$ , as Trickl and Wanner [6] did to interpret Durie's less precise values. To avoid excessive correlations, and at the expense of a negligible increase of the rms deviation, we decided to impose  $M_{v'} = 0.0$  for all the observed  $v' = 1$  to 9 vibrational states, and therefore to limit the developments to terms in  $(J'(J' + 1))^4$ . In these conditions the spectroscopic coefficients obtained for the B state of IF, though effective, are reasonably well determined. However strong correlations remained between rotational distortion constants of the B and X states, which is a particular nuisance for the determination of  $H_{v'}$ ,  $L_{v'}$ , ... in the X state where these quantities are smaller and more slowly varying; to overcome this problem we calculated  $D_{v'}$ ,  $H_{v'}$ ,  $L_{v'}$ ,  $M_{v'}$  for the X state by the method of Albritton *et al* [15] which is described in the next Section.

 $\beta$ . caps

Table 2 gives a summary of the results obtained by a fit of our spectral data; the r.m.s. deviation of the measurements is  $4.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . From the ensemble of the measured values only 120 deviate from their calculated position by more than 3 standard deviations.

## IF B-X system

000

Table 3. Origin, number and standard deviation of the lines included in the fit of Dunham constants.

| Origin                | Number of lines | Standard deviation (cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|-----------------|--|
| M.W. X state [3]      | 3               | 1.5 × 10 <sup>-6</sup>                 |
| M.W. B state [4]      | 2               | 20 × 10 <sup>-6</sup>                  |
| Durie [1]             | 3000            | 4.2 × 10 <sup>-2</sup>                 |
| Trickl and Wanner [6] | 13              | 1 × 10 <sup>-2</sup>                   |
| Sandfuchs [5]         | 280             | 7 × 10 <sup>-3</sup>                   |
| This work             | 6460            | 4.5 × 10 <sup>-3</sup>                 |

## 5. Fit of all available spectral data

## 5.1. The ensemble of data

This first fit gives us an estimation of the precision and coherence of our measurements. However, for the determination of Dunham constants, it is necessary to gather data from all possible sources [1, 3-6], mainly for the X state where we have studied only the  $v'' = 8$  to 19 states: the microwave experiments [3, 4] give very precise values of isolated rotational constants, recent optical data [5] give essentially the  $B(v') \leftarrow X(v'' = 0)$  bandhead positions; Durie's [1] less precise values are useful for the rotational structure of the same bands to high  $J$  and of the  $v' = 0$  and  $1 \leftarrow v'' = 1$  to 8 bands; Trickl and Wanner [6] give with good precision the position of 13 bandheads. As previously pointed out our data allow to go to much higher  $v''$  and  $J''$  values in the X state.

Practically we retained only unblended lines for the fits. A close examination of previous data has been necessary: in particular in Durie's data [1] we have found a number of pairs of lines having the same wavenumbers (to 0.01 cm<sup>-1</sup>) which were not assigned as blended and we have considered them blended; on the other hand we suppressed lines around the bandhead of the 7-0 band whose wavenumbers present a systematic deviation of ca 0.2 cm<sup>-1</sup> compared to those of Sandfuchs [5(b)]. These latest measurements were taken all together in view of the very small number of overlapped lines in these precisely measured bandheads. The microwave measurements [3, 4] were also included, by extracting the purely rotational spacings. We then performed a weighted linear least square fit on all the data, with weights inversely proportional to the square of their standard deviations. Table 3 summarizes the origin, number and standard deviations of the lines included in the fit of Dunham coefficients.

Finally we performed the fit on an ensemble of 9760 lines including vibrational levels  $v'' = 0$  to 19 in the X state and  $v' = 0$  to 9 in the B state;  $v' = 10$  and 11 in the B state have been studied by Durie [1] and Tiemann [5], they are too much shifted by predissociation to be incorporated in a determination of Dunham constants. The results of the fit are given in table 4.

A word of caution is necessary for the precision of the wavenumbers calculated with these constants: in particular, as may be seen from figure 2, the state  $B(v' = 0)$  is only known through the less precise measurements of Durie [1], and a few lines from Trickl and Wanner [6]; this vibrational state is probably the less precisely

[Are correct ref?  
Sandfuchs [5(b)]  
OK

000

G. Gouedard *et al.*

Table 4. Dunham constants  $\text{cm}^{-1}$  for the B and X states of IF. The fitted constants appear with the corresponding standard deviations. In the X state constants  $Y_{k,j}$  with  $k \geq 2$   $h$   $j$  are calculated values.

|           | B state  | X state         |                 |
|-----------|----------|-----------------|-----------------|
|           | Y( 0, 0) | 19052.3548 (38) | 0.              |
|           | Y( 1, 0) | 411.2232 (33)   | 610.2527 (20)   |
|           | Y( 2, 0) | -2.8486 (11)    | -3.13164 (51)   |
| $10^3$    | Y( 3, 0) | -62.17 (13)     | -2.271 (53)     |
| $10^5$    | Y( 4, 0) |                 | -4.36 (24)      |
| $10^6$    | Y( 5, 0) |                 | -1.189 (42)     |
| $10^5$    | Y( 6, 0) | -2.420 (13)     |                 |
| $10^9$    | Y( 9, 0) | 2.75 (15)       |                 |
| $10^{12}$ | Y(12, 0) | -3.152 (69)     |                 |
|           | Y( 0, 1) | 0.2276595 (10)  | 0.27971016 (26) |
| $10^3$    | Y( 1, 1) | -1.73550 (70)   | -1.87308 (17)   |
| $10^6$    | Y( 2, 1) | -35.29 (12)     | -2.494 (32)     |
| $10^8$    | Y( 3, 1) |                 | -3.82 (23)      |
| $10^9$    | Y( 4, 1) | -2.090 (54)     |                 |
| $10^8$    | Y( 5, 1) | -2.877 (21)     |                 |
| $10^{12}$ | Y( 8, 1) | 5.34 (27)       |                 |
| $10^{15}$ | Y(11, 1) | -7.38 (14)      |                 |
| $10^7$    | Y( 0, 2) | -2.7905 (12)    | -2.351          |
| $10^{10}$ | Y( 1, 2) | -45.09 (53)     | -8.008          |
| $10^{11}$ | Y( 2, 2) |                 | -3.279          |
| $10^{13}$ | Y( 3, 2) | -959. (15)      | 1.149           |
| $10^{14}$ | Y( 4, 2) |                 | -3.833          |
| $10^{14}$ | Y( 6, 2) | -3.92 (26)      |                 |
| $10^{20}$ | Y(12, 2) | -4.03 (19)      |                 |
| $10^{14}$ | Y( 0, 3) | -5.17 (62)      | -8.604          |
| $10^{15}$ | Y( 1, 3) | -69.2 (19)      | -4.826          |
| $10^{17}$ | Y( 2, 3) |                 | -6.885          |
| $10^{17}$ | Y( 3, 3) |                 | -1.175          |
| $10^{19}$ | Y( 4, 3) |                 | 1.325           |
| $10^{18}$ | Y( 6, 3) | -3.18 (39)      |                 |
| $10^{21}$ | Y( 9, 3) | 3.3 (11)        |                 |
| $10^{24}$ | Y(12, 3) | -6.90 (66)      |                 |
| $10^{19}$ | Y( 0, 4) | -28.7 (10)      | -1.993          |
| $10^{20}$ | Y( 1, 4) |                 | -3.601          |
| $10^{21}$ | Y( 2, 4) |                 | 2.609           |
| $10^{22}$ | Y( 3, 4) | -887. (24)      | -2.052          |
| $10^{23}$ | Y( 6, 4) | -3.7 (19)       |                 |
| $10^{25}$ | Y( 9, 4) | -2.40 (35)      |                 |
| $10^{24}$ | Y( 0, 5) |                 | -1.051          |
| $10^{26}$ | Y( 1, 5) |                 | 2.268           |
| $10^{26}$ | Y( 2, 5) |                 | -2.015          |

IF B-X system

000

known of all. In the same way, in the X state, vibrational levels  $2 \leq v'' \leq 7$  are less well characterized than others.

### 5.2. X state Dunham constants

Obviously, the high number of constants used for the description of a single band makes the different values highly correlated. To overcome this difficulty we decided to calculate higher order constants, using the technique proposed by Albritton *et al.* [15]: a first fit is made with all coefficients freely varying; the  $G_v$  and  $B_v$  values thus obtained are used to determine the potential curve of the state investigated. Then, higher order ( $D_v$ ,  $H_v$ ,  $L_v$ , ...) constants are calculated by the energy derivative method [16]. These values are kept fixed for a new fit of line positions involving only  $G_v$  and  $B_v$  as variables. The process is then iterated until the various constants reach some stable values. This technique has a number of advantages: first it reduces the number of independent variables, then it provides a coherent set of spectroscopic constants: one may even think that such constants allow safer extrapolations of rovibrational energies outside the present data field, as long as the state studied do not suffer local perturbations. For this reason we have applied this technique only in the X state. Clearly in the B state predissociations affect the values of the constants which thus lose their mechanical meaning: in these regions of the spectrum spectroscopic constants may be determined, describing the level positions, but no relation between them is expected to be reliable. The potential curve of the X state of IF has been carefully determined. To improve on the RKR potential  $V_{\text{RKR}}(r)$ , the usual technique is to calculate a correction  $\delta V(r)$  by use of the inverted perturbation approach (I.P.A.) [17]. We have used here a simplified version of a technique proposed some years ago by two of us [18], which is based on Watson's [19] relations between the rovibrational and radial variations of a molecular quantity: we showed that it is possible to calculate a semiclassical approximation of  $\delta V(r)$  when the quantities  $G_v^{\text{obs}} - G_v^{\text{calc}} = \Delta G_v$  and  $B_v^{\text{obs}} - B_v^{\text{calc}} = \Delta B_v$  are given for a number of  $v''$  values,  $G_v^{\text{calc}}$  and  $B_v^{\text{calc}}$  being calculated by integration of the Schrödinger equation. In the present case we have only calculated  $\delta V''(r)$  as a third degree polynomial in  $(r - r_e)$ , obtained through the first terms of a development of  $\Delta G_v$  and  $\Delta B_v$  as functions of  $(v'' + 1/2)$  [19]. Using the RKR potential we obtained deviations  $\Delta G_v$  increasing from  $v'' = 0$  to  $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  for  $v'' = 19$ ; after correction of the potential curve, deviations between observed and calculated rovibrational energies do not exceed  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  even for the highest observed ( $v''$ ,  $J''$ ) levels. We then calculated rotational distortion constants up to  $M_{v''}$ : the maximum contribution of these terms is roughly also  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  in our data field (for  $v'' = 8$ ,  $J'' = 150$ ).

Table 4 gives the fitted and calculated Dunham constants for the IF X state, valid in the previously determined data field ( $v'' \leq 19$ ). For this state one may remark the rapid convergence of the Dunham development.

### 5.3. B state spectroscopic constants

For the B state we were faced with the problem previously encountered by Trickl and Wanner [6], due to the avoided crossing at energies above  $22600 \text{ cm}^{-1}$  and causing an 'effective' very high anharmonicity of the potential curve. Despite the difficulties presented by such a choice, we followed the T.W. technique of using a partial high power Dunham development: it is in fact necessary to take powers of

000

G. Gouedard *et al.*

$(v' + 1/2)$  greater than 10 to fit our data; but, in order to avoid strong correlations between consecutive terms, most of the coefficients have to be fixed to zero. Which powers of  $(v' + 1/2)$  have to be effectively included in the development of the spectroscopic coefficients is a rather arbitrary choice one can find after some trials and errors. We found it convenient to include powers of  $(v' + 1/2)^3$ . We have also tried without success to improve the convergences by using more elaborate developments of the centrifugal distortion constants:

Exponential polynomials:

$$D_v = \exp \left( \sum_i C_{d,i} (v + 1/2)^i \right)$$

and analogues for  $H_v$  and  $L_v$ .

Fractional representations such as:

$$D_v = \frac{\sum_i C_{d,i} (v + 1/2)^i}{v - v_0}$$

Probably due to the significant curvature of the potential function of the state, these representations did not converge faster than the simple polynomials. As for the band to band fit of our data we limited the Dunham development to  $Y(i, 4)$ . This limitation is still more severe for the fit of Dunham coefficients as we impose here a regularity in the very rapid vibrational variation of the parameters. Moreover the energy contribution of  $L_v$  terms may reach  $1 \text{ cm}^{-1}$  or more; the Dunham development must reproduce these terms with a very high relative precision. The band by band fit of our data gives a rms deviation of  $4.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , while the Dunham fit gives  $4.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . This minor limitation has to be accepted as a consequence of the anharmonicity of this state of IF, which limits the convergence of the Dunham development, and its precision when one does not want to include too many terms.

The Dunham coefficients obtained in this way must only be considered as an *ad hoc* description of the energy levels inside the data field defined above; in particular this representation of the B state energies is not to be extrapolated to higher  $v'$  and  $J'$  values without caution.

However these Dunham coefficients provide a compact and easy to handle description of the rovibrational energies in the B state of IF. In the rather large data field we observed, such a precision should satisfy most spectroscopic needs.

## 6. Conclusion

In the course of our study of the  $\text{I}_2 + \text{F} \rightarrow \text{IF} + \text{I}$  reaction between crossed molecular beams, we have met the need for a precise spectroscopic description of the IF B and X states. Our measurements have considerably extended the range of rovibrational states observed, mainly in the X state. Together with those of previous studies, these results have allowed the determination of new, improved, sets of Dunham constants for these states. Besides their own interest, these constants are now to be used for the calculation of extended arrays of Franck-Condon factors for the B-X transitions and to improve our current analysis of the rovibrational populations induced by this reaction.

## IF B-X system

000

The authors gratefully thank Professor E. Tiemann for communication of unpublished results, and GRECO 87 'Dynamique des Réactions Moléculaires' for support.

## References

- (, T.  
 J.  
 A  
 A  
 LC  
 A  
 S
- [1] DURIE, R. A., 1966, *Can. J. Phys.*, **44**, 337.  
 [2] CLYNE, M. A. A., COXON, J. A., and TOWNSEND, L. W., 1972, *J. chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**, 2134.  
 [3] TIEMANN, E., HOEFT, J., and TÖRRING, 1973, *Z. Naturf. (a)*, **28**, 1405.  
 [4] HARTMANN, H. D., KNÖCKEL, H., and TIEMANN, E., 1985, *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 364.  
 [5] (a) HARTMANN, H. D., 1983, Thesis Hannover, (unpublished). (b) SANDFUCHS, M., 1983, Thesis Hannover, (unpublished).  
 [6] TRICKL, T., and WANNER, J., 1984, *molec. Spectrosc.*, **104**, 174.  
 [7] TRICKL, T., and WANNER, J., 1983, *J. chem. Phys.*, **78**, 6091.  
 [8] HALL, J. L., and LEE, S. A., 1976, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 367.  
 [9] GERSTENKORN, S., and LUC, P., 1985, *J. Phys. Paris*, **46**, 867.  
 [10] VIGUÉ, J., and GIRARD, B., 1986, *Rev. Phys. appl.*, **21**, 463.  
 [11] CLYNE, M. A. A., and McDERMID, I. S., 1978, *J. chem. Soc. Faraday Trans. II*, **74**, 1644.  
 [12] SIESE, M., BASSMANN, F., and TIEMANN, E., 1985, *Chem. Phys.*, **99**, 467.  
 [13] BILLY, N., GIRARD, B., GOUEDARD, G., and VIGUÉ, J., (to be published). ← in preparation  
 [14] CHILD, M. S., and BERNSTEIN, R. B., 1973, *J. chem. Phys.*, **59**, 5916.  
 [15] ALBRITTON, D. L., HARROP, W. J., SCHMELTEKOPF, A. L., and ZARE, R. N., 1973, *J. molec. Spectrosc.*, **46**, 25.  
 [16] TELLINGHUISEN, J., 1973, *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 544.  
 [17] VIDAL, C. R., and SCHEINGRABER, H., 1977, *J. molec. Spectrosc.*, **65**, 46.  
 [18] GOUEDARD, G., and VIGUÉ, J., 1983, *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 293.  
 [19] WATSON, J. K. G., 1979, *J. molec. Spectrosc.*, **74**, 319.

SCHEINGRABER

II.B LA STRUCTURE HYPERFINE DE LA TRANSITION (B-X) DE IF

La structure hyperfine de la molécule IF est essentiellement dominée par les effets dus au spin nucléaire de l'atome d'iode ( $I=5/2$ ), les effets dus au noyau de fluor ( $I=1/2$ ) étant très faibles et n'ayant jamais été observés. Nous les négligerons donc ici. Les termes prépondérants du hamiltonien de structure hyperfine sont [Broyer et al, 1978]

$$\mathcal{H}_{hfs} = \sum_{k=1,2} \sum_q (-1)^q Q_q^{(k)}(I) V_{-q}^{(k)}(e) \quad (\text{III-1})$$

où  $k=1$  correspond au terme dipolaire magnétique et  $k=2$  au terme quadripolaire électrique. Dans le cas d'états de  $\Omega = 0$  (cas des états  $X^1\Sigma^+$  et  $B^3\Pi_0^+$ ), le terme dipolaire magnétique n'a pas d'éléments diagonaux au premier ordre, et une théorie des perturbations au second ordre ramène alors dans l'état électronique un hamiltonien effectif qui s'écrit

$$\mathcal{H}_{SR}^{eff} = C_I \vec{I} \cdot \vec{J} \quad (\text{III-2})$$

où  $C_I$  est donc la constante de couplage spin nucléaire-rotation associée à l'atome d'iode. Dans une base  $|\Omega J I F\rangle$ , les termes diagonaux de ce hamiltonien s'écrivent

$$\langle \Omega J I F | \mathcal{H}_{SR}^{eff} | \Omega J I F \rangle = \frac{C_I}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad (\text{III-3})$$

Les éléments de matrice du terme quadripolaire électrique  $\mathcal{H}_q$  s'écrivent [Cook et DeLucia, 1971]:

$$\langle \Omega J I F | \mathcal{H}_q | \Omega J' I F \rangle = (-1)^{F+I+J'} \begin{Bmatrix} F & I & J' \\ 2 & J & I \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -\Omega & 0 & \Omega \end{pmatrix} \sqrt{\frac{(2J+1)(2J'+1)}{8I(2I-1)}} \sqrt{\frac{(2I+1)(2I+2)(2I+3)}{2}} \frac{eQq}{2} \quad (\text{III-4})$$

Ces éléments de matrice sont non nuls si  $J' = J, J \pm 2$ .

Les constantes de structure hyperfine ont été déterminées par des mesures micro-ondes de transitions de rotation pure, dans l'état  $X(v=0,1,2)$  [Trautmann et al, 1973] et dans l'état  $B(v'=3,4)$  [Hartmann et al, 1985]. Leurs valeurs sont indiquées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : valeurs des constantes de structure hyperfine des états B et X de IF.

|            | eqQ<br>(MHz)         | C <sub>I</sub><br>(MHz) |
|------------|----------------------|-------------------------|
| état X (a) | -3440,9 + 5,5 (v+½)  | 0,09                    |
| état B (b) | -515,7 - 12,2 (v'+½) | 0,02 + 0,06 (v'+½)      |

(a) mesurées dans les niveaux v=0,1,2 [Trautmann et al, 1973]

(b) mesurées dans les niveaux v'=3,4 [Hartmann et al, 1985]

La diagonalisation du hamiltonien  $\mathcal{H}_{SR}^{eff} + \mathcal{H}_q$  à l'intérieur de chaque sous-espace de F donné est immédiate (matrice de dimension au plus 6x6). La position des différents sous-niveaux hyperfins de l'état X est tracée sur la figure III-2 en fonction de J.

Les transitions entre les états B et X, tous deux de symétrie  $\Omega = 0^+$ , ne contiennent que des raies P et R. Chacune d'entre elles est subdivisée en 15 composantes hyperfines (pour les niveaux  $J \geq 3$ ) qui se répartissent comme suit:

- 6 composantes telles que  $\Delta F = \Delta J$ , d'éléments de matrices dipolaires asymptotiquement ( $J \rightarrow \infty$ ) indépendants de J.
- 5 composantes de  $\Delta F = 0$ , d'éléments de matrices dipolaires variant asymptotiquement en  $1/J$ .
- 4 composantes de  $\Delta F = -\Delta J$ , d'éléments de matrices dipolaires variant asymptotiquement en  $1/J^2$ .

Dès que J est supérieur à des valeurs de l'ordre de 10, les 6 composantes de  $\Delta F = \Delta J$  sont prédominantes. La figure III-3 présente la position de ces 6 composantes en fonction de J. Celles-ci se regroupent approximativement en trois paquets de deux composantes caractérisées par une même valeur de  $|F-J|$ , placés en des positions

$$\Delta E_{|F-J|} = - (eqQ(X) - eqQ(B)) \times \begin{cases} \frac{-1}{10} & \text{pour } |F-J| = \frac{1}{2} \\ \frac{-1}{40} & \text{pour } |F-J| = \frac{3}{2} \\ \frac{1}{8} & \text{pour } |F-J| = \frac{5}{2} \end{cases}$$

Dans les raies associées à des niveaux de faible vitesse de recul, la structure hyperfine est partiellement résolue et apparaît sous la forme de deux paquets de raies constitués, l'un de 4 composantes, et l'autre (deux fois moins intense) des deux dernières (cf par exemple les figures IV-2 ou IV-16).



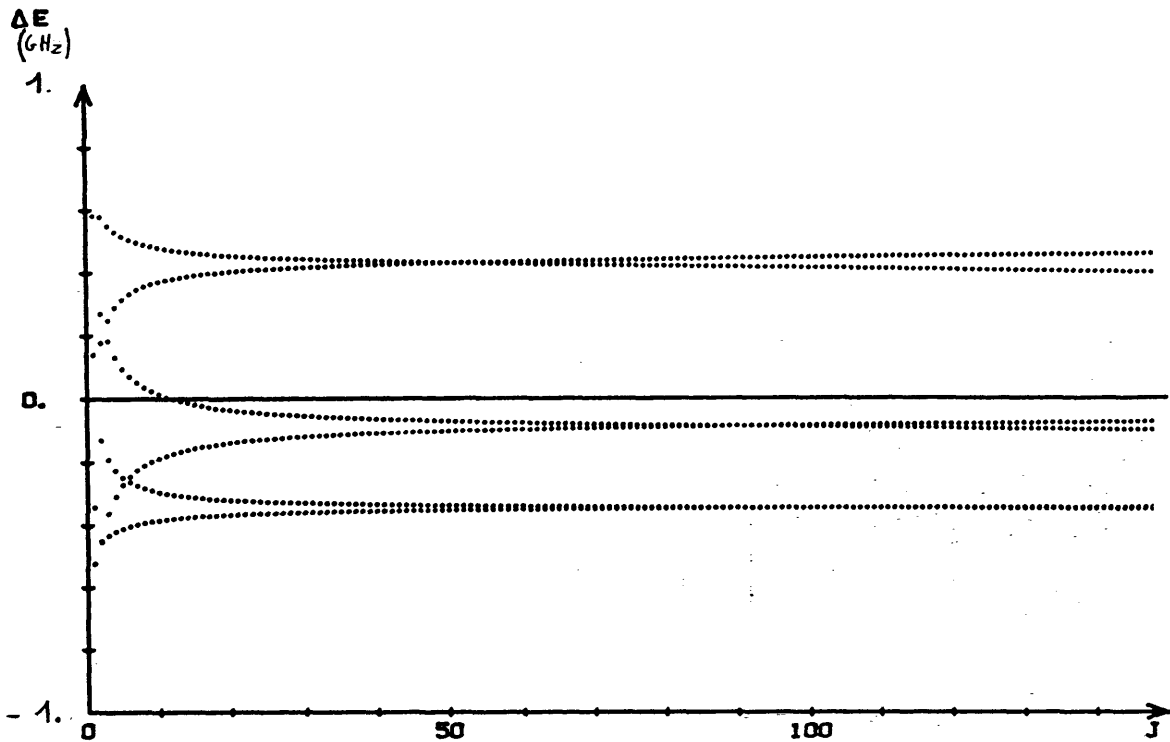


Figure III-2 : position des sous-niveaux hyperfins de l'état X en fonction de J (l'énergie moyenne de la multiplicité a été retranchée).

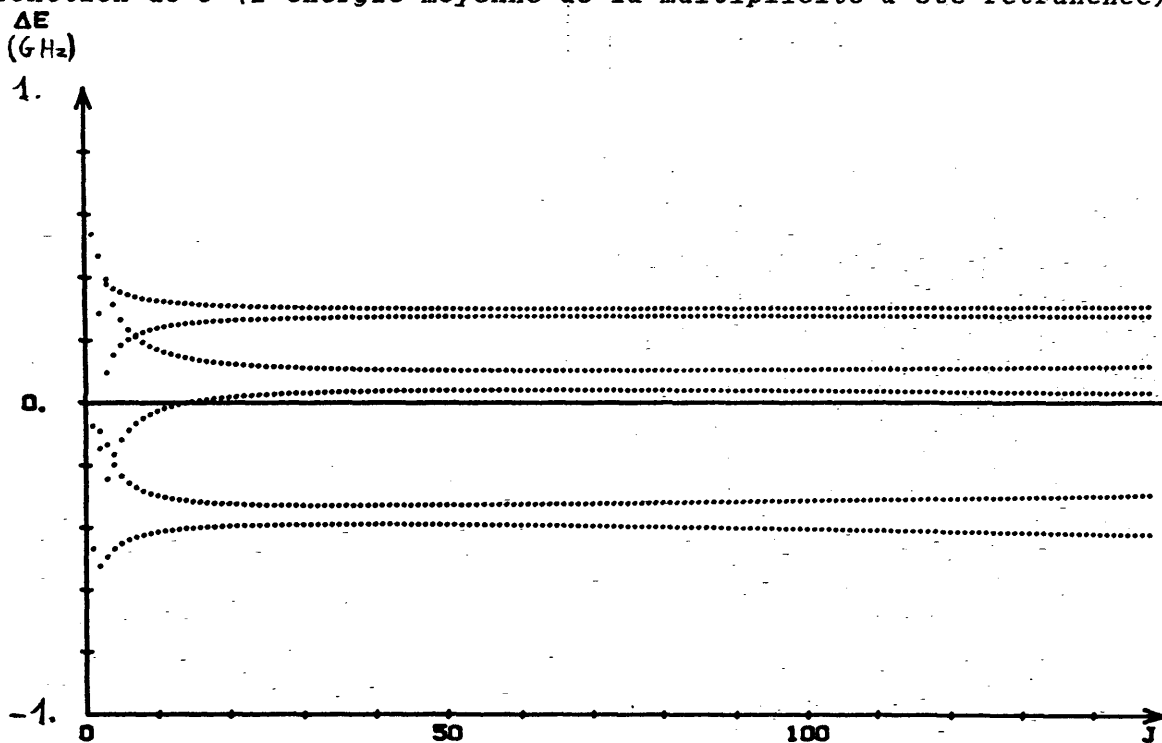


Figure III-3 : positions en fonction de J des 6 composantes principales ( $\Delta F = \Delta J$ ) des raies R de la transition (B-X).

I.C ÉLÉMENTS DE MATRICE DIPOLAIRES DE LA TRANSITION B ← X

La connaissance des éléments de matrice dipolaire de la transition utilisée est une donnée indispensable à la détermination des populations rovibrationnelles dans toute expérience de fluorescence induite. La précision d'une telle donnée dépend directement de la précision des fonctions d'onde vibrationnelles utilisées et de la détermination de la variation du dipole de transition  $R_e(r)$  avec la distance internucléaire  $r$ .

Les premiers facteurs de Franck-Condon de la transition B ← X de IF ont été déterminés à partir des données spectroscopiques relativement peu précises de Durie [Birks et al, 1975; Clyne et McDermid, 1976a]. Birks et al ont de plus estimé la variation du moment dipolaire de transition avec  $r$  à partir d'un spectre de flamme basse pression. Récemment, Trautmann et al [1985] ont mesuré systématiquement les intensités des raies de fluorescence de l'état B. Ils en ont déduit les variations du moment dipolaire de transition avec  $r$  (cf figure III-4). Ces nouvelles valeurs, ainsi qu'une amélioration sensible de la spectroscopie de la transition [Trickl et Wanner, 1984], ont permis une amélioration importante de la détermination des éléments de matrice dipolaires de transition [Trautmann et al, 1985] (cf figure III-4). En outre, Trautmann et al se sont, les premiers, intéressés à la variation de ces éléments de matrice avec  $J$  (liée à la déformation centrifuge du puits de potentiel), mais sur un intervalle relativement limité [ $0 \leq J \leq 80$ ] qui nous a contraints à reprendre leur calcul et à l'étendre jusqu'à des valeurs de  $J=150$  que nous avons rencontrés. Signalons pour mémoire une étude parallèle effectuée à partir des résultats préliminaires de Trautmann et ayant conduit à des résultats sensiblement équivalents [Marinelli et al, 1985].

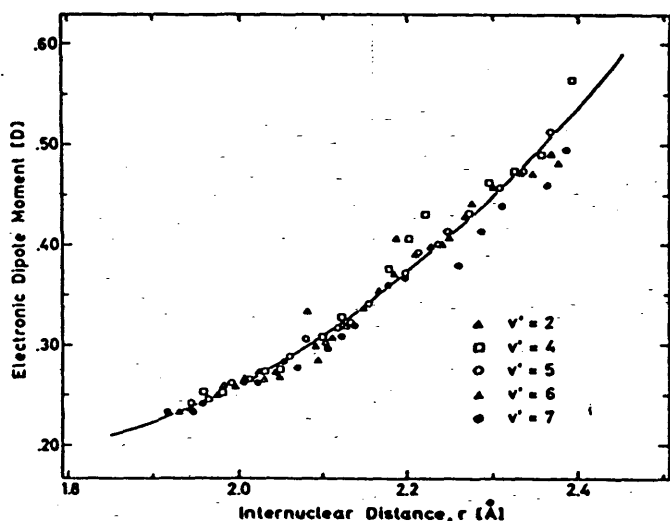


Figure III-4 : Variation du moment dipolaire électrique de transition (B←X) en fonction de la distance internucléaire  $r$  (d'après [Trautmann et al, 1985]).

Dans notre calcul, nous avons utilisé le moment dipolaire de transition déterminé par Trautmann à partir des transitions vibrationnelles issues de 5 niveaux de vibration différents de l'état B :

$$R_e(r) = 1,947 \cdot (1 - 1,088 r + 0,3272 r^2) [D] \quad (\text{III-5})$$

où la distance internucléaire  $r$  est exprimée en Å et le dipôle en Debye. Nous avons par ailleurs utilisé les constantes spectroscopiques déterminées par [Trickl et Wanner, 1984] car nos nouvelles données n'avaient pas encore été obtenues au moment où ces éléments de matrice dipolaires étaient nécessaires. Ce travail n'a pas été repris depuis l'obtention des nouvelles données spectroscopiques (cf partie III.A), mais on ne s'attend qu'à de très faibles variations, car les corrections apportées à la spectroscopie n'affectent essentiellement que la partie liée aux distorsions centrifuges qui ne sont pas prises en compte dans la reconstruction des courbes de potentiel dans la théorie RKR.

Les données des constantes  $G_v$  et  $B_v$  des deux états X et B nous ont donc permis de reconstruire leurs courbes de potentiel en utilisant la théorie RKR [Rydberg, 1929; Klein, 1932; Rees, 1947]. Les fonctions d'onde vibrationnelles de ces deux puits  $|\psi, J\rangle$  ont ensuite été calculées pour différentes valeurs de  $J$  (0, 70, 100, 125, 141; comme le développement est effectué en fonction de  $J(J+1)$  et non de  $J$ , nous avons choisi des valeurs régulièrement espacées en  $J(J+1)$ ), et les éléments de matrice dipolaires déterminés par intégration numérique:

$$R_{\nu'-\nu}(J) = \langle \psi', J | R_e(r) | \psi, J \rangle \quad (\text{III-6})$$

(le facteur de Franck-Condon est calculé pour une raie Q ( $J' = J$ ), ce qui n'entraîne qu'une erreur mineure pour les transitions P et R réellement observées). Un exemple de variation avec  $J$  de l'élément de matrice dipolaire est donné sur la figure III-5 qui représente  $R_{5-12}(J)$ ,  $R_{5-13}(J)$  et  $R_{5-14}(J)$ . L'amplitude de variation de ces coefficients est particulièrement frappante pour les transitions 5-13 et 5-14 : ceux-ci passent en effet d'une valeur quasi-nulle à des valeurs proches du maximum. On comprend donc toute l'importance de la prise en compte correcte d'un tel effet. La variation avec  $J$  de ces éléments de matrice dipolaire est relativement régulière et peut facilement être prise en compte par un développement quadratique en  $J(J+1)$  :

$$R_{\nu'-\nu}(J) = a_{\nu'-\nu} + b_{\nu'-\nu} J(J+1) + c_{\nu'-\nu} [J(J+1)]^2 \quad (\text{III-7})$$

C'est cette expression qui a été utilisée dans les calculs de population après avoir ajusté les valeurs des trois constantes  $a_{\nu'-\nu}$ ,  $b_{\nu'-\nu}$  et  $c_{\nu'-\nu}$ . Les valeurs de ces coefficients pour toutes les transitions ( $\nu'-\nu$ ) utiles

Figure III-5 Variations de quelques intégrales de recouvrement  $\langle \psi' | \psi \rangle$  avec  $J$

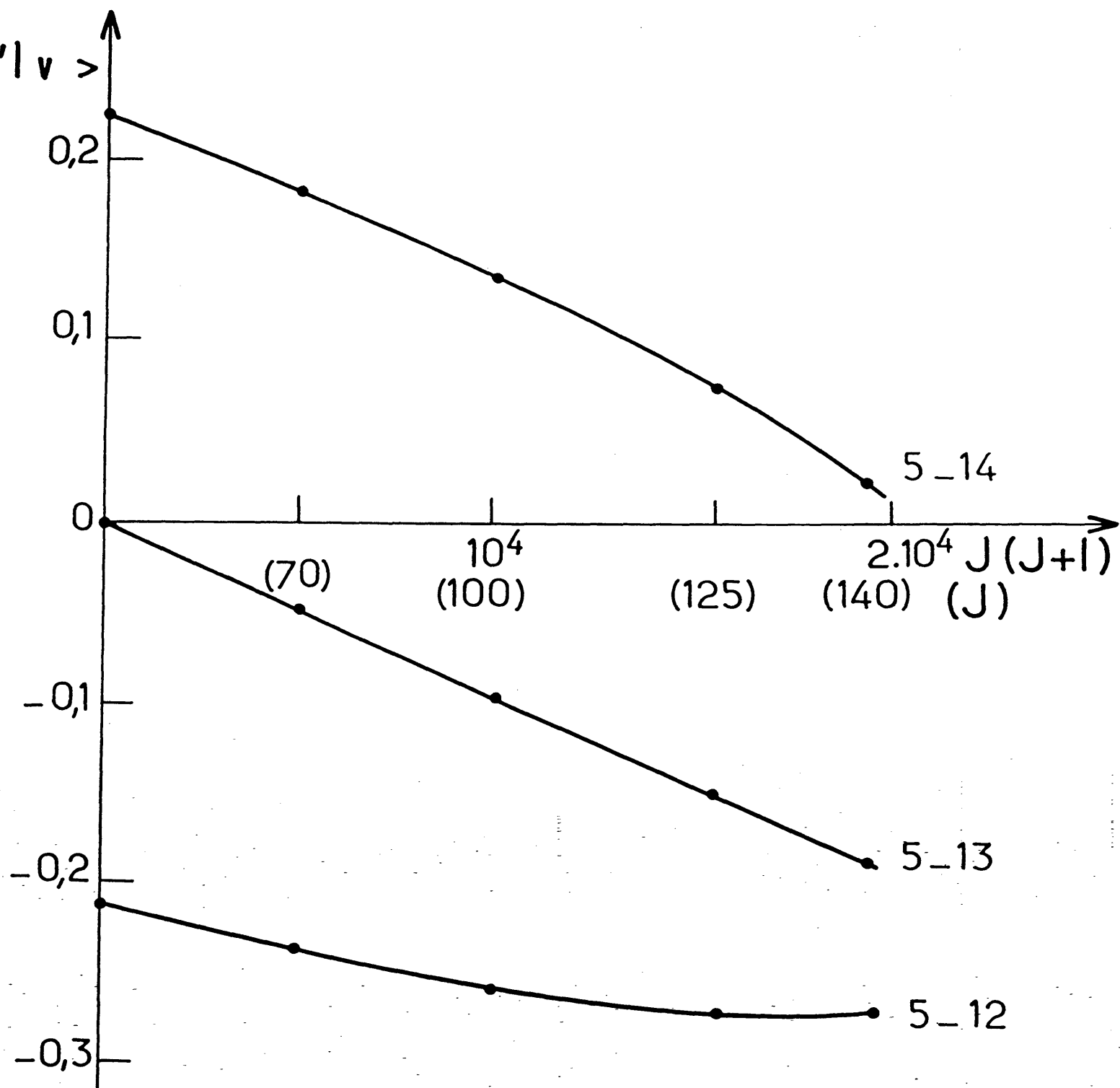


Figure III-6 Variation de  $\langle v'=1|v \rangle$  et  $\langle v'=5|v \rangle$  avec  $v$ .

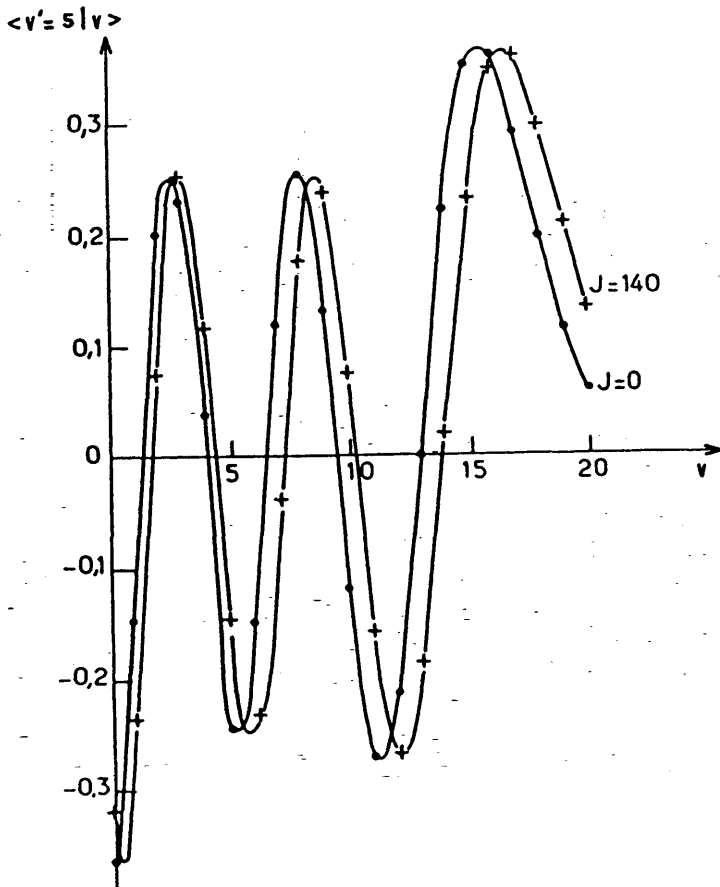
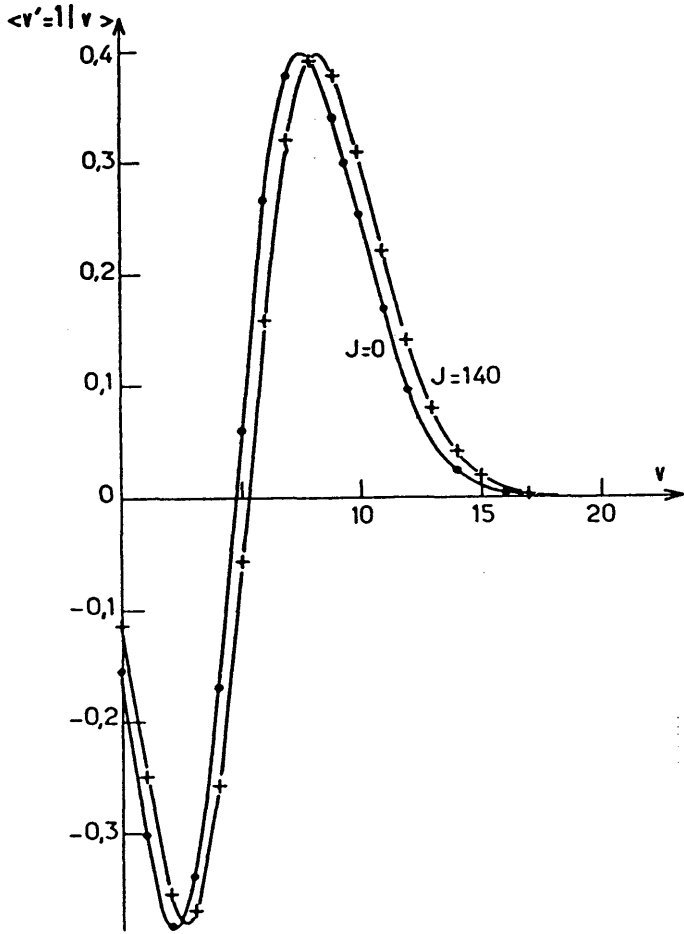
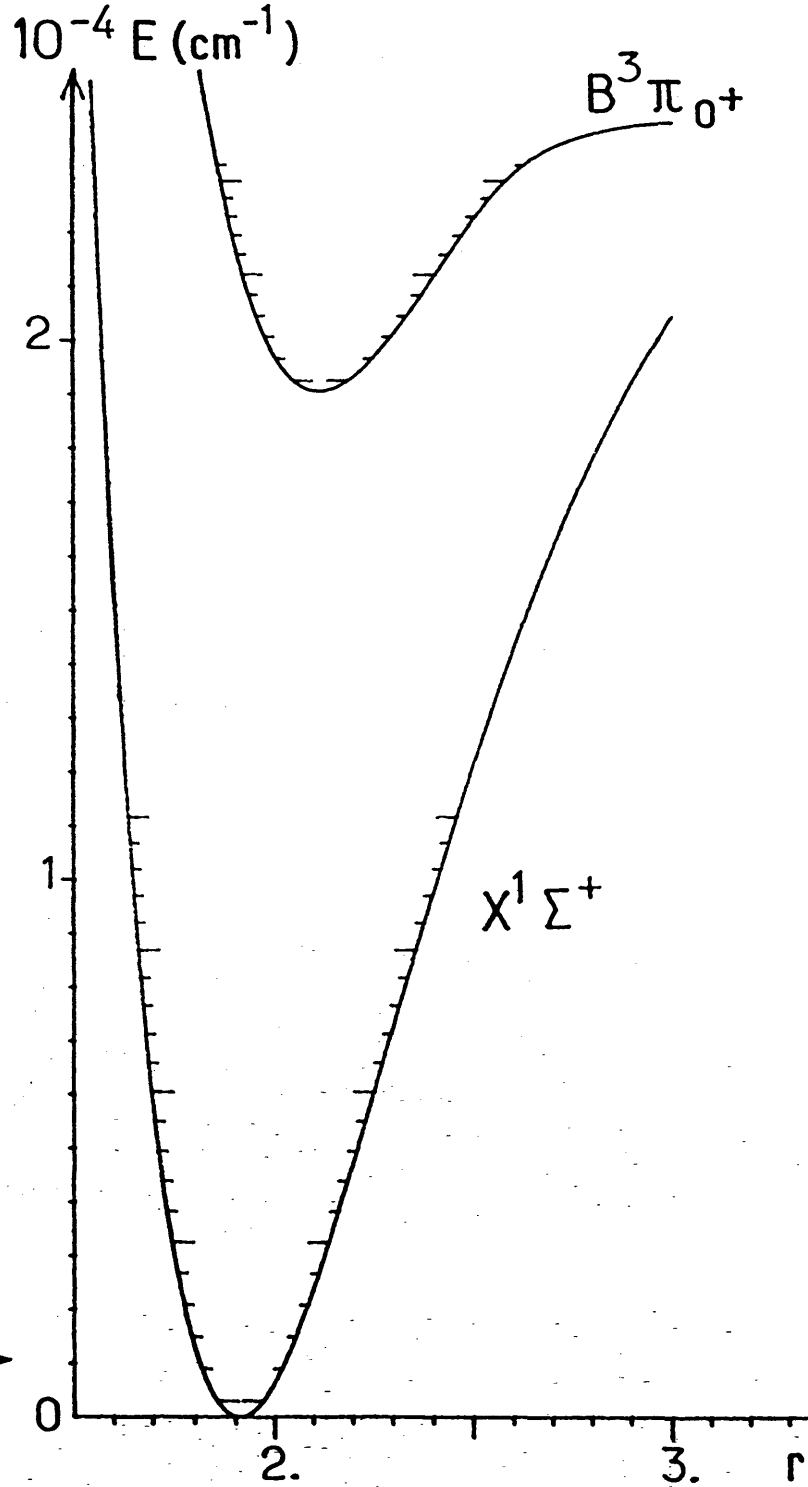


Figure III-7 : courbes de potentiel des états B et X de IF.



sont données en appendice.

Il est toujours pédagogique de présenter les variations de ces moments dipolaires  $R_{\nu',\nu}(J)$  en fonction de  $\nu$  (considérée alors comme une variable continue). C'est ce que montre la figure III-6 pour les transitions issues des niveaux  $\nu'=1$  et 5 et pour  $J'=0$  et 141. Dans les cas usuels où le principe de réflexion [Tellinghuisen, 1984] s'applique, une telle courbe présente  $\nu'$  zéros, ce qui est bien vérifié ici. On peut remarquer que le passage de  $J'=0$  à 141 correspond approximativement à un décalage de la courbe vers les  $\nu$  élevés, accompagné d'une légère déformation (ce décalage n'est pas le même en tout point  $\nu$ ). Le sens de ce décalage peut être prédit par des arguments semi-classiques simples. En effet, l'approximation r-centroïd s'applique à la transition  $B \rightarrow X$  [Trautmann et al, 1985], ce qui signifie que la transition dipolaire s'effectue autour d'un point où l'énergie cinétique des noyaux est la même dans les deux états électroniques, soit donc tel que :

$$G_{\nu'} + B_{\nu'} J(J+1) - U_B(r_{\nu'-\nu,J}) = G_{\nu} + B_{\nu} J(J+1) - U_X(r_{\nu'-\nu,J}) \quad (\text{III-8})$$

où  $r_{\nu'-\nu,J}$  désigne le r-centroïd de la transition  $\nu',J \rightarrow \nu,J$ , et  $U_B$  et  $U_X$ , les potentiels des états B et X. Si l'on considère que celui-ci dépend peu de J, on obtient :

$$r_{\nu'-\nu,J} - r_{\nu'-\nu,0} = \frac{B_{\nu'} - B_{\nu}}{\frac{dU_X}{dr}(r_{\nu'-\nu,0}) - \frac{dU_B}{dr}(r_{\nu'-\nu,0})} J(J+1) \quad (\text{III-9})$$

Dans notre transition, les deux puits de potentiel sont légèrement décalés ( $r_e(X) < r_e(B)$ ) et les r-centroïds sont donc tous situés sur l'aile externe de l'état X et au voisinage du fond du puits de l'état B. La pente du premier potentiel y est beaucoup plus élevée que celle du second (cf figure III-7). Comme par ailleurs la constante de rotation de l'état X est la plus élevée, on prévoit une augmentation du r-centroïd avec J. La variation du r-centroïd avec  $\nu$  s'obtient grâce à des considérations similaires. On obtient :

$$r_{\nu'-\nu_1,J} - r_{\nu'-\nu_2,J} = \frac{G_{\nu_1} - G_{\nu_2} + (B_{\nu_1} - B_{\nu_2}) J(J+1)}{\frac{dU_X}{dr}(r_{\nu'-\nu_2,J}) - \frac{dU_B}{dr}(r_{\nu'-\nu_2,J})} \quad (\text{III-10})$$

La comparaison des expressions III-9 et III-10 montre que des augmentations de  $\nu$  et de J provoquent des variations du r-centroïd dans le même sens si l'état fondamental a une constante de rotation supérieure à celle de l'état excité. Comme par ailleurs, dans un cas simple comme le nôtre, la courbe de variation de l'élément de matrice dipolaire  $R_{\nu'-\nu,J}$  avec  $\nu$  est le "reflet"

de la courbe  $\phi_{\nu'}(r_{\nu', \nu, J})$  [Tellinghuisen, 1984], deux valeurs identiques de  $r_{\nu', \nu, J}$  conduiront à des valeurs voisines de  $R_{\nu', \nu, J}$ . Une augmentation de  $J$  provoquera donc ici une variation de  $R_{\nu', \nu, J}$  équivalente à une augmentation de  $\nu'$ , ce qui est conforme aux observations.

III.D DETECTIVITE DES NIVEAUX VIBRATIONNELS DE L'ETAT B

Dans une expérience de fluorescence induite par laser, la résonance du laser avec la transition moléculaire est détectée par observation des photons de fluorescence émis par le niveau supérieur de la transition. Celui-ci émet sur un certain nombre de raies vers les différents états vibrationnels de l'état fondamental. Ces raies seront détectés avec une plus ou moins grande efficacité suivant leur longueur d'onde. Pour tenir compte de cet effet, le taux de décroissance radiative

$$\Gamma_{\text{rad}}(\nu', J') = \sum_{\nu, J} A_{\nu', J' \rightarrow \nu, J} \quad (\text{III-11})$$

(somme des coefficients d'Einstein de toutes les transitions) doit être remplacé dans les équations établies au chapitre II par le taux de photons détectés défini par:

$$\Gamma_{\text{det}}(\nu', J') = \sum_{\nu, J} \tau(\lambda_{\nu', J' \rightarrow \nu, J}) Q(\lambda_{\nu', J' \rightarrow \nu, J}) A_{\nu', J' \rightarrow \nu, J} \quad (\text{III-12})$$

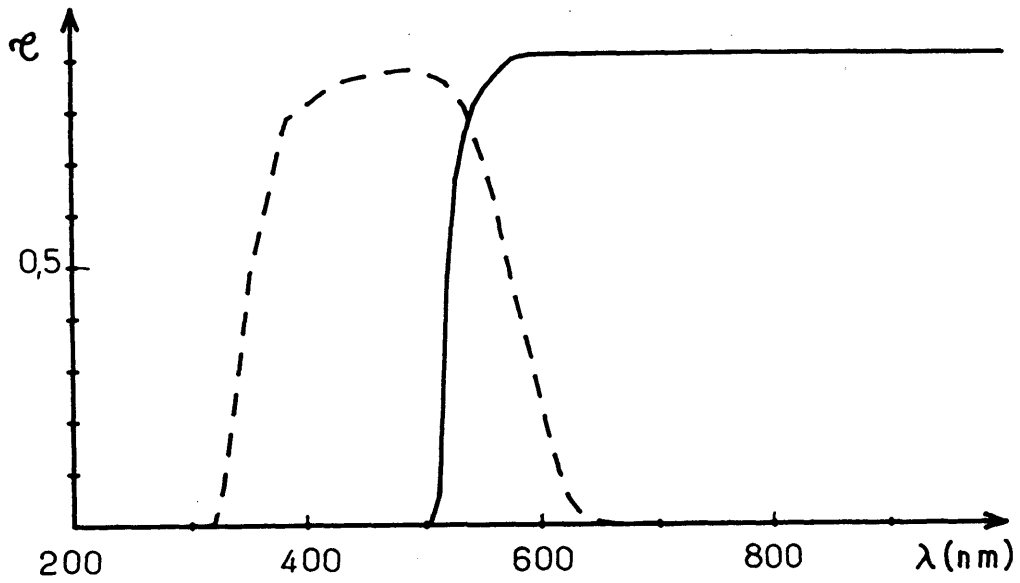
qui résulte de la sommation des coefficients d'Einstein de toutes les transitions pondérés par le produit de la transmission du filtre  $\tau(\lambda)$  et du rendement quantique du photomultiplicateur  $Q(\lambda)$  à la longueur d'onde de chaque transition considérée.

Les courbes de transmission des deux filtres utilisés (pour les expériences dans le bleu et dans le rouge) ainsi que la courbe de rendement quantique du photomultiplicateur utilisé (Hamamatsu R464, photocathode bialcaline de type S11) sont présentés sur les figures III-8 et III-9. Les coefficients d'Einstein ont été calculés à partir des moments dipolaires calculés à la partie III.C [Schadee, 1978] :

$$A_{\nu', J' \rightarrow \nu, J} = \frac{64 \pi^4 \nu_3}{3 h c^3} R_{\nu', -\nu}(J)^2 \quad (\text{III-13})$$

Afin de contrôler la validité de leur calcul, nous avons vérifié que la somme des coefficients d'Einstein issus d'un niveau  $(\nu', J')$  donné est égal au taux de décroissance radiative mesuré de ce niveau, conformément à (III-11). Les courbes de détectivité des différents niveaux vibrationnels sont tracées en fonction de  $J'$  sur les figures III-10 et III-11 pour les deux filtres utilisés (Schott BG 39 SC pour les expériences effectuées dans le rouge et l'infra-rouge, MTO J526a pour celles réalisées dans le bleu).

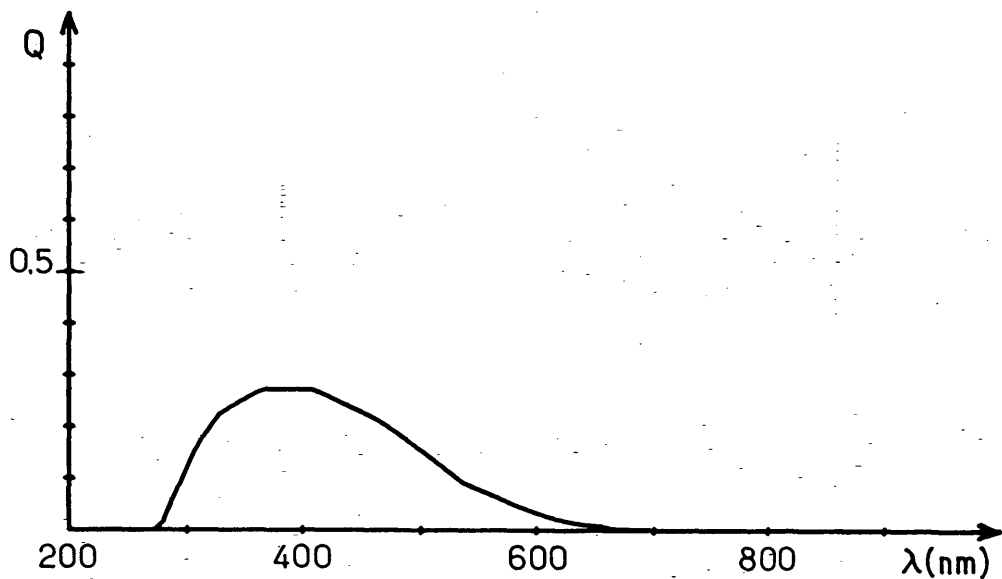




*Figure III-8* Courbes de transmission des deux filtres utilisés:

(a) pour les expériences effectuées avec un laser de  $\lambda \geq 700$  nm

(b) pour les expériences effectuées avec un laser de  $\lambda \leq 500$  nm



*Figure II-9* : Rendement quantique du photomultiplicateur.

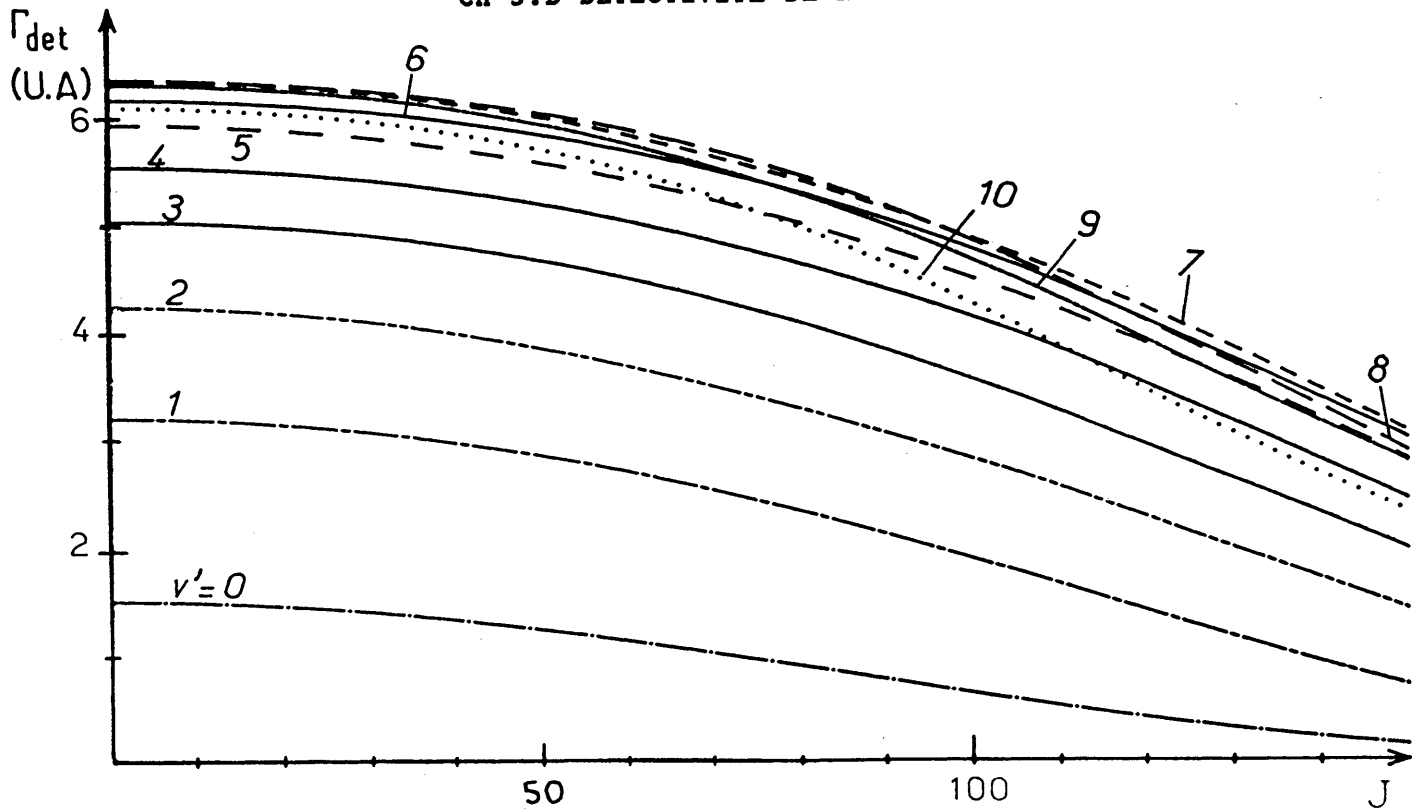


Figure III-10 : Défectivité des niveaux vibrationnels avec le filtre BG 39 SC

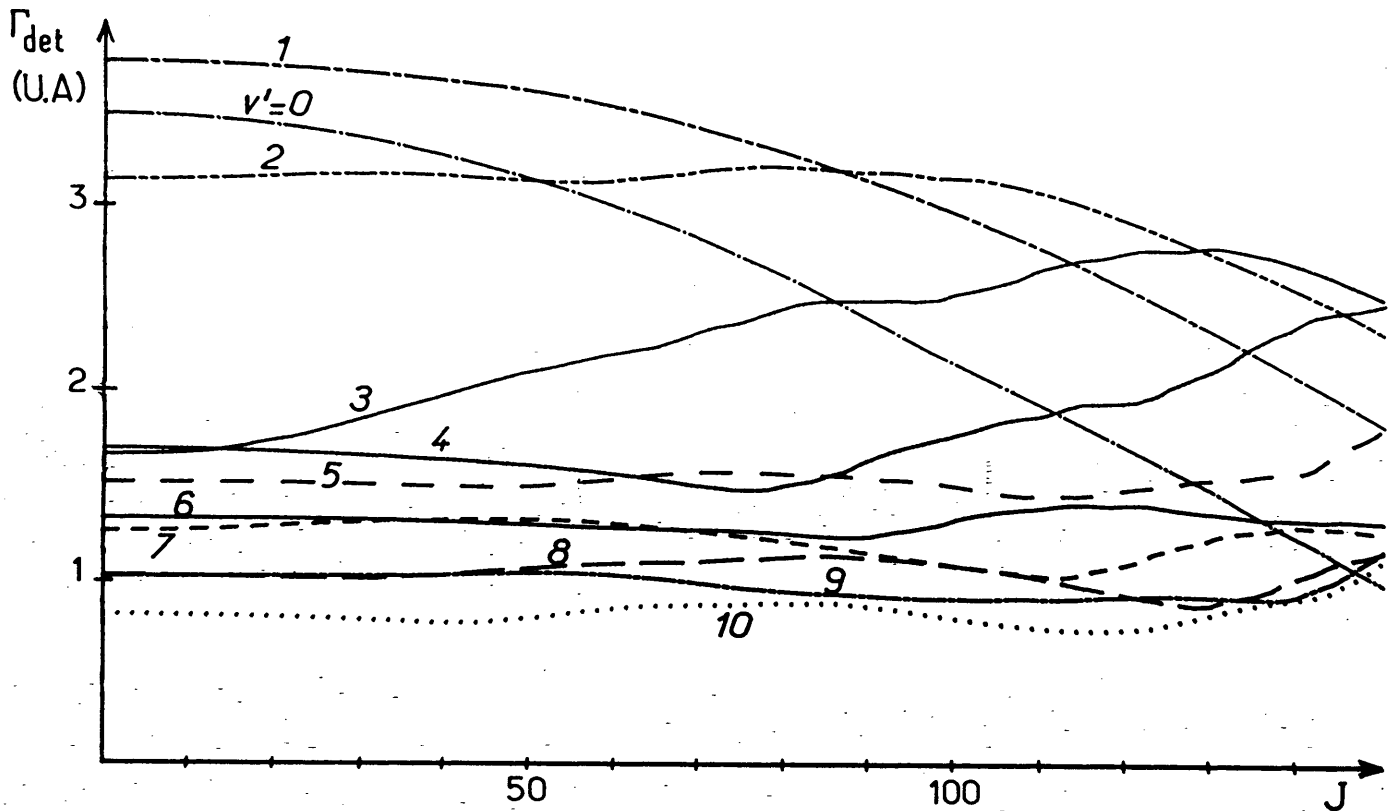


Figure III-11 : Défectivité des niveaux vibrationnels avec le filtre J 526a.  
L'échelle verticale est la même que sur la figure III-10.

Quelques remarques peuvent être faites:

- dans le cas du filtre BG39SC (figure III-10), la détectivité décroît doucement avec  $J'$  au-delà de  $J'$  de l'ordre de 80. La détectivité augmente avec  $\nu'$  de 0 à 4 puis plafonne ensuite.
- les variations de détectivité sont beaucoup moins régulières dans le cas du filtre J526a (figure III-11): certaines ruptures de pente apparaissent mêmes; celles-ci traduisent le fait que la détectivité du filtre a été modélisée par une ligne brisée. Aux  $J'$  faibles, les niveaux  $\nu'=0$  à 2 sont nettement mieux détectés que les autres. Cette détectivité chute ensuite aux plus fortes valeurs de  $J'$ .
- enfin, à l'exception des niveaux  $\nu'=0$  et 1, la détectivité est en général plus faible avec le second filtre qu'avec le premier.

I.E PREDISSOCIATION DE L'ETAT B  $^3\Pi_0^+$  DE IF.I.E.1 Introduction.

Les informations nouvelles que nous avons obtenues sur la prédissociation de l'état B constituent un exemple typique de données complémentaires que peut apporter une étude de collisions réactives. En effet, celles-ci peuvent être une source de molécules dans des états quantiques inaccessibles dans les conditions habituelles de température, avec une répartition fortement hors d'équilibre thermique (à condition toutefois d'être en régime de collision unique pour éviter toute relaxation). Ainsi, notre expérience produit des molécules fortement excitées rotationnellement, ce qui nous a permis de mettre en évidence de nouveaux seuils de prédissociation sur les niveaux vibrationnels  $v' = 3$  à 7 de l'état B où ils apparaissent à des valeurs très élevées du moment cinétique de la molécule (comprises entre 77 et 141 suivant les niveaux).

La prédissociation de l'état B de IF a tout d'abord été mise en évidence dans la première étude spectroscopique complète effectuée sur ce système [Durie, 1966] par analyse du spectre d'émission d'une flamme  $I_2 + F_2$ . L'examen de la largeur des transitions observées lui a permis de mettre en évidence un seuil de prédissociation au niveau rovibrationnel  $(v', J') = (11, 45)$ . Ensuite, Clyne et McDermid ont observé dans plusieurs études successives les seuils de prédissociation des niveaux vibrationnels  $v' = 8$  à 10 : tout d'abord par des spectres d'excitation laser dans lesquels une chute brutale du rendement quantique de fluorescence caractérisait l'apparition de la prédissociation; un premier seuil a ainsi été observé au niveau  $(v', J') = (10, 12)$  [Clyne et McDermid, 1976]; puis directement par des mesures de durées de vie  $((v', J') = (8, 52), (9, 7), (10, 0)$  [Clyne et McDermid, 1977, 1978]). Enfin, plus récemment, des mesures précises de largeurs de raies d'absorption ont permis une caractérisation plus quantitative de la prédissociation des niveaux  $v' = 10$  et 11 [Sandfuchs, 1983]. La première remarque que l'on peut faire concerne l'apparent manque de cohérence des seuils observés sur les différents niveaux vibrationnels. Ceci est en partie dû à la grande différence de sensibilité des techniques utilisées, ce qui complique la comparaison directe des résultats : alors que les mesures de durées de vie de Clyne et McDermid permettent de mettre en évidence des taux de prédissociation très faibles ( $10^4 s^{-1} \lesssim \Gamma_{pred} \lesssim 10^7 s^{-1}$ ), les mesures d'élargissement de raies de Sandfuchs ne sont sensibles qu'à ceux supérieurs ou de l'ordre de  $10^{10} s^{-1}$  (ce dernier

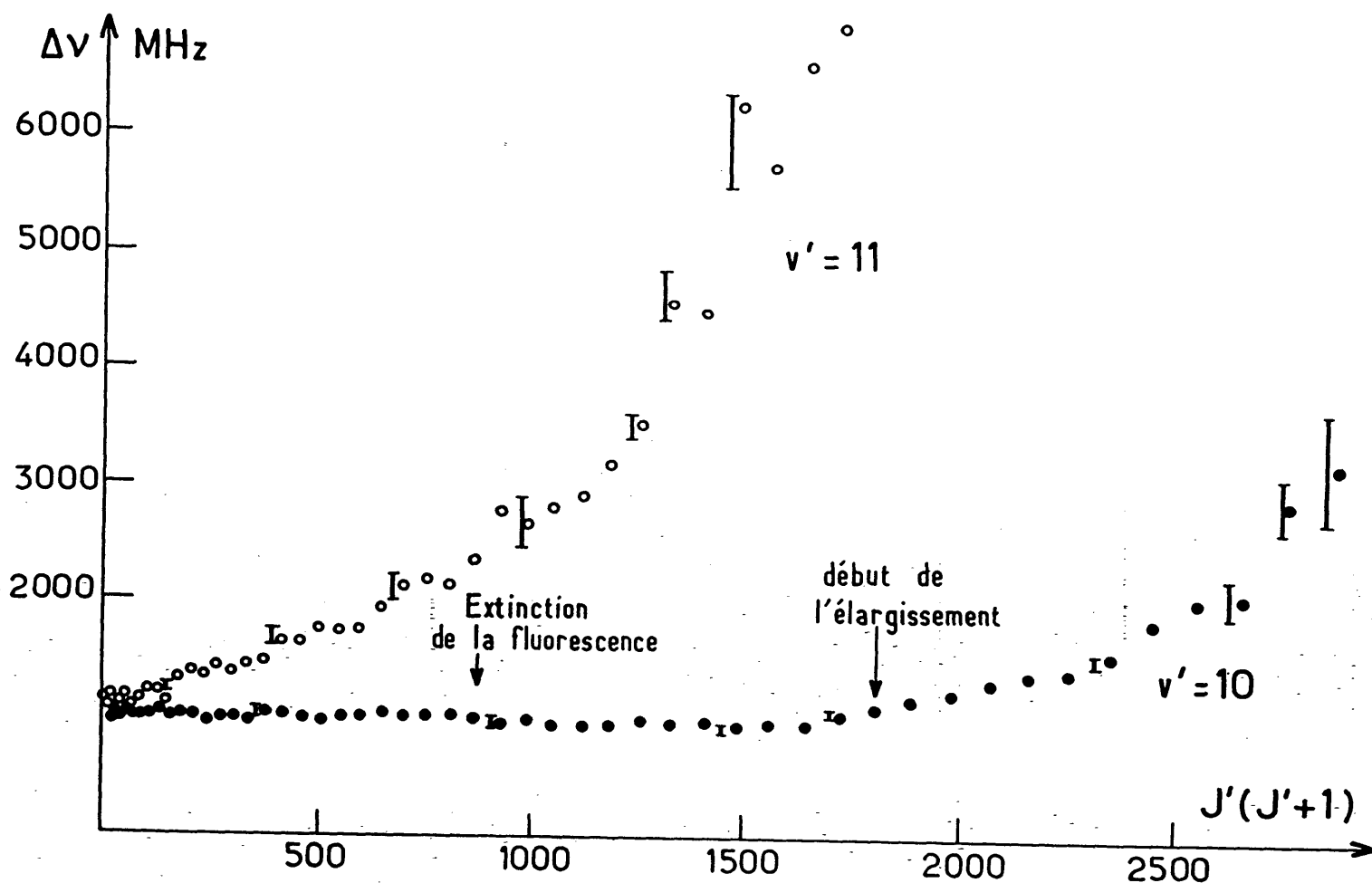
observe aussi la cessation de la fluorescence en  $v'=10$ ,  $J'=28$ , ce qui correspond à une sensibilité  $\Gamma_{\text{pred}} \sim 10^7$  à  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , mais n'en constitue pas une mesure quantitative). En fait, comme l'avaient déjà suspecté Clyne et McDermid [1978], et comme l'ont confirmé nos expériences, cet apparent manque de cohérence est aussi dû à l'existence de deux prédissociations successives dont les seuils sont séparés par environ  $400 \text{ cm}^{-1}$ , et de nature apparemment très différente.

Les résultats que nous présentons ici sont tirés des mesures d'intensité des raies de fluorescence induite par laser. Compte tenu du régime de saturation cohérente dans lequel se trouve notre système, la dépendance de l'intensité des raies avec le taux de décroissance de l'état excité ne suit pas une loi simple; on peut cependant indiquer que dans une certaine gamme ( $\Gamma \lambda \tau_1^{-1}$ ), le signal varie comme  $\Gamma^{-\frac{1}{2}}$  (cf chapitre II) : notre expérience est ainsi sensible à des taux de prédissociation compris entre  $3 \cdot 10^5$  et  $\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$  (valeur limitée par le seuil de détectivité des raies), soit sensiblement la même gamme que les mesures de durées de vie [Clyne et McDermid, 1978], avec une moins bonne précision mais une meilleure sensibilité aux taux de prédissociation élevés. Mais notre expérience bénéficie surtout de pouvoir disposer de molécules de moment cinétique élevé. C'est ainsi que nous avons observé deux prédissociations successives avec des seuils respectifs de (9,7), (8,52), (7,77), (6,100), (5,120), (4,131) pour la première et de (9,58), (8,86), (7,109) et (6,128) pour la seconde (cf tableau III-2).

Nous commencerons cette partie par rappeler brièvement l'essentiel des résultats obtenus par nos prédécesseurs sur cette prédissociation. Nous exposerons ensuite nos résultats. Nous discuterons alors un certain nombre d'interprétations possibles de ces prédissociations et essaierons de mettre en évidence celles paraissant les plus plausibles. Cette discussion sera essentiellement qualitative car une étude plus quantitative réclamerait des informations expérimentales complémentaires et une meilleure connaissance *ab initio* des états dissociatifs voisins susceptibles d'être responsables de la prédissociation. Une telle étude aussi détaillée sortirait du cadre nécessairement limité de notre mémoire; le seul but de la partie présentée ici étant de montrer la richesse des situations expérimentales nouvelles auxquelles peut amener l'étude de collisions réactives.

**I.E.2 Les travaux antérieurs.**

La prédissociation de l'état B a été citée pour la première fois par Durie [1966] au cours de la première étude spectroscopique approfondie effectuée sur cette molécule. Celle-ci était réalisée par enregistrement d'un spectre d'émission d'une flamme  $I_2 + F_2$  avec un spectrographe de résolution estimée à  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Un élargissement significatif des raies caractérisait l'apparition de la prédissociation. Il faut noter que ce critère correspond à un taux de prédissociation  $\Gamma_{\text{pred}} \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , valeur pour laquelle le rendement quantique de fluorescence est déjà faible (inférieur à  $10^{-5}$ ). Curieusement, celle-ci n'a été observée que sur le niveau  $v'=11$  (pour  $J'=45$ ) alors que l'extension rotationnelle des bandes issues des niveaux  $v'=10$  et 9 laisse penser qu'un début d'élargissement aurait pu y être observé. Le point d'extinction des bandes vibrationnelles



*Figure III-12 : largeurs de raies mesurées par Sandfuchs sur les niveaux  $v'=10$  et  $11$ , en fonction de  $J'(J'+1)$ .*

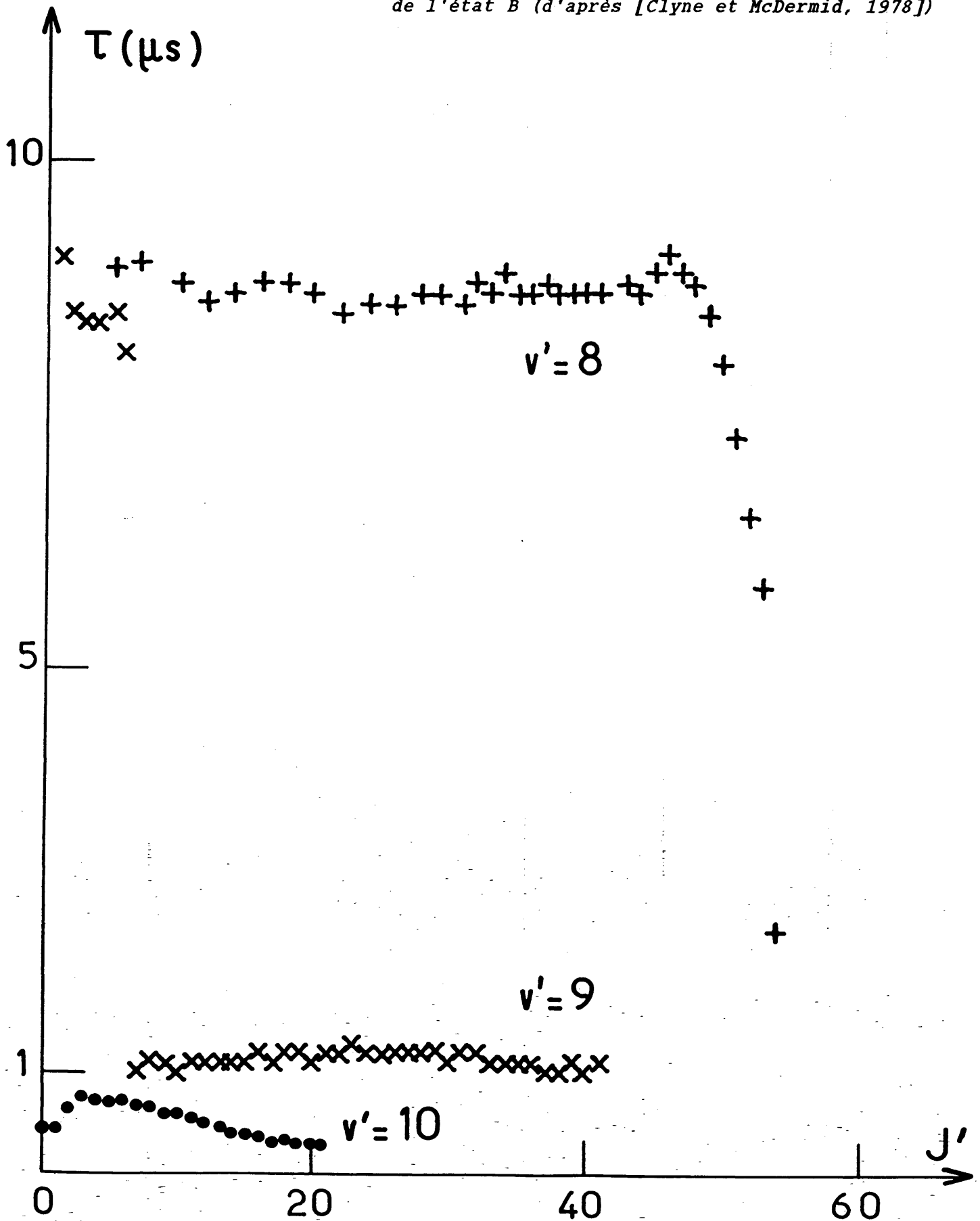
constitue une autre information utilisable: il correspond en effet grosso modo à des valeurs du rendement quantique de fluorescence et donc de  $\Gamma_{\text{pred}}$  voisines pour les différentes bandes (à condition toutefois que les populations soient comparables et que la queue de bande ne soit pas partiellement masquée par une autre bande plus intense). Ces valeurs d'extinction sont de (11,55), (10,65) et (9,95) pour les niveaux les plus élevés.

Dans le même registre que Durie, Sandfuchs [1983], a mesuré par technique laser les largeurs des raies d'absorption de IF produit par dissociation micro-onde de perfluoro-isopropyl iodure  $\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{I}$ . La figure III-12 représente la largeur des raies des bandes (10,0) et (11,0) en fonction de  $J'$ . Celle-ci est de l'ordre de 1 GHz pour les faibles  $J'$ , valeur essentiellement due à la structure hyperfine (cf partie III.B) et partiellement à l'élargissement Doppler. L'apparition de la prédissociation est déterminée par un élargissement significatif des raies (de l'ordre de 20%), ce qui donne les seuils  $(\nu', J') = (10,43)$  et  $(11,10)$ . Ces mesures sont beaucoup plus précises que celles de Durie, mais à peine plus sensibles, ces seuils correspondant à des taux de prédissociation de l'ordre de quelques  $10^9 \text{ s}^{-1}$ . Ces mesures ne permettent donc pas de décrire la prédissociation au voisinage du seuil, mais sont très utiles pour déterminer la variation globale avec  $J'$  sur une grande échelle du taux de prédissociation et fourniront donc un bon test des modèles utilisés.

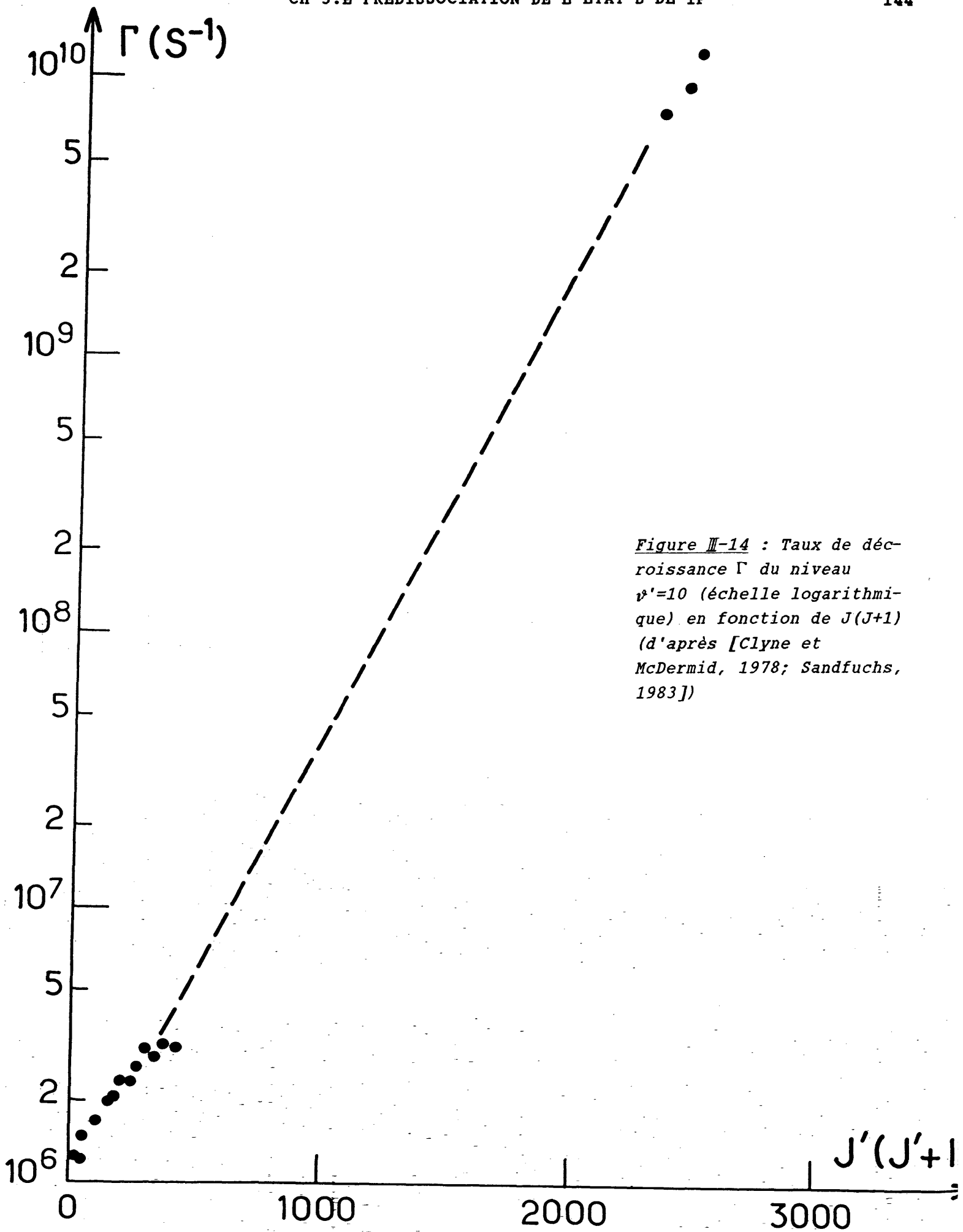
Les travaux les plus précis et les plus sensibles effectués sur cette prédissociation proviennent de mesures de durées de vie [Clyne et McDermid, 1977, 1978]. Cette technique permet en effet de mettre en évidence avec une assez bonne précision des taux de prédissociation valant une fraction du taux de décroissance radiative (soit  $\Gamma_{\text{pred}} \lambda 10^4 \text{ s}^{-1}$ ). Ces mesures ont été réalisées sur du fluorure d'iode obtenu par réaction de ICl sur du fluor atomique dans un écoulement. Les mesures de durée de vie ont été effectuées à des pressions de l'ordre du mTorr et se situent dans la gamme 0,3 - 10  $\mu\text{s}$ . La figure III-13 représente ces durées de vie en fonction de  $J'$  pour les niveaux  $\nu' = 8, 9$  et 10. Les seuils de prédissociation apparaissent très nettement aux valeurs (8,49) et (9,7), alors que le niveau  $J' = 0, \nu' = 10$  est déjà prédissocié. L'extension rotationnelle des mesures effectuées est limitée par le rendement quantique de fluorescence (qui est trop faible pour les niveaux les plus prédissociés) pour les niveaux  $\nu' = 9$  et 10 et par la population du niveau fondamental pour  $\nu' \leq 8$  (les durées de vie sont mesurées sur des transitions  $\nu' - 0$ ). Ce sont ces dernières mesures qui ont déterminé la valeur la plus récente de l'énergie de liaison de IF, en supposant que cette prédissociation s'effectue vers les deux atomes dans leurs états fondamentaux.

Le niveau  $\nu' = 10$  est le seul dont le taux de prédissociation a été

Figure II-13 : Durées de vie des niveaux  $v'=8$  à 10 de l'état B (d'après [Clyne et McDermid, 1978])







mesuré avec précision simultanément dans les deux gammes accessibles. Il est donc intéressant de porter ces résultats sur un même graphe, montrant l'extrême rapidité avec laquelle  $\Gamma_{\text{pred}}$  varie (cf figure III-14).

### III.E.3 Nos observations.

#### III.E.3.a - Sensibilité de l'intensité des raies à $\Gamma$

Les caractéristiques de la saturation cohérente ont été décrites en détail au chapitre II. Les variations de l'intensité totale des raies  $S_I$  avec  $\Gamma$ ,  $\omega_1$  et  $\tau_1$  dans les différents régimes de saturation ont été indiquées dans le tableau II-3. Rappelons les paramètres de notre situation expérimentale :

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{rad}} &\approx 1,1 \text{ à } 1,2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \\ \omega_1 &\approx 10^7 \text{ s}^{-1} \\ \tau_1 &\approx 2 \text{ à } 5 \mu\text{s}\end{aligned}$$

ce qui nous donne les produits caractéristiques:

$$\begin{aligned}\omega_1 \tau_1 &\approx 20 \text{ à } 50 \\ \Gamma_{\text{rad}} \tau_1 &\approx 0,2 \text{ à } 0,6\end{aligned}$$

Lorsque nous étudierons des niveaux prédissociés, pour des valeurs croissantes de  $\Gamma_{\text{pred}}$ , nous explorerons successivement les cas 2, 4 et 3 du tableau II-3 (rappelons que  $\Gamma = \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{pred}}$ ) qui prévoient une variation du signal  $S_I$  respectivement indépendante de  $\Gamma$ , en  $\sqrt{\tau_1/\Gamma}$  et  $\tau_1/\Gamma$ . La figure III-15 représente cette variation théorique du signal avec  $\Gamma$ . Dans la pratique, la distribution des temps d'interaction  $\tau_1$  présente une dispersion assez importante (cf partie II.C) et le signal observé résulte d'une moyenne sur cette distribution. Il semble donc relativement difficile d'extraire des informations réellement quantitatives de nos mesures. On peut cependant remarquer qu'en admettant que cette distribution des temps d'interaction soit sensiblement la même pour tous les niveaux sondés (ce qui est assez plausible), on peut alors "calibrer" la fonction de réponse à l'aide des durées de vie de niveaux prédissociés mesurées par Clyne et McDermid [1978] que nous avons aussi observés (cf ci-dessous).

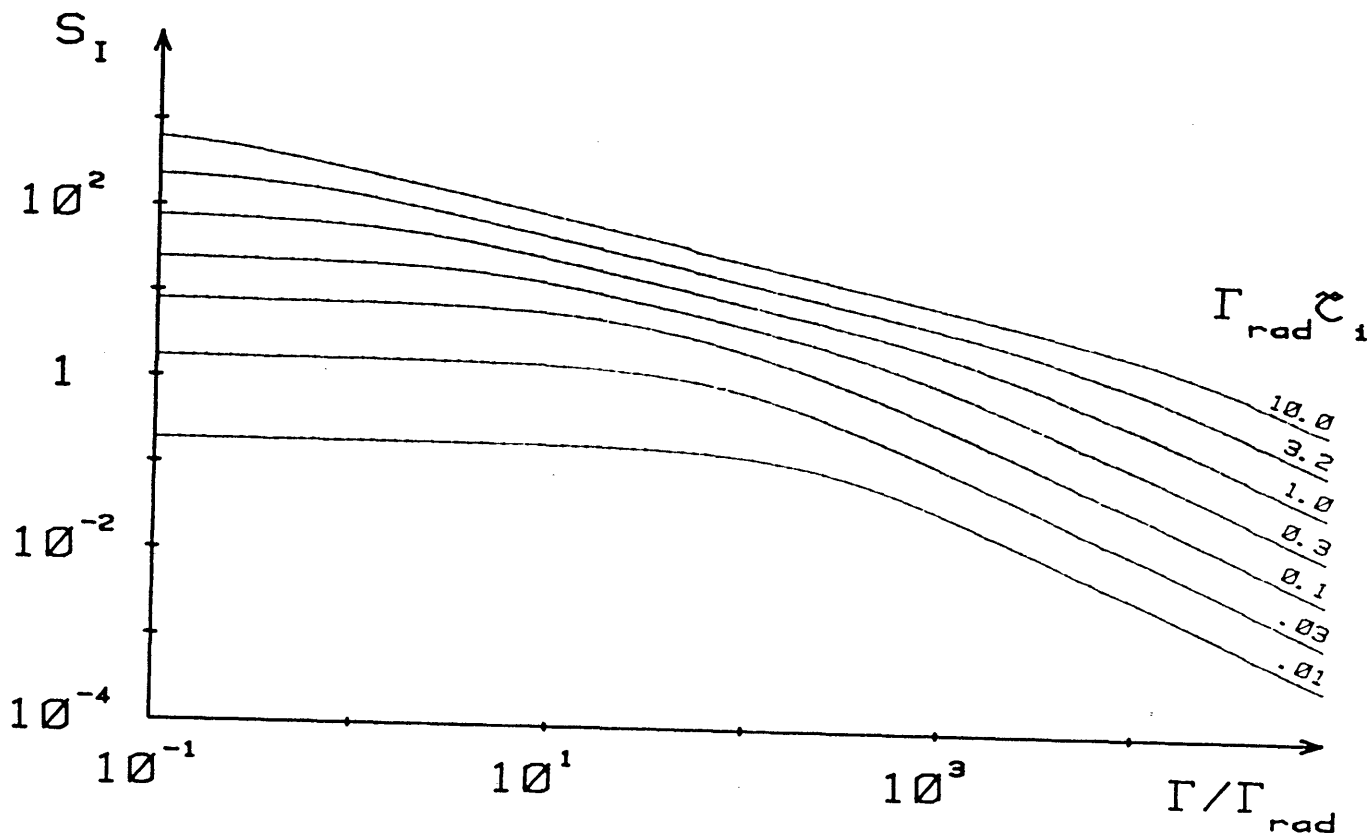


Figure III-15 : Variation du signal  $S_I$  en fonction de  $\Gamma/\Gamma_{\text{rad}}$  pour différentes valeurs de  $\tau_1 \Gamma_{\text{rad}}$ , avec  $\omega_1 = 10 \Gamma_{\text{rad}}$ .

Dès que l'on atteint des produits  $\Gamma\tau_1$  de l'ordre de ou supérieurs à 1, l'intensité des raies devient sensible à  $\Gamma$  et donc à  $\Gamma_{\text{pred}}$  puisque  $\Gamma_{\text{rad}}$  varie peu sur l'ensemble des niveaux vibrationnels de l'état B. Afin de s'affranchir des variations de populations de l'état fondamental, nous avons comparé les intensités de deux transitions issues d'un même niveau rovibrationnel  $(\nu, J)$  de l'état X vers deux niveaux vibrationnels  $\nu'_1$  et  $\nu'_2$  différents de l'état B. Si  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  sont les taux de décroissance respectifs des niveaux  $(\nu'_1, J')$  et  $(\nu'_2, J')$ , le rapport d'efficacité d'excitation est alors donné par le rapport d'intensité des raies multiplié par le rapport des détectivités des niveaux  $(\nu'_1, J')$  et  $(\nu'_2, J')$  (cf § II.D) :

$$R(\nu'_1/\nu'_2, J') = \frac{S_I(\Gamma_1 \tau_1)}{S_I(\Gamma_2 \tau_1)} = \frac{I(\nu'', J'' \rightarrow \nu'_1, J')}{I(\nu'', J'' \rightarrow \nu'_2, J')} \times \frac{\Gamma_{\text{det}}(\nu'_2, J')}{\Gamma_{\text{det}}(\nu'_1, J')} \quad (\text{III-14})$$

Si maintenant on choisit un niveau  $(\nu'_2, J')$  non prédissocié, on a  $\Gamma_2 = \Gamma_{\text{rad}}$

sensiblement constant, ce qui fournit une référence identique pour toutes les raies étudiées. Toute valeur  $R(\nu_1/\nu_2, J')$  inférieure à 1 sera caractéristique d'un niveau prédissocié, et d'autant plus prédissocié que cette quantité sera petite.

La correspondance entre  $\Gamma$  et  $R$  peut être approximativement étalonnée à partir des niveaux de durée de vie connue. C'est ce que nous avons représenté sur la figure III-16. L'allure de la courbe correspond sensiblement à ce qui était attendu, on observe en particulier bien le début du palier de saturation qui intervient lorsque  $\Gamma\tau_1 \ll 1$ . Il faut toutefois signaler que cette correspondance n'a pu être établie avec une dynamique très élevée et que les points de durée de vie les plus faibles ( $< 1 \mu\text{s}$ ) sont déduits de la bande 10 - 17 qui est peu intense et donc affectée d'un bruit important.

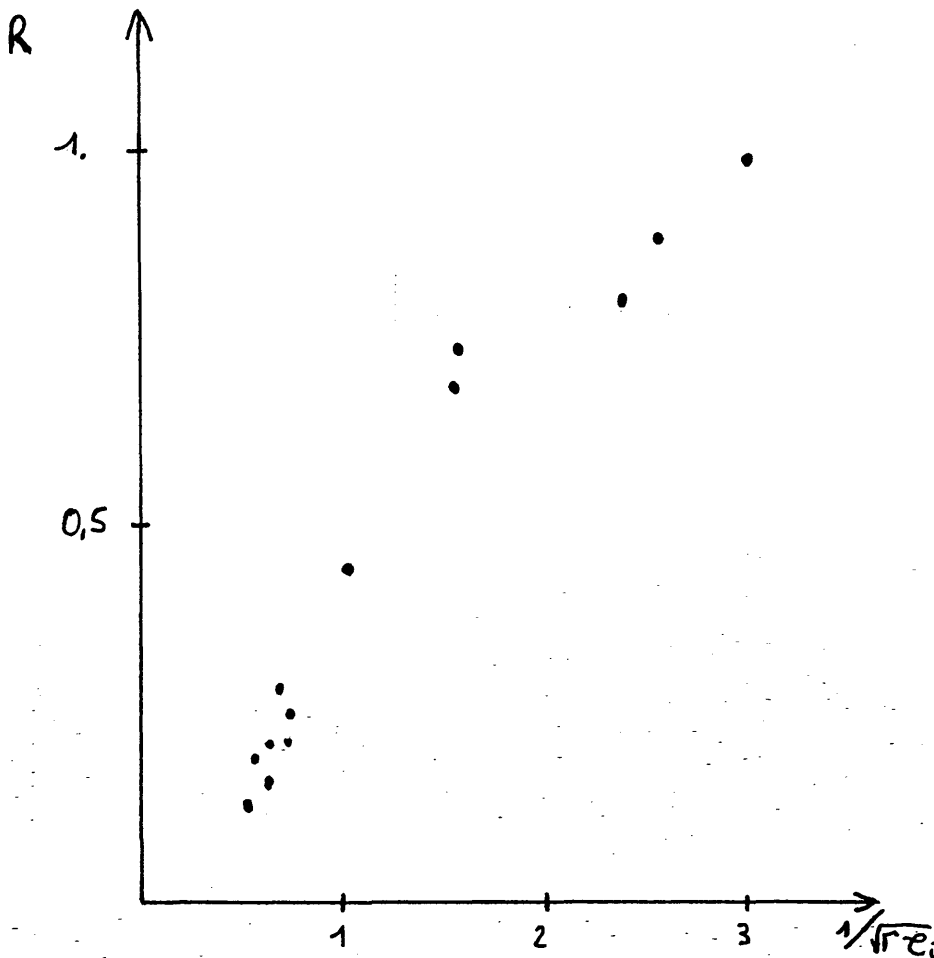


Figure III-16 : Correspondance entre le rapport de détectivité  $R$  et le taux de décroissance  $\Gamma$ .

### III.E.3.b Les résultats

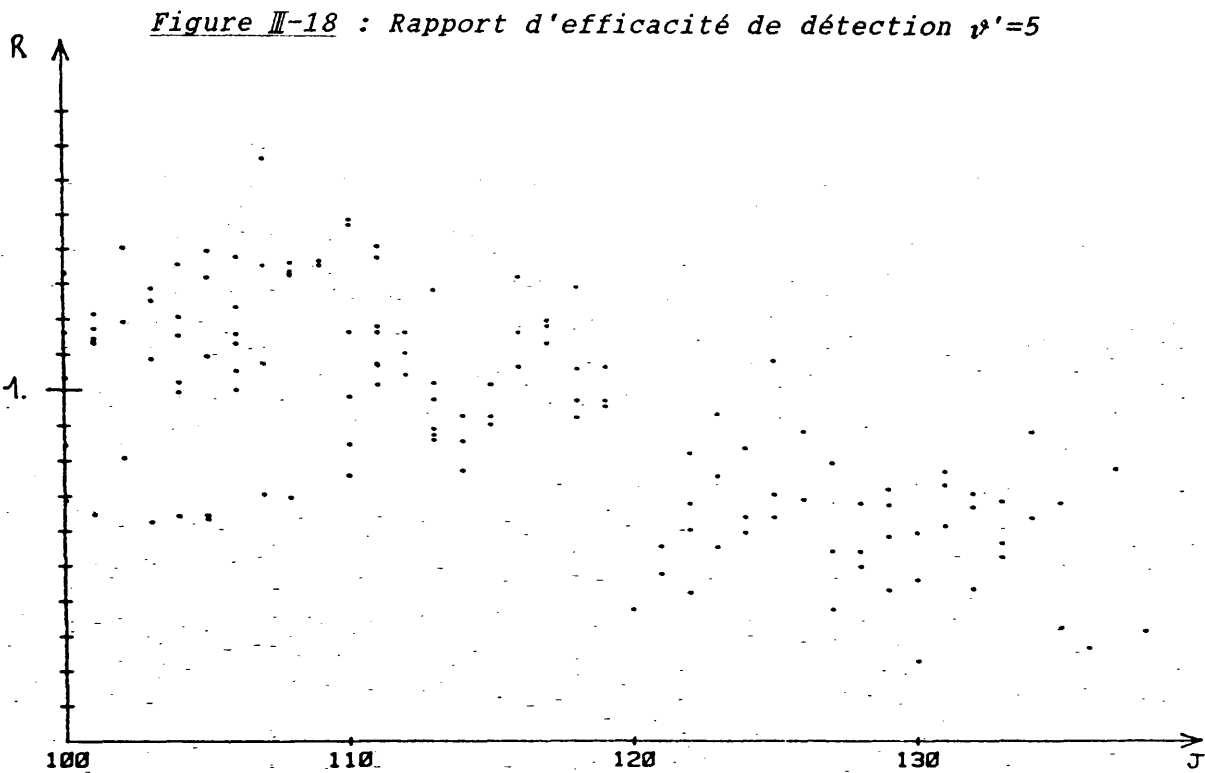
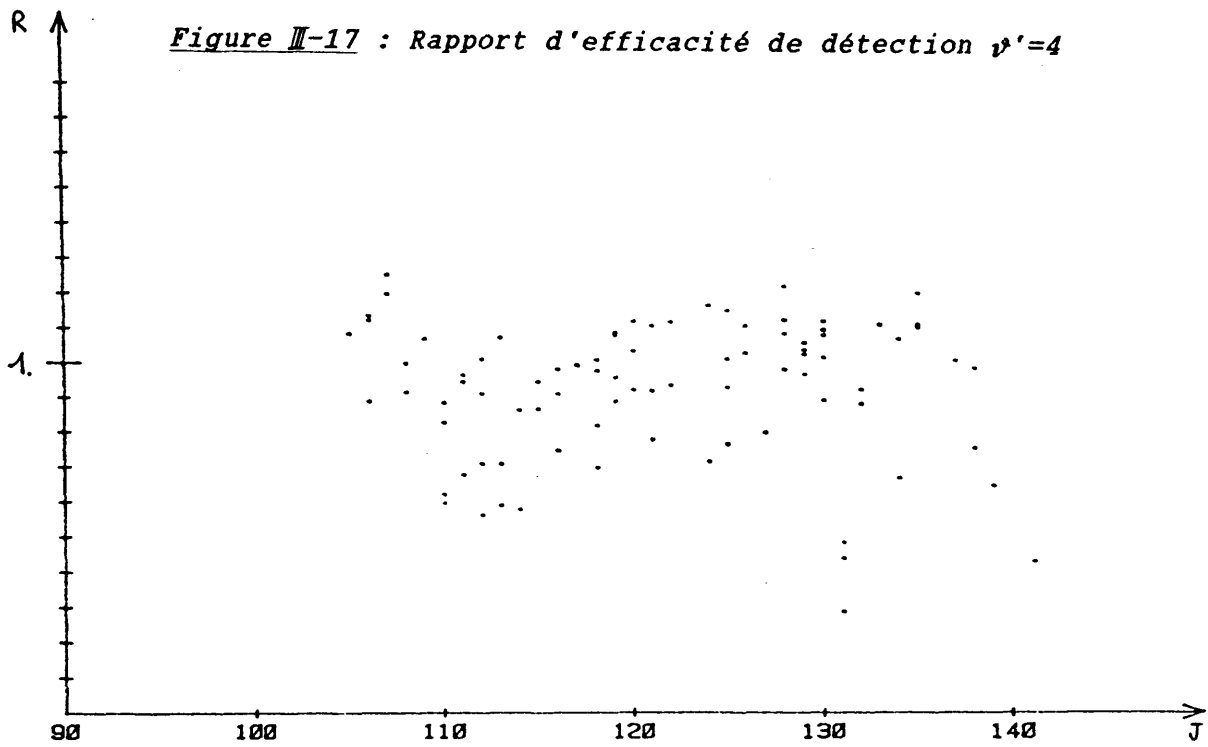
Les rapports d'efficacité d'excitation des différents niveaux vibrationnels  $\nu' = 4$  à 9 ont ainsi été déterminés par comparaison à chaque fois avec un niveau inférieur non prédissocié. Ceux-ci sont tracés en fonction de  $J$  sur les figures III-17 à III-22, faisant apparaître les seuils successifs des deux prédissociations, très nettement pour les niveaux  $\nu'$  les plus élevés et accompagnés d'un bruit important au fur et à mesure que l'on diminue le nombre quantique de vibration (les prédissociations surviennent à des valeurs de  $J'$  plus élevées pour lesquelles les populations de l'état fondamental sont déterminées moins précisément). Ces deux prédissociations revêtent un certain nombre de caractéristiques que l'on retrouve sur les différents niveaux vibrationnels avec néanmoins quelques différences importantes, tout particulièrement au niveau du seuil de la prédissociation. Tous les points caractéristiques observés sont rassemblés dans le tableau III-2.

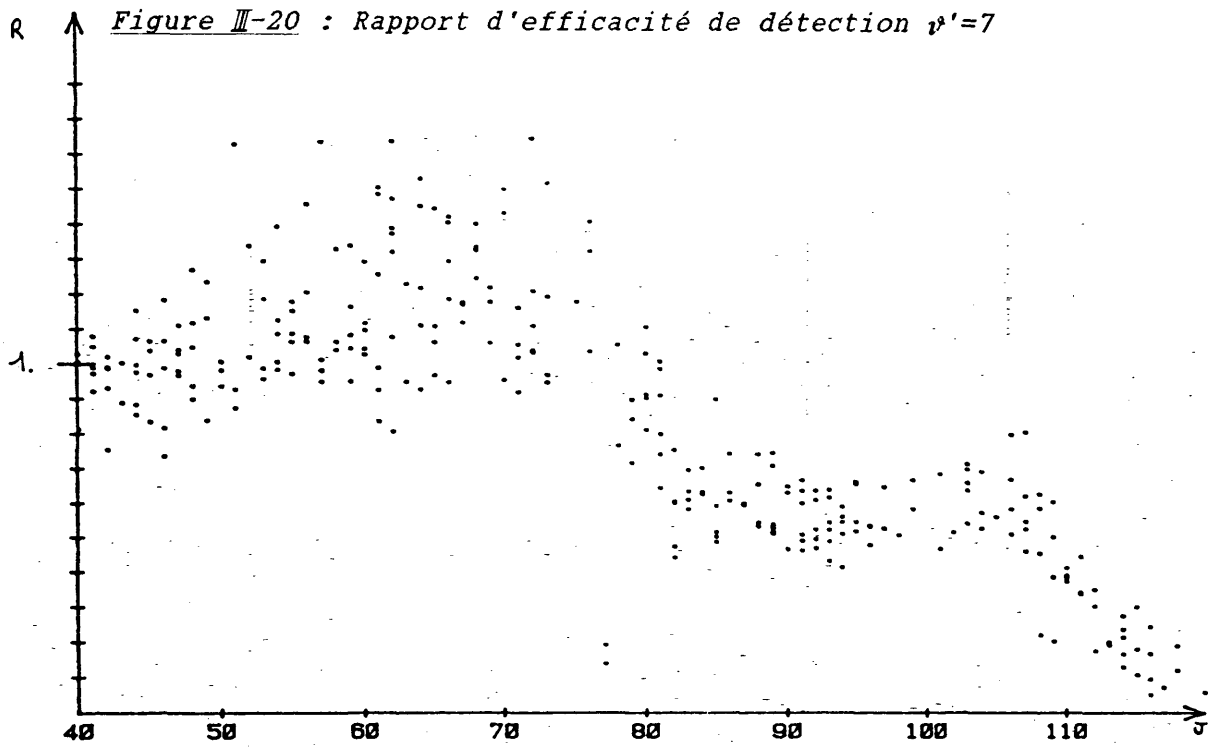
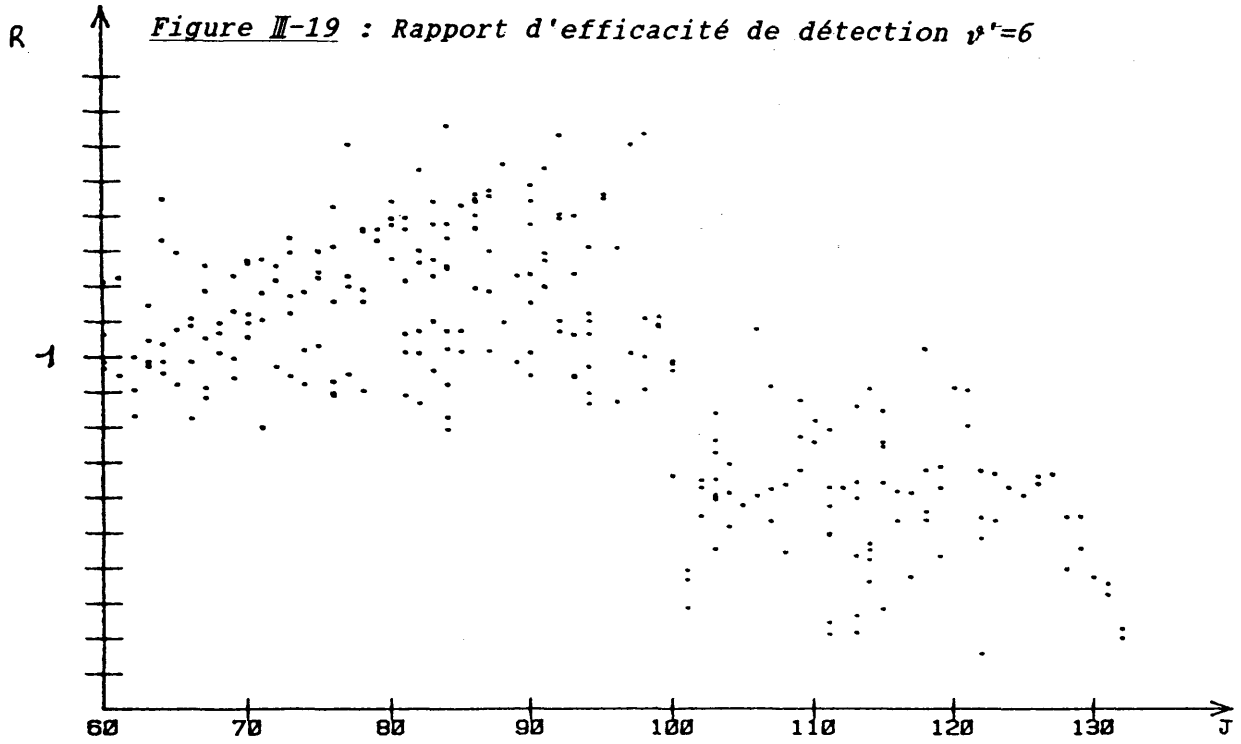
Commençons tout d'abord par souligner l'excellent accord entre notre description des niveaux  $\nu' = 8$  et 9 et celle déduite des mesures de durées de vie de [Clyne et McDermid, 1978]. En ce qui concerne le niveau  $\nu' = 10$ , nos données sont très parcellaires et affectées d'un bruit important mais sont en accord global avec ces mesures de durées de vie. Cependant, compte tenu de leur bruit important, nous ne les inclurons pas dans le tableau. Décrivons maintenant les caractéristiques communes à tous les niveaux de vibrations.

La seconde prédissociation se traduit tout d'abord par une diminution régulière de l'efficacité d'excitation, étalée sur environ une dizaine de valeurs de  $J'$  jusqu'à l'extinction qui correspond à une atténuation d'un facteur voisin de 10 (cf tableau III-2). Notons que l'apparition de cette seconde prédissociation sur le niveau  $\nu' = 6$  est affectée d'un bruit important car elle survient en un point où les populations des niveaux fondamentaux sont très faibles.

La première prédissociation présente un certain nombre de disparités au niveau du seuil, mais est ensuite toujours caractérisée par un palier pratiquement constant jusqu'à l'apparition de la seconde prédissociation (ou l'extinction des bandes suivant les cas). On peut remarquer que le niveau de ce palier augmente régulièrement au fur et à mesure que l'on diminue  $\nu'$ .

En ce qui concerne le seuil d'apparition de cette première prédissociation, il est nécessaire de discuter chaque niveau vibrationnel séparément :





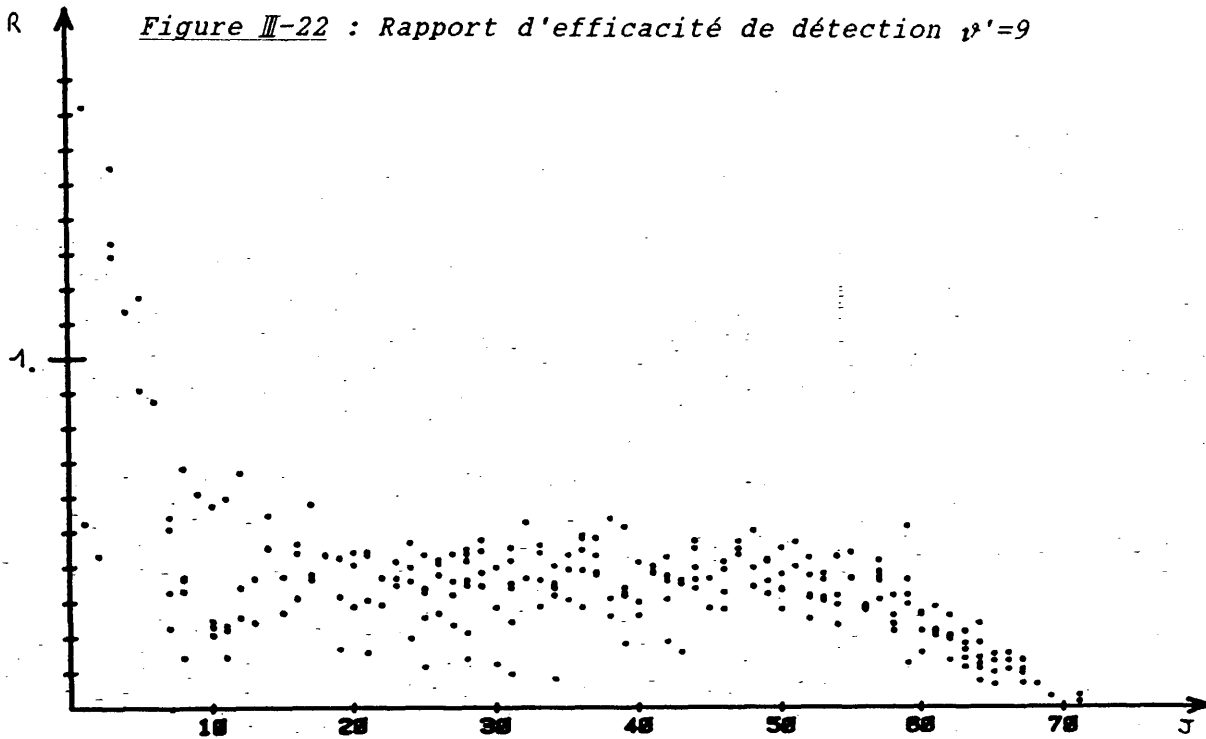
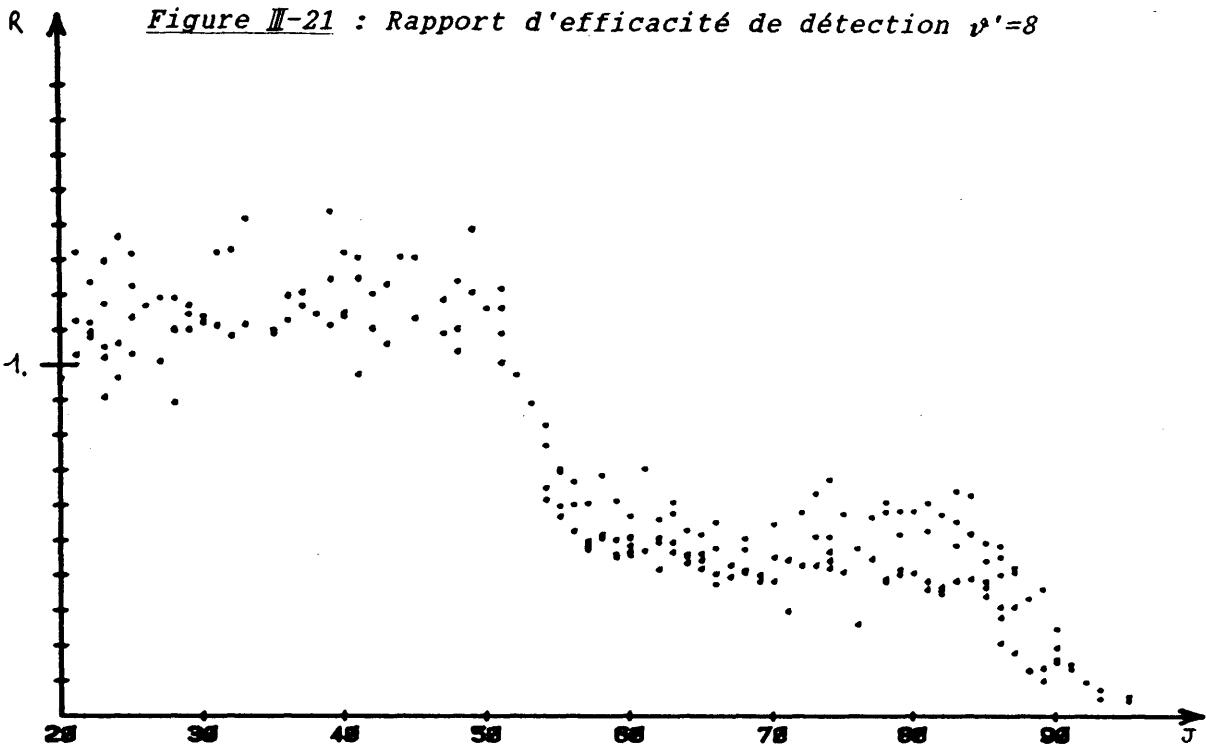




Tableau III-2 : Caractéristiques des deux prédissociations observées.

| $\nu'$ | $J'_1$ | $J'_2$ | $J'_3$ | $J'_4$ | $R(J'_1)$ | $R_p(J')$ | $R(J'_3)$ | $R(J'_4)$ |
|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 4      | 131    | ?      | -      | 141    | 0,40      | ?         | -         | ?         |
| 5      | 120    | 120    | -      | 134    | 0,65      | 0,65      | -         | 0,65      |
| 6      | 100    | 102    | 128    | 132    | 0,29      | 0,63      | 0,54      | 0,23      |
| 7      | 77     | 82     | 109    | 120    | 0,16      | 0,58      | 0,50      | 0,05      |
| 8      | 52     | 55     | 86     | 95     | 0,85      | 0,50      | 0,40      | 0,05      |
| 9      | 7      | 7      | 58     | 71     | 0,38      | 0,38      | 0,240     | 025       |

$J'_1$  : seuil de la première prédissociation.

$J'_2$  : début du palier.

$J'_3$  : seuil de la seconde prédissociation.

$J'_4$  : dernier niveau observé (dans nos expériences).

$R(J'_1)$  : rapport d'efficacité au seuil de la première prédissociation

$R_p(J')$  : rapport d'efficacité sur le palier situé entre les deux seuils.

$R(J'_3)$  : rapport d'efficacité au seuil de la seconde prédissociation

$R(J'_4)$  : rapport d'efficacité à l'extinction de la bande.

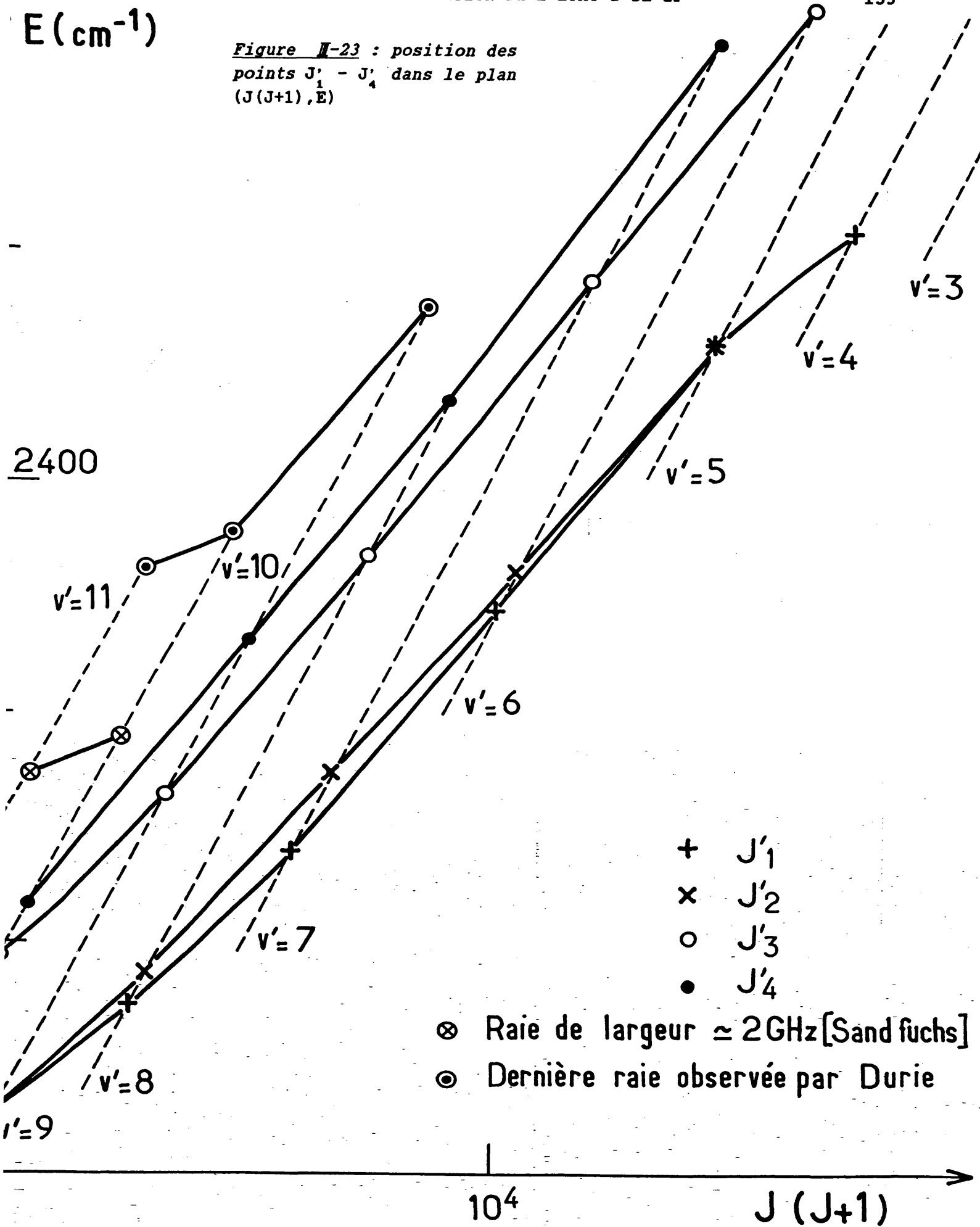
- celle-ci apparaît sous la forme d'une variation brutale du rapport d'efficacité d'excitation ( $\nu'=9$  et  $5$ ) ou étalée sur  $4$  à  $5$  valeurs de  $J'$  ( $\nu'=8$ ) jusqu'au palier cité ci-dessus.

- elle apparaît sous une forme beaucoup plus étonnante sur les autres niveaux où la chute toujours brutale (c'est à dire ne concernant qu'un seul niveau rotationnel) s'effectue jusqu'à un niveau inférieur à celui du palier. Elle est ensuite suivie d'une remontée (au point  $J'+1$ ), soit jusqu'au niveau du palier ( $\nu'=6$ ), soit jusqu'au niveau initial  $R=1$ , c'est à dire à celui des niveaux non prédissociés ( $\nu'=7$  et  $4$ ). Elle est dans ce dernier cas suivie d'une descente progressive jusqu'à atteindre le palier pour le niveau  $\nu'=7$  (ce palier n'a pu être observé pour le niveau  $\nu'=4$  faute d'avoir pu observer un nombre suffisant de niveaux rotationnels au delà du seuil).

Les différents points caractéristiques donnés dans le tableau III-2 sont reportés sur un diagramme donnant l'énergie des niveaux de vibration en fonction de  $J'(J'+1)$  (cf figure III-23). Les courbes reliant ces points correspondent à des courbes de taux de prédissociation sensiblement constant. Lorsqu'une telle courbe correspond à l'ouverture d'une nouvelle

$E(\text{cm}^{-1})$

Figure II-23 : position des points  $J'_1 - J'_4$  dans le plan  $(J(J+1), E)$



voie de prédissociation, sa pente locale  $B = \frac{\Delta E}{\Delta(J'(J'+1))}$  permet d'estimer la position de la barrière de potentiel (centrifuge ou intrinsèque) de l'état prédissociant (cas de prédissociation I(a) ou I(b) [Herzberg, 1950]) ou du point d'intersection de cet état avec l'état prédissocié lorsque ce point se trouve au dessus de la limite de dissociation (cas I(c)) par la relation simple  $B = \hbar^2/2\mu r_p^2$  (cf figure III-24). Toutes les pentes mesurées donnent des valeurs  $r_p$  comprises entre 2,9 Å (mesurée entre  $v'=7$  et 5 sur la courbe associée à  $J'_1$ ) et 3,5 Å (pente entre  $v'=9$  et 8 de la courbe associée à  $J'_1$ ). Or, les points classiques de rebroussement du niveau  $v'=11$  sont de 1,86 et 2,63 Å (cf partie III.A), soit des valeurs inférieures à  $r_p$ ; les prédissociations correspondent donc au cas I(b) et leur seuil est déterminé par une barrière située sur l'aile externe de l'état prédissociant; le point d'intersection de cet état avec l'état B se trouve lui nécessairement à une énergie inférieure à cette barrière (sinon  $r_p$  serait inférieur au point de rebroussement externe).

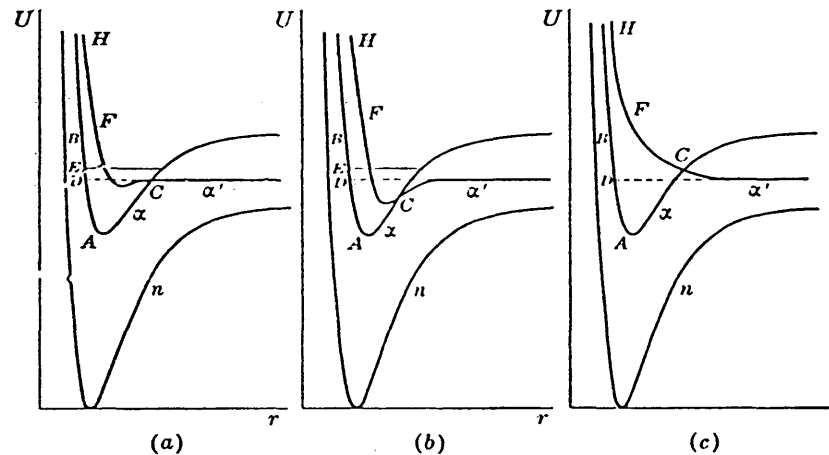


Figure III-24 : Illustration des différents cas de prédissociation de type I. Le point C désigne le point d'intersection entre l'état prédissocié A et l'état prédissociant  $\alpha'$  (la ligne en tiretés indique sa limite asymptotique).

Dans les cas (a) ou (b),  $r_p$  correspond à la position de la barrière centrifuge de l'état  $\alpha'$ , dans le cas (c), il correspond à la position du point d'intersection C.

#### III.E.4 Interprétation des prédissociations.

L'ensemble des résultats présentés ci-dessus montre que les deux prédissociations de l'état B sont maintenant assez complètement décrites au voisinage de leur seuil, sur un nombre important de niveaux vibrationnels

( $v' = 4$  à  $9$ ). Malheureusement, toutes ces données ne concernent que des taux de prédissociation très faibles ( $\Gamma_{\text{pred}} \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) pour des raisons inhérentes à la technique de détection utilisée, et leur interprétation à l'aide d'arguments qualitatifs simples s'avère a priori difficile (de nombreux processus de probabilité très faible peuvent être suffisants pour provoquer un tel taux de dissociation, et il est donc difficile de faire le tri entre tous ces processus "interdits"). A l'opposé, des informations là aussi assez détaillées sont disponibles sur les niveaux  $v' = 10$  et  $11$  dans une gamme de taux de prédissociation plus élevés. Cependant, le lien entre ces deux ensembles de données ne semble pas immédiat d'une part parce que seul le niveau  $v' = 10$  a été observé dans les deux limites, et d'autre part parce que, tout le comportement dans la zone intermédiaire n'étant pas connu, il est difficile de savoir si un même processus doit expliquer ces deux cas extrêmes ou s'il n'existe pas de discontinuité supplémentaire entre les deux.

Par ailleurs, le peu d'information disponible sur les états moléculaires voisins susceptibles d'être responsables de ces prédissociations ne nous facilitera pas la tâche et, compte-tenu de l'aspect relativement marginal de ce problème dans l'ensemble de notre travail, nous nous contenterons d'évoquer un certain nombre d'interprétations possibles que nous discuterons sur la base d'arguments élémentaires et nous ferons ressortir les problèmes que chacune d'entre elles soulève.

#### II.E.4.a Energie des seuils de prédissociations.

En dehors de la pente des seuils de prédissociation en fonction de  $J'(J'+1)$  qui nous renseigne sur la position approximative de la barrière de potentiel de l'état prédissociant, le diagramme d'énergie nous montre que les courbes des deux prédissociations sont séparées en  $J' = 0$  d'environ  $330 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est assez proche de l'énergie de structure fine du Fluor ( $404 \text{ cm}^{-1}$ ), et on peut penser qu'à moins qu'il ne s'agisse d'une coïncidence, chacune des deux prédissociations est associée à l'une des deux premières limites de dissociation possible, soit  $I + F$  pour la première et  $I + F^*$  pour la seconde (nous avons noté respectivement  $Y$  et  $Y^*$  les deux états atomiques  $Y(^2P_{3/2})$  et  $Y(^2P_{1/2})$ ). La différence entre les  $404$  et  $330 \text{ cm}^{-1}$  pourrait alors indiquer que la première prédissociation comporte une barrière non centrifuge d'au moins  $74 \text{ cm}^{-1}$ . Si tel était le cas, il conviendrait alors de corriger l'énergie de dissociation déterminée par [Clyne et McDermid, 1978] en considérant cette barrière comme uniquement centrifuge. On obtiendrait alors  $D_0^0 \approx 22260 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $22333 \text{ cm}^{-1}$ .

### I.E.4.b Les états moléculaires de IF.

Très peu d'informations sont disponibles sur les états moléculaires de la configuration fondamentale de IF. En fait, en dehors de l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  et de l'état B  $^3\Pi_0^+$ , seuls les états A  $^3\Pi_1$  et A'  $^3\Pi_2$  ont été observés, le premier dans une étude de chimiluminescence [Birks et al, 1975], et le second dans une étude spectroscopique de IF en matrice [Nicolai et Heaven, 1987]. Celui-ci se dissocie vers la limite I + F. Aucun calcul *ab initio* d'états électroniques n'ayant été publié sur IF, la seule possibilité d'obtenir des informations sur ces états est d'effectuer des comparaisons avec les états connus dans les autres interhalogènes [Child et Bernstein, 1973]. Mais la validité de telles approximations est limitée par le fait que IF combine l'halogène le plus léger avec l'halogène le plus lourd : de ce fait, ses propriétés se trouveront donc toujours extrapolées à partir de la série  $ClF \rightarrow BrF \rightarrow IF$  ou  $IBr \rightarrow ICl \rightarrow IF$  et non pas interpolées entre deux interhalogènes. De plus, compte-tenu de la grande différence d'électronégativité des deux atomes, les courbes ioniques peuvent y jouer un rôle particulièrement important (comme le montre par exemple l'étude des constantes de structure hyperfine [Tiemann, 1983; Hartmann et al, 1985]) qui ne pourra certainement pas être prédit par comparaison avec les interhalogènes voisins. De fait, les énergies de liaison des états X et B se placent nettement en dehors des courbes d'extrapolation déduites des autres interhalogènes [Child et Bernstein, 1973] ce qui limite assez fortement les espoirs que l'on peut placer dans de telles comparaisons.

La théorie de la combinaison des orbitales atomiques (règles de Wigner-Witmer [Wigner et Witmer, 1929]) nous permet tout de même de prévoir la nature et le nombre des états moléculaires issus de chacune des limites de dissociation (incluant les multiplicités de structure fine de l'iode et du fluor). En se limitant aux seuls états de symétrie susceptibles de jouer un rôle ( $\Delta\Omega \leq 2$ ), on trouve :

a) issus de la configuration fondamentale  $I(^2P_{3/2}) + F(^2P_{3/2})$  :

- deux états de symétrie  $0^+$  dont l'un est l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  et l'autre est un état fortement répulsif dans tous les autres interhalogènes: on peut raisonnablement penser qu'il en est de même dans IF. Cet état est en général dénommé Y ( $0^+$ ).
- trois états  $\Omega = 1$  parmi lesquels se trouve l'état A  $^3\Pi_1$  de  $6742 \text{ cm}^{-1}$  de profondeur de puits [Birks et al, 1975]. Peu d'informations permettent de prédire l'allure des deux autres états.
- deux états de symétrie  $\Omega = 2$ .

b) issus de la première configuration excitée  $I(^2P_{3/2}) + F(^2P_{1/2})$  :

- un état  $0^+$  appelé état C par [Clyne et McDermid, 1978] sur lequel nous reviendrons.
- deux états de symétrie  $\Omega = 1$ .
- un état de symétrie  $\Omega = 2$ .

c) enfin, on trouve la même répartition d'états issus de la configuration symétrique  $I(^2P_{1/2}) + F(^2P_{3/2})$ , l'état  $0^+$  étant ici l'état B.

On peut considérer que le comportement à grande distance des états B et C peut se déduire d'un simple échange des rôles joués par I et F. De fait, de telles comparaisons effectuées entre cette paire d'états dans d'autres interhalogènes XY a montré que la somme des énergies de liaison des états B et C dans XY était de l'ordre de la somme des énergies de liaison des états B de  $X_2$  et de  $Y_2$  [Child et Bernstein, 1973]. Cette "loi" est particulièrement bien vérifiée dans  $ICl$  (8500 contre 7600  $cm^{-1}$ ) [Siese et al, 1985]. En ce qui concerne IF, l'état B a une énergie de liaison d'environ 12000  $cm^{-1}$  alors que la somme des énergies de liaison des états B de  $I_2$  et de  $F_2$  n'est que de 7600  $cm^{-1}$ , semblant indiquer que l'état C est dissociatif. Ce raisonnement est toutefois à prendre avec toutes les réserves émises ci-dessus concernant le rôle éventuel des configurations ioniques dans IF. Signalons tout de même que ce problème pourrait être résolu si l'énergie de dissociation de l'état X était fortement surévaluée, mais comme notre distribution de population atteint la limite d'exoénergicité calculée à partir de la valeur actuellement admise de l'énergie de dissociation, un abaissement significatif de cette valeur n'est pas compatible avec la conservation de l'énergie (cf ch IV). Compte-tenu de la précision de la détermination de l'énergie de nos réactifs, un déplacement maximal de  $D_0^0$  de quelques centaines de  $cm^{-1}$  pourrait être toléré.

Un dernier point concernant les états de symétrie  $0^+$  reste enfin à souligner : ceux-ci sont très fortement couplés entre eux dans les interhalogènes et donnent en général lieu à de très violents anticroisements. Il semble raisonnable de penser qu'il en est de même pour IF ce qui ne sera pas sans conséquence importante lorsqu'il s'agira de déterminer l'état responsable de la prédissociation.

#### I.E.4.c La première prédissociation.

Nous ne retiendrons dans un premier temps que l'aspect le plus marquant de cette première prédissociation qui est observé sur tous les

niveaux de vibration, c'est à dire la valeur stationnaire du taux de prédissociation. Les paliers observés s'étendent en effet sur une plage comprise entre 26 niveaux de rotation pour  $v'=6$  et 51 niveaux pour  $v'=9$ . Un autre point marquant est le niveau de ce palier  $\Gamma \approx 0,5$  à  $1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  correspondant donc à une prédissociation particulièrement faible.

Examinons tout d'abord l'hypothèse la plus naturelle d'une prédissociation directe. L'état B se trouve alors plongé dans un continuum auquel il est couplé par un hamiltonien V. Le taux de prédissociation se met sous la forme :

$$\Gamma_{\text{pred}} \propto |\langle B | V | \text{Continuum} \rangle|^2 \quad (\text{III-15})$$

Si l'hamiltonien de couplage V n'est pas un hamiltonien hyperfin ou d'interaction spin-spin, cette expression est proportionnelle à  $J(J+1)$  si  $\Omega_B - \Omega_{\text{cont.}} = \pm 1$  et indépendante de J si  $\Omega_B = \Omega_{\text{cont.}}$ . Cette dernière hypothèse nous paraît être la seule à retenir compte tenu de nos résultats expérimentaux. L'état prédissociant est donc un état  $0^+$  (par raison de symétrie) issu de la configuration fondamentale I + F. L'état Y ( $0^+$ ) est fortement répulsif et ne semble donc pas pouvoir comporter une barrière (centrifuge ou autre) en  $r_p \approx 3$  à  $3,5 \text{ \AA}$ . Il reste l'état X ; sa mise en cause paraît fortement improbable du fait de la grande distance existant entre les deux courbes de potentiel des états B et X (cf partie III.A). On peut cependant remarquer qu'un tel couplage homogène entre deux états très éloignés a été observé dans la molécule  $N_2^+$  [Tellinghuisen et Albritton, 1975]. La violation du principe de Franck-Condon était dans ce cas rendue possible par un violent anticroisement entre les deux niveaux concernés ; les intégrales de recouvrement obtenues étaient alors de l'ordre de  $10^{-6}$ , largement suffisantes pour entraîner des taux de prédissociation importants. Dans le cas de IF, cette hypothèse impliquerait l'existence d'un anticroisement entre les états B et X. Celui-ci pourrait exister effectivement si l'état X avait un caractère ionique marqué ce qui est plausible compte tenu de la grande différence d'électronégativité des deux atomes. Cette hypothèse présenterait l'avantage d'expliquer l'importante énergie de liaison de l'état X de IF par rapport aux états fondamentaux de tous les autres interhalogènes. Elle pourrait aussi expliquer l'importante variation avec R du moment dipolaire de transition (qui serait alors provoquée par le changement de nature (passant de covalent à ionique) de l'état B [Trautmann et al, 1985]. En tout état de cause, il convient de rester très prudent et seuls une mesure du moment dipolaire de l'état X ou un calcul quantique *ab initio* des états moléculaires de IF pourraient tester la validité de cette hypothèse. Dans l'état actuel des choses, nous nous limiterons donc à la simple évocation de cette éventualité.

Une autre possibilité évoquée notamment par [Clyne et McDerimid, 1978] est celle d'une prédissociation indirecte : dans ce cas, l'état B est

couplé à un premier état P qui se trouve lui-même prédissocié. Deux cas peuvent se présenter suivant les valeurs relatives du hamiltonien de couplage et de la largeur des niveaux prédissociés de l'état P :

- dans le cas d'une largeur faible, le taux de prédissociation de l'état B est donnée par un simple calcul perturbatif :

$$\Gamma_B = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_P \frac{\langle B | V_1 | P \rangle \langle P | V_2 | \text{Continuum} \rangle}{E_B - E_P} \right|^2 \quad (\text{III-16})$$

Pour expliquer les paliers observés, il est nécessaire, soit que chacun des éléments de matrice et le dénominateur d'énergie de l'expression (III-16) soient tous indépendants de J, soit que leurs variations se compensent exactement.

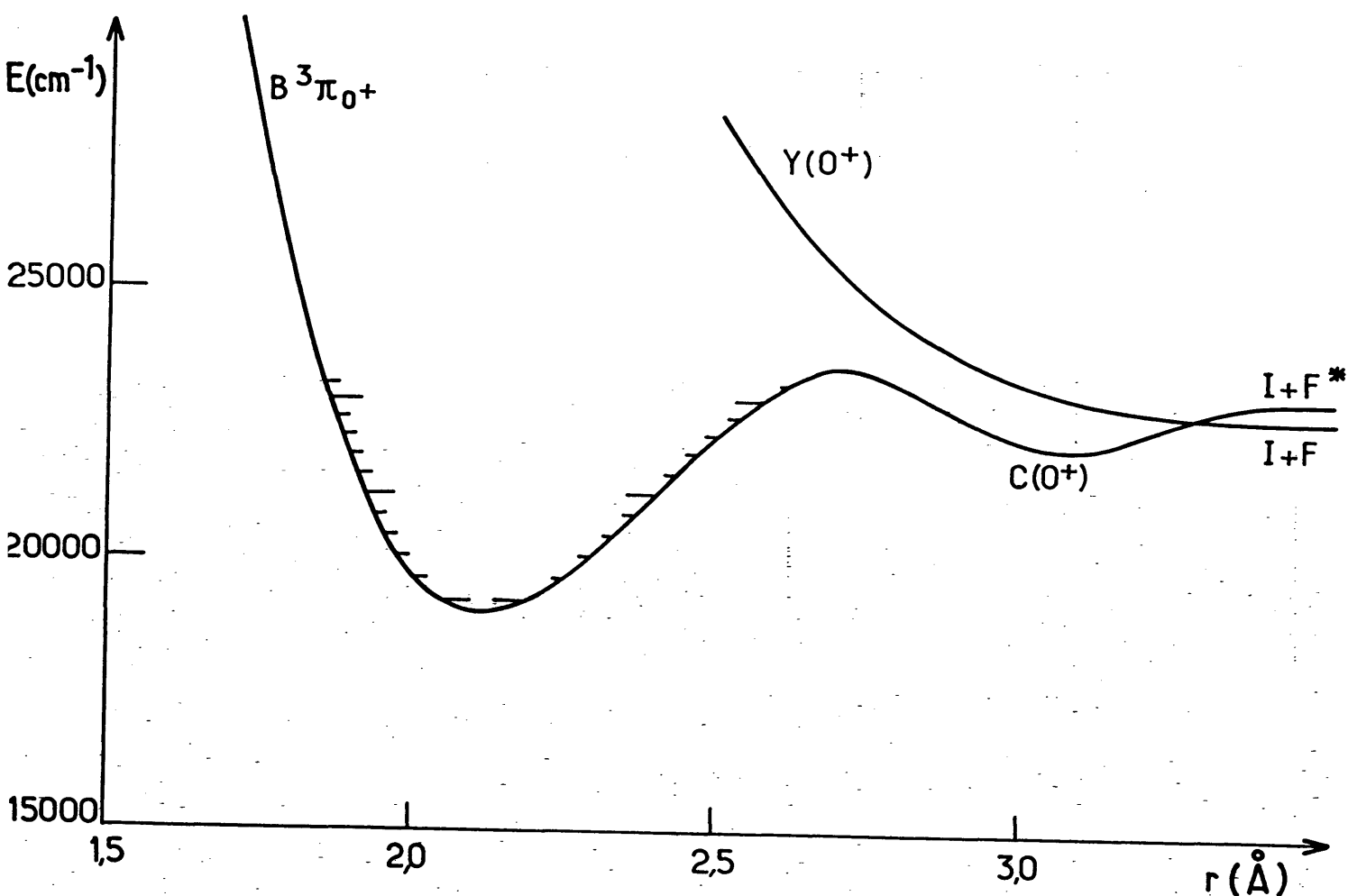


Figure III-25 : Configuration possible des différents états  $0^+$



Dans le premier cas, l'état P et le continuum sont des états  $0^+$ . Compte tenu des états énumérés au § III.E.4.b, la seule possibilité est que l'état P soit l'état C( $0^+$ ) et le continuum l'état Y( $0^+$ ). Ces deux états se dissocient vers les limites  $I + F^*$  et  $I + F$  respectivement et doivent donc se couper à une distance qui peut être voisine de 3,5 Å (position de la barrière de prédissociation). De plus, la hauteur de cette barrière peut très vraisemblablement être de l'ordre de  $80 \text{ cm}^{-1}$ . La figure III-25 présente l'allure que pourraient prendre les courbes de potentiel dans cette hypothèse. Cette interprétation soulève néanmoins un certain nombre de questions. Tout d'abord en ce qui concerne la position du point d'intersection des courbes de potentiel des états B et C : compte tenu de l'importance supposée des éléments de matrice que l'on peut attendre dans un tel couplage homogène (plusieurs centaines de  $\text{cm}^{-1}$  dans les autres interhalogènes comme par exemple IBr [Child, 1976]), des perturbations importantes doivent exister au niveau de ce point de croisement. Celui-ci doit donc se trouver au-dessus du niveau  $v'=11$  (la progression des niveaux vibrationnels de l'état B est régulière jusqu'à ce point, cf partie III.A), ou alors ne pas exister (si le potentiel de l'état B est toujours supérieur à celui de l'état C) ce qui paraît très improbable (des transitions radiatives vers l'état C auraient alors dû être observées). Si donc le point de croisement se trouve au-dessus du niveau  $v'=11$ , cela implique que le passage de l'état B à l'état C s'effectue par effet tunnel. Il est alors étonnant que l'on n'observe aucune variation du taux de prédissociation avec J' alors que la hauteur de la barrière de potentiel doit en dépendre de façon significative. Un deuxième point est que le palier de prédissociation a été observé jusqu'à des valeurs  $J'=134$  ce qui suppose que l'état C doit posséder des niveaux rotationnels stables aussi élevés et donc une profondeur de puits d'au moins  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (rappelons que l'extrapolation des données des autres interhalogènes prévoierait plutôt un état C dissociatif).

Dans le deuxième cas, il est effectivement possible que les variations du numérateur et du dénominateur avec J' se compensent : si par exemple l'état P est un état  $\Omega = 1$  et le continuum est un état  $0^+$ , le numérateur varie alors en  $J(J+1)$  et le dénominateur d'énergie varie comme  $J_0^2 - J^2$  : suivant la valeur de  $J_0$ , les deux variations peuvent se compenser et donner l'apparence d'une prédissociation indépendante de J. Un tel cas pourrait même expliquer les résonances observées au seuil de prédissociation (pour  $v'=4, 6, 7$ ) si on a en ce point  $J^2 \simeq E_0$ .

Dans le cas où l'état P serait très fortement prédissocié, celui-ci se comporterait alors comme un continuum de largeur  $\Gamma_P$  vis à vis de l'état B. Le taux de prédissociation s'écrirait alors

$$\Gamma_B = \frac{2\pi}{h} \frac{|\langle B | V | P \rangle|^2}{\Gamma_P} \quad (\text{II-17})$$

Ici encore, une compensation des variations avec  $J$  du numérateur et du dénominateur paraît fortement improbable ce qui nous conduit à nouveau à des états  $P$  et celui prédissoyant l'état  $P$  de nature  $0^+$  : ce schéma nécessite donc une configuration d'états analogue à celle décrite dans le cas précédent, seule l'expression du taux de prédissoyation étant alors différente.

Il nous reste maintenant à examiner l'hypothèse d'une prédissoyation hyperfine. Rappelons que, bien que les éléments de matrice correspondants soient en général très faibles, de telles prédissoyations ont déjà été observées dans la molécule d'iode [Broyer, 1977]. Le hamiltonien hyperfin comporte de nombreux termes pouvant provoquer des couplages jusqu'à  $\Delta\Omega = \pm 2$  dont certains sont indépendants de  $J$  dès que celui-ci est grand (voir par exemple la structure hyperfine interne de l'état  $B$ ). Les informations concernant les états moléculaires de  $\Omega \neq 0$  de IF sont extrêmement pauvres et il est donc difficile d'échafauder une interprétation complète (les variations lentes du niveau du palier avec  $v'$  pouvant provenir des intégrales de recouvrement vibrationnel). Plusieurs remarques peuvent toutefois être faites : en premier lieu, la faiblesse des interactions hyperfines est consistante avec la faiblesse des prédissoyations observées; en deuxième lieu, le propre d'un couplage hyperfin est d'avoir des comportements singuliers au voisinage de  $J = 0$ . Ainsi, les quelques valeurs erratiques mesurées par [Clyne et McDermid, 1978] sur les premiers niveaux de rotation du niveau  $v' = 10$  pourraient trouver leur origine dans une prédissoyation de type hyperfin.

En conclusion, le lecteur a pu se rendre compte qu'aucune interprétation fiable de cette première prédissoyation ne semble réellement s'imposer. Cependant, l'hypothèse de la prédissoyation hyperfine semble assez séduisante et mériterait d'être testée plus complètement par exemple par des mesures de durées de vie des composantes hyperfines individuelles qui apporteraient une réponse définitive à cette hypothèse.

#### **II.E.4.d La seconde prédissoyation.**

La conjonction des mesures de durées de vie de Clyne et McDermid [1978] et de largeurs de raies de Sandfuchs [1983] fournit une assez bonne

description de la variation du taux de prédissociation avec  $J'$  du niveau  $v'=10$  sur une très large gamme (plus de 3 ordres de grandeurs !) (cf figure III-14). Cette variation peut être assez grossièrement représentée par une loi du type

$$\Gamma_{\text{pred}} \propto e^{\beta J'(J'+1)} \quad (\text{III-18})$$

avec  $\beta \simeq 4,7 \cdot 10^{-3}$ . Or, cette loi est tout à fait celle que l'on peut attendre de la transmission d'une barrière de potentiel de hauteur  $E_0 + B J'(J'+1)$ . Si on se fie à cette hypothèse, on retrouve une configuration de niveaux analogue à celle indiquée sur la figure (III-25). Si l'on considère le couplage B-C fort, l'état B se dissocie alors adiabatement vers la limite  $I + F^*$  et notre prédissociation s'effectue alors par passage à travers la bosse de potentiel de l'état B formée par l'anticroisement avec l'état C. Dans le cas contraire d'un couplage B-C faible, il faut alors considérer notre prédissociation comme une transition entre deux états dont les fonctions d'onde vibrationnelles ne se recouvrent que dans leurs parties évanescentes. La prédissociation est alors du type I(c) de [Herzberg, 1950] (point d'intersection des deux états au-dessus de la limite de dissociation). Quoi qu'il en soit, la distinction est à notre avis essentiellement d'ordre terminologique et nous conserverons par la suite la première des deux appellations.

Le traitement du passage à travers la bosse de potentiel peut être effectué par un modèle semi-classique [Child, 1973], qui a par exemple été utilisé pour interpréter la prédissociation de TIF [Wolf et Tiemann, 1987]. La probabilité de transition s'écrit

$$\Gamma_{\text{pred}} = \frac{\omega}{\pi} \frac{1}{1 + 2 e^{2\pi|\epsilon|}} \sim \frac{\omega}{2\pi} e^{-2\pi|\epsilon|} \quad (\text{III-19})$$

avec

$$\epsilon = \frac{1}{\pi} \int_{r_b}^{r_c} k(r) dr \quad (\text{III-20})$$

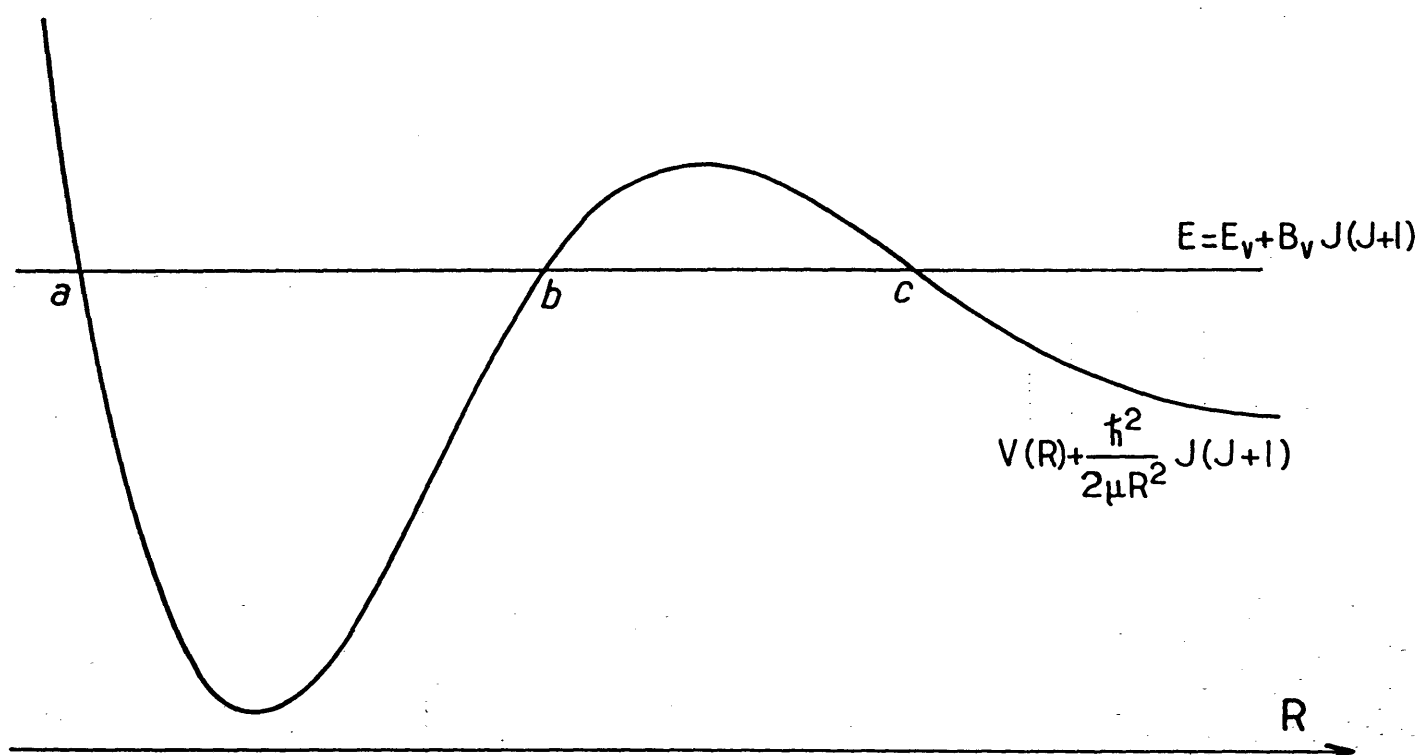
où  $k(r)$  est donné par

$$k(r) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu \left( V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (J'(J'+1) - \Omega^2) - E_{v', -B_{v', J'(J'+1)}} \right)} \quad (\text{III-21})$$

et  $\hbar\omega$  est le quantum local de vibration :

$$\hbar\omega = \frac{\partial E}{\partial v'} \quad \text{à } J' \text{ fixé} \quad (\text{II-22})$$

Les points a, b, c sont les points d'intersection de la courbe de potentiel (avec rotation) avec la droite d'énergie  $E = E_{v'}(J')$  (cf figure II-26).  $\hbar\omega$  désigne la séparation locale entre niveaux de vibration. Un ordre de grandeur de  $|\epsilon|$  peut être donné par le produit de la hauteur de la barrière



**Figure II-26** Modèle de calcul de transmission à travers une bosse de potentiel.

par sa largeur. Comme l'énergie des niveaux liés augmente plus vite avec  $J'$  que le maximum de la bosse de potentiel, la hauteur de la barrière diminue avec  $J'$ ;  $\epsilon$  peut donc se mettre sous la forme

$$\epsilon = \epsilon_0 - \alpha J'(J'+1) \quad (\text{II-23})$$

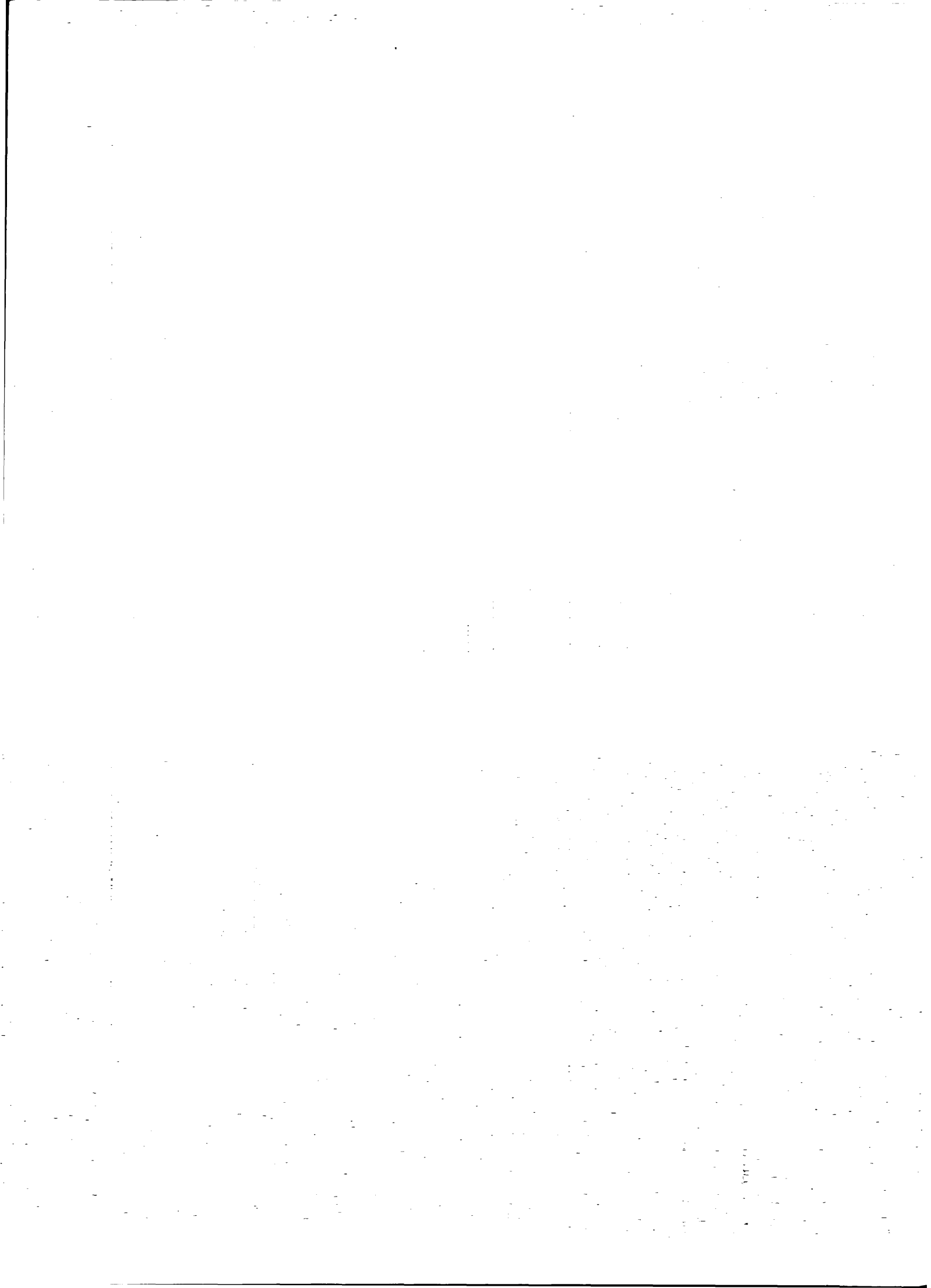
où  $2\alpha$  est de l'ordre de la différence de deux constantes rotationnelles (celle de l'état lié B moins celle de la bosse de potentiel considérée comme un état inversé) divisée par un quantum de vibration (de l'état inversé). Cette expression nous permet donc de retrouver une loi du type de celle indiquée en (III-18). La valeur expérimentale de  $\alpha = 7,4 \cdot 10^{-4}$  (déduite de  $\beta = 2\pi\alpha$ ) nous donne, pour une différence de constantes de rotation de  $0,15 \text{ cm}^{-1}$ , un quantum de vibration pour la barrière inversée de l'ordre de  $100 \text{ cm}^{-1}$ , valeur tout à fait plausible. Il est bien évident qu'un tel modèle doit (et peut) être exploité plus quantitativement afin de déterminer la forme de la barrière de potentiel (qui peut nous donner des renseignements sur les derniers états discrets de l'état B).

### I.E.5 Conclusion

Il est bien évident que les seuls arguments qualitatifs évoqués dans les paragraphes précédents ne permettent pas de tirer une conclusion définitive sur l'origine des prédissociations observées. Et un travail complémentaire tant dans l'exploitation numérique des modèles proposés que dans un complément d'informations expérimentales paraît nécessaire pour venir à bout de ce problème au demeurant très riche. Toutefois, l'hypothèse du passage à travers la bosse de potentiel de l'état B semble devoir être retenue pour expliquer la seconde prédissociation. Le modèle de prédissociation indirecte proposé pour la première prédissociation présente l'aspect attractif d'être cohérent avec la seconde prédissociation puisqu'il utilise le même passage à travers la barrière de potentiel de l'état B comme première étape suivi d'un deuxième couplage à plus longue distance internucléaire avec l'état Y issu de la configuration fondamentale. Cependant, on ne comprend pas très bien pourquoi l'évolution de la transmission de la barrière de potentiel avec J' que l'on observe pour la seconde prédissociation ne se poursuivrait pas dans la première. C'est pourquoi il ne faut absolument pas écarter la possibilité d'un mécanisme tout à fait différent (tel une prédissociation hyperfine) pour cette première prédissociation.

En conclusion, l'aspect essentiel à retenir de cette étude des prédissociations de l'état B est l'importance d'une très bonne connaissance des deux états moléculaires utilisés dans la transition de fluorescence induite par laser si l'on veut obtenir une détermination précise des populations rovibrationnelles de l'état X. Dans la pratique, les seuils de prédissociation ayant été correctement déterminés et caractérisés, nous avons éliminé les mesures de population obtenues par transition vers des

états prédissociés dans la mesure où cette même information était disponible par d'autres transitions vers des états vibrationnels non prédissociés.



CHAPITRE IV

REPARTITION DE L'ENERGIE INTERNE DE IF  
PRODUIT DANS LA REACTION  $I_2 + F \rightarrow IF + I$





IV.A INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur la collision réactive



Il s'agit pour l'essentiel de la mesure par fluorescence induite par laser de la distribution d'énergie interne de la molécule IF produite dans cette réaction. Les nouvelles constantes spectroscopiques de la transition (B→X) (cf partie III-A) ont été utilisées pour assigner sans ambiguïté chacune des raies observées. La population de chaque niveau  $(\nu, J)$  a été déduite de l'intensité des différentes raies d'excitation  $(\nu', J') \leftarrow (\nu, J)$  en utilisant le mécanisme de fluorescence induite analysé dans le chapitre II et les moments dipolaires de transition indiqués dans la partie III-B.

Une première partie (IV.B) est consacrée aux mesures de populations rovibrationnelles des niveaux  $\nu = 9$  à 20. Nous avons utilisé pour cela un laser à colorant fonctionnant dans les gammes spectrales (700 - 787 nm) et (836 - 873 nm). L'intense fluorescence de l'iode moléculaire présente dans la gamme (500 - 700 nm) nous a empêchés d'étendre ces mesures aux niveaux vibrationnels inférieurs. Grâce à l'utilisation d'un laser continu monomode, nous avons pu exciter sélectivement chacune des raies rotationnelles (d'intensité suffisante) de la transition (B→X) de IF, ce qui nous a permis d'obtenir une cartographie complète de la population rovibrationnelle de tous les niveaux de IF accessibles dans la gamme spectrale balayée.

Un deuxième laser fonctionnant en-deça de 500 nm a été utilisé pour sonder les populations des niveaux  $\nu = 0$  à 2. Tout comme les expériences précédemment réalisées sur cette réaction [Donovan et al, 1980; Trickl et Wanner, 1983], nous avons observé un important signal sur les transitions issues du niveau  $\nu=0$ ; rappelons que l'une de ces expériences avait mesuré 85 % de la population totale dans ce niveau [Trickl et Wanner, 1983]. Nous avons cependant montré (en modulant le jet de fluor) que ce signal ne résultait pas d'une réaction directe du jet de fluor avec le jet d'iode, mais vraisemblablement d'une réaction du fluor avec de l'iode adsorbé sur les parois de la chambre de collision. Aucun signal direct de collision n'a pu être observé sur les niveaux  $\nu = 0$  à 2, en partie en raison du signal parasite, et en partie à cause de la fluorescence due au continuum de

l'iode. Seule une limite maximale de population de ces niveaux a pu être fixée (à un niveau cent fois inférieur à la valeur précédemment adoptée [Trickl et Wanner, 1983]). Ces résultats sont présentés dans la partie IV.C.

La procédure de détermination du flux de molécule formées dans chaque état ( $\nu, J$ ) dépend de la distribution des temps d'interaction des molécules  $IF(X, \nu, J)$  (cf partie II.C). Cette distribution dépend de la section efficace différentielle (angulaire) de formation de chaque état  $IF(X, \nu, J)$  qui n'est pas connue. Les seules sections efficaces différentielles mesurées jusqu'à maintenant l'ont été par spectrométrie de masse. Or cette technique, qui ne sélectionne pas les états internes de IF, a mis en évidence la superposition de deux distributions angulaires notablement différentes [Firth et al, 1988], mais elle ne permet pas de déterminer à quel mode appartient chacun des états internes. L'analyse de la structure Doppler des raies de fluorescence induite par laser permet de déterminer la distribution de vitesses projetée selon l'axe du laser de chaque état quantique  $IF(X, \nu, J)$ . La géométrie actuelle de notre expérience (faisceau laser perpendiculaire au plan des deux jets), ne permet malheureusement pas de distinguer les molécules diffusées vers l'avant de celles diffusées vers l'arrière (par rapport à la direction du jet atomique qui sert de référence). Nous pouvons cependant estimer le rapport du taux de diffusion vers l'avant plus vers l'arrière au taux de diffusion perpendiculaire à la vitesse relative des réactifs. Des résultats préliminaires de ces études sont présentés dans la partie IV.D. Ceux-ci semblent d'ores et déjà indiquer la présence de deux types de sections efficaces différentielles suivant les états sondés.

Une dernière partie (IV.E) est consacrée à une rapide présentation de la réaction



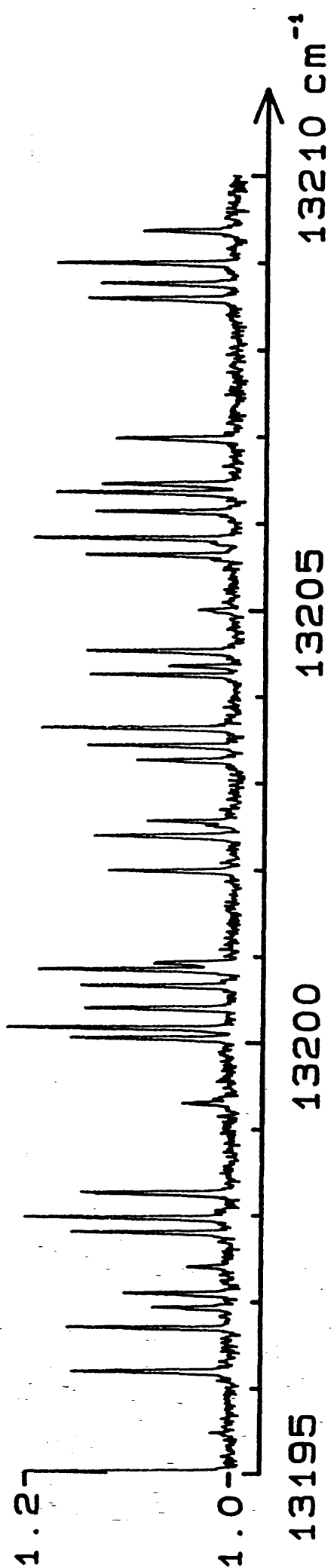
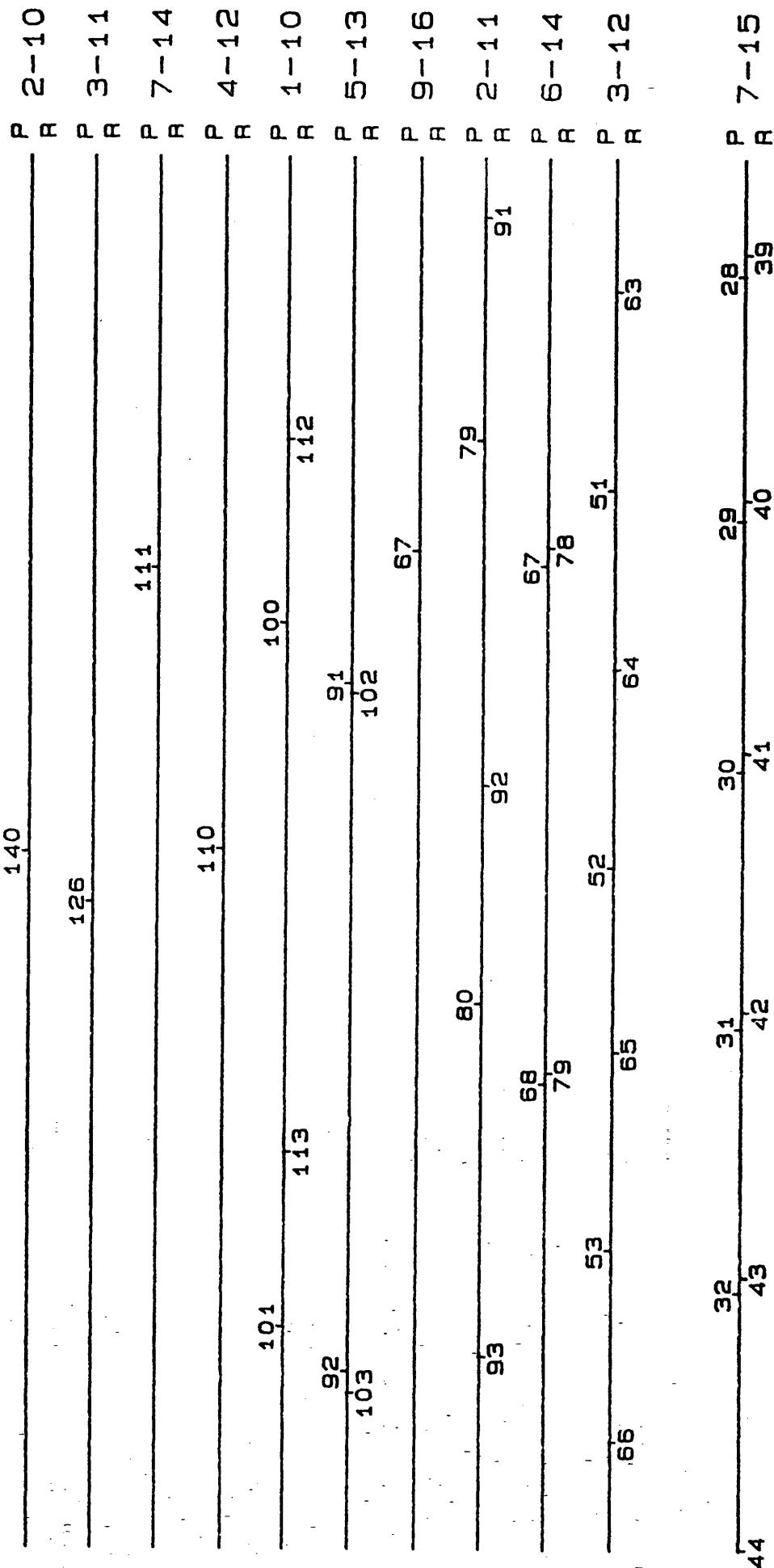
Celle-ci accompagne nécessairement la réaction du fluor atomique dès lors que celui-ci ne se trouve que partiellement dissocié. Cette réaction s'accompagne d'une chimiluminescence due à la production d'une des deux molécules IF dans un état excité (A ou B). Celle-ci se trouve dans la même gamme spectrale que la fluorescence induite par laser et ne peut donc être éliminée par filtrage spectral. Cette chimiluminescence a donc constitué un signal important, facilement identifiable car indépendant de la présence du laser et de sa longueur d'onde, mais qui a diminué considérablement notre sensibilité à l'observation des raies de fluorescence induite. Cette réaction possède un seuil de 17,6 kJ/mole [Kahler et Lee, 1980], ce qui nous a heureusement permis d'en réduire considérablement le taux (de 4 millions à quarante mille photons par seconde) en abaissant l'énergie de

collision par-ensemencement du jet de fluor dans de l'argon à la place de l'hélium. Ce signal, une fois contenu et maîtrisé, nous a finalement été très utile comme test du bon fonctionnement des jets et calibration du produit de leurs intensités. Nous présenterons dans cette partie, en dehors de l'état des connaissances sur cette réaction de chimiluminescence, quelques nouveaux résultats que nous avons obtenus, avec tout particulièrement l'enregistrement du spectre de cette chimiluminescence en condition de collisions jet sur jet.

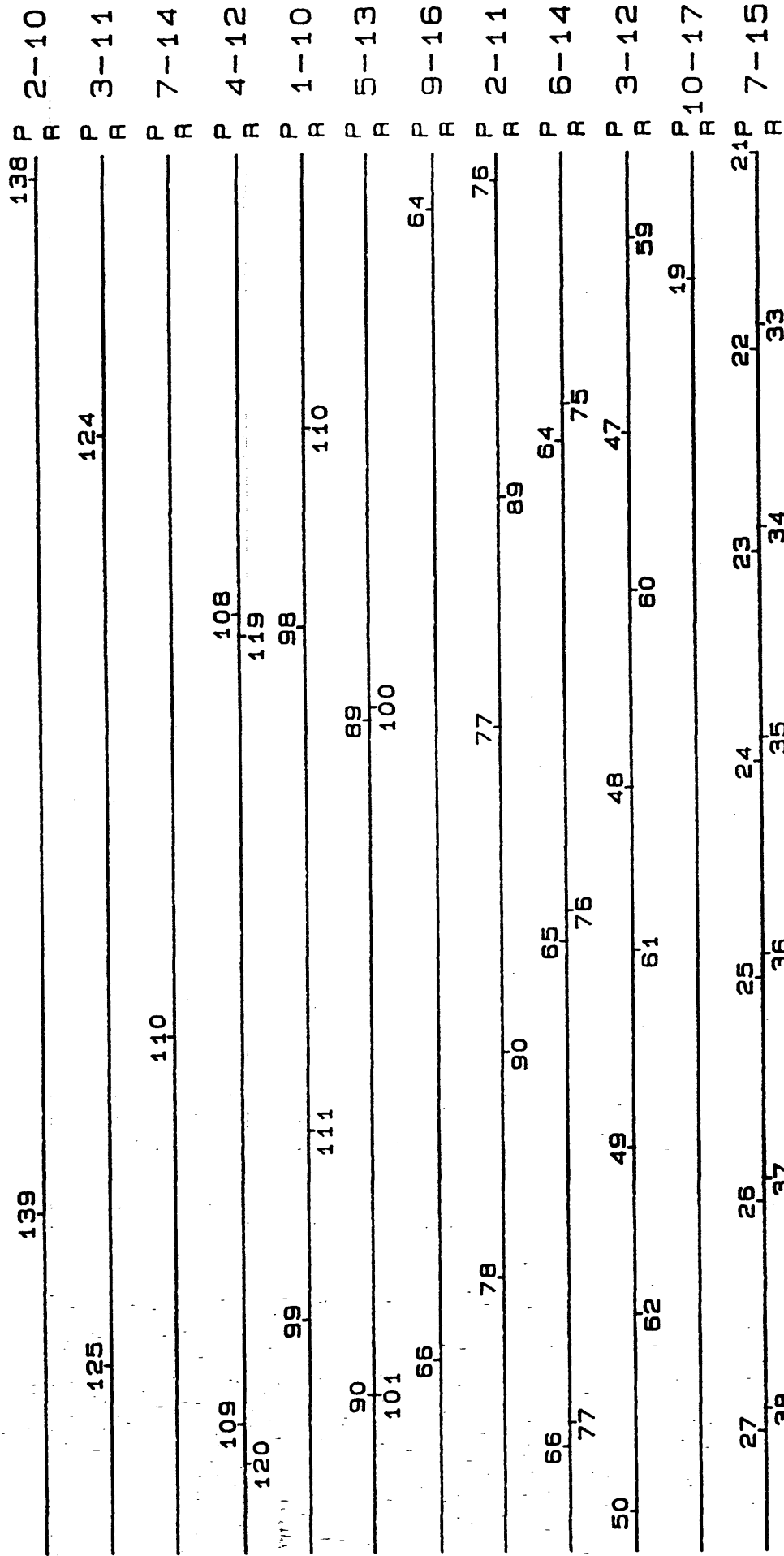
IV.B POPULATIONS DES NIVEAUX DE VIBRATION  $v = 8$  A 20 DE IFIV.B.1 Procédure expérimentaleIV.B.1.a Protocole d'acquisition des spectres

Les populations des niveaux de vibration  $v = 8$  à 20 ont été mesurées grâce à deux séries d'expériences effectuées à environ deux mois d'intervalle, l'une dans la partie rouge du spectre (gamme spectrale 700 - 787 nm, colorant LD700), l'autre dans le proche infra-rouge (836 - 873 nm, colorant HITC). Les spectres ont été balayés par plages d'environ  $4 \text{ cm}^{-1}$  (0,25 nm), valeur limitée par la taille de la mémoire intermédiaire de l'électronique d'acquisition de données (les possibilités de balayage du laser à colorant permettaient en pratique d'enregistrer deux spectres consécutivement avant de repositionner les éléments sélectifs). Chacun de ces spectres est constitué de 4080 éléments spectraux (correspondant à une résolution théorique de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) et a été enregistré à raison de 0,2 s par point (soit 13,3 mn pour l'ensemble d'un fichier). Une vingtaine de ces spectres a pu être enregistrée en moyenne chaque jour (le reste du temps étant occupé par des réalignements du laser) et l'ensemble de ces acquisitions a représenté environ 35 jours effectifs d'expériences, avec des interruptions provoquées par plusieurs remplissages du pot d'iode (nécessitant de casser le vide), une rupture du jet de fluor et le changement de gamme spectrale du laser à colorant.

Les figures IV-1 et IV-2 montrent quelques exemples de spectres enregistrés dans chacune des deux gammes spectrales (752 - 758 nm et 841 - 846 nm respectivement). Ceux-ci ont été obtenus en accolant bout à bout les spectres contenus dans plusieurs fichiers consécutifs après avoir corrigé les variations du fond continu liées aux dérives lentes de température du four d'iode. L'échelle verticale a été rapportée à la valeur du fond continu (dû à la chimiluminescence) qui était compris entre 20 000 et 35 000 photons/s suivant la température du four d'iode. Les raies isolées les plus intenses ont une intensité d'environ 12 000 ph/s alors que le seuil de détectivité est d'environ 400 ph/s, soit une dynamique de 30. On peut remarquer l'extrême densité des spectres (particulièrement dans la partie rouge, figure IV-1), de l'ordre de 4 à 5 raies par  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que la présence simultanée d'un nombre élevé de bandes vibrationnelles (de l'ordre d'une dizaine). Ces deux éléments laissent entrevoir la difficulté

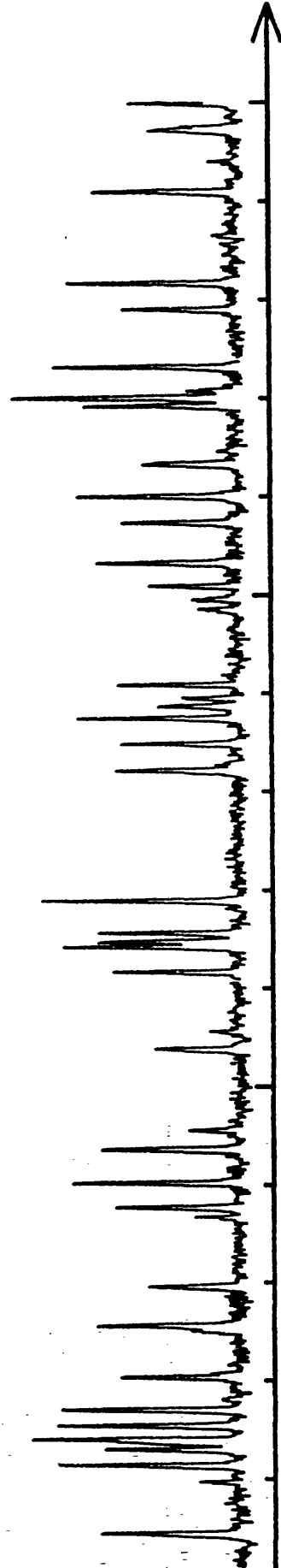


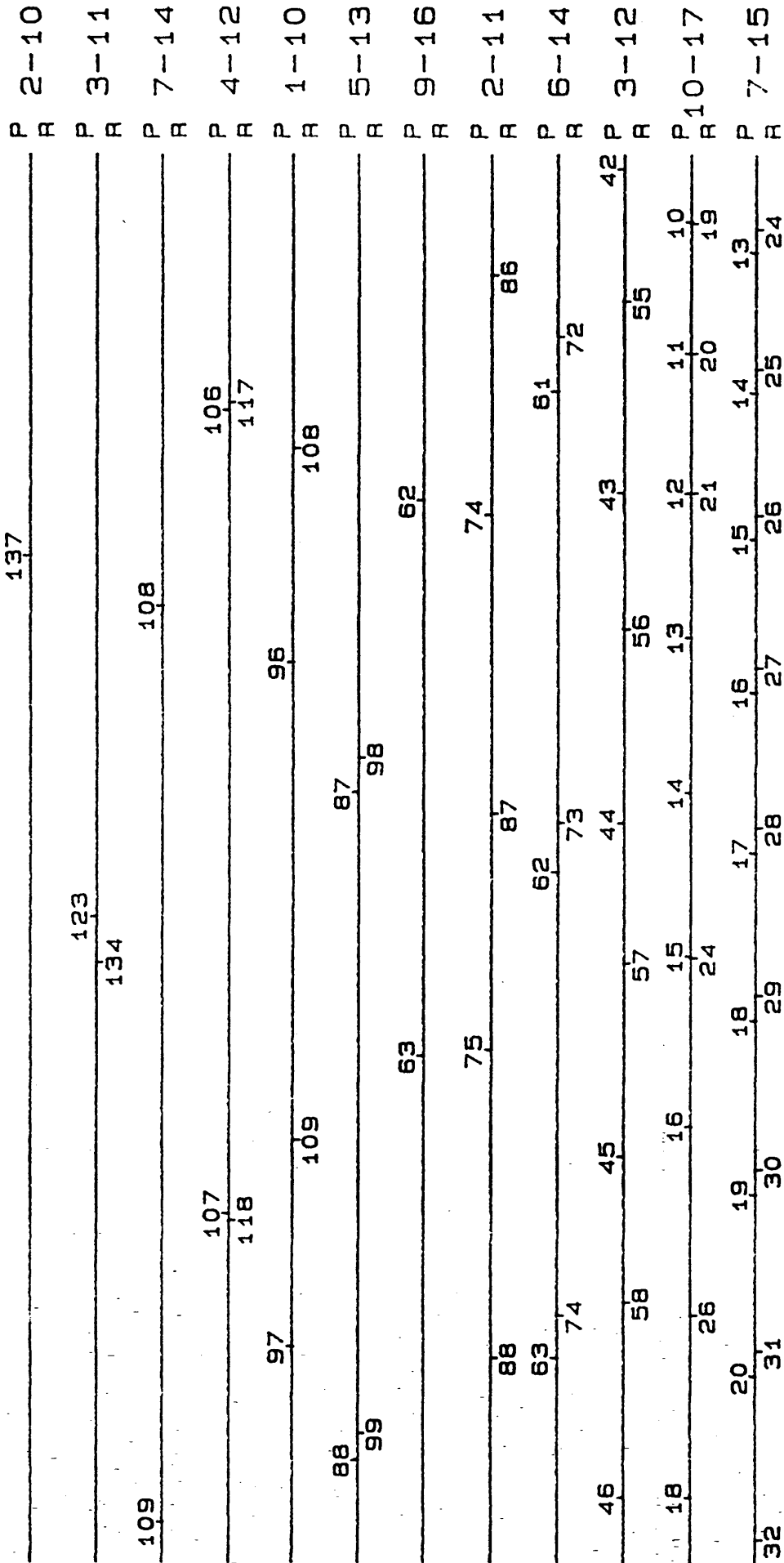
44 32 31 30 29 28 43 42 41 40 39 38 37 36 35 34 33 32 31 30 29 28 27 26 25 24 23 22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1



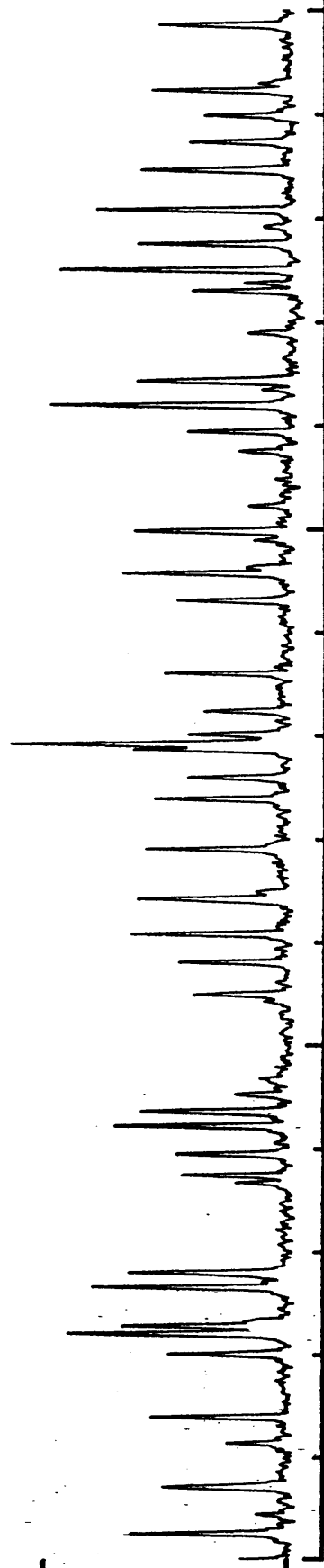
1.2-

1.0-





1.2-



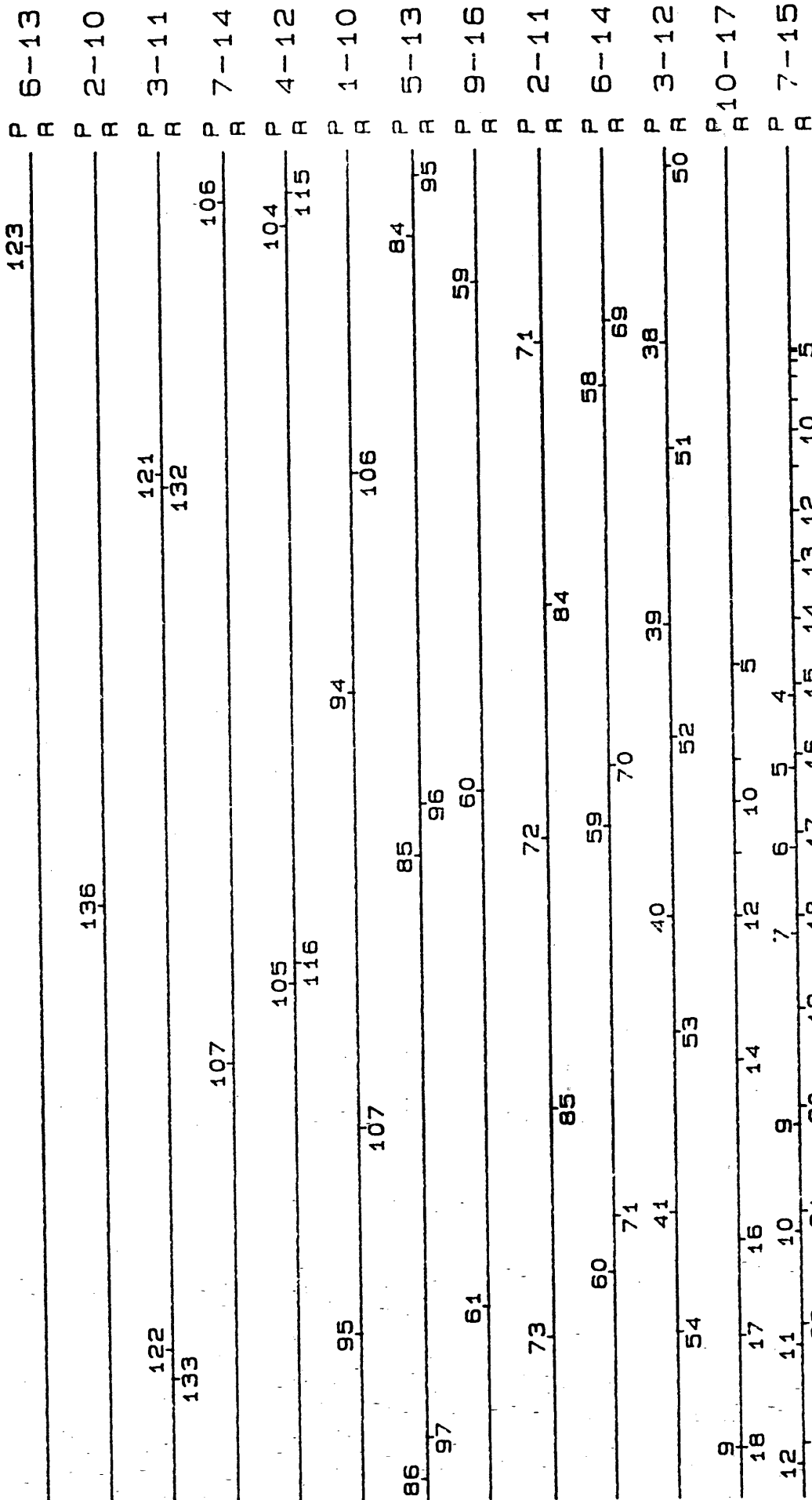
13225

13230

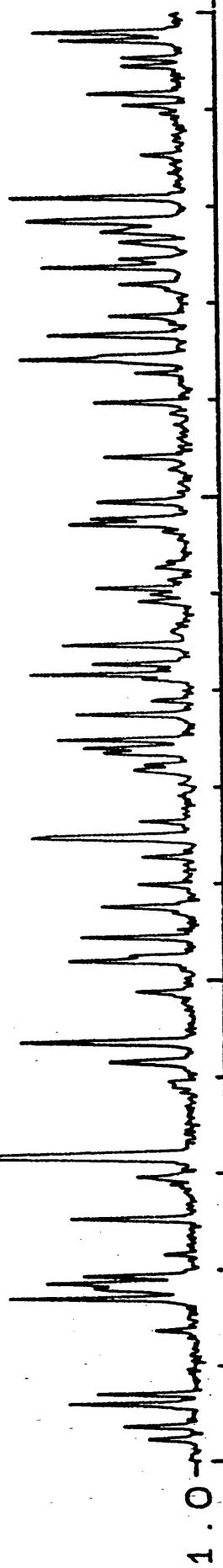
13235

13240 cm<sup>-1</sup>



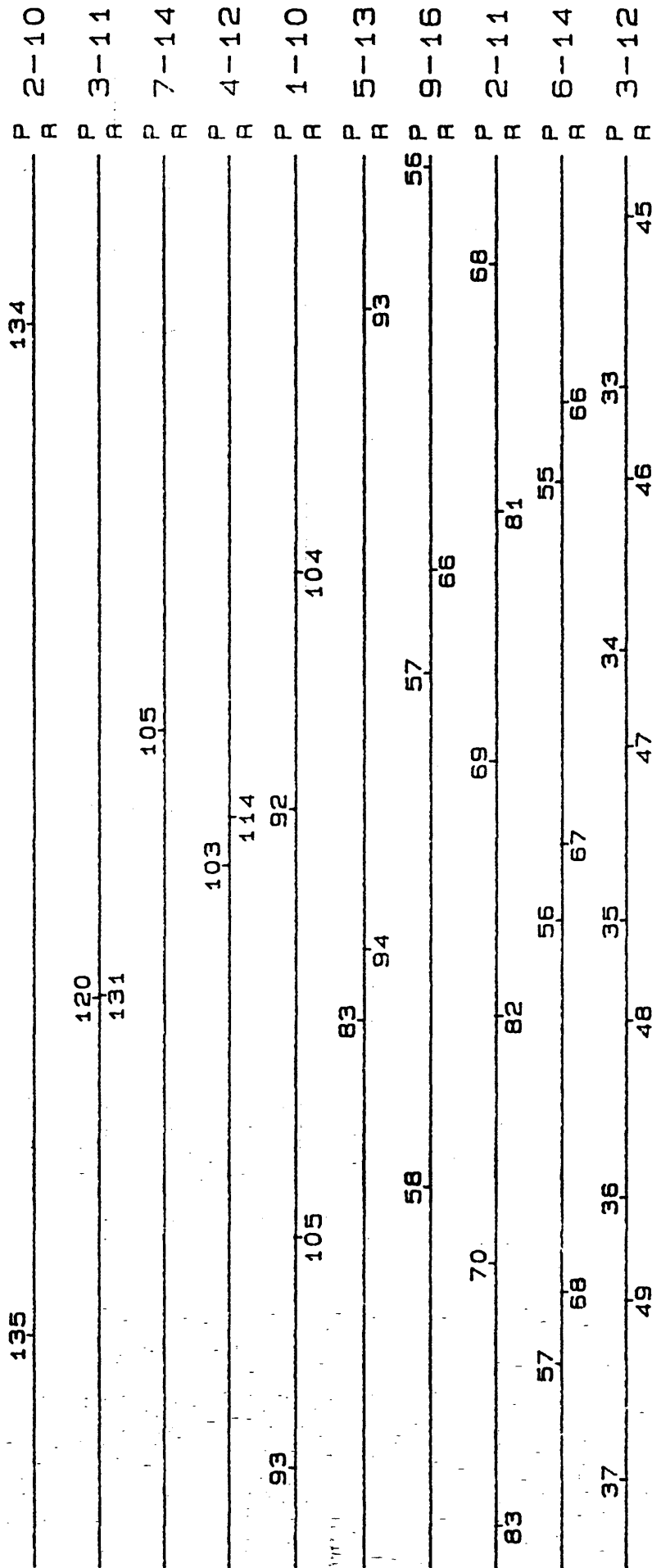


1.2-

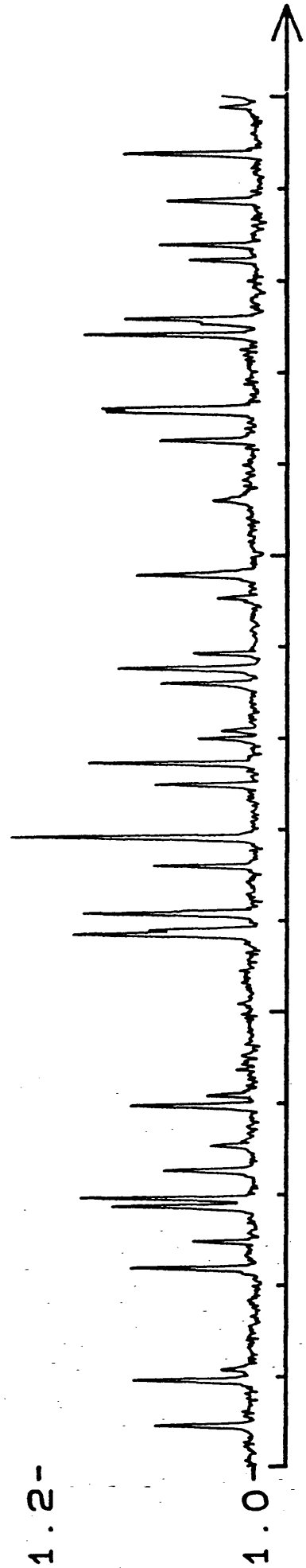


1.0

13055 cm<sup>-1</sup>



1.2-

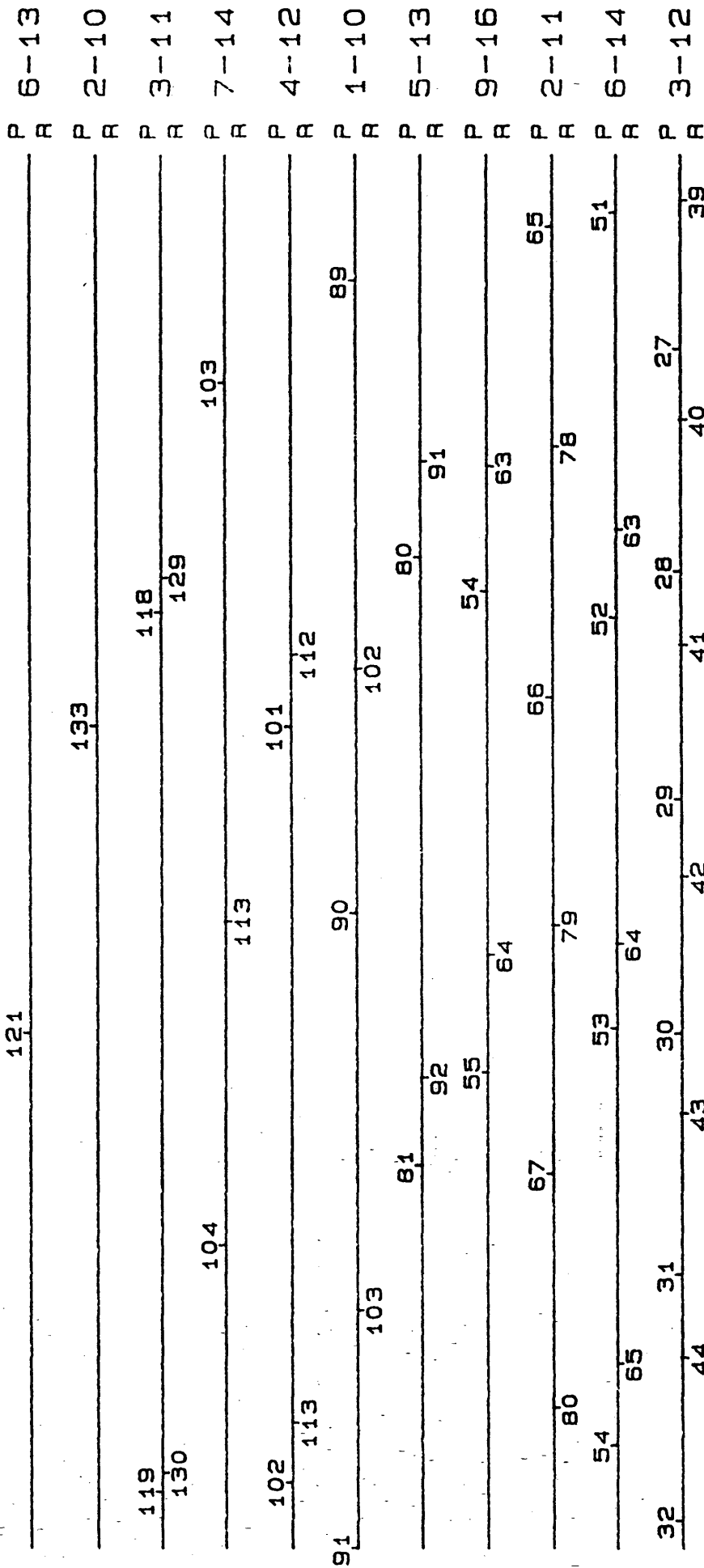


13255

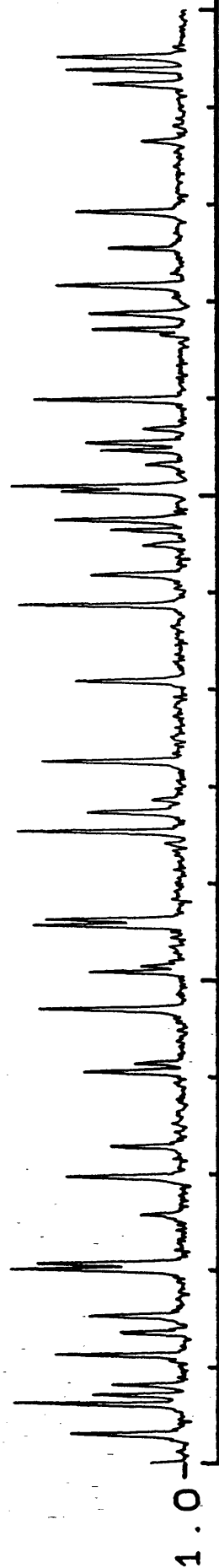
13260

13265

13270  $\text{cm}^{-1}$

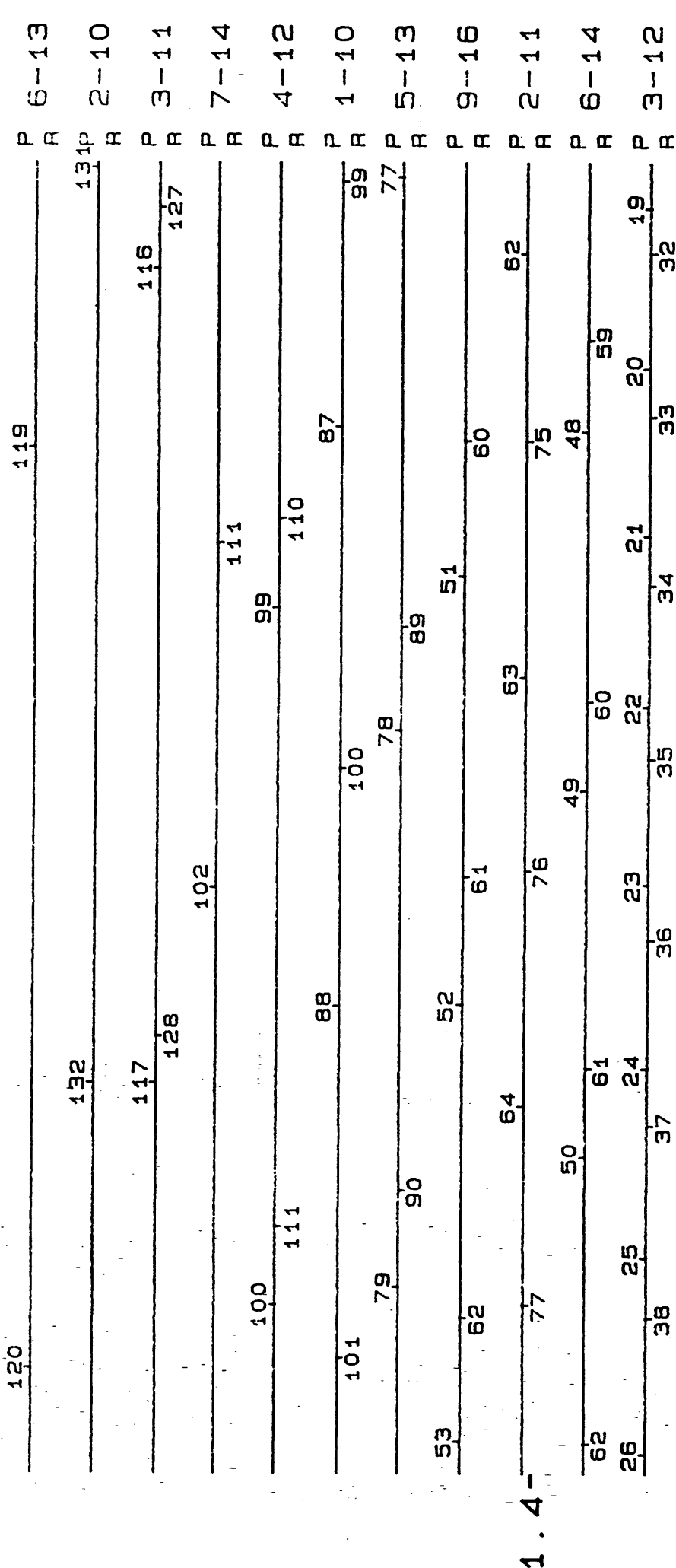


1.2-

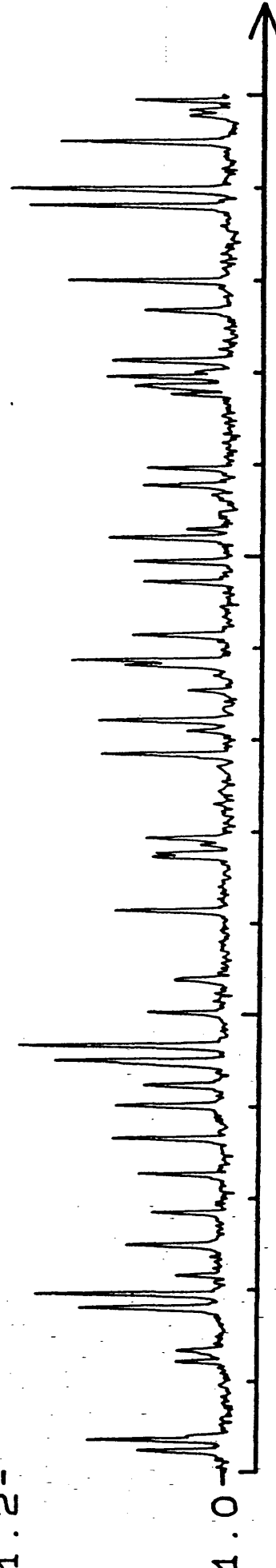


1.0

13285 cm<sup>-1</sup>



1.2-



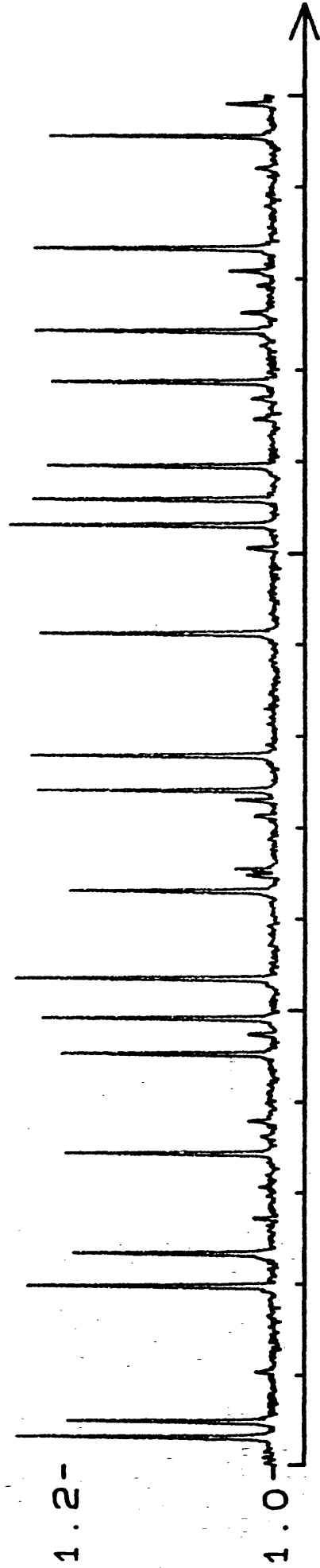
13285

13290

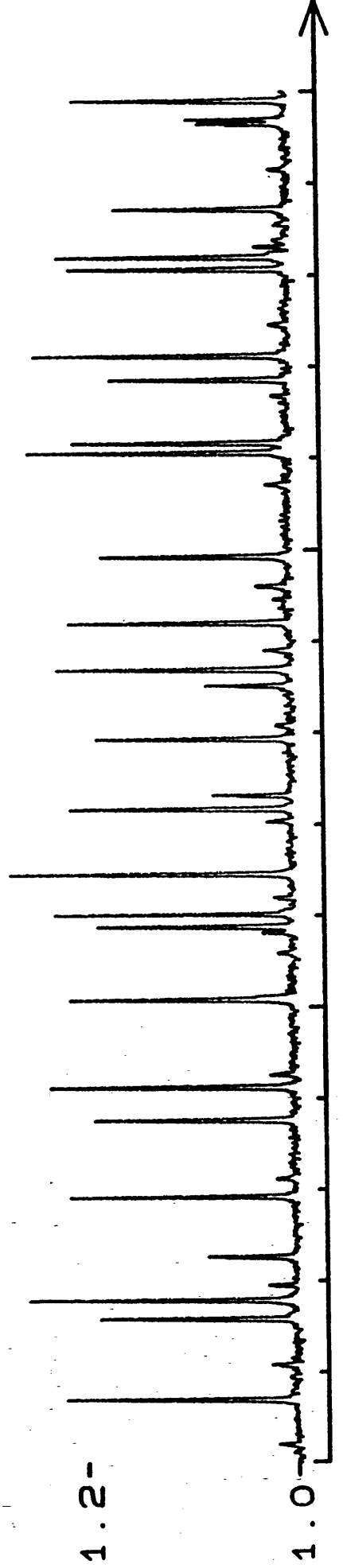
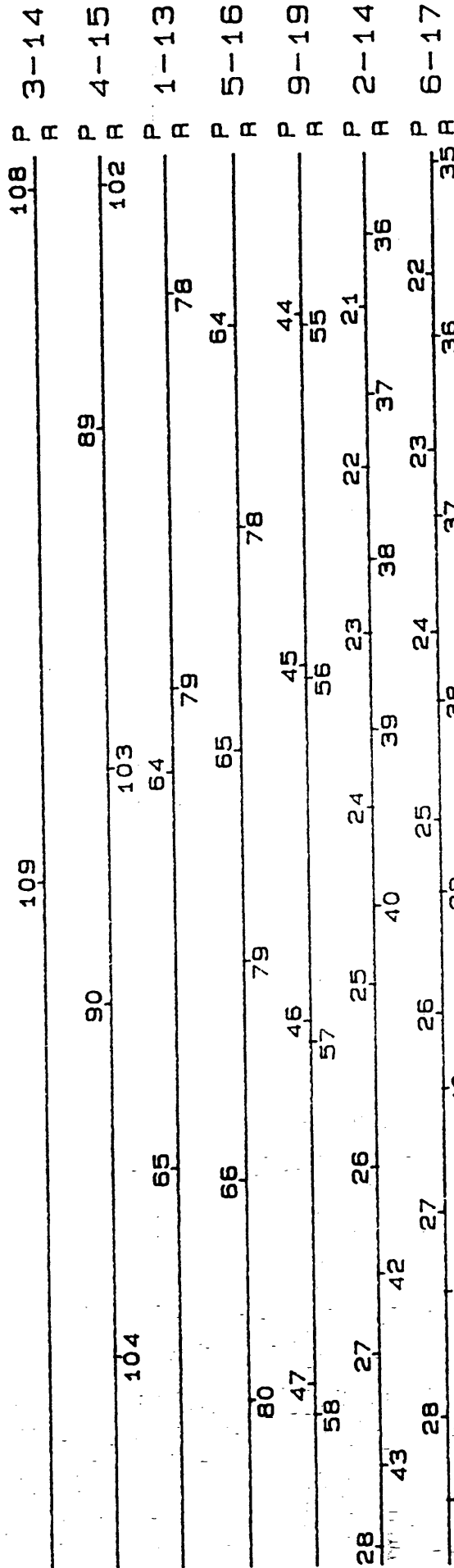
13295

13300 cm<sup>-1</sup>

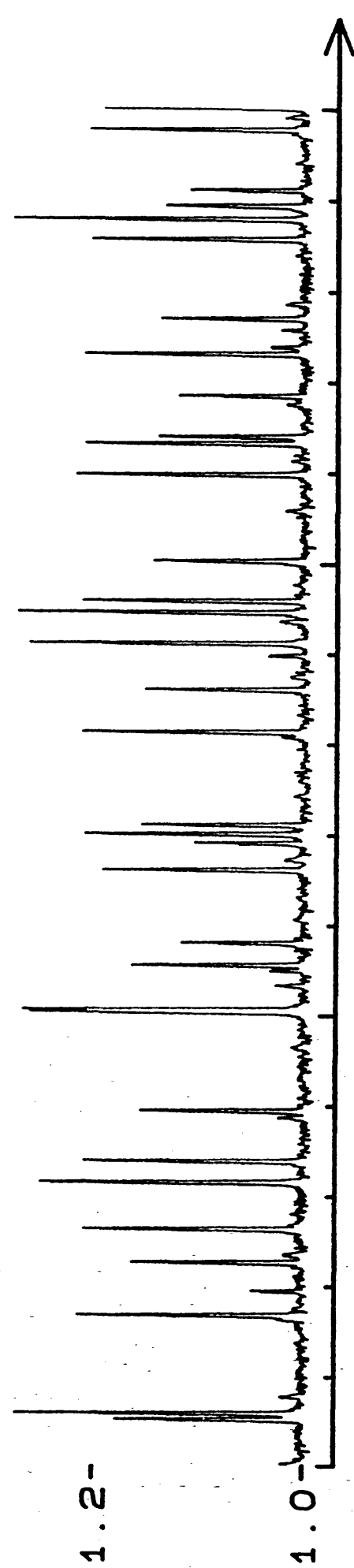
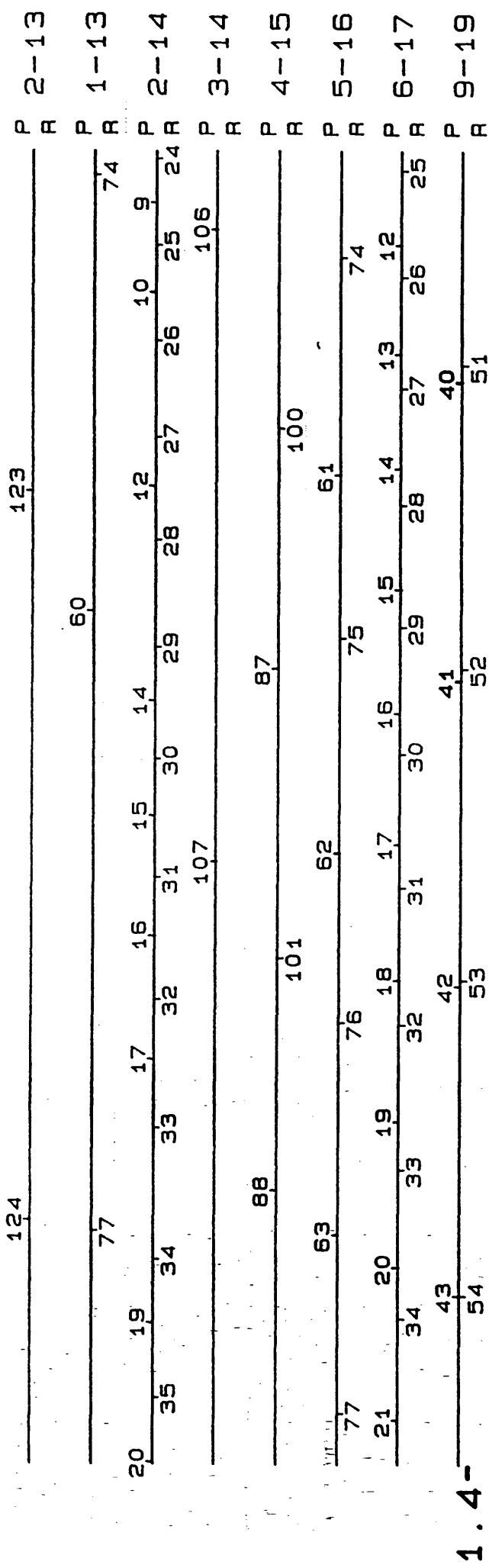
|      |     |      |      |
|------|-----|------|------|
| 112P | 113 | 112P | 3-14 |
| R    |     | R    |      |
| 94   | 95  | P    | 4-15 |
| 107  | 108 | R    |      |
| 70   | 72  | P    | 1-13 |
| 85   | 87  | R    |      |
| 71   | 72  | P    | 5-16 |
| 84   | 86  | R    |      |
| 52   | 85  | P    | 9-19 |
| 36   | 53  | R    |      |
| 35   | 38  | P    | 2-14 |
| 51   | 39  | R    |      |
| 36   | 39  | P    | 6-17 |
| 50   | 51  | R    |      |
| 49   | 52  |      |      |
|      | 54  |      |      |
|      | 55  |      |      |
|      | 40  |      |      |
|      | 40  |      |      |
|      | 53  |      |      |





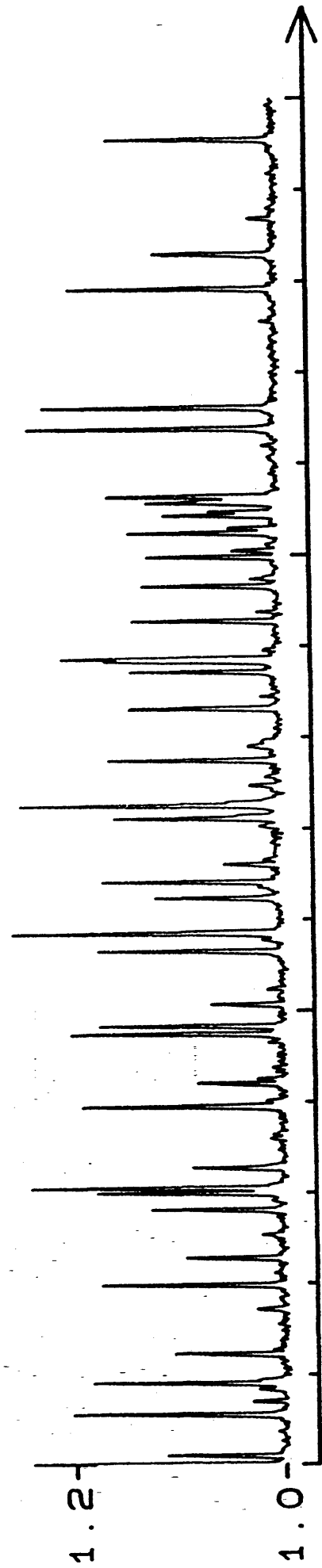
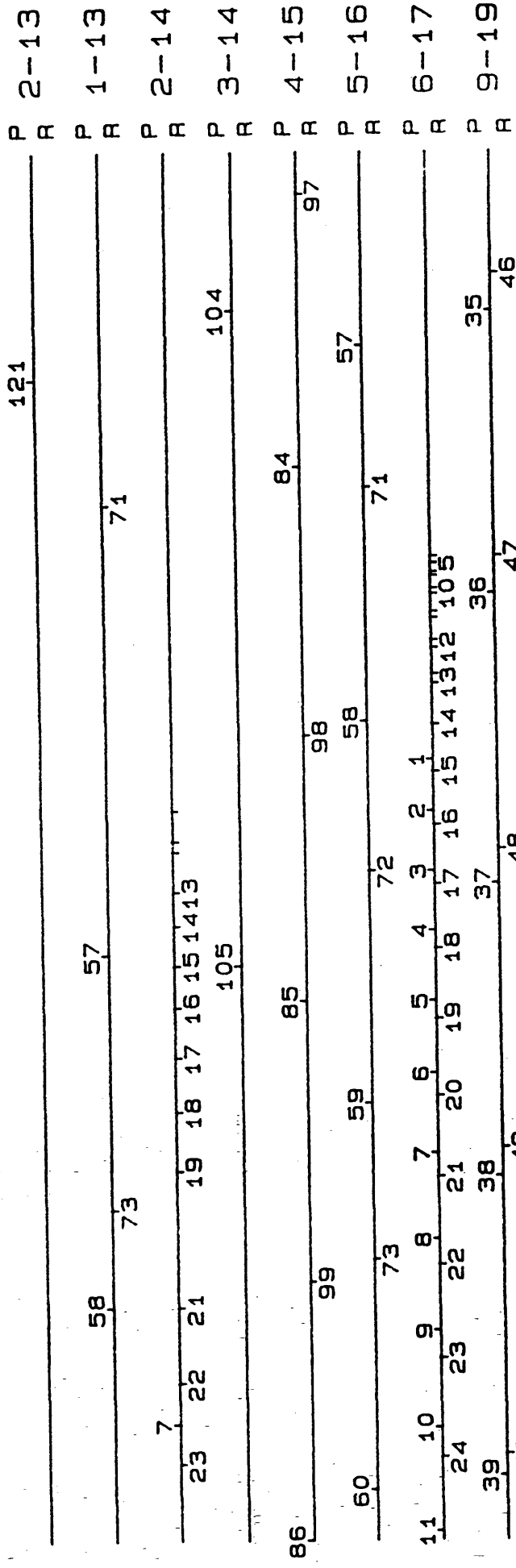


1.0 1.2



11860 11865 11870 11875 cm<sup>-1</sup>





(et même la quasi-impossibilité) de la détermination de populations rotationnelles sans avoir une complète résolution des spectres. Ils justifient en outre l'importance d'une mesure précise de longueur d'onde et la nécessité de disposer d'une spectroscopie fiable afin d'identifier les raies sans ambiguïté. On peut enfin remarquer la présence de raies correspondant à des valeurs élevées du moment cinétique J (jusqu'à 140 dans les spectres présentés).

#### IV.B.1.b Énergie disponible et répartition des niveaux observés

L'énergie totale disponible dans les produits de réaction est indiquée dans le tableau IV-1. L'énergie interne de l'iode a été calculée d'après les températures vibrationnelles (200 K) et rotationnelles (100 K) estimées (cf § I.A.4). L'énergie de structure fine du fluor atomique (excitation  $^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ , nous noterons F et F\* ces deux états) n'est que de 0,050 eV, et, à la température du jet de fluor (700 °C), une fraction non négligeable des atomes de fluor ( $\approx 21\%$ ) doit se trouver dans l'état excité. Ces deux états de structure fine n'ont aucune raison d'avoir la même réactivité, ni de conduire à la même distribution de population (cf ch V). C'est pourquoi nous établirons deux bilans d'énergie séparés pour chacun des deux réactifs F et F\*. L'énergie cinétique moyenne a été calculée par pondération sur les distributions de vitesses des deux jets, en négligeant toute dépendance de la section efficace de collision avec l'énergie, d'une part parce que cette dépendance n'est pas connue, et d'autre part parce que l'on s'attend à ce que celle-ci soit faible dans la cas d'une réaction comprenant une forte attraction dans la voie d'entrée (les sections efficaces de formation de complexe varient par exemple comme  $E^{-1/3}$  pour des potentiels attractifs en  $C_6/R^6$  [Landau et Lifschitz, 1969]; cette approximation n'étant valable que parce que la réaction ne possède pas de seuil) :

$$\langle E_c \rangle = \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty E_c(v_R) v_R f_1(v_1) f_2(v_2) dv_1 dv_2}{\int_0^\infty \int_0^\infty v_R f_1(v_1) f_2(v_2) dv_1 dv_2} \quad (\text{IV-3})$$

où la vitesse relative est  $v_R = \sqrt{v_1^2 + v_2^2}$  pour les collisions effectuées sur l'axe des jets (on en négligera la dispersion angulaire) et l'énergie de collision  $E_c = \frac{1}{2} \mu v_R^2$ . Les fonctions  $f_i$  représentent les distributions de vitesses associées à la densité de molécules des jets qui sont tous deux supersoniques (cf partie I.A, éq. I-17 et I-20). Nous prendrons ici l'indice 1 pour l'atome de fluor et l'indice 2 pour la molécule d'iode.

Dans notre cas particulier, la vitesse du jet de fluor apporte la contribution prédominante à  $v_R$  pour toutes les valeurs de  $v_1$  pour lesquelles la fonction  $f_1(v_1)$  n'est pas négligeable (rappelons que  $f_1$  est une distribution gaussienne centrée autour d'une vitesse  $u_1$ ) si bien que l'on pourra intégrer sur  $v_2$  à  $v_R$  constant, puis ensuite sur  $v_1$ . Dans la limite des nombres de Mach élevés ( $\alpha_1 \ll u_1$ ), on obtient ainsi :

$$\langle E_t \rangle = \frac{1}{2} \mu \left( u_1^2 + u_2^2 + \frac{7}{2} \alpha_1^2 + \frac{5}{2} \alpha_2^2 \right) \quad (\text{IV-4})$$

(la dissymétrie entre  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  est due à la prédominance de  $u_1$  sur  $u_2$ ) et un calcul analogue mène à l'écart quadratique moyen

$$\sqrt{\langle \Delta E_t^2 \rangle} = \frac{1}{2} \mu u_1^2 \sqrt{2} \frac{\alpha_1}{u_1} \quad (\text{IV-5})$$

*Tableau IV-1 : Décompte des différentes contributions à l'énergie disponible dans la réaction. Les paramètres utilisés pour le calcul des différents termes sont rappelés dans le tableau IV-2. Les énergies sont indiquées en eV/molécule.*

| Terme                             | Energie<br>$F - I_2$<br>(eV) | Energie<br>$F^* - I_2$<br>(eV) | Déviati<br>on<br>standard<br>(eV) |
|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Exoénergicité<br>$\Delta D_0$ (a) | 1,226                        | 1,226                          | 0                                 |
| Energie<br>cinétique              | 0,111                        | 0,111                          | 0,018                             |
| Energie<br>interne $I_2$          | 0,016                        | 0,016                          | 0,021                             |
| Energie de<br>structure fine F    | 0                            | 0,050                          | 0                                 |
| Energie totale                    | 1,353                        | 1,406                          | 0,028                             |

(a) d'après [Clyne et McDermid, 1978] pour IF et [Bacis et al, 1980] pour  $I_2$ . L'incertitude sur  $D_0$  (IF) est, d'après Clyne et McDermid, de l'ordre de  $2.10^{-4}$  eV.



niveaux de vibration ont été observés plusieurs fois, par l'intermédiaire de plusieurs bandes de vibration et, pour chacune d'entre elles, par chacune des deux composantes R et P. La figure IV-3 représente dans le plan  $(\nu, J)$  la limite des niveaux accessibles ( $E \leq 1,40$  eV) ainsi que l'ensemble des niveaux détectés. Le dernier niveau rotationnel observé dans chaque

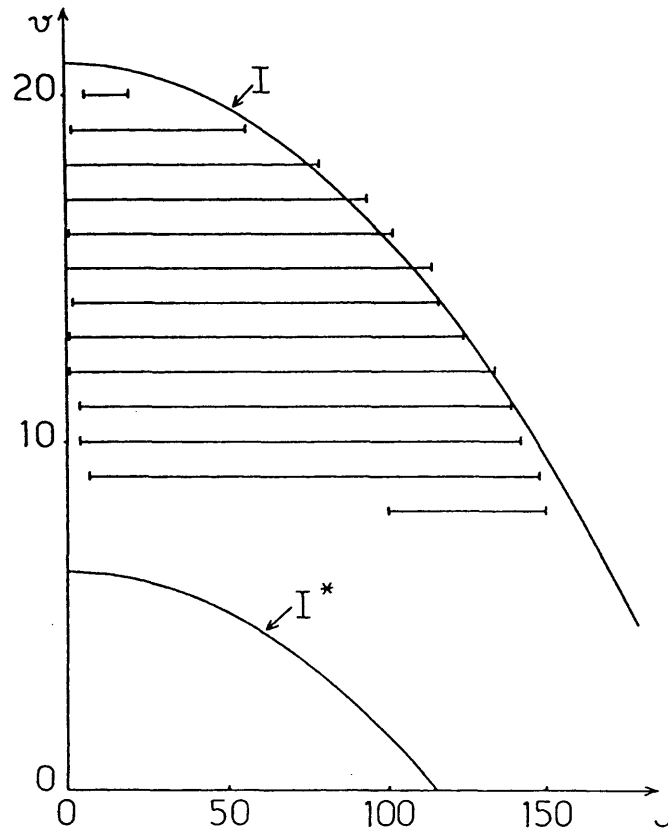


Figure IV-3 : carte des niveaux rovibrationnels observés dans le plan  $(\nu, J)$ . Les deux courbes indiquées représentent la limite des niveaux accessibles avec une énergie interne totale de 1,40 eV, suivant que l'atome d'iode est produit dans l'état  $^2P_{1/2}$  ou  $^2P_{3/2}$ .

bande vibrationnelle a toujours une énergie comprise entre 1,35 et 1,44 eV, soit une valeur proche du maximum d'énergie disponible. Les quelques écarts observés, et notamment la plus forte énergie maximum obtenue pour les niveaux de vibration les plus élevés, sont vraisemblablement dus aux différentes intensités (liées à différents moments dipolaires de transition) des bandes utilisées pour mesurer ces populations et à la densité locale de raies des spectres au voisinage du point d'extinction des bandes. Ainsi, toutes les bandes  $\nu' - \nu' + 11$ , observées dans l'infra-rouge, ont les dipôles de transition les plus élevés, et se situent de surcroît dans la partie du spectre où la densité de raies est la plus faible (cf

figure IV-2). Les niveaux 15 à 18 sont ainsi particulièrement favorisés.

### IV.B.2 Détermination des populations rotationnelles

#### IV.B.2.a Calibration des intensités des raies

Le taux de formation de IF( $\nu, J$ ) par unité de temps est approximativement proportionnel (cf éq. II-53) aux densités d'iode et de fluor dans la zone de collision, à la vitesse relative des deux partenaires de collision et à la section efficace d'état à état. Il est donc important de bien contrôler ces différents paramètres. Nous ne disposons pas de moyen de mesurer directement l'intensité du jet d'iode: nous avons par exemple utilisé des jauges à ionisation pour mesurer des intensités de jets, mais celles-ci sont détériorées extrêmement rapidement par l'iode et ne peuvent donc constituer une calibration absolue de ce jet, fiable et stable sur de nombreux jours d'expériences. La mesure de la température du four s'est avérée quant à elle assez peu efficace pour déterminer la pression d'iode, à cause d'une part d'importantes constantes de temps thermiques et d'autre part de gradients de température dans le four liés à la faible conductivité thermique des cristaux d'iode et à l'importante puissance thermique absorbée par leur sublimation. Nous avons donc utilisé le signal de chimiluminescence pour calibrer l'intensité du jet d'iode:

$$S_{CL} = \sum_{\nu', J'} \dot{N}_{IF(B, \nu', J')} \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \frac{\Gamma_{det}(\nu', J')}{\Gamma_{rad}(\nu', J')} \quad (IV-6)$$

où  $\Gamma_{det}(\nu', J')$  est la somme des coefficients d'Einstein des transitions issues du niveau ( $\nu', J'$ ) de l'état B pondérées par leur détectivité (produit de la transmission du filtre par le rendement quantique du photomultiplicateur à la longueur d'onde de la transition considérée, cf partie III-D),  $\Gamma_{rad}(\nu', J')$  est l'inverse de la durée de vie radiative de ce même état,  $\Delta\Omega$  est l'angle solide de détection des photons de chimiluminescence. Enfin, le taux de molécules de IF formées dans l'état B par seconde est donné par:

$$\dot{N}_{IF(B)} = \int_0^\infty \int_0^\infty n_{I_2}(v_{I_2}) n_{F_2}(v_{F_2}) \sigma_{CL}(v_R) v_R dv_{I_2} dv_{F_2} \quad (IV-7)$$

qui est ainsi proportionnel à la densité d'iode (en supposant, ce qui est réaliste, que la distribution de vitesses du jet d'iode ne se déforme pas dans la gamme de densités explorées). Le signal utilisé pour déterminer les populations de IF( $X, \nu, J$ ) produit dans la réaction  $I_2 + F$  sera donc le

rapport de la surface des raies  $S_I$  au fond de chimiluminescence:

$$R = \frac{S_I}{S_{CL}} \quad (\text{IV-8})$$

qui est donc indépendant de la densité d'iode dans une large gamme (ceci a été vérifié par comparaison des populations déterminées à partir de mêmes raies d'excitation mais avec des intensités de chimiluminescence (et donc des densités d'iode) variant d'un facteur voisin de 2).

Mais ce rapport R est proportionnel au taux de dissociation  $n_F / n_{F_2}$  (dans la mesure où, là encore, les distributions de vitesses du fluor atomique et du fluor moléculaire varient de la même façon en fonction de la température et de la pression du jet de fluor) qui dépend de la température et de la pression du jet de fluor. Comme le spectromètre de masse ne nous a pas permis d'effectuer une mesure absolue de ce taux de dissociation (cf § I.A.3), nous avons maintenu les température et pression du jet de fluor constantes tout au long du cycle d'expériences. Afin d'estimer les effets de petites fluctuations de ces paramètres, nous avons mesuré les variations du rapport R avec  $T_{F_2}$  sur la gamme 660 - 740 °C (la température de travail est de  $700 \pm 1$  °C) et avec  $P_{F_2}$  sur la gamme 140 - 370 Torr (la pression de travail étant de  $290 \pm 20$  Torr). Les figures IV-4 et IV-5 présentent ces variations pour les raies 2-11 R(92) ( $\sigma = 13203,251 \text{ cm}^{-1}$ ), 7-15 P(30) ( $\sigma = 13203,417 \text{ cm}^{-1}$ ) et 5-13 R(102) ( $\sigma = 13204,234 \text{ cm}^{-1}$ ). Les variations logarithmiques de R, moyennées sur les trois raies, sont respectivement:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT_{F_2}} = (4,1 \pm 0,2) 10^{-3} (\text{°C})^{-1}$$

$$\frac{P_{F_2}}{R} \frac{dR}{dP_{F_2}} = - (6,7 \pm 1,5) 10^{-2}$$

(IV-9)

ce qui, compte-tenu des fluctuations citées ci-dessus, conduisent à des erreurs sur les populations de  $\pm 0,4\%$  et  $\pm 0,7\%$  respectivement. Ces erreurs sont bien inférieures à celles provoquées par des désalignements des jets (notamment lors des remplissages du four d'iode), un début de corrosion de la buse du jet de fluor (qui peut en affecter le débit), et surtout des désalignements du faisceau laser avec le centre de collision: celui-ci était en effet fréquemment reréglé (toutes les heures environ) mais l'alignement du faisceau avec le centre de collision n'était pas aussi systématiquement réoptimisé.

Figure IV-4 : Variation du rapport  $R = S_1/S_{cl}$  avec la température du jet de fluor.

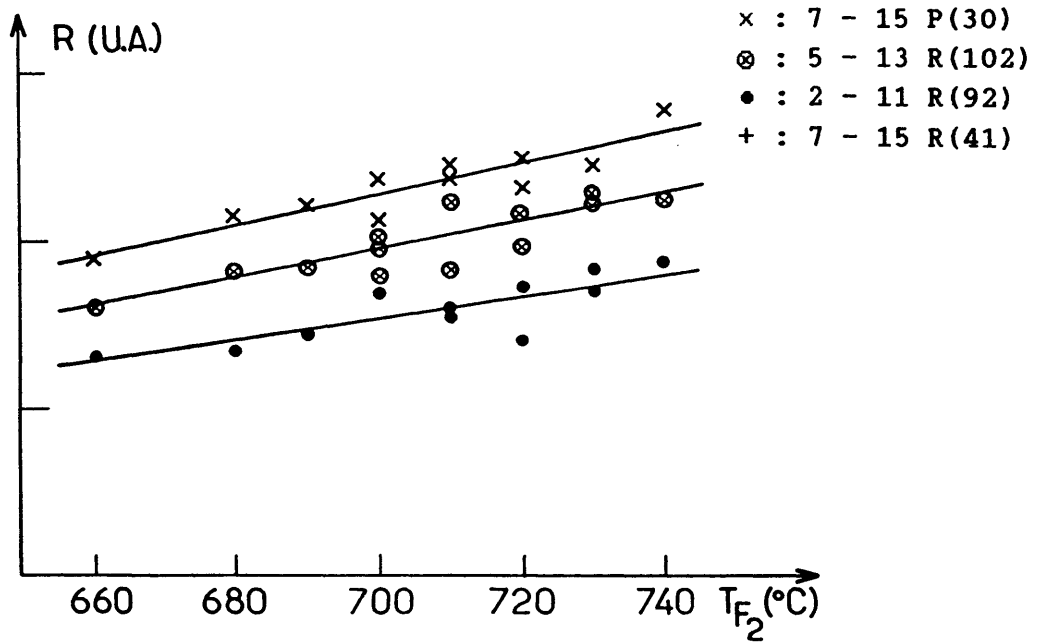
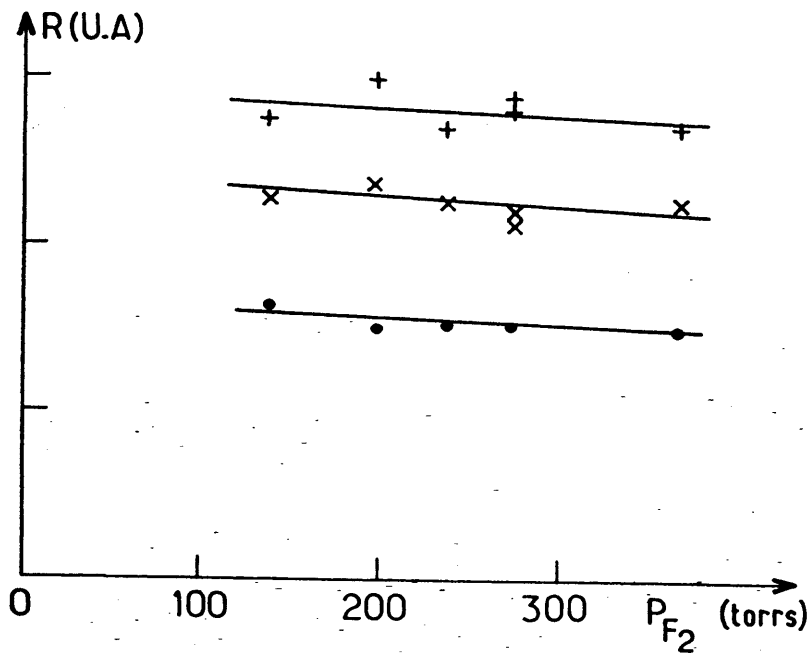


Figure IV-5 : Variation du rapport  $R = S_1/S_{cl}$  avec la pression du jet de fluor.





#### IV.B.2.b Critère d'élimination des raies

Nous avons vu dans la partie I.E que les programmes de dépouillement des raies attribuaient à chacune d'entre elles deux indices indiquant la proximité de la raie voisine sur chacun de ses flancs gauche et droit: une valeur de 2 indique que les deux raies se chevauchent; une valeur de 1 indique que le flanc de la raie voisine est à une distance inférieure à deux fois la largeur de la raie ou, pour les raies les plus faibles, indique que le bruit était tel que le programme a "vu" deux raies au lieu d'une. Une valeur de 0 indique une raie isolée et donc une mesure fiable d'intensité.

Dans la pratique, nous avons éliminé toutes les raies contenant un indice égal à 2 : ce critère a certainement éliminé un grand nombre de résultats de qualité correcte (par exemple lorsque deux raies ne se chevauchent que dans leur pied, l'erreur commise n'est que de quelques pourcents), mais offrait l'avantage d'être simple et plus rapide que s'il avait fallu examiner toutes les raies une par une; en outre, il n'éliminait que le dixième environ du nombre total de raies.

Toutes les raies comportant des identifications multiples dues à des coïncidences ont été éliminées de notre calcul de population. Là encore, nous n'avons pas cherché à répartir l'intensité entre les différentes raies individuelles, ni à affecter toute l'intensité à la composante la plus intense lorsque celle-ci domine notablement les autres. Quelques raies ont dû aussi être éliminées à cause d'un balayage du laser défectueux (saut de mode par exemple). Les raies atteignant des niveaux prédissociés ont, elles aussi, été éliminées, pour des raisons bien évidentes, du calcul de population, mais ont été utilisées pour caractériser les prédissociations de l'état B (cf partie III.E).

Enfin, après calcul des populations rotationnelles bande par bande, nous avons passé au peigne fin toutes les mesures qui s'écartaient notablement des valeurs de leurs voisines (nous ne nous attendons a priori pas à voir des variations brutales de la section efficace d'une valeur de J à l'autre). Dans pratiquement tous les cas, l'écart observé avait une explication "évidente":

- raies séparées en deux parties par le programme de dépouillement, ayant chacune une intensité réduite de moitié (cas des raies de très faible intensité, proche du seuil de pointage; cf partie I.E),
- oubli d'une seconde identification d'une raie (l'identification a été effectuée manuellement et seules les identifications erronées ont été recherchées systématiquement, mais pas l'absence d'identification).

Seules les mesures qui avaient une des raisons valables citées ci-dessus ont été exclues. Cet examen attentif des résultats nous a par exemple permis de mettre en évidence la prédissociation curieuse du niveau  $v' = 7$ ,  $J' = 77$ : les raies se terminant vers ce niveau sont quatre fois moins intenses que celles allant vers les niveaux voisins  $J' = 76$  ou  $78$  (cf § III.E.3)

Après élimination de toutes ces mesures difficiles à exploiter, il nous est resté encore 6500 raies sur les 9100 observées. Celles-ci ont été exploitées pour déterminer les populations de 1300 niveaux rovibrationnels différents. Chaque niveau a ainsi été observé en moyenne 5 fois.

#### IV.B.2.c Les populations rotationnelles

Nous avons vu au chapitre II que la relation entre les intensités intégrées des raies et le flux de production de IF dans le niveau rovibrationnel sondé fait intervenir une fonction  $h(\tau_1)$  à moyenner sur tous les temps d'interaction  $\tau_1$  associés à l'ensemble des trajectoires possibles (cf éq II-49):

$$S_1(v, J \rightarrow v', J') = \dot{N}_{IF} \mathcal{P}(v, J) \langle h(\tau_1) \rangle \Gamma_{det}(v', J') \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \quad (\text{IV-10})$$

où  $\Gamma_{det}(v', J')$  a été déterminé dans la partie III.D et  $\mathcal{P}(v, J)$  est le flux de production de molécules IF dans l'état  $(v, J)$ . Mais la distribution de ces temps d'interaction dépend d'une part de paramètres liés à la géométrie de notre expérience (taille du faisceau laser, dimensions et divergence des jets, fonctions de distribution des vitesses ...) plus ou moins bien déterminés, et d'autre part de paramètres intrinsèques à la nature de la collision comme la section efficace différentielle. La valeur de la moyenne  $\langle h(\tau_1) \rangle$  ne peut donc être connue sans la connaissance précise de cette section efficace différentielle d'état à état. C'est pourquoi nous présenterons tout d'abord les distributions du produit  $\mathcal{P}(v, J) \langle h(\tau_1) \rangle$  qui ne dépend que de paramètres connus et qui est très proche de la densité de molécules IF dans la zone de collision, car la fonction  $h$  reste linéaire en  $\tau_1$  tant que celui-ci est inférieur à la durée de vie de l'état excité (7 à 8  $\mu\text{s}$ ):  $h(\tau_1) = \frac{\pi}{2} \omega_1 \tau_1$ . La valeur moyenne de  $\tau_1$  étant de l'ordre de 3 à 4  $\mu\text{s}$ , seules les queues de distribution et les molécules de faible vitesse seront sondées avec une loi non linéaire en  $\tau_1$ . Dans toute la suite, nous assimilerons la quantité  $\mathcal{P}(v, J) \langle h(\tau_1) \rangle \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega_1}$  à la densité de molécules IF dans la zone de collision  $n(v, J)$ , en sous-entendant les restrictions indiquées ci-dessus.

La stabilité des mesures d'intensité de raies était testée chaque jour en réenregistrant un morceau de spectre de 2 à 3 Å déjà balayé la veille. Une statistique effectuée sur une vingtaine de raies donne une assez bonne stabilité (écarts de l'ordre de  $\pm 5\%$ ). Toutefois, plusieurs écarts plus importants ont été observés. Ceux-ci étaient vraisemblablement provoqués par des dérèglages des jets, des bouchages partiels ou des désalignements. Nous avons été ainsi amenés à introduire des coefficients correcteurs  $\rho$  pour rétablir la bonne cohérence de l'ensemble de nos mesures:

$$n_{\text{corr}}(v, J) = \rho n(v, J)$$

Les différentes gammes spectrales adjacentes n'ayant par ailleurs pas été balayées consécutivement, les lents désalignements de l'expérience ont ainsi pu être corrigés grâce à la comparaison de mesures effectuées à plusieurs jours d'intervalle (du moins lorsque leurs effets ont entraîné des décalages supérieurs à une dizaine de pourcents). Ces coefficients, compris dans la fourchette 0,74 - 1,30, sont indiqués dans le tableau IV-4.

*Tableau IV-4 : Coefficients correcteurs appliqués dans les différentes gammes spectrales.*

| Gamme spectrale<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | coefficient $\rho$ | ordre<br>chronologique<br>de balayage |
|---|--------------------|---------------------------------------|
| 11450 - 11920                           | 1                  | 6                                     |
| 11920 - 11950                           | 1,30               | 7                                     |
| 12670 - 13140                           | 1,17               | 5                                     |
| 13140 - 13165                           | 1                  | 4                                     |
| 13165 - 13375                           | 0,74               | 2                                     |
| 13375 - 13655                           | 1                  | 1                                     |
| 13655 - 14280                           | 1                  | 3                                     |

La comparaison des populations d'un même niveau  $v$  obtenues par l'intermédiaire de plusieurs bandes différentes a révélé un accord global assez satisfaisant comme le montre l'exemple des niveaux  $v = 11$  et 13 présentés sur les figures IV-6 et IV-7. Le rapport signal sur bruit de certaines des bandes observées est très faible (de l'ordre de l'unité) à cause des faibles moments dipolaires de transition (rappelons que compte-tenu du processus de saturation, nous avons observé des raies de moment dipolaire extrêmement faible, voisin de  $10^{-3}$  pour la bande 5-13 autour de  $J = 60$  par exemple). Compte-tenu de la faible information transportée par ces bandes les plus bruyantes, nous ne les avons pas retenues dans le calcul final des populations vibrationnelles ni dans la présentation de l'ensemble des

Figure IV-6 : population du niveau  $v=11$ , avec identification des bandes utilisées

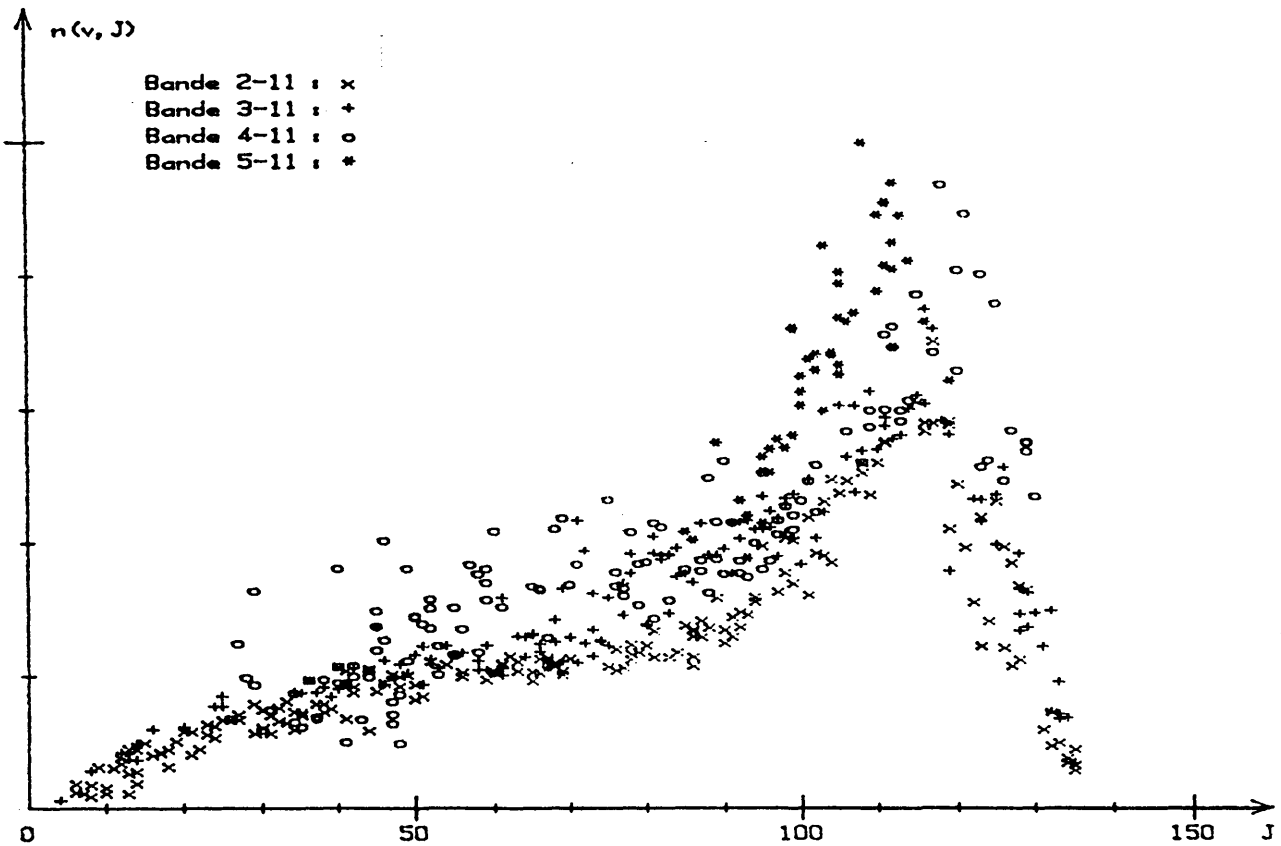
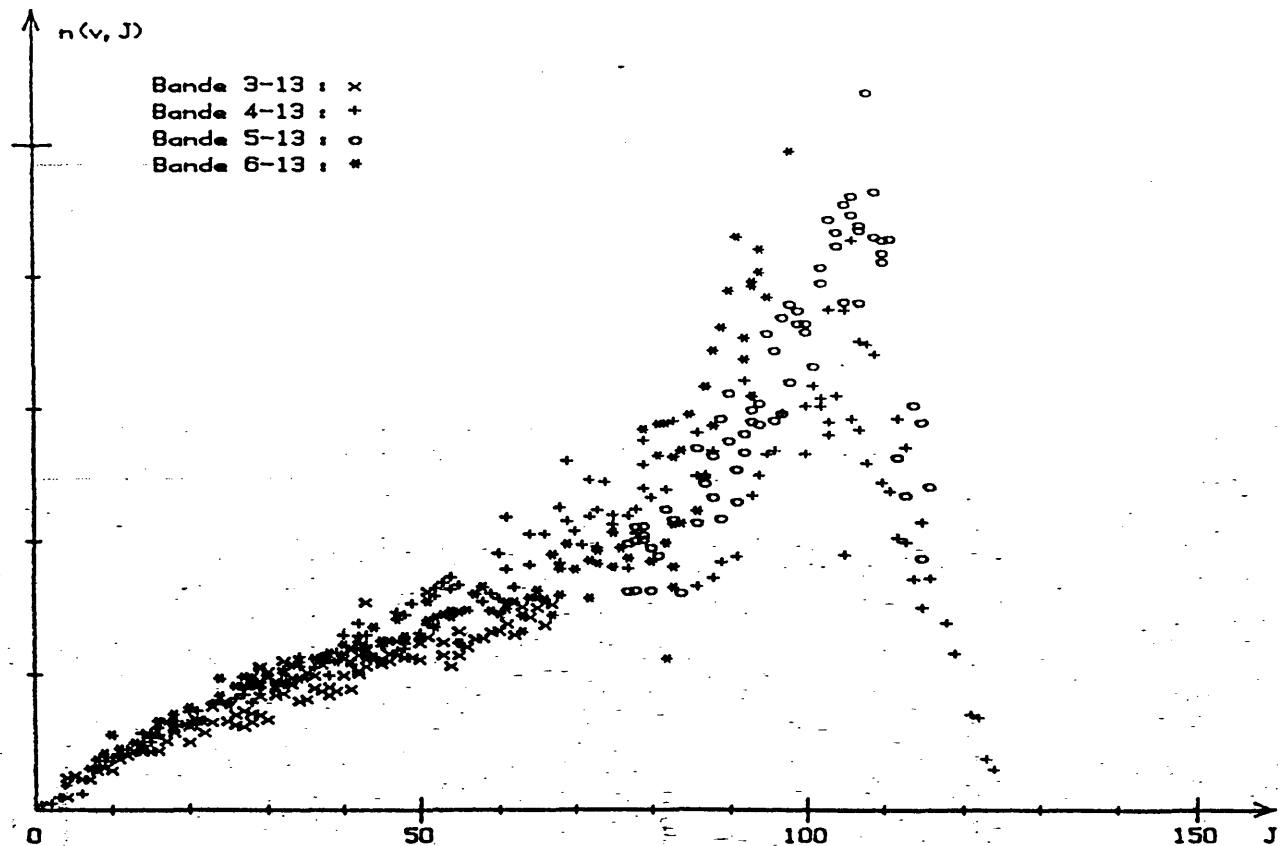


Figure IV-7 : population du niveau  $v=13$ , avec identification des bandes utilisées



populations rotationnelles des niveaux 8 à 19 sur la figure IV-8. La liste des bandes effectivement utilisées est donnée dans le tableau IV-5.

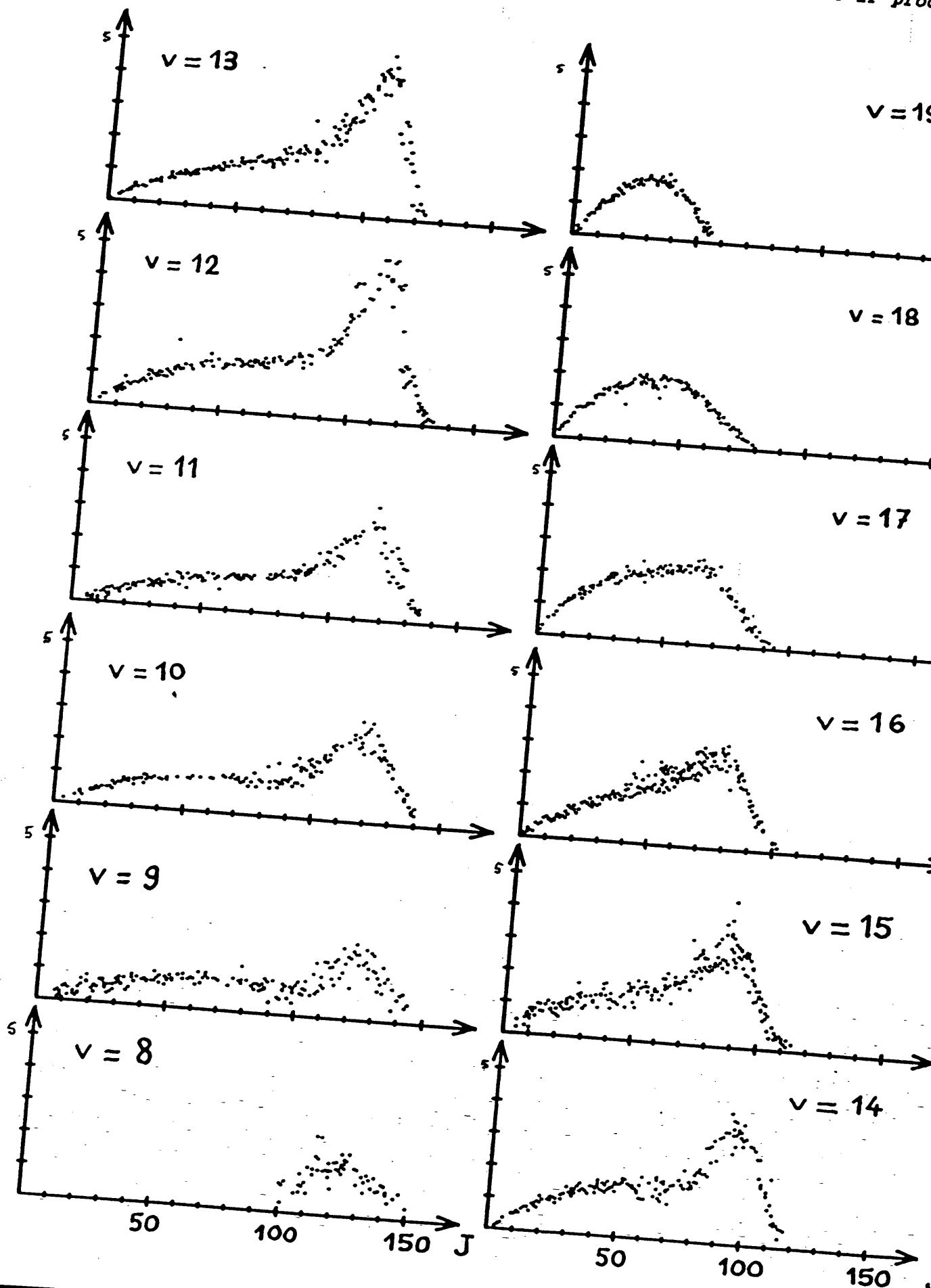
Les courbes de populations rotationnelles présentent un aspect clairement bimodal pour les niveaux  $v = 9$  à 15 : à un premier mode constitué d'un large palier étendu sur la totalité des niveaux accessibles, se superpose un second mode beaucoup plus étroit, situé près de la limite d'exoénergicité. Au fur et à mesure que l'on augmente le niveau de vibration, ces deux modes se confondent progressivement alors que se réduit la plage des niveaux accessibles, jusqu'à ne plus être séparables à partir du niveau  $v = 16$ . On peut remarquer que l'énergie rotationnelle des niveaux du second mode est considérable; elle est comparable à l'énergie de vibration pour les niveaux vibrationnels les plus bas. Cette bimodalité laisse penser que la réaction procède via deux processus microscopiques différents, ce qui sera plus amplement discuté dans le cours du chapitre V.

#### IV.B.2.d Population du niveau $v = 20$

Le niveau  $v = 20$  n'a été observé que par la bande 10 - 20, c'est à dire par l'intermédiaire du niveau  $v' = 10$  qui est fortement prédissocié. Les populations de ce niveau ont été obtenues en calculant la détectivité du niveau  $v' = 10$  par comparaison des intensités des bandes 10 - 17 et 6 - 17. Les rapports de détectivité des niveaux  $v' = 6$  et 10 sont compris entre 0,2 et 0,1 pour des valeurs de  $J'$  comprises entre 10 et 25. Après application de ce coefficient correcteur (moyenné sur plusieurs valeurs consécutives de  $J$ ), nous avons obtenu les populations de la figure IV-9. Les résultats sont très bruyants car les raies des deux bandes 10 - 17 et 10 - 20 sont toutes deux à la limite de la détectivité, et ne fournissent aucune information sur la structure de la population rotationnelle de la bande. Toutefois, ils permettront de donner une estimation de la population



Figure IV-8 : Distribution rotationnelle de la densité  $n(v, J)$  de IF pro



vibrationnelle de cette bande en supposant une forme analogue à celle du niveau  $\nu = 19$  en prenant un  $J_{\max} = 39$  pour le  $\nu = 20$  de même énergie que le  $J_{\max}$  du  $\nu = 19$ .

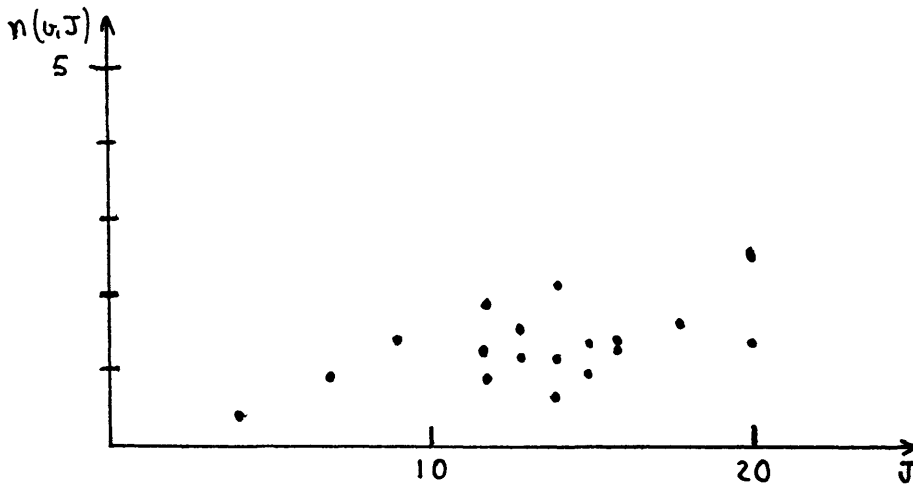


Figure IV-9 : Population rotationnelle du niveau  $\nu = 20$  (l'unité verticale est la même que dans la figure IV-8).

### IV.B.3 Populations vibrationnelles

Les populations vibrationnelles  $n(\nu)$  ont été obtenues par sommation des populations rotationnelles  $n(\nu, J)$ . Mais, comme la répartition des mesures n'est pas uniforme sur tous les  $J$  accessibles, il a d'abord fallu déterminer une population effective  $n_{\text{eff}}(\nu, J)$  pour chaque niveau, y compris pour ceux n'ayant pas été mesurés (ce qui est souvent le cas au voisinage de la tête de bande où la densité de raies élevée ne permet pas toujours de séparer toutes les raies ou, au contraire, au voisinage du point d'extinction de la bande où les raies peu intenses peuvent être masquées par d'autres ou disparaître lorsque le niveau de bruit est un peu plus élevé). Ces populations effectives ont été déterminées en deux étapes :

- tout d'abord, calcul de la population moyenne du niveau  $(\nu, J)$  lorsque celle-ci a été mesurée plusieurs fois :  $n_{\text{m}}(\nu, J)$ ,
- ensuite, lissage de toutes ces populations  $n_{\text{m}}(\nu, J)$  par convolution avec une gaussienne d'écart quadratique moyen égal à 3 unités de  $J$  :

$$n_{\text{eff}}(\nu, J) = \sum_{k=-p}^{+p} A_J n_{\text{m}}(\nu, J+k) \exp\left(-\frac{k^2}{9}\right) \quad (\text{IV-11})$$

où le facteur de normalisation  $A_J$  est défini par



$$\frac{1}{A_J} = \sum_{k=-p}^{+p} I_m(\psi, J+k) \exp - \left( \frac{k^2}{9} \right) \quad (\text{IV-12})$$

avec  $I_m(\psi, J+k) = \begin{cases} 1 & \text{si la population du niveau } (\psi, J+k) \text{ a été mesurée} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$

Un traitement particulier (extrapolation linéaire) est enfin appliqué aux deux extrémités de la distribution (en  $J = 0$  et  $J_{\max}$ ) de façon à ce que la population  $n_{\text{eff}}(\psi, J)$  s'y annule.

Les populations vibrationnelles obtenues sont présentées sur la figure IV-10 et dans le tableau IV-6. Les barres d'erreur indiquées correspondent à la dispersion statistique des mesures de populations rotationnelles autour de la valeur lissée et sont très faibles du fait du nombre élevé de mesures. Elles sont très vraisemblablement dominées par des

*Tableau IV-6 : Densités vibrationnelles  $n(\psi)$ , énergies rotationnelles moyennes, point  $J_s$  pris comme séparation pour estimer la population des deux modes fraction de la population présente dans le mode de  $J$  élevé et fraction d'énergie rotationnelle correspondante.*

| $\psi$ | $n(\psi)$ | $\langle E_{\text{rot}} \rangle$<br>(eV) | $J_s$ | fraction<br>mode 2 | fract. $\langle E_{\text{rot}} \rangle$<br>mode 2 |
|--------|-----------|--|-------|--------------------|---|
| 9      | 14,3      | 0,312                                    | 100   | 0,49               | 0,766   |
| 10     | 16,2      | 0,282                                    | 95    | 0,56               | 0,825   |
| 11     | 18,5      | 0,282                                    | 92    | 0,52               | 0,777   |
| 12     | 19,6      | 0,242                                    | 88    | 0,50               | 0,753   |
| 13     | 19,5      | 0,219                                    | 84    | 0,50               | 0,752   |
| 14     | 19,7      | 0,187                                    | 80    | 0,46               | 0,734   |
| 15     | 19,2      | 0,154                                    | 70    | 0,49               | 0,755   |
| 16     | 17,4      | 0,119                                    | -     | -                  | -   |
| 17     | 14,6      | 0,083                                    | -     | -                  | -   |
| 18     | 10,0      | 0,057                                    | -     | -                  | -   |
| 19     | 6,7       | 0,033                                    | -     | -                  | -   |
| 20     | 3         | 0,004                                    | -     | -                  | -   |

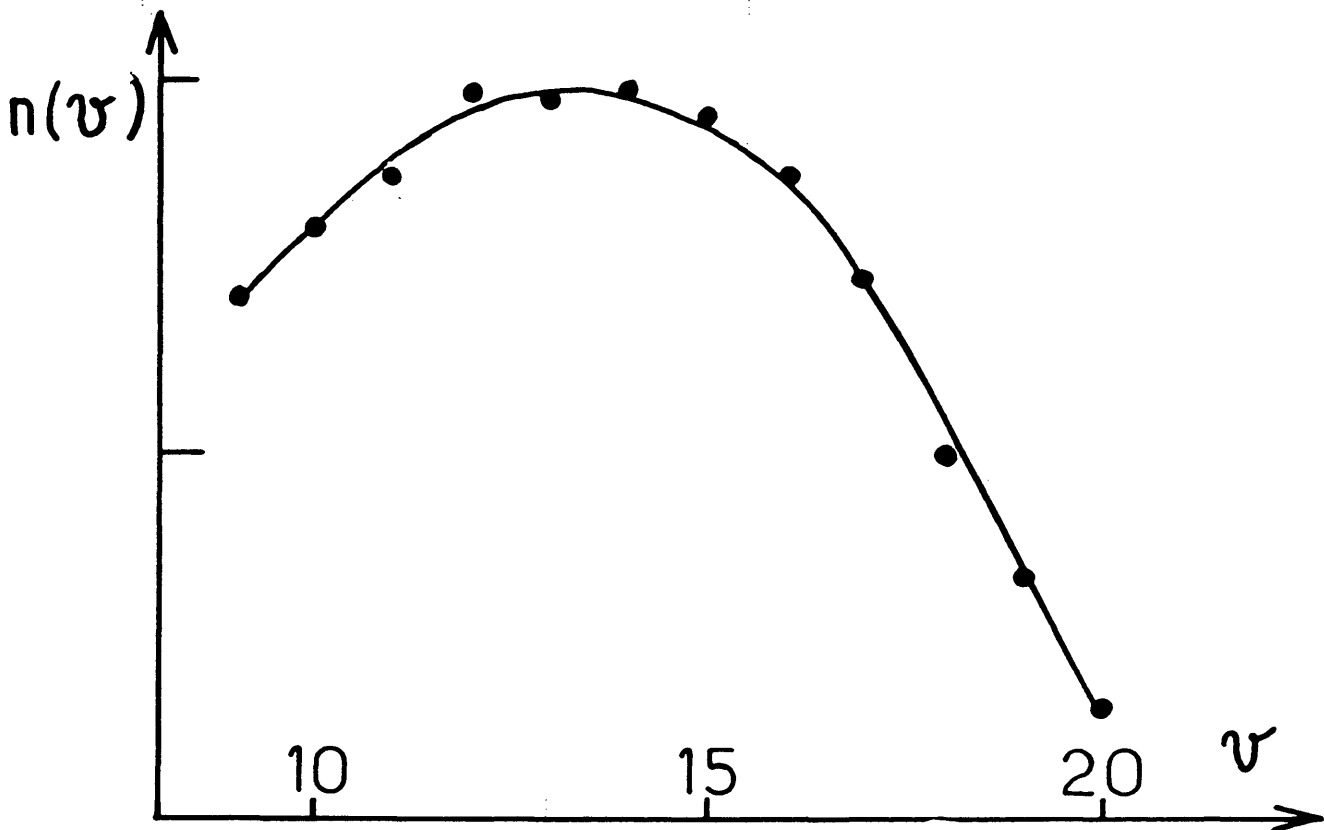


Figure IV-10 : Densité de populations vibrationnelles de IF.

erreurs systématiques liées

- à une mauvaise calibration de la transmission du filtre et du rendement quantique du photomultiplicateur (nous avons fait confiance aux courbes données par le fabricant). Ces erreurs sont sans doute plus fortes pour les niveaux  $v$ ' les plus faibles qui sont détectés par des transitions proches des fréquences de coupure de ces deux éléments optiques. Mais on peut penser que la combinaison des mesures déduites de plusieurs bandes d'excitation différentes permet une certaine compensation. La dispersion des mesures d'un même niveau  $v$  effectuées par plusieurs bandes différentes permet d'évaluer l'ordre de grandeur de ces erreurs à environ 10 %.

- à des dérives du fonctionnement des jets non (ou mal) corrigées par la procédure indiquée ci-dessus (§IV.B.2.c). On peut toutefois raisonnablement penser que ces recalibrations ont permis d'éliminer les erreurs supérieures à 10 %.

La barre d'erreur sur le niveau  $v = 20$  a été estimée à environ  $\pm 50$  % compte tenu des importantes incertitudes liées à sa détermination qui fait intervenir deux bandes très peu intenses 10 - 17 et 10 - 20.

On peut estimer l'importance relative de chacun des deux modes sur les niveaux  $v = 9$  à 15 pour lesquels la séparation est assez nette. Nous avons pour cela pris comme limite des deux modes le point  $J_s$  où la distribution rotationnelle présente un point anguleux. Ces valeurs sont également indiquées dans le tableau IV-6.

Notre distribution vibrationnelle a globalement une allure en forme de cloche régulière, avec un maximum au voisinage de  $v = 12$  à 14. Elle diffère en cela significativement de la distribution obtenue par [Trickl et Wanner, 1983] qui augmente régulièrement de  $v = 10$  à 19 (dernier niveau peuplé dans leur expérience). Leur expérience de collisions a été réalisée à une énergie cinétique inférieure à la nôtre (0,05 eV au lieu de 0,11), mais dans une réaction ne comportant pas de seuil, nous ne pensons pas que cette variation d'énergie puisse entraîner des effets aussi importants sur la distribution vibrationnelle. Cette différence semble plutôt pouvoir s'expliquer largement par leur méthode de détermination des populations. En effet, ne disposant pas de la résolution rotationnelle pour la réaction  $I_2 + F$  (ils en disposaient dans l'étude de la réaction  $ICl + F$ , mais les spectres de la réaction  $I_2 + F$  ont été enregistrés à plus basse résolution), les populations vibrationnelles ont été déduites d'une mesure de la hauteur des têtes de bande seulement [Trickl, 1987] (ce qui serait valable si tous les niveaux de vibration avaient la même distribution rotationnelle). Cette méthode ne peut être sensible qu'à la partie basse de la distribution rotationnelle puisque la partie des  $J$  les plus élevés est diluée sur plusieurs centaines de  $cm^{-1}$  et masquée par les nombreuses autres têtes de bande. Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons calculé nos distributions vibrationnelles partielles, en ne sommant que sur la partie des  $J$  faibles de la distribution. La figure IV-11 présente ainsi les résultats de Trickl et Wanner, ainsi que les distributions partielles

$$n_1(v) = \sum_{J=0}^{25} n_{eff}(v, J) \quad \text{et} \quad n_2(v) = \sum_{J=0}^{50} n_{eff}(v, J)$$

L'accord entre les trois distributions est frappant et confirme donc la faiblesse de la technique utilisée par Trickl et Wanner qui n'est adaptée qu'aux distributions rotationnelles froides. La différence importante observée entre nos distributions partielles et notre distribution totale est due à la grande population contenue dans les niveaux de fort moment cinétique qui sont d'autant moins pris en compte dans les distributions partielles qu'on s'intéresse aux  $v$  faibles.

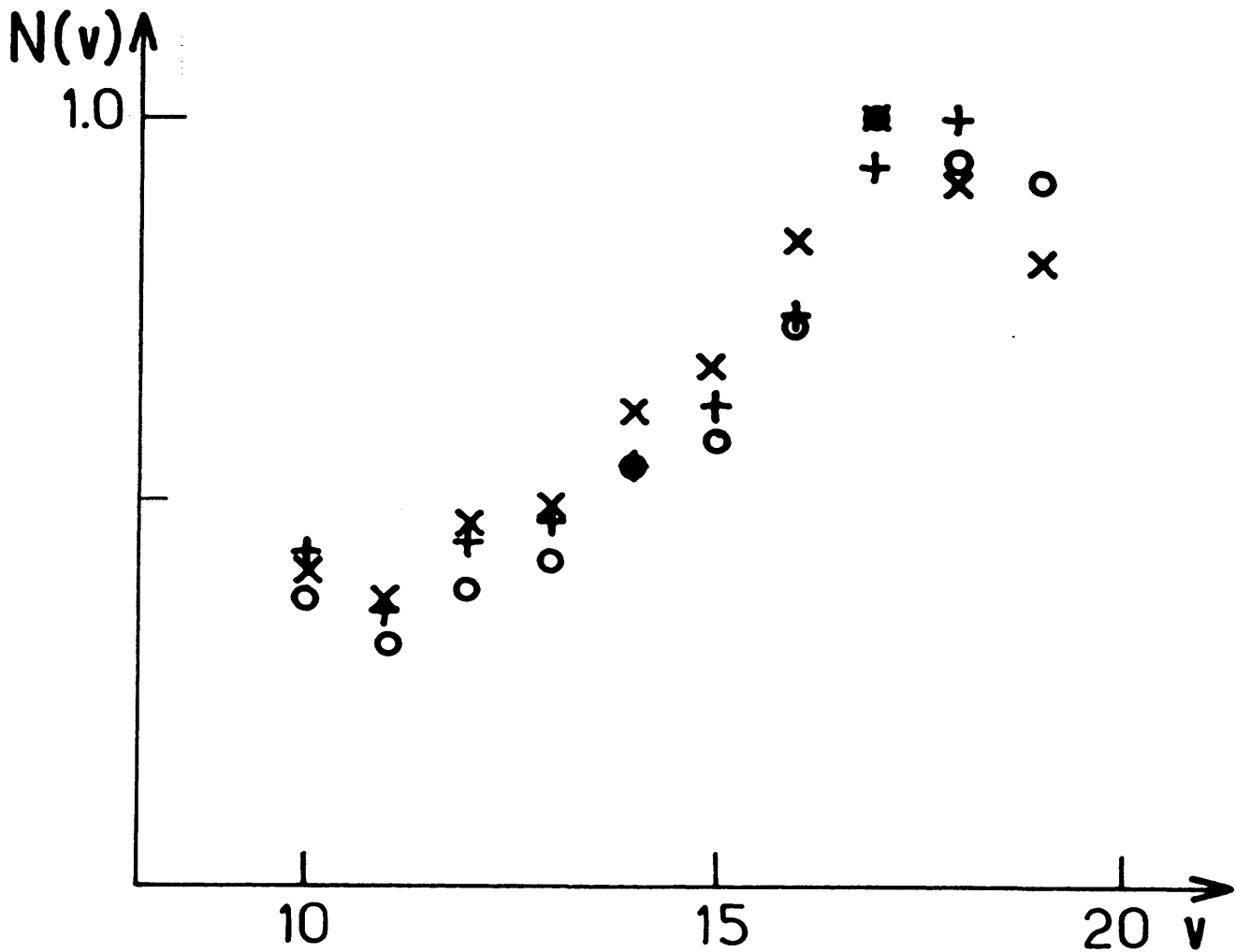


Figure IV-11 : distributions de densités de Trickl et Wanner (+), ainsi que nos distributions partielles sommées sur l'intervalle 0-25 (o) et sur l'intervalle 0-50 (x).

La figure IV-12 présente enfin le diagramme de corrélation entre l'énergie rotationnelle moyenne de chaque niveau de vibration et l'énergie vibrationnelle. Ces points sont remarquablement alignés sur une droite d'équation

$$\langle E_{rot}(v) \rangle = (0,45 \pm 0,02) (1,36 - E_{vib}(v)) \quad (\text{en eV}) \quad (\text{IV-13})$$

La répartition globale d'énergie entre les différents modes (cinétique, rotationnel, vibrationnel) pour les niveaux étudiés est indiquée dans le tableau IV-7.

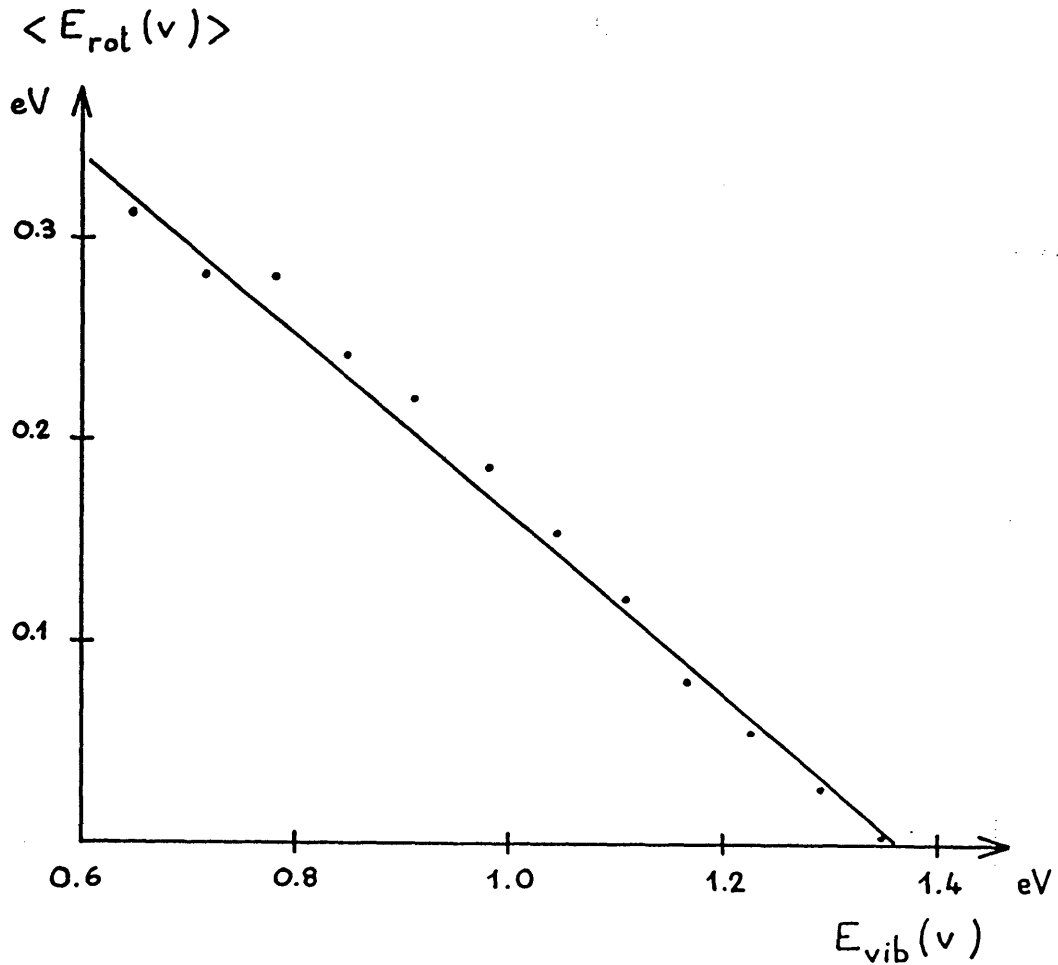


Figure IV-12 : Corrélation entre l'énergie rotationnelle moyenne de chaque niveau vibrationnel et son énergie vibrationnelle.

Tableau IV-7 : Répartition d'énergie entre les différents modes, calculée d'après les seuls niveaux observés.

$f_t$  est déduit de la conservation d'énergie  $f_t = 1 - f_v - f_r$

|              |
|--------------|
| $f_t = 0,17$ |
| $f_r = 0,14$ |
| $f_v = 0,69$ |

(la fraction d'énergie électronique est nécessairement nulle compte-tenu de l'énergie interne des niveaux sondés)

Il est bien évident que ce résultat n'a qu'une portée limitée compte-tenu de ce que seulement 60 % des niveaux vibrationnels accessibles ont été sondés et que ce sont les niveaux les plus excités vibrationnellement, ce qui augmente bien évidemment la fraction d'énergie vibrationnelle par rapport à la réalité. Les répartitions indiquées ci-dessus supposent

implicitement nulle la population des niveaux inférieurs à 9. Les résultats présentés dans la partie IV-C sur le niveau  $v = 0$  confortent partiellement cette hypothèse, mais sans préjuger en rien de la population des niveaux intermédiaires  $v = 1$  à 8.

On peut essayer d'améliorer cette répartition d'énergie en prolongeant la distribution observée vers les  $v$  inférieurs à 9. Les résultats obtenus n'auront bien évidemment qu'une valeur indicative, mais permettront d'estimer l'ordre de grandeur de la contribution de ces niveaux. Nous avons choisi d'effectuer un prolongement linéaire des populations vibrationnelles à partir des deux derniers points connus ( $v = 10$  et 9); la distribution obtenue s'annule entre les niveaux 1 et 2. La proportion de molécules situées dans les niveaux inférieurs à 9 est alors de 21 %. Si on suppose de plus que la relation linéaire (IV-11) entre énergie rotationnelle et énergie vibrationnelle est toujours vérifiée pour ces niveaux, on obtient de nouvelles répartitions d'énergie (tab. IV-8) qui diffèrent assez peu des précédentes :

*Tableau IV-8 : Répartition d'énergie obtenue en prolongeant la distribution observée vers les niveaux inférieurs à 9*

|              |
|--------------|
| $f_t = 0,20$ |
| $f_r = 0,17$ |
| $f_v = 0,63$ |

Cette répartition n'est bien évidemment valable que si la distribution vibrationnelle ne comporte qu'un seul mode et que celui-ci a un comportement régulier. Elle néglige aussi toute contribution liée à la voie de sortie  $I(^2P_{1/2})$  que plusieurs expériences ont montré être largement minoritaire [Agrawalla et al, 1983; Das et al, 1984; Brunet et al, 1985] comme nous allons le voir en détail dans la partie C.

#### IV.C LA POPULATION DU NIVEAU $V = 0$

##### IV.C.1 Introduction

Les résultats obtenus en 1983 par Trickl et Wanner selon lesquels la réaction  $I_2 + F$  produisait de l'ordre de 85 % des molécules IF dans l'état  $v = 0$  ont suscité un certain intérêt dans la communauté des collisions réactives: il était en effet assez étonnant qu'une réaction puisse produire aussi sélectivement un unique niveau de vibration alors que 20 niveaux sont accessibles lorsque l'atome d'iode est produit dans son état fondamental, et que 6 le restent encore lorsque l'iode est produit dans son état excité  $I(^2P_{1/2})$ . Pour être compatible avec les expériences effectuées en spectroscopie de masse [Carter et al, 1973; Wong et Lee, 1973] qui prévoient que de l'ordre de 85 % de l'énergie se trouve sous forme d'énergie interne, cette distribution vibrationnelle très piquée (associée de plus à une distribution rotationnelle boltzmanienne, de température 300 K) a été - à l'époque - associée à la production d'iode  $^2P_{1/2}$ . Cette réaction se produirait ainsi majoritairement par une voie non adiabatique! Outre un intérêt fondamental pour ce mécanisme original de réaction, ces résultats laissaient aussi entrevoir la possibilité d'un pompage chimique très efficace du laser à iode fonctionnant sur cette transition de structure fine et ont donc soulevé un vif intérêt.

Le rapport de branchement entre les deux voies était suffisamment élevé ( $I^*/I = 8$ ) pour susciter plusieurs travaux visant à détecter la production de cet iode excité [Agrawalla et al, 1983; Das et al, 1984; Brunet et al 1985]. Mais aucun d'entre eux n'a observé une proportion d'iode excité supérieure à 3 %, soulevant ainsi un gros doute sur les mesures de population de Trickl et Wanner. La somme des énergies interne et externe mesurées dans ces expériences ne représentait en effet qu'environ 25 % de l'énergie totale disponible.

Les expériences que nous avons réalisées pour éclaircir ce problème ont été décrites dans une lettre que nous reproduisons *in extenso* dans le paragraphe IV.C.2. Nous y montrons que le signal que nous observons sur le niveau  $v = 0$  qui est déjà 60 fois plus faible que celui observé par Trickl et Wanner est un signal parasite qui ne correspond pas à un signal de jets croisés. Nous reviendrons ensuite plus en détail dans les paragraphes suivants sur un certain nombre de points abordés rapidement dans le cours

de l'article.

Nous commencerons tout d'abord par affiner notre estimation de la borne supérieure de population (la valeur indiquée ci-dessus correspond à l'intensité du signal parasite observé et constitue donc une surestimation) (cf § IV.C.3). Puis nous présenterons quelques résultats préliminaires obtenus sur la population de IF( $\nu = 0$ ) produit par la réaction  $F + IC\ell$  (§ IV.C.4). Enfin, nous reviendrons sur l'origine du signal parasite que nous attribuons à une réaction du fluor avec de l'iode adsorbé sur une paroi (§ IV.C.5). Ce résultat a d'ailleurs été confirmé très récemment par une expérience effectuée dans le groupe de Wanner à la suite de nos résultats et destinée à élucider l'origine de leur signal qui apparaît bien être parasite [Wagemann et al, 1988].



**IV.C.2 "LIF study of the  $I_2 + F \rightarrow IF + I$  reaction: population of the  $v'' = 0$  level of IF", *Chemical Physics Letters*, vol 136, p101 (1987)**

Volume 136, number 1

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

24 April 1987

**LIF STUDY OF THE  $I_2 + F \rightarrow IF + I$  REACTION:  
POPULATION OF THE  $v'' = 0$  LEVEL OF IF**

B. GIRARD, N. BILLY, G. GOUEDARD and J. VIGUÉ

*Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'ENS<sup>1</sup>, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France*

Received 10 December 1986; in final form 27 January 1987

We have attempted to detect the  $v'' = 0$  level in IF molecules produced by the reactive collision  $I_2 + F \rightarrow IF + I$  under crossed-beam conditions. The signal that we have observed is shown to be due to a background IF vapour. This is an important result as it settles a controversy concerning the energy disposal in this reaction.

### 1. Introduction

Considerable effort has been devoted towards an experimental [1-9] and theoretical [6,10-12] understanding of the reactive collision  $I_2 + F \rightarrow IF + I$ . This reaction is sufficiently exoergic ( $\Delta H_0 = -1.23$  eV = -118 kJ/mole) to produce the iodine atom in the excited fine-structure state  $^2P_{1/2}$  (energy = 0.94 eV = 91 kJ/mole), denoted  $I^*$ , as opposed to the ground state  $^2P_{3/2}$ , denote  $I$ . However, the existing information on this electronic branching is controversial.

In particular, using laser-induced fluorescence (LIF) detection of IF, Trickl and Wanner [4,5] have shown that the IF internal state distribution is bimodal, with a very intense peak at  $v'' = 0, 1$  and a slightly inverted distribution at high  $v''$ . The  $v'' = 0, 1$  peak has been interpreted as indirect evidence of the production of excited iodine atoms. With this assumption, the electronic branching ratio is strikingly large [5]:  $k(I^*)/k(I) \approx 8 \pm 2$ .

Attempts have been made to these excited iodine atoms directly and results in strong disagreement with the above value have been obtained [7-9]. The first two experiments were unable to detect excited iodine atoms, giving for the ratio  $k(I^*)/k(I)$  only the upper limits:  $4 \times 10^{-4}$  [7], and  $10^{-2}$  [8] while the third experiment detected a small amount of excited atoms and gave the ratio  $k(I^*)/k(I) \geq 0.03$  [9].

<sup>1</sup> Unité associée au CNRS UA No. 18.

The goal of this paper is to solve this controversy by showing that the  $v'' = 0$  peak observed in the internal state distribution is an experimental artifact due to background IF vapour. Various experimental evidence is presented to support this statement.

### 2. Brief description of our experimental apparatus

A full description of our crossed-beam machine is given elsewhere [13]. We discuss here specific problems associated with the detection of  $v'' = 0$  IF.

The atomic fluorine supersonic beam is unchanged. It is produced by the expansion of a 10%  $F_2$ -90% argon mixture at 700°C and 360 mbar through a 0.2 mm diameter nozzle. The molecular iodine supersonic beam is replaced by a quasi-effusive beam (pressure  $\approx 1$  mbar, nozzle temperature 120°C, nozzle diameter 0.8 mm). This was done because with the supersonic iodine beam (expansion of 40 mbar of pure iodine through a 0.2 mm diameter nozzle) we have observed a large laser-induced fluorescence signal (up to  $3 \times 10^6$  counts/s) at laser wavelengths shorter than 495 nm. As iodine absorption in this spectral region is purely due to the continua of the B and  $1u$  states [14] and as this fluorescence scales as the iodine density raised to the power  $2.7 \pm 0.1$ , we attribute this signal to dimers  $(I_2)_2$  and the fluorescence to cage effects [15]. With the quasi-effusive beam a small LIF signal (about  $5 \times 10^3$  counts/s)

Volume 136, number 1

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

24 April 1987

remains, which may be due to dimers, Raman effects or direct fluorescence from continuum states<sup>†</sup>.

The laser is a cw ring dye laser built following the design of F. Biraben [16]. Using Coumarin 102 (dissolved in methanol/ethyleneglycol, 1/19 mixture) pumped by the violet lines (406 and 413 nm) of a krypton laser, the spectral range 475–500 nm is covered. With a pump power of 3 W, the peak single-frequency power exceeds 0.3 W.

To detect the fluorescence, we use a filter which transmits wavelengths longer than 520 nm (MTO J526A) and a photomultiplier with a bialkali photocathode (Hamamatsu R464); hence only wavelengths in the 520–640 nm range are detected.

### 3. The LIF signal due to the $v'' = 0$ level of IF

We have observed various rotational lines of the 4–0 band of the B–X system. Our analysis, which takes account of coherent saturation effects and which has previously been described [17], enables us to deduce the population of the  $v'', J''$  levels from the line intensities. This population is plotted as a function of  $J''$  in fig. 1a. It is clearly a cold rotational distribution, which can be accurately described by a Boltzmann distribution with a rotational temperature  $T_{rot} = 263 \pm 8$  K. The other experiments which have detected the  $v'' = 0$  level also give low rotational temperatures  $T_{rot} \approx 200$  K [3], 230 K [6], and although Trickl and Wanner [18] did not give a value for  $T_{rot}$ , we have estimated a similar temperature ( $280 \pm 30$  K) on one spectrum that they kindly communicated to us<sup>†</sup>. This low value for the rotational temperature is surprising because the energy available in our experiment is about 1.40 eV, and even if the  $v'' = 0$  level is associated with the production of excited iodine atom  $I^*$ , the remaining energy is so large (close to 0.45 eV) that the rotational distribution could extend up to very high  $J''$  values (up to  $J'' \approx 114$ ). Note that for high  $v''$  ( $v'' = 8$ –19), we have observed [13] that the internal state distribution

<sup>†</sup> As dissociation occurs typically in 1 ps and as the radiative decay rate  $\Gamma_{rad}$  is about  $2 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>, this quantum yield is of the order of  $2 \times 10^{-6}$ .

<sup>†</sup> In this spectrum, a weak distribution with a higher rotational temperature is also present, as in the case of the F+ICl reaction [5] but with considerably less intensity.

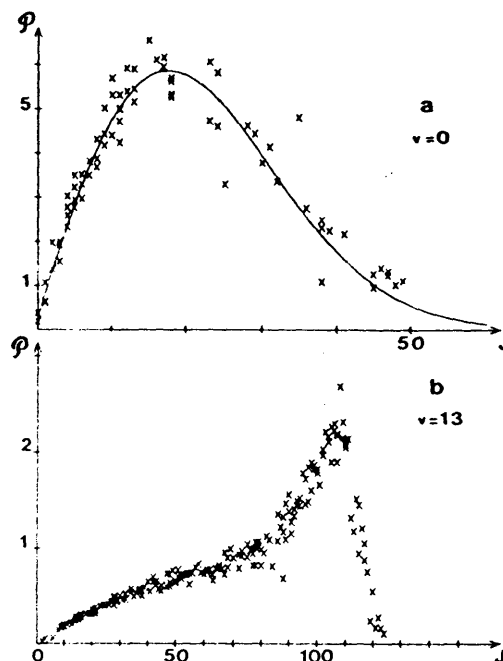


Fig. 1. (a) The population  $\mathcal{P}(v'' = 0, J'')$  of the  $v'' = 0$  level as a function of  $J''$ . The points are experimental values and the curve is a Boltzmann distribution (rotational temperature 263 K). (b) The population of the  $v'' = 13$  level as a function of  $J''$ . This distribution is bimodal and extends well up to the energy limit. The population unit is arbitrary but is the same for the two curves.

extends right up to the energy limit (for an example of these distributions see fig. 1b).

We have directly measured the ratio of the populations of the  $v'' = 0$  and of a high  $v''$  level ( $v'' = 13$ ), which is well below the energy limit ( $v''_{max} = 18$ –19 in Trickl and Wanner's experiment,  $v''_{max} = 20$ –21 in our experiment [13]) by comparing the fluorescence intensities of several lines of the 4–0 band (around R(18)) excited by the blue laser and of several lines of the 4–13 band (R(14) to R(19)) excited by the red laser used in the study of these high  $v''$  levels [13]). As the upper state is the same in both cases, the measured ratio is not sensitive to errors made in the calculation of the fluorescence detection efficiency. The resulting measured population ratio is given by

$$\mathcal{P}(v'' = 0, J'' = 17) / \mathcal{P}(v'' = 13, J'' = 17) = 22 \pm 7.$$

After summation over the rotational distributions (represented in fig. 1), we get

Volume 136, number 1

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

24 April 1987

$$\mathcal{P}(v''=0)/\mathcal{P}(v''=13) = 1.7 \pm 0.7.$$

This result should be compared to the result of Trickl and Wanner [5]:

$$\mathcal{P}(v''=0)/\mathcal{P}(v''=13) = 103 \pm 32.$$

The large difference cannot be easily understood except as an experimental artifact. The only important difference <sup>‡</sup> between the experiment of Trickl and Wanner and our own is the mean kinetic energy of the collision, which is lower in their experiment ( $\approx 3.2$  kJ/mole) than in ours ( $\approx 10$  kJ/mole). But the reaction exoergicity is large and the reaction appears to have no barrier so one does not expect a small change in the total available energy (which is about 135 kJ/mole in our experiment) to greatly influence the results. However, one could imagine that the high  $v''$  branch has a higher activation energy than the low  $v''$  branch. This would explain a rapid increase in the high  $v''$  population with increasing collision energy, but this explanation implies that the reactive cross section increases rapidly with collision energy. This seems unlikely as the measured rate constant [20] is already very large at ordinary temperatures, i.e. for a collision energy comparable to that used by Trickl and Wanner the rate is  $k = (4.3 \pm 1.1) \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/s, which already corresponds to a large reactive cross section  $\sigma_r = 72 \pm 18$  Å<sup>2</sup>.

As we use a single-frequency laser, we can investigate the Doppler broadening of the LIF lines. Fig. 2 presents an example of these line profiles. The hyperfine structure [21] is partially resolved and the velocity distribution is quite narrow. From this spectrum we estimate the half-width at half-maximum of this velocity distribution to be  $v_{\text{hwhm}} \approx 65 \pm 20$  m/s. This is a very small value. The calculated recoil speed of IF in the center of mass frame is  $v_{\text{IF}} = 925$  m/s (I) or 525 m/s (I\*) depending on the internal state of the iodine atom. However, as we test only the component of the IF velocity along the laser beam-axis

<sup>‡</sup> Our atomic fluorine beam is produced by thermal dissociation and consequently contains a larger fraction of <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> fluorine atoms (about 20% of the F atoms) than the beam of refs. [4,5], which is produced by discharge. This could enhance in our experiment the production of excited iodine atoms I\* if one assumes that some conservation of the electronic angular momentum occurs (for a discussion of this effect see ref. [19]).

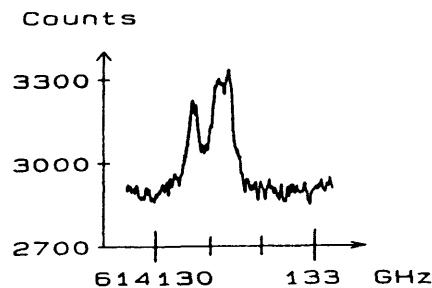


Fig. 2. The Doppler shape of the 4-0 P(25) line. The horizontal scale is in GHz. The hyperfine structure (three groups of two components) is partially resolved because of the very small Doppler broadening.

which is perpendicular to the beam plane, this result could be explained if the differential cross section was strongly peaked in a narrow angular region near forward or backward scattering ( $\theta$  differing from 0 or  $\pi$  by small angle given by  $v_{\text{hwhm}}/v_{\text{IF}} \approx 0.07$  rd or 0.12 rd depending on the state of iodine atom). This explanation is not very likely. On the other hand, we note that this value of  $v_{\text{hwhm}}$  is less than the calculated value of this quantity for a Boltzmann distribution at ordinary temperature <sup>††</sup>

$$v_{\text{hwhm}} = (2 \ln 2 kT/M)^{1/2} = 154 \text{ m/s}$$

for IF at 300 K.

We tentatively explain the narrow distribution as being due mainly to velocity selection (molecules formed by wall reactions do not arrive with equal probability from all regions of space) and possibly also to saturation effects [17].

#### 4. Behaviour of the $v'' = 0$ signal with a modulated fluorine beam

We have verified that the  $v'' = 0$  signal disappears when the beams are flagged off, as do the other crossed-beam signals, i.e. the high  $v''$  LIF signals and the I<sub>2</sub>+F<sub>2</sub> chemiluminescence signal [22]. However, this only proves that all signals disappear on the 1 s time scale.

Fast modulation appears to be a good way to discriminate signals from various origins. All the direct

<sup>††</sup> We have verified that this Doppler width was almost independent of the cold shield temperature (about 77 or 300 K).

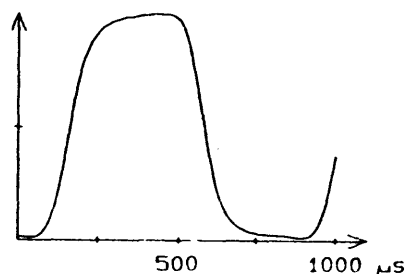


Fig. 3. The chemiluminescence signal as a function of time (in  $\mu\text{s}$ ) when the fluorine beam is modulated. The modulation depth is very large ( $> 99\%$ ).

crossed-beam signals should follow the intensity variations in the fluorine beam, measured in the collision zone with very small delays: a molecule leaves the collision zone in typically  $10 \mu\text{s}$  (assuming a speed of  $300 \text{ m/s}$  and using a collision zone diameter of  $3 \text{ mm}$ ) and the IF excited B state used for LIF and responsible for a part of the  $\text{I}_2 + \text{F}_2$  chemiluminescence signal has a lifetime of  $8 \mu\text{s}$  [23]. In contrast, any background signal will be delayed by considerably longer times: the flight time of a molecule across the chamber is in the  $0.3\text{--}3 \text{ ms}$  range (with the same speed) and vapour in the chamber decays with a time constant equivalent to the pumping time  $\tau_p = V/S_p$ .  $V$  is the main chamber volume ( $\approx 250 \text{ l}$ ) and  $S_p$  the pumping speed ( $5000 \text{ l/s}$  via the baffled oil diffusion pumps and up to  $30000 \text{ l/s}$  via the cold shield, depending on the sticking probability). Hence  $\tau_p$  is in the  $7\text{--}50 \text{ ms}$  range. Accordingly, modulation in the kHz range is able to discriminate direct collision signals from background signals.

We have introduced a 24-tooth wheel chopper into the fluorine beam path, in the differential vacuum chamber between skimmer and collimator. The fluorine beam intensity presents an almost square modulation at  $1176 \text{ Hz}$  (the period is close to  $850 \mu\text{s}$  and the rise and fall times are close to  $0.15$  times the period, i.e.  $130 \mu\text{s}$ ). An IR photoemitter-detector system gives a chopper reference signal, used to trigger the electronic devices. We first recorded this chemiluminescence signal with a multichannel analyser: this signal shown in fig. 3 is totally modulated (this directly proves that the fraction of the chemiluminescence we observe is due to the B state as the A state probably has a long lifetime) and this signal gives a direct calibration of the delay between the

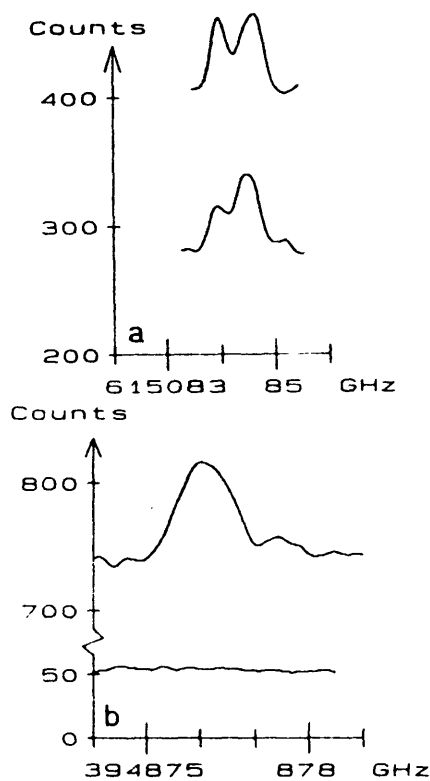


Fig. 4. (a) The gated signals (in counts per channel, channel width  $0.2 \text{ s}$ . Gaussian smoothing  $\sigma = 10$  channels, sweeping speed  $\approx 10^{-2} \text{ GHz/channel}$ ) on the  $4\text{--}0 \text{ R}(21)$  line (near  $4873 \text{ \AA}$ ) as a function of laser frequency (in GHz). The upper curve corresponds to the period where the F beam is on and the lower curve to the F beam off. The LIF lines are of similar intensities in both cases (the difference in the laser-independent signal is due to chemiluminescence). (b) The same gated signals on the  $2\text{--}11 \text{ R}(97)$  line (near  $7590 \text{ \AA}$ ). In this case the LIF line appears only when the F beam is on as expected for a direct crossed-beam signal.

reference signal and the beam modulation in the collision zone.

In a second experiment, we used a  $400 \mu\text{s}$  gate on the photon counter and adjusted the delay so as to maximize or minimize the chemiluminescence. We then recorded, for these two gate delays, the two laser-induced fluorescence spectra shown in figs. 4a and 4b: in fig. 4a, with the blue laser, near the  $4\text{--}0 \text{ R}(21)$  line and in fig. 4b with the red laser near the  $2\text{--}11 \text{ R}(97)$  line. Clearly the  $v'' = 11$  signal is present only with the gate delay which maximizes the chemiluminescence, i.e. when the fluorine beam is on. On the contrary the  $v'' = 0$  signal is present with comparable intensities when the fluorine beam is on or off.

This proves that the  $v''=0$  signal observed here is not a direct crossed-beam signal.

### 5. Concluding remarks

The  $v''=0$  level signals observed in our experiment are clearly due to a background IF vapour. This must also be true of the signals observed by Trickl and Wanner [4,5]. The difference in background intensities between their experiment and ours may be due to various differences in the experimental apparatus. Moreover the origin (gas phase or wall reaction) of the background is not known.

We have not been able to detect any signal due to the  $v''=1$  level: this is not surprising because of the lower intensity of the background in our experiment. We may note that the population ratio  $\mathcal{P}(v''=1)/\mathcal{P}(v''=0) = 0.06 \pm 0.025$  as measured by Trickl and Wanner [4,5] is close to the Boltzmann ratio at ordinary temperature ( $\approx 0.05$ ), as expected for a background vapour.

The other LIF experiments [3,6] should suffer from the same background problem: the first results of Donovan et al. [3] have been corrected by the work of Wheeler [6] in the same laboratory. The latter results, still unpublished, deserve some comment as they have been quoted several times [5,11]. The population ratio  $\mathcal{P}(v''=1)/\mathcal{P}(v''=0)$  of 0.1 and the low rotational temperature (230 K) are in rough agreement with the results of Trickl and Wanner. We consider that the  $v''=2$  and  $v''=3$  signals and their signal-to-noise ratio are so weak that they may be consistent with zero population for these levels.

The true population of these low  $v''$  levels is still an open question. Because of the large recoil speed, the Doppler profile should be large (total width 2 or 4 GHz depending on the iodine atom state). We have not been able to detect any signal characteristic of this direct population. Accordingly the population of these low  $v''$  levels appears to be weak (but we are no longer able to give an upper limit to this population) and the vibrational population of this reaction is not bimodal but appears to be simply inverted. This feature is in good agreement with several trajectory calculations [6,11,12]. It is also in good agreement with experiments which have shown that the available

energy appears mainly as internal energy [1,2] and not in iodine atom excitation energy [7-9].

### Acknowledgement

This work has been supported by the GRECO 87 "Dynamique des Réactions Moléculaires" (CNRS).

### References

- [1] C.F. Carter, M.R. Levy, K.B. Woodall and R. Grice, *Discussions Faraday Soc.* 55 (1973) 381, 385.
- [2] Y.C. Wong and Y.T. Lee, *Discussions Faraday Soc.* 55 (1973) 383.
- [3] R.J. Donovan, D.P. Fernie, M.A.D. Fluendy, R.M. Glen, A.G.A. Rae and J.R. Wheeler, *Chem. Phys. Letters* 69 (1980) 472.
- [4] T. Trickl and J. Wanner, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6508.
- [5] T. Trickl and J. Wanner, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 6091.
- [6] J.R. Wheeler, Ph.D. Thesis, University of Edinburgh (1982), unpublished.
- [7] B.S. Agrawalla, J.P. Singh and D.W. Setser, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 6416.
- [8] P. Das, T. Venkitachalam and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4859.
- [9] H. Brunet, Ph. Chauvet, M. Mabru and L. Torchin, *Chem. Phys. Letters* 117 (1985) 371.
- [10] U. Dinur, R. Kosloff, R.D. Levine and M.J. Berry, *Chem. Phys. Letters* 34 (1975) 199.
- [11] I.W. Fletcher and J.C. Whitehead, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 78 (1982) 1165; 80 (1984) 985.
- [12] M.I. Urrecha, F. Castano and J. Iturbe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 82 (1986) 1077.
- [13] B. Girard, N. Billy, G. Gouedard and J. Vigué, to be published.
- [14] J. Tellinghuisen, *J. Chem. Phys.* 58 (1973) 2821.
- [15] J.M. Philippoz, B. Calpini, R. Monot and H. van den Bergh, *Helv. Phys. Acta* 58 (1985) 875; J.J. Valentini and J.B. Cross, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 572.
- [16] F. Biraben and P. Labastie, *Opt. Commun.* 41 (1982) 49.
- [17] N. Billy, B. Girard, G. Gouedard and J. Vigué, *Mol. Phys.*, to be published.
- [18] T. Trickl and J. Wanner, private communication (1985).
- [19] M.A. Chowdhury, A.T. Pritt Jr., D. Patel and D.J. Benard, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 6687, and references therein.
- [20] E.H. Appelman and M.A.A. Clyne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 71 (1975) 2072.
- [21] E. Tiemann, J. Hoeft and T. Törring, *Z. Naturforsch.* 28a (1973) 1405; H.D. Harimann, H. Knöckel and E. Tiemann, *Chem. Phys. Letters* 113 (1985) 364.
- [22] C.C. Kahler and Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5122.
- [23] M.A.A. Clyne and I.S. McDermid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74 (1978) 1644.

IV.C.3 Estimation de la borne supérieure de la population du niveau  $v = 0$ 

Le signal observé sur le niveau  $v = 0$  et décrit dans le paragraphe précédent correspond à un signal parasite non lié à la collision réactive directe entre les jets d'iode et de fluor. Aucun signal de collision directe n'a pu être observé, pas plus sur les niveaux  $v = 1$  ou 2 que sur le niveau  $v = 0$ . On peut toutefois fixer une valeur maximale à ces signaux.

La largeur Doppler attendue des raies produites par la collision directe est (à condition que la section efficace différentielle ne soit pas trop anisotrope) de 0,11 ou 0,05  $\text{cm}^{-1}$  suivant que l'atome d'iode associé se trouve dans l'état I ou I\*. Nous prendrons comme estimation maximale de la hauteur des raies détectables le niveau de bruit sur le spectre où elles ont été enregistrées. Un exemple est donné sur la figure IV-13 qui représente l'emplacement où devrait se trouver la raie 5-0 R(82), entre les deux raies parasites 4-0 P(11) et 4-0 R(18). Compte-tenu de la plus forte largeur attendue de la raie directe, on peut estimer une intensité intégrée maximale de la raie 5-0 R(82) égale à environ 0,2 fois celle de la raie parasite 4-0 R(18) (en prenant la plus forte largeur spectrale pour le signal direct). Cette estimation a été effectuée sur plusieurs niveaux rotationnels (jusqu'à  $J = 114$ ) et donne toujours sensiblement la même valeur maximale. Il n'est pas possible de sonder des niveaux de rotation plus élevés (ce qui aurait éventuellement permis de mettre en évidence le second mode de la distribution rotationnelle si celui-ci existe pour le niveau  $v = 0$ ) car les transitions correspondent soit à des niveaux ( $v', J'$ ) prédissociés, ou alors pour les niveaux  $v'$  plus faibles, sont situés au-delà de 500 nm, zone dans laquelle l'intense fluorescence de l'iode empêche de travailler. En supposant la distribution rotationnelle uniformément répartie sur 150 niveaux de rotation (et égale à la borne maximale indiquée ci-dessus), on obtient la borne maximale de la population du  $v = 0$

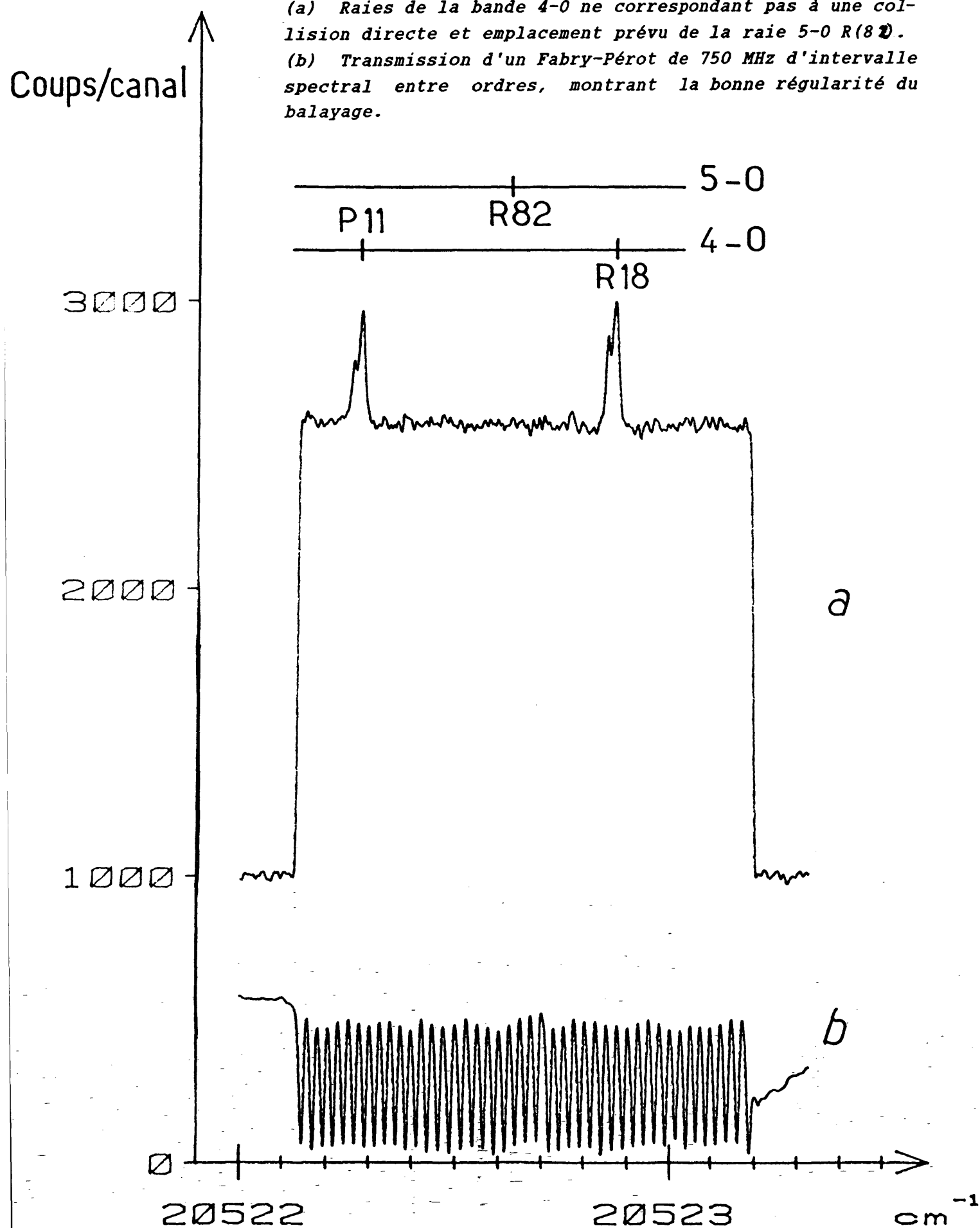
$$\frac{n(0)}{n(13)} \lesssim 1,5 \quad (\text{IV-14})$$

Cette valeur n'est pas tellement inférieure à la valeur du signal parasite indiquée dans le paragraphe IV.C.2 car les raies attendues sont beaucoup plus larges que les raies du signal parasite, et on a supposé qu'un beaucoup plus grand nombre de niveaux était peuplé par le signal direct. Cette population maximale est de toute façon bien inférieure à la population mesurée par Trickl et Wanner (qui mesuraient un rapport de 100 entre les niveaux 0 et 13). Afin d'améliorer encore cette valeur, il nous faudrait réduire l'intense fluorescence liée au jet d'iode (fluorescence du continuum de  $I_2$ , ou effets de cage dans  $(I_2)_2$ ) qui reste la principale

Figure IV-13 : Réaction  $I_2 + F$ .

(a) Raies de la bande 4-0 ne correspondant pas à une collision directe et emplacement prévu de la raie 5-0 R(82).

(b) Transmission d'un Fabry-Pérot de 750 MHz d'intervalle spectral entre ordres, montrant la bonne régularité du balayage.



source de bruit dans cette zone spectrale, et enregistrer un nombre élevé de fois le même spectre puis le moyenner. Ces expériences n'ont pu être effectuées dans le cadre de ce travail.

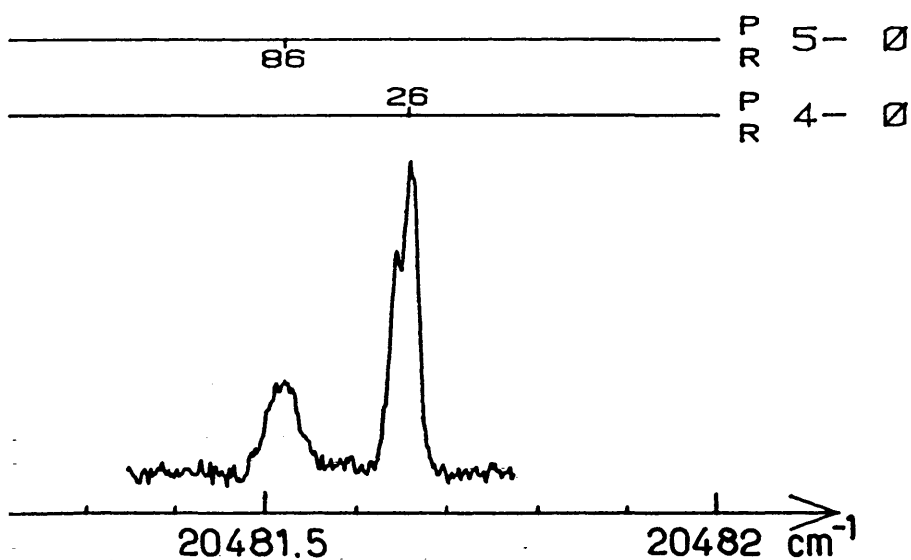
#### IV.C.4 Résultats préliminaires sur la réaction $F + ICl$

Quelques expériences préliminaires ont été réalisées sur la réaction :



$$\Delta H_0 = -0,62 \text{ eV}$$

Le monochlorure d'iode est extrêmement corrosif, nous avons dû ainsi remplacer le jet d'iode en acier inoxydable par un ensemble entièrement en verre, le jet proprement dit étant constitué d'un simple tuyau de verre effilé en son extrémité à un diamètre d'environ 0,2 mm. Le réservoir de  $ICl$  était plongé dans un bain thermostaté à environ  $\pm 0,2^\circ C$ , à des températures comprises entre 25 et  $40^\circ C$ , (soit des pressions de 35 à 75 Torr). Le monochlorure d'iode (Prolabo) était utilisé tel quel, sans purification particulière: il contenait donc quelques pourcents d'iode et chlore moléculaires que nous n'avons pas cherché à éliminer.



*Figure IV-14 :  
Réaction  $F + ICl$  :  
Deux raies issues  
du niveau  $v = 0$  et  
présentant des  
structures Doppler  
notablement  
différentes.*

Cette réaction n'est pratiquement pas accompagnée de chimiluminescence (sauf peut-être à cause de traces d'iode), et aucun signal de fluorescence dû au seul jet de  $ICl$  n'est observé. Le rapport signal sur bruit est donc bien meilleur que dans la réaction  $I_2 + F$ . Quelques spectres

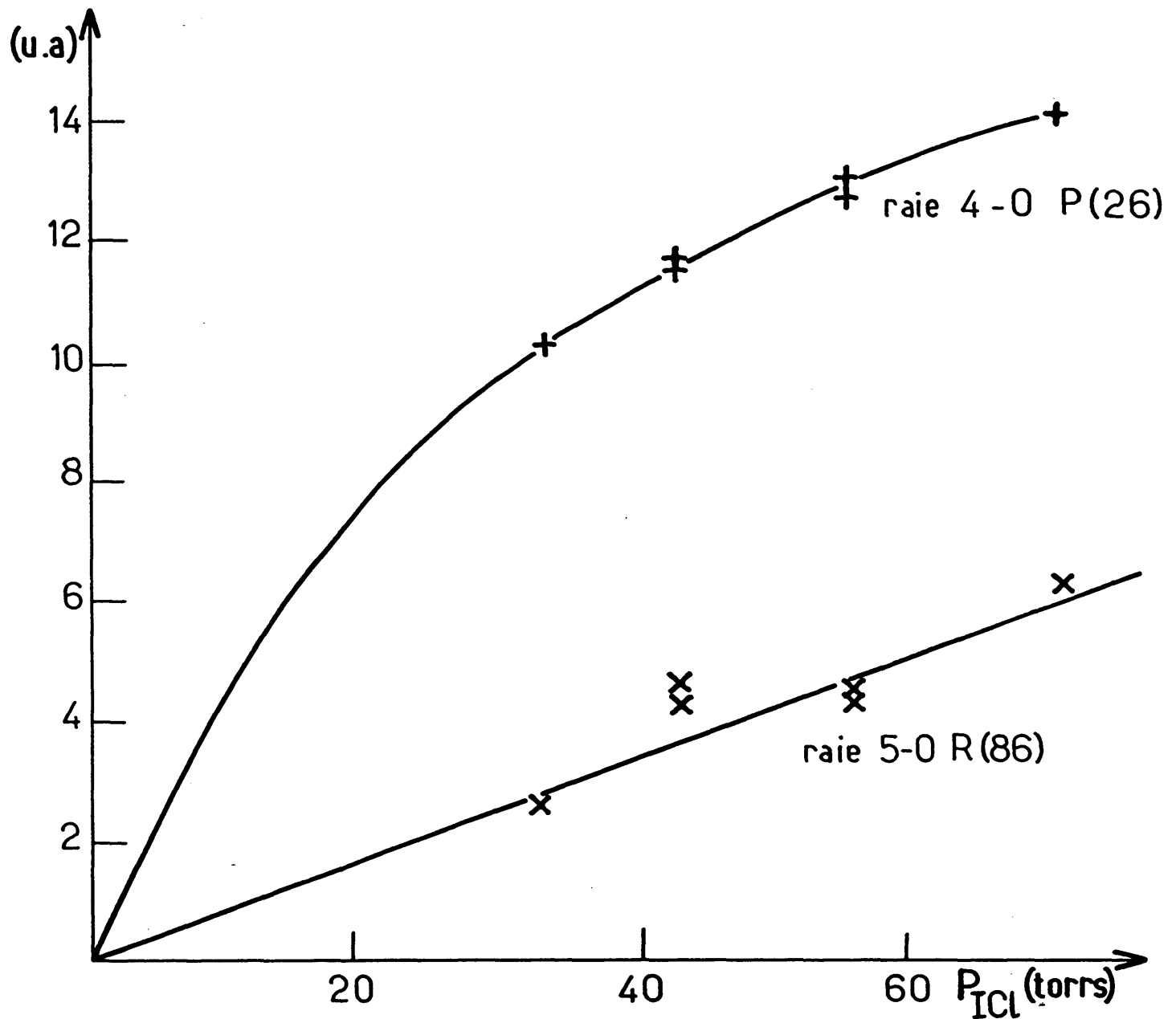


ont été enregistrés au voisinage de 4882 Å, dont un exemple est donné sur la figure IV-14. On peut y voir:

- d'une part la raie 4-0 P(26) qui présente une structure analogue aux raies observées dans la réaction  $I_2 + F$ , avec une structure hyperfine en partie résolue (il semble néanmoins que la température déduite de l'effet Doppler est un peu moins basse que dans la réaction précédente);
- d'autre part la raie 5-0 R(86), environ 3 fois moins intense que la précédente, mais plus large ( $\text{FWHM} \approx 0,04 \text{ cm}^{-1}$ ) que celle-ci, et surtout sans structure hyperfine résolue.

Bien que nous n'ayons pas étudié la dépendance temporelle de ces deux signaux, un certain nombre d'arguments s'ajoutent à la structure spectrale pour indiquer que ces deux raies ont une origine différente, et que la raie 5-0 R(86) a toutes les caractéristiques d'un signal de collision directe. En effet, le rapport d'intensité des deux raies (1:3) est nettement supérieur à celui (1:1000) qu'on observerait dans une distribution thermique à 300 K (caractéristique du signal parasite observé dans  $F + I_2$ ). De plus, et surtout, si l'on calcule la vitesse de recul maximale de la molécule IF ( $v=0, J=86$ ), compte-tenu de l'énergie disponible dans cette réaction ( $\approx 0,75 \text{ eV}$ ) et de l'énergie interne du niveau (0,25 eV), on obtient 350 m/s, ce qui correspond à un décalage Doppler maximal de  $\pm 0,023 \text{ cm}^{-1}$ , soit une valeur très proche de la demi-largeur de la raie expérimentale. Un dernier argument étaye enfin cette hypothèse: la variation de l'intensité de ces deux raies avec la pression de ICl est présentée sur la figure IV-15: la raie 5-0 R(86) présente une variation sensiblement linéaire avec cette pression, mais ce n'est pas du tout le cas de la raie 4-0 P(26) qui ne varie que de 40% pour une variation de pression d'un facteur 2 (ce type de variation est compatible avec l'interprétation de réaction de surface que nous donnons dans le prochain paragraphe).

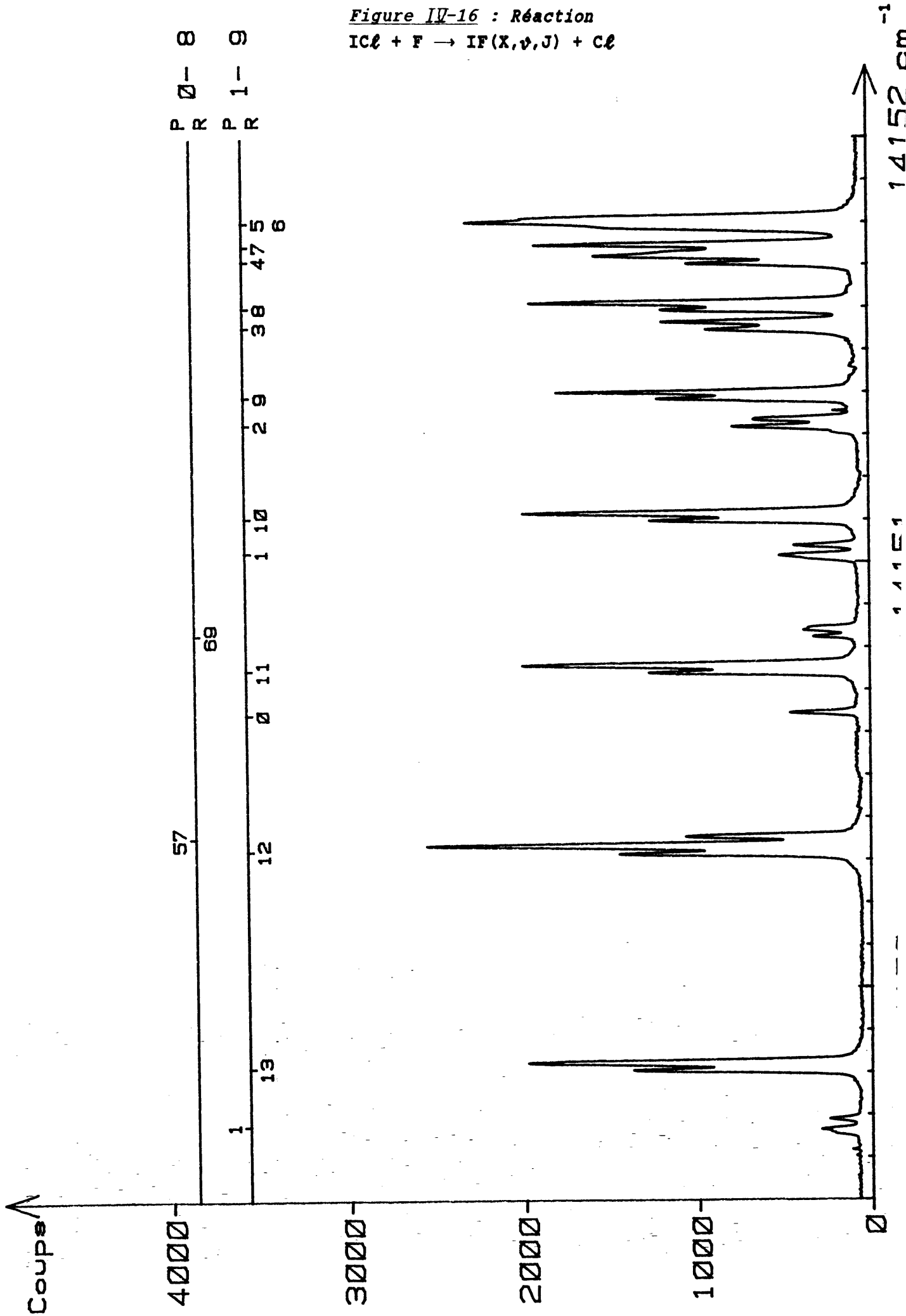
Le signal parasite est donc nettement moins intense dans la réaction  $F + \text{ICl}$  que dans la réaction  $F + I_2$ . Trickl et Wanner ont observé une distribution rotationnelle de ce niveau  $v=0$  pouvant être représentée par la superposition de deux distributions Boltzmanniennes de températures 350 et 2750 K, de poids respectifs 60 % et 40 %. Il ne fait aucun doute que ces deux distributions correspondent l'une au signal parasite et l'autre au signal direct que nous observons ici. On peut alors évaluer le signal direct sur ce niveau  $v=0$  dans l'expérience de Trickl et Wanner comme étant égal à 40 % du signal total mesuré sur ce niveau, soit encore deux fois plus intense que le niveau le plus peuplé suivant ( $v=6$ ). Ce résultat peut laisser supposer l'existence d'une bimodalité effective (indépendamment de l'effet parasite), mais les informations sont trop préliminaires pour autoriser une conclusion définitive.



*Figure IV-15 : Intensité des deux raies présentées sur la figure IV-14 en fonction de la pression de ICl*

Signalons enfin pour finir que nous avons aussi enregistré quelques spectres de cette réaction au voisinage de 7067 et 7143 Å (cf figure IV-16). Nous y avons observé les têtes des bandes (1-9) et (2-10) qui sont très intenses, ainsi que l'extinction de la bande (1-9) entre  $J=60$  et  $70$ , soit à une énergie interne de 0,77 à 0,80 eV, proche du maximum d'énergie disponible dans cette réaction.

Figure IV-16 : Réaction  
 $\text{ICl} + \text{F} \rightarrow \text{IF}(X, v, J) + \text{Cl}$



Ces quelques résultats montrent que la réaction  $F + ICl$  est susceptible d'être étudiée dans des conditions beaucoup plus favorables que la réaction  $F + I_2$  pour toutes les raisons suivantes :

- signal de chimiluminescence presque nul,
- signal parasite en  $v=0$  beaucoup plus faible,
- absence de fluorescence liée au seul jet de  $ICl$  entre 4600 et 5000 Å,
- et enfin une possibilité de travailler entre 5000 et 7000 Å, zone spectrale où  $ICl$  fluoresce peu [Clyne et McDerimid, 1976a,b] puisque la densité d'iode peut être abaissée d'un facteur environ 100),

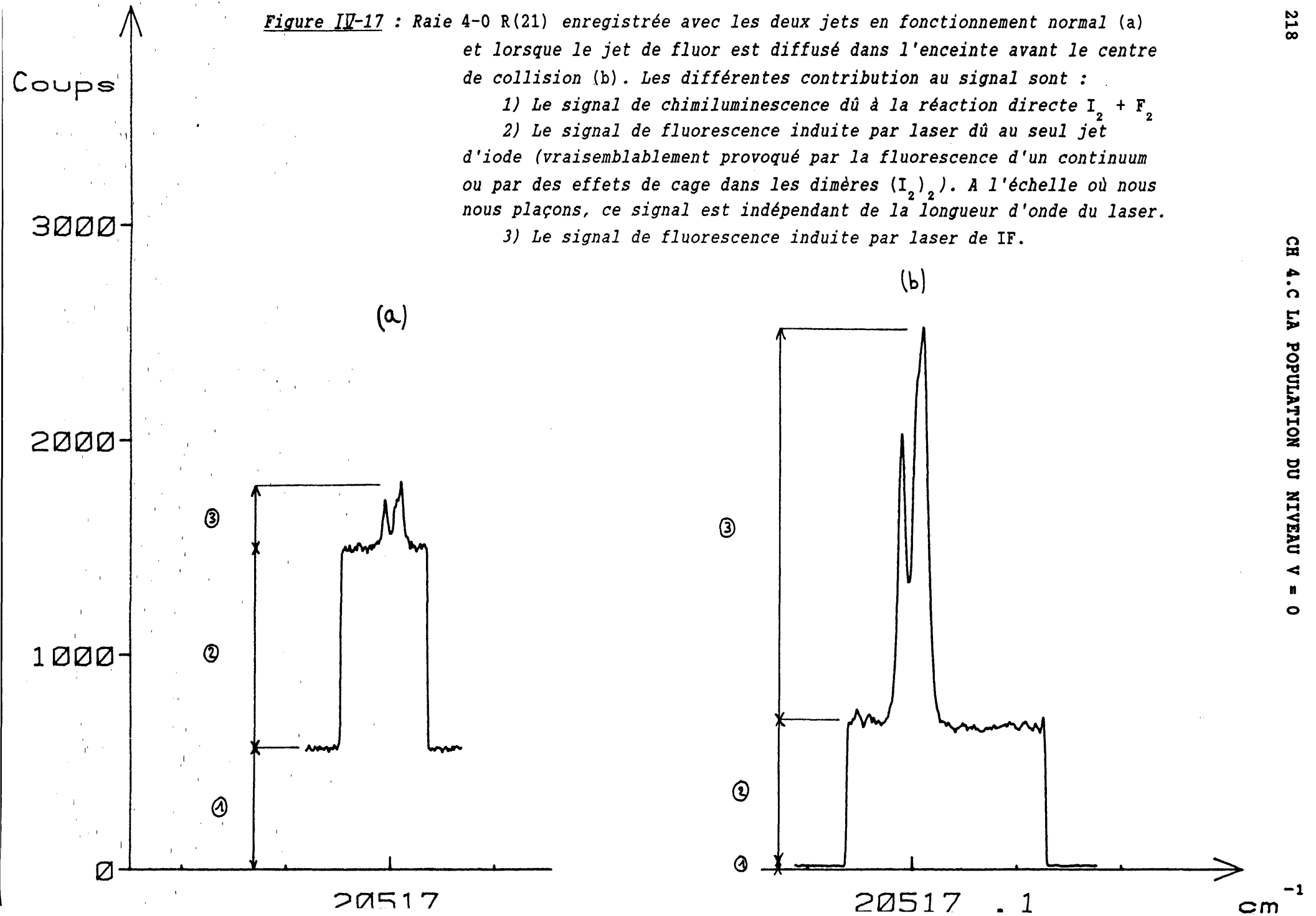
qui permettent d'obtenir une bien meilleure sensibilité que dans la réaction  $F + I_2$ , et surtout donnent la possibilité de sonder tous les niveaux vibrationnels peuplés par la réaction et donc d'en obtenir une description complète.

#### IV.C.5 Origine du signal observé sur le niveau $v=0$

Les caractéristiques du signal observé sur le niveau  $v = 0$  ont été indiquées dans le § IV.C.2 ci-dessus. Elles font apparaître des raies spectralement très étroites, correspondant à une température apparente de translation selon l'axe du laser d'environ 75 K et ce, quelle que soit la température (ambiante ou azote liquide) du mur froid. Dans toute cette série d'expériences, le volet d'occultation du jet de fluor placé dans le vide différentiel a été remplacé par une roue dentée permettant de hacher le jet à haute fréquence. Le volet d'occultation était alors placé directement dans l'enceinte principale. Son action ne provoquait plus une extinction totale du jet de fluor, mais une diffusion de celui-ci dans la chambre principale. Ainsi, si la densité de fluor au centre de collision diminuait de façon importante puisque celui-ci ne pouvait plus être atteint directement depuis la buse par les atomes de fluor, celle-ci augmentait notablement dans toute la zone située entre les têtes des deux jets et le photomultiplicateur de détection. A notre grande surprise, alors que l'action de ce nouveau volet éliminait complètement tout signal de collision directe (comme la chimiluminescence ou les raies de fluorescence observées dans le rouge), le signal parasite à  $v = 0$  augmentait d'un facteur de l'ordre de 4 à 6 (cf figure IV-17). Cette observation montre que ce signal provient soit d'une réaction entre fluor et iode du gaz résiduel, soit d'une réaction ayant lieu sur une paroi. Cette dernière hypothèse présente l'avantage d'expliquer l'étroitesse spectrale des raies. En effet, si les molécules de  $IF$  observées par le photomultiplicateur sont émises préférentiellement par une paroi bien localisée dans l'enceinte de collision et de préférence dans le plan des deux jets (ce qui est plausible car cette paroi doit pouvoir être facilement recouverte par chacun des deux

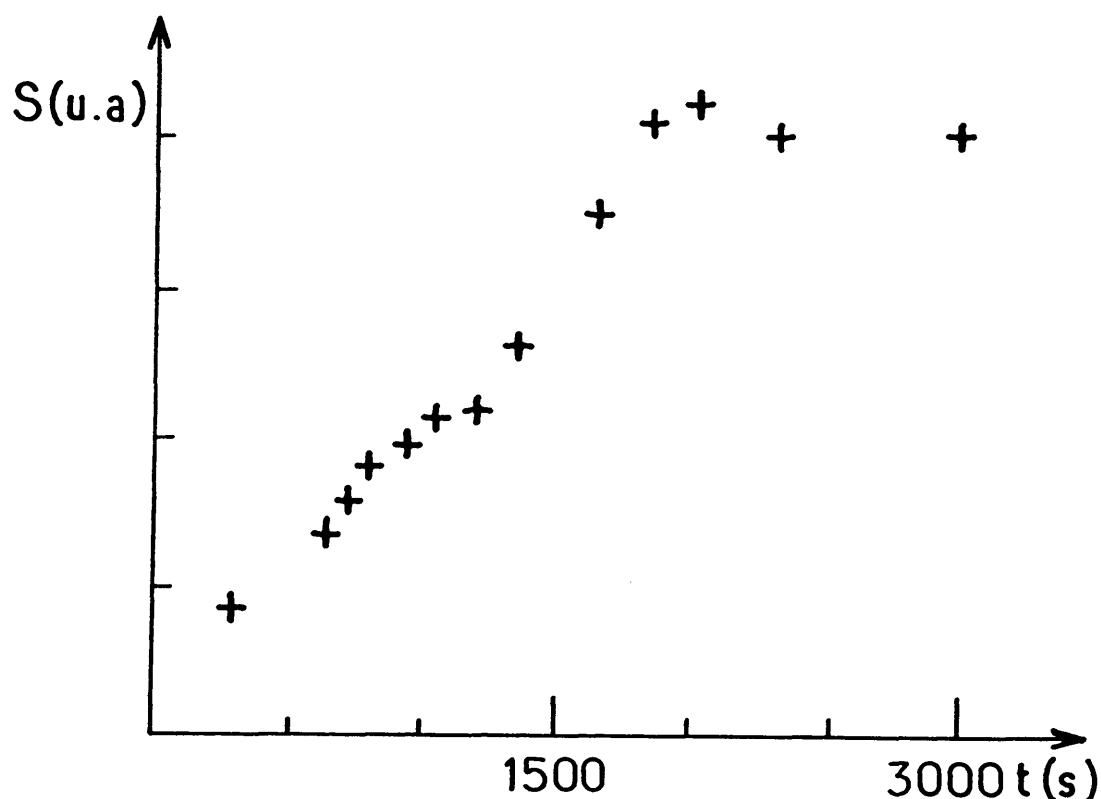
Figure IV-17 : Raie 4-0 R(21) enregistrée avec les deux jets en fonctionnement normal (a) et lorsque le jet de fluor est diffusé dans l'enceinte avant le centre de collision (b). Les différentes contribution au signal sont :

- 1) Le signal de chimiluminescence dû à la réaction directe  $I_2 + F_2$
- 2) Le signal de fluorescence induite par laser dû au seul jet d'iode (vraisemblablement provoqué par la fluorescence d'un continuum ou par des effets de cage dans les dimères  $(I_2)_2$ ). A l'échelle où nous nous plaçons, ce signal est indépendant de la longueur d'onde du laser.
- 3) Le signal de fluorescence induite par laser de IF.



jets), alors les molécules arriveront dans la zone d'observation avec une vitesse sensiblement perpendiculaire à la direction du faisceau laser et auront toutes un décalage spectral Doppler relativement faible.

Cette interprétation a été confortée par l'observation suivante: un jour, alors que l'expérience avait été mise à l'air pour une intervention dans la chambre principale, nous avons mis en route les jets sitôt après la mise sous vide, et avons immédiatement commencé à enregistrer des signaux de fluorescence induite par laser (sur la transition 4-0). Nous avons alors observé une croissance rapide des signaux de fluorescence induite (et particulièrement de ceux obtenus avec le jet de fluor diffusé) qui ont varié d'un facteur 5 en temps de l'ordre de 30 mn (cf figure IV-18), et ce

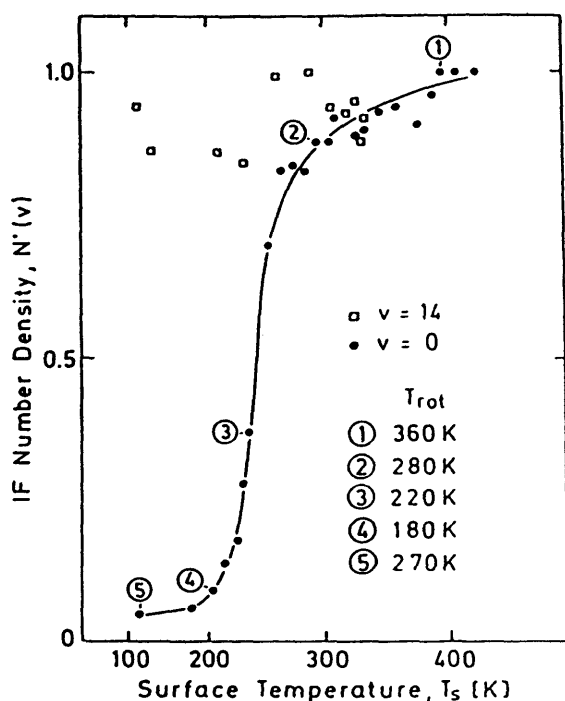


*Figure IV-18 : Variation avec le temps du signal parasite enregistré sur la raie 4-0 R(21).*

alors que les jets avaient atteint leur régime stable de fonctionnement comme l'atteste le signal de chimiluminescence qui est resté pratiquement stable pendant le même laps de temps. Ce comportement nous semble caractéristique de celui d'une réaction de surface. En effet, au départ et suite à la mise à l'air, la surface incriminée était "propre" d'iode moléculaire, celui-ci ayant entièrement réagi avec la vapeur d'eau de l'air et les métaux pour former des iodures stables, ou s'étant évaporé. Une fois les jets en fonctionnement, cette surface s'est progressivement recouverte

d'une couche d'iode moléculaire (rappelons que l'iode est un produit facilement condensable). Celui-ci semble réagir avec les métaux beaucoup plus lentement sous vide qu'à l'air libre (ce que nous avons vérifié sur la vitesse de corrosion d'un certain nombre des constituants internes de l'expérience !) et reste donc à l'état d'iode. Le signal observé, dû à une réaction du fluor avec l'iode adsorbé, a ainsi augmenté régulièrement jusqu'à saturation de la surface. La constante de temps mesurée pour atteindre la saturation est de l'ordre de 1500 s. Si on considère que la saturation intervient lorsque la surface est recouverte d'une monocouche d'iode, soit une densité surfacique d'environ  $2 \cdot 10^{15}$  molécules. $\text{cm}^{-2}$ , avec une probabilité de collage sur une surface métallique à la température ambiante de l'ordre de 0,4 [Ron et al, 1987], la constante de temps mesurée correspond à une densité d'iode au voisinage de la surface incriminée de  $6 \cdot 10^8$  molécules. $\text{cm}^{-3}$ , soit une pression locale de quelques  $10^{-8}$  Torr.

Toutes ces observations fournissent donc de fortes présomptions pour que ce signal parasite provienne de réactions de surface. Il est bien évident que des expériences complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Mais nous n'avons pas eu le temps matériel de les réaliser, et cela sortirait du cadre nécessairement limité de ce mémoire. Par contre, Wanner, stimulé par nos premiers résultats et qui voulait comprendre l'origine de son signal parasite a réalisé récemment une expérience dans laquelle il a observé une très forte corrélation entre la température rotationnelle de la distribution de IF ( $v=0$ ) et la température d'une surface placée directement en regard des deux jets d'iode et de fluor (cf figure IV-19 [Wagemann et al, 1988]). Lorsque le jet d'iode est remplacé par du monochlorure d'iode (ICl), ce signal disparaît presque complètement, et la proportion du signal subsistant semble correspondre à la proportion d'iode contenu dans ICl. Ainsi, si le fort pic observé à  $v=0$  (et sans doute aussi celui, plus faible, observé à  $v=1$ ) dans la réaction  $I_2 + F$  est entièrement dû à une réaction du fluor avec l'iode adsorbé en surface, il semble que le pic plus modéré observé dans la réaction  $F + ICl$  soit provoqué lui aussi par une réaction de surface de l'iode contenu dans ICl à raison de quelques pourcents.



*Figure IV-19 : Intensité du signal observé sur les niveaux  $v=0$  et 14 en fonction de la température d'une surface de Nickel placée devant les jets d'iode et de fluor. La température rotationnelle du niveau  $v=0$ , également indiquée, est étroitement corrélée à la température de la surface (d'après [Wagemann et al, 1988]).*

#### IV.C.6 Conclusion

L'énigme de la répartition d'énergie dans la réaction  $I_2 + F$  est donc définitivement résolue. La portée de ce résultat ne se limite pas à cette seule réaction, mais est plus générale. Nous avons en effet montré ici un des grands avantages de la technique de fluorescence induite par laser monomode qui permet d'apporter un grand nombre d'informations complémentaires permettant d'obtenir une signature assez complète du phénomène observé et de l'origine de la molécule observé. Ce résultat a, de plus, de nombreuses implications dans tous les modèles cinétiques des réactions faisant intervenir entre autres de l'iode et du fluor. En effet, un nombre important de groupes de recherches travaillent actuellement à la mise au point d'un laser chimique basé sur la transition ( $B \rightarrow X$ ) de IF. Le schéma en général adopté dans leurs systèmes est : synthèse de IF ( $X$ ) par la réaction  $I_2 + F$ , puis excitation de l'état B par transfert collisionnel avec  $O_2$  ( $^1\Delta$ ) [Whitefield et al, 1983; Neumann et al, 1986],  $N_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ) [Piper et al, 1985; David et al, 1987],  $NF$  ( $b^1\Sigma^+$ ) [Cha et Setser, 1987],  $HF$  ( $v$ ) [Tregay et al, 1986] ou  $I$  ( $^2P_{1/2}$ ) [Raybone et al, 1987]. Tous les mécanismes réactionnels interprétant ces expériences étaient basés sur le fait que la



population de IF produit par  $I_2 + F$  se trouve concentrée dans le niveau  $v=0$ : les transferts d'excitation collisionnelle vers l'état B nécessitent ainsi plusieurs étapes, diminuant fortement leur efficacité. Si l'on considère notre nouvelle distribution vibrationnelle, les molécules IF possèdent en moyenne 1 eV d'énergie interne, et une seule étape peut maintenant suffire pour peupler l'état B.

Il reste que la population du niveau  $v=0$  produite par réaction directe n'est toujours pas connue. Il serait pour cela nécessaire de caractériser plus précisément cette réaction de surface, et en particulier d'identifier précisément la surface incriminée afin de réduire voire d'éliminer ce signal parasite. Les réactions de surface constituent en tant que telles un large domaine encore peu exploré, et le système iode plus fluor peut constituer un candidat intéressant pour de telles études: l'iode est en effet facilement condensable, et réagit fortement avec le fluor; de plus IF est facile à détecter en fluorescence induite par laser ce qui peut permettre d'étudier par exemple les distributions angulaires des molécules émises par la surface.

## IV.D DÉTERMINATION DES SECTIONS EFFICACES DIFFÉRENTIELLES A PARTIR DE LA STRUCTURE DOPPLER DES RAIES DE FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

### IV.D.1 Introduction

La mesure de la distribution des produits de réaction sur leurs états internes est une information très importante sur la collision réactive. La connaissance de la section efficace différentielle est une autre information complémentaire tout aussi importante. Chacune de ces deux informations est caractéristique de certains aspects de la dynamique et renseigne par là même sur les surfaces de potentiel du système.

Dans le cas présent où la distribution rotationnelle est bimodale (cf § IV.B.2), la connaissance de la section efficace différentielle pour chacun de ces deux modes est d'un intérêt tout particulier car cette information est un test des modèles considérés pour expliquer cette bimodalité.

Les expériences détectant les produits par spectrométrie de masse (c'est à dire de manière non sélective en état interne) sont en principe aptes à fournir une section efficace différentielle en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  et de la vitesse de recul  $v$ , donc de l'énergie interne grâce à la conservation de l'énergie (notons cependant qu'il reste une ambiguïté sur la nature (vibration ou rotation) de cette énergie). Cette information est effectivement obtenue avec une bonne résolution quand les effets de convolution liés à la dispersion de vitesses des jets sont très réduits: un exemple particulièrement frappant de ces mesures a été obtenu par Y.T. Lee dans l'étude des réactions  $F + H_2$ ,  $HD$ ,  $D_2$  [Lee et al, 19XX]. Dans le cas de la réaction  $F + I_2$  effectuée par R. Grice [Firth et al, 1988], les dispersions de vitesses des jets sont plus importantes et le travail de déconvolution est plus difficile. Ce travail a cependant permis de mettre en évidence l'existence de deux modes. L'intérêt de mesures de sections efficaces différentielles par effet Doppler est accru par ces informations, car si elles montrent d'une manière tout à fait nette l'existence d'une bimodalité dans cette réaction, il n'est pas facile d'associer sans ambiguïté la section efficace différentielle à chaque niveau interne. Enfin, les différences de sections efficaces différentielles entre les deux modes sont fortes et devraient donc être faciles à détecter par une expérience d'effet Doppler. Cependant, comme on le verra en détail, notre montage actuel (faisceau laser perpendiculaire au plan des jets) ne permet

pas d'obtenir cette information: plus précisément, dans ces conditions expérimentales, seule la somme  $\sigma(\theta) + \sigma(\pi-\theta)$  est mesurable. Une expérience où le faisceau laser est dans le plan des jets, selon la direction de la vitesse relative, est actuellement en cours de montage et devrait donner la connaissance de  $\sigma(\theta)$ . Nous allons cependant décrire les informations obtenues avec le montage actuel et montrer en particulier comment nous avons pu résoudre le problème posé par la structure hyperfine et le problème numérique de calcul de la section efficace différentielle à partir du spectre.

Kinsey [1977a,b] a, pour la première fois, proposé d'utiliser le profil Doppler d'une transition atomique ou moléculaire pour déterminer la distribution de vitesses d'une espèce diffusée dans une collision élastique, inélastique ou réactive. Cette méthode (baptisée ADDS pour "Angular Distributions using Doppler Shifts") a été par la suite utilisée avec succès, principalement dans l'étude de la diffusion inélastique d'atomes [Phillips et al, 1978; Düren et al, 1984; Mestdagh et al, 1987] ou de molécules [Serri et al, 1980], mais aussi pour sonder la distribution de vitesses de OH produit par la collision réactive  $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$  [Murphy et al, 1979; 1981]. Dans toutes ces expériences, le faisceau laser était dirigé le long de la vitesse relative des deux partenaires de collision, c'est à dire le long de l'axe de symétrie cylindrique du système. La relation entre l'angle de diffusion et le décalage spectral est alors biunivoque si l'on connaît  $|v|$  et la détermination de la section efficace différentielle est immédiate (si l'on excepte les problèmes liés à la dispersion de l'énergie totale de collision). Dans la géométrie de notre expérience, le faisceau laser est perpendiculaire à la direction des deux jets et donc à la vitesse relative des deux partenaires de collision (méthode PADDs pour "Perpendicular ADDS"). La distribution de vitesses ne présente donc plus de symétrie de révolution autour du faisceau laser. Il s'en suit (voir figure IV-20) que :

- le signal observé à un décalage spectral  $D$  provient de molécules diffusées dans des directions faisant un angle  $\theta$  avec la vitesse relative compris entre  $\theta_0$  et  $\pi-\theta_0$  tel que  $\cos \theta_0 = D/D_{\max}$  où  $D_{\max}$  est le décalage spectral maximal. La détermination de la section efficace différentielle à partir du spectre Doppler nécessite alors le calcul d'une quadrature compliquée [Serri et al, 1981] (cf §IV.D.3),

- les molécules diffusées avec des angles  $\theta$  et  $\pi-\theta$  ont des contributions identiques à la forme de raie spectrale. Cette technique ne nous permet donc pas de distinguer les molécules diffusées "vers l'avant" ( $\theta=0^\circ$ ) de celles diffusées "vers l'arrière" ( $\theta=180^\circ$ ).

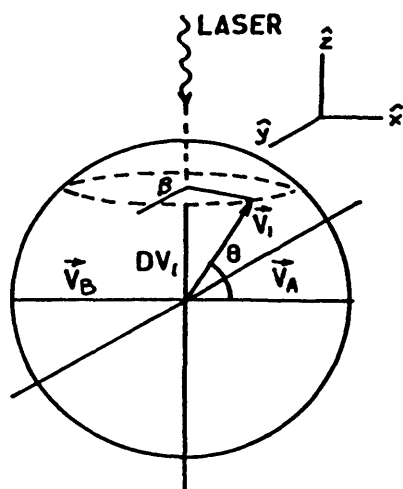


Figure IV-20 : Schéma de principe de la mesure de distributions angulaires par effet Doppler avec le faisceau laser dirigé perpendiculairement à la vitesse relative des deux réactifs. La vitesse relative des produits dans le centre de masse est distribuée sur la sphère de rayon  $\sqrt{2E_i/\mu}$  avec une probabilité  $\sigma(\theta)$  dans la direction faisant un angle  $\theta$  avec la vitesse relative. À un décalage spectral  $D$  donné contribueront toutes les molécules de vecteur vitesse pointant sur le cercle indiqué en pointillé.

Ces deux inconvénients expliquent qu'aucune expérience utilisant cette technique n'ait jusqu'à maintenant été rapportée. Mais ils ne l'éliminent pas totalement. La méthode PADDs est en effet plus sensible que la méthode ADDs au voisinage de  $0^\circ$  et  $180^\circ$  (par un simple effet de Jacobien): elle peut donc en constituer un complément utile dans les cas où l'on a déterminé (par la méthode ADDs) que l'une des deux directions est fortement prédominante.

Dans notre expérience, le choix de la méthode PADDs nous est imposé par la géométrie du montage expérimental. Utilisée seule, cette technique ne fournit pas une description complète de la section efficace différentielle, c'est pourquoi nous avons entrepris une modification du dispositif expérimental afin de placer le faisceau laser colinéairement à la vitesse relative des deux réactifs. Ce montage n'est pas encore opérationnel, mais nous avons cependant choisi de présenter ici quelques résultats préliminaires obtenus en géométrie PADDs car ceux-ci fournissent d'ores et déjà des indications intéressantes sur la forme générale de la section efficace différentielle qui peuvent être rapprochés des mesures intégrées en états internes effectuées par spectroscopie de masse [Firth et al, 1988].

La molécule IF n'est pas le candidat idéal à l'application des méthodes de mesures de sections efficaces différentielles par décalage Doppler en raison de son importante structure hyperfine (cf partie III.B). La largeur de la structure totale est en effet d'environ 720 MHz (à la limite des grands J), ce qui correspond à une vitesse de recul de 400 m/s. Nous montrons cependant dans le paragraphe IV.D.2 que, si la position des diverses composantes hyperfines est connue, on peut facilement remonter à la forme spectrale d'une composante unique. La méthode d'inversion décrite

par Serri et al [1981] est ensuite utilisée pour déterminer la section efficace différentielle (symétrisée par rapport à  $\theta=90^\circ$ ) (§ IV.D.3). Nous présentons enfin quelques résultats caractéristiques obtenus à partir de raies enregistrées lors des mesures de populations décrites dans la partie IV.B (cf figures IV-1 et IV-2). A quelques exceptions près, ces raies ont été enregistrées à basse résolution. Les sections efficaces différentielles correspondantes sont donc affectées d'un bruit important qui n'empêche pas des tendances très nettes de se dégager (cf § IV.D.4).

#### IV.D.2 Elimination de la structure hyperfine

La structure hyperfine de la transition (B←X) de IF a été décrite dans la partie III.B. Nous y avons vu que celle-ci était composée de 6 composantes principales (sauf pour les plus faibles valeurs de J), correspondant aux transitions  $\Delta F=0$ , réparties sur une plage d'environ 720 MHz. On peut supposer que les différents sous-niveaux hyperfins sont peuplés statistiquement et qu'ils sont tous produits par la réaction avec la même section efficace différentielle, ce qui revient à admettre que le spin nucléaire est spectateur pendant la collision réactive. L'intensité  $a_k$  de chaque composante k (de fréquence  $\nu_k$ ) peut alors être calculée à partir des équations établies au chapitre II (éq II-33). Le signal observé  $S(\nu)$  à une fréquence  $\nu$  est alors la superposition de K composantes de forme identique  $s(\nu-\nu_k)$  :

$$S(\nu) = \sum_{k=1}^K a_k s(\nu-\nu_k) \quad (\text{IV-16})$$

Si l'on connaît la position des différentes composantes hyperfines, la fonction s peut alors facilement être déterminée par

$$s(\nu) = \mathcal{F}^* \left( \frac{\mathcal{F}S(t)}{\sum_k a_k e^{i t \nu_k}} \right) \quad (\text{IV-17})$$

où  $\mathcal{F}f$  et  $\mathcal{F}^*f$  désignent les transformées de Fourier et transformées de Fourier inverses de la fonction f respectivement.

La forme de raie associée à une composante unique peut donc être calculée à l'aide d'un programme de FFT. Cette méthode présente néanmoins

quelques inconvénients :

- elle nécessite une connaissance précise (de l'ordre de la largeur spectrale du laser, soit  $\approx 10\text{MHz}$ ) de la structure hyperfine de la transition mesurée. Or celle-ci n'a été mesurée que sur quelques niveaux vibrationnels (cf partie III.B),
- le dénominateur dans l'équation (IV-17) est constitué d'une somme discrète d'un petit nombre de termes oscillants à des fréquences différentes. Son module n'est donc pas constant et passe par moments par des valeurs proches de 0. Si le signal  $S(\nu)$  était exempt de tout bruit, et la structure hyperfine correctement prise en compte, la fonction  $\mathcal{F}S(t)$  serait elle aussi presque nulle pour la même valeur de  $t$ . Malheureusement, le spectre est affecté d'un bruit statistique de valeur moyenne constante dans l'espace de Fourier, ce qui fait apparaître des divergences spurieuses dans la fonction  $\mathcal{F}S(t)$  lorsque le dénominateur est proche de 0. Ces divergences introduisent des modulations à relativement haute fréquence dans la fonction  $s(\nu)$ .

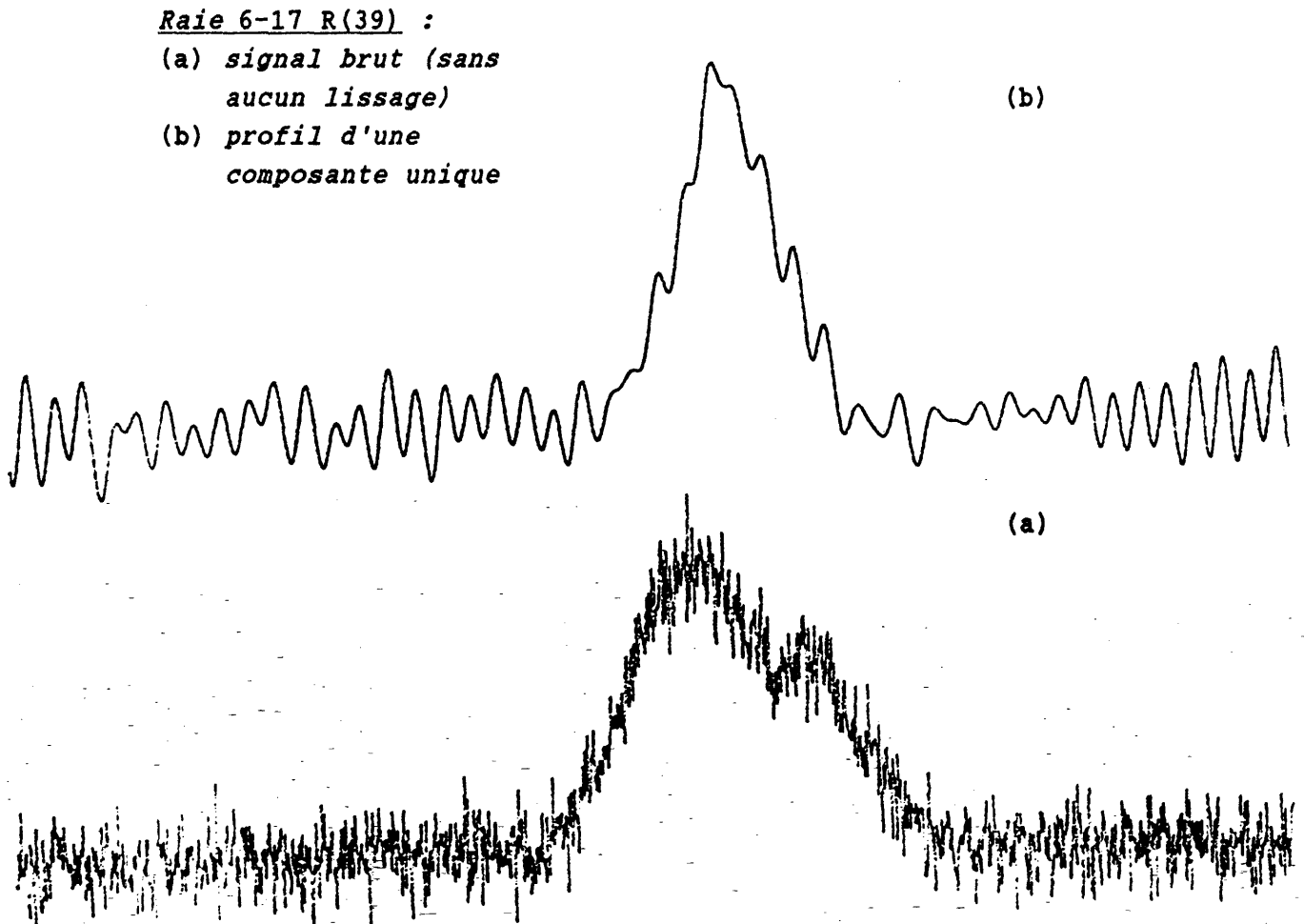
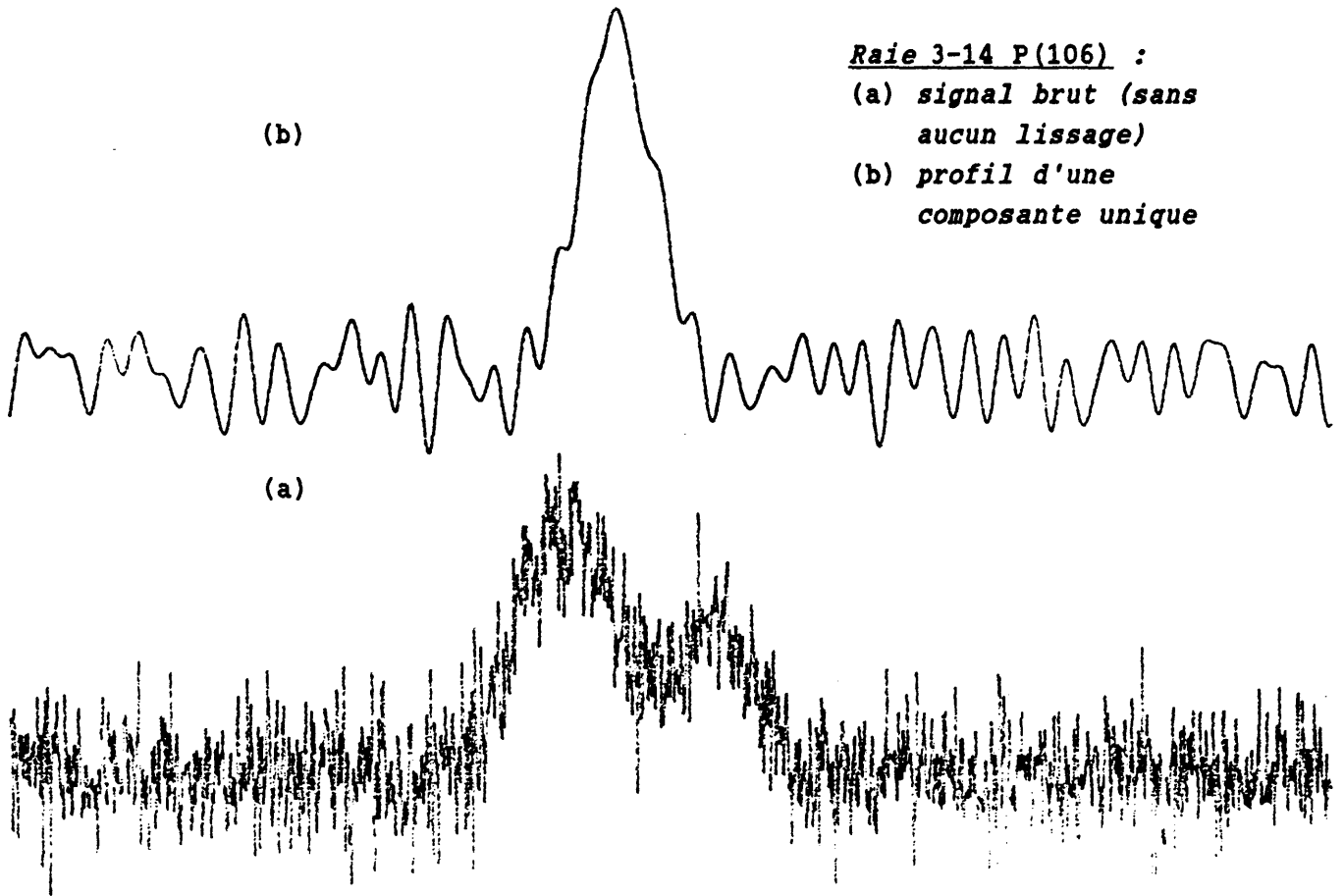
Nous avons éliminé une partie de ces oscillations en coupant les hautes fréquences dans le spectre  $\mathcal{F}S(t)$ . Mais la fréquence de coupure ne doit pas être choisie trop basse afin de ne pas modifier la forme de la raie  $s(\nu)$ , ce qui ne permet pas de supprimer la totalité des oscillations. Deux exemples de résultats sont présentés sur la figure IV-21.

#### IV.D.3 Procédure de détermination des sections efficaces différentielles à partir du profil Doppler, en géométrie PADDS.

La section efficace différentielle est déterminée par une technique d'inversion numérique exacte du profil spectral des raies d'excitation [Serri et al, 1981]. Cette méthode ne prend pas en compte l'éventuelle dispersion des énergies de collisions, et n'est donc pas bien adaptée à l'étude des niveaux dont l'énergie interne est proche de l'énergie totale moyenne et donc pour lesquels la dispersion de l'énergie de recul est particulièrement élevée. Nous rappelons ici brièvement le principe de cette déconvolution ainsi que la méthode numérique utilisée pour la mettre en oeuvre.

La figure IV-20 présente la géométrie du problème dans lequel coexistent deux axes de symétrie cylindrique (pour des parties différentes du système) qui sont perpendiculaires:

- d'une part la distribution des vecteurs vitesses des molécules sondées a la symétrie de révolution autour de la vitesse relative  $\vec{v}_R$  des deux partenaires de collision. Nous appellerons  $\theta$  l'angle entre la



vitesse relative des réactifs  $\vec{v}_R$  et la vitesse relative  $\vec{v}'_R$  des produits.

- d'autre part l'axe du laser tient lieu d'axe de symétrie pour le processus de détection. Si  $\varphi$  désigne l'angle entre l'axe du laser et la vitesse de la molécule sondée, toutes les molécules caractérisées par un même angle  $\varphi$  auront un même décalage spectral. Nous désignerons par  $\beta$  l'angle caractérisant la rotation du vecteur vitesse autour de l'axe du laser (en prenant pour origine la direction de la vitesse relative  $\vec{v}'_R$ ).

Nous nous placerons dans le cas où l'énergie initiale de collision est parfaitement déterminée et où donc l'énergie cinétique des produits de réaction associée à chaque état quantique est parfaitement connue. Les vitesses de recul du projectile (atome ou molécule) sondé (que nous noterons par un indice 3) sont donc réparties, avec une distribution décrite par  $\sigma(\theta)$ , sur une sphère de rayon

$$v'_3 = \frac{\mu'}{m_3} v'_R = \frac{\mu'}{m_3} \sqrt{\frac{2 E'_t}{\mu'}} \quad (\text{IV-18})$$

où  $m_3$  et  $v'_3$  sont les masses et vitesse du produit dont on mesure la distribution Doppler,  $\mu'$  est la masse réduite des produits et  $v'_R$  et  $E'_t$  sont la vitesse relative et l'énergie de translation de la particule relative décrivant le mouvement des produits de réaction. Le décalage Doppler maximal observable (pour une molécule diffusée dans la direction  $\theta=90^\circ$ ) est donné par

$$\Delta v_m = \nu_0 \frac{v'_3}{c} \quad (\text{IV-19})$$

où  $\nu_0$  désigne la fréquence de la transition et  $c$  la vitesse de la lumière. Dans toute la suite, nous exprimerons le signal Doppler en fonction de la variable sans dimension

$$D = \frac{\Delta v}{\Delta \nu_0} = \cos \varphi \quad (\text{IV-20})$$

Avec ces notations, le signal observé à un décalage Doppler donné s'écrit alors



$$S(D) = \int_0^W \Sigma(\theta) \frac{d(\cos\theta)}{\sqrt{W^2 - \cos^2\theta}} \quad (\text{IV-21})$$

où  $\Sigma(\theta) = \sigma(\theta) + \sigma(\pi-\theta)$  désigne la section efficace différentielle symétrisée par rapport à  $\pi/2$ , et  $W = \sqrt{1-D^2}$ . La relation (IV-21) entre  $\Sigma(\theta)$  et  $S(D)$  peut être inversée en calculant l'intégrale

$$A = \int_0^{\cos\theta} \frac{W}{\sqrt{\cos^2\theta - W^2}} S(D) dW \quad (\text{IV-22})$$

et en inversant l'ordre des deux intégrations. On obtient alors facilement

$$\Sigma(\theta) = \frac{1}{\pi} \frac{d}{d(\cos\theta)} \left\{ \int_0^{\cos\theta} \frac{W}{\sqrt{\cos^2\theta - W^2}} S(D) dW \right\} \quad (\text{IV-23})$$

Cette expression peut être intégrée par partie pour donner

$$\Sigma(\theta) = \frac{1}{\pi} \left\{ S(D=1) + \cos\theta \int_0^{\cos\theta} \frac{1}{\sqrt{\cos^2\theta - W^2}} \frac{dS}{dW}(D) dW \right\} \quad (\text{IV-24})$$

Cette intégrale n'est pas très bien conditionnée pour être calculée numériquement à cause du point singulier en  $W=\cos\theta$ . Nous avons utilisé la méthode proposée par Serri et al [1981] qui consiste à projeter la courbe expérimentale  $S(D)$  sur une famille de fonctions orthogonales pour lesquelles l'intégrale (IV-24) peut être calculée analytiquement. Cette intégrale se calcule en fait facilement pour tous les monômes  $W^{2n}$ . Mais les monômes ne constituent pas une famille orthogonale. Nous avons donc choisi de projeter notre profil expérimental sur la famille des polynômes de Legendre d'ordre pair (le profil Doppler doit être symétrique) :

$$S(D) = \sum_{\ell=0}^n a_{\ell} P_{2\ell}(W) \quad (\text{IV-25})$$

de calculer analytiquement l'intégrale (IV-24) pour les monômes d'ordre pair et d'utiliser la matrice de changement de base reliant ces deux familles de fonctions. La famille étant orthogonale, la projection (IV-25)

peut être effectuée par quadrature et les coefficients  $a_\ell$  sont indépendants du nombre  $n$  de fonctions choisies. Après quelques petits calculs, on obtient

$$\Sigma(\theta) = \frac{1}{\pi} \left\{ S(1) + \sum_{i=1}^n c_i d_i (\cos \theta)^{2i} \right\} \quad (\text{IV-26})$$

où les coefficients  $d_i$  (qui proviennent du calcul de (IV-24) sur des monômes) sont donnés par

$$d_i = 2^{(2i-1)} \frac{i! (i-1)!}{(2i-1)!} \quad (\text{IV-27})$$

et les coefficients  $c_i$  sont calculés par le produit de matrices

$$C = \beta^t \beta \alpha \quad (\text{IV-28})$$

où  $\beta$  est une matrice carrée  $(n+1) \times (n+1)$  ( ${}^t\beta$  sa transposée) de passage de la famille des polynômes de Legendre d'ordre pair inférieurs à  $2n$  à la famille des monômes d'ordre pair inférieurs à  $2n$  :

$$\beta_{i,\ell} = \begin{cases} \sqrt{\frac{4\ell+1}{2}} (-1)^{\ell-1} \frac{(2\ell+2i)!}{2^{2\ell} (\ell-i)! (\ell+i)! (2i)!} & \text{si } i \leq \ell \\ 0 & \text{si } i > \ell \end{cases} \quad (\text{IV-29})$$

et  $\alpha$  est une matrice colonne dont les coefficients valent

$$\alpha_i = \int_{-1}^{+1} S(\sqrt{1-w^2}) w^{2i} dw \quad (\text{IV-30})$$

Cette procédure a été mise en oeuvre pour obtenir les résultats présentés dans le paragraphe IV.D.4. Nous avons pris en pratique un nombre de polynômes  $n \simeq 8$  à 15. Il est évident que plus on prend un nombre élevé de polynômes, plus fins seront les détails de la section efficace différentielle reproduits. Mais l'extension de la base se heurte rapidement à un obstacle numérique : le produit de matrices  $\beta^t \beta$  contient un nombre important d'éléments qui devraient être nuls mais, résultant d'une somme de termes élevés, sont très sensibles aux erreurs d'arrondis. Il en résulte alors de fortes oscillations sur la section efficace différentielle. Ce problème n'est sans doute pas irrémédiable et devrait pouvoir être résolu en effectuant analytiquement une partie de la sommation. Quelques tentatives préliminaires effectuées dans ce sens n'ont cependant pas donné

de résultats probants.

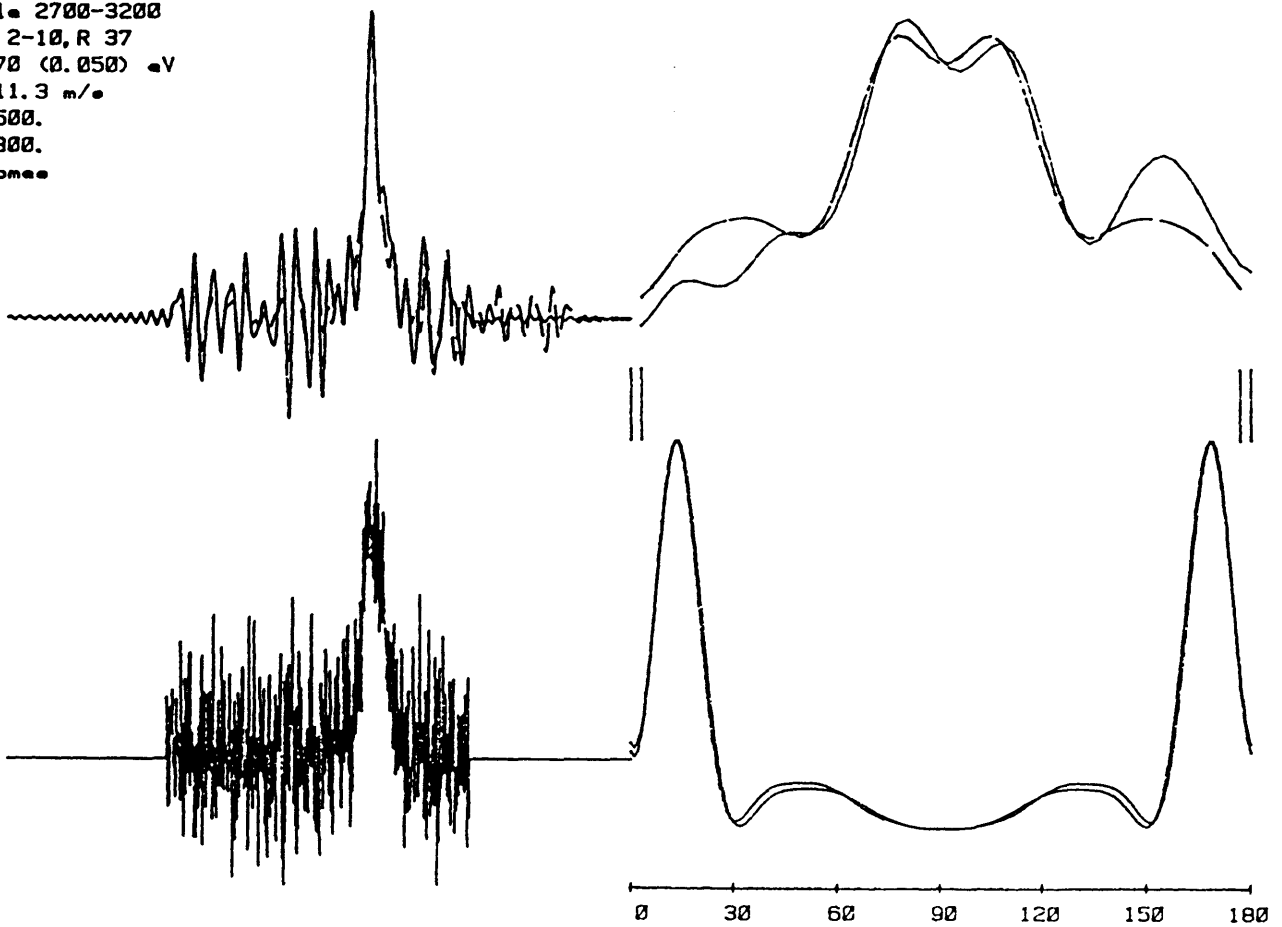
#### IV.D.4 Résultats préliminaires

Aucune expérience n'a encore été réalisée spécifiquement pour mesurer des formes de raies Doppler. Tous les résultats que nous présentons ici proviennent donc, soit directement de raies enregistrées pour les mesures de populations présentées dans la partie IV.B, soit de quelques raies enregistrées à la fin du cycle d'expériences avec une vitesse de balayage sept fois plus lente. Ces dernières ont toutes été enregistrées dans l'infrarouge, c'est à dire qu'elles correspondent aux niveaux de vibration les plus élevés pour lesquels notre méthode est la moins adaptée à cause de la dispersion de l'énergie initiale de collision. De plus, les niveaux correspondants se situent dans une zone où les deux modes rotationnels n'apparaissent plus (ou ne sont plus séparés): l'interprétation des sections efficaces mesurées sera donc moins aisée que pour les niveaux vibrationnels inférieurs. C'est pourquoi nous avons repris d'anciennes raies balayées rapidement, mais avec un taux d'échantillonnage suffisamment élevé ( $\approx 30$  MHz par point) pour permettre d'en extraire des sections efficaces différentielles significatives. Pour chaque raie étudiée, nous présentons (cf figure IV-22):

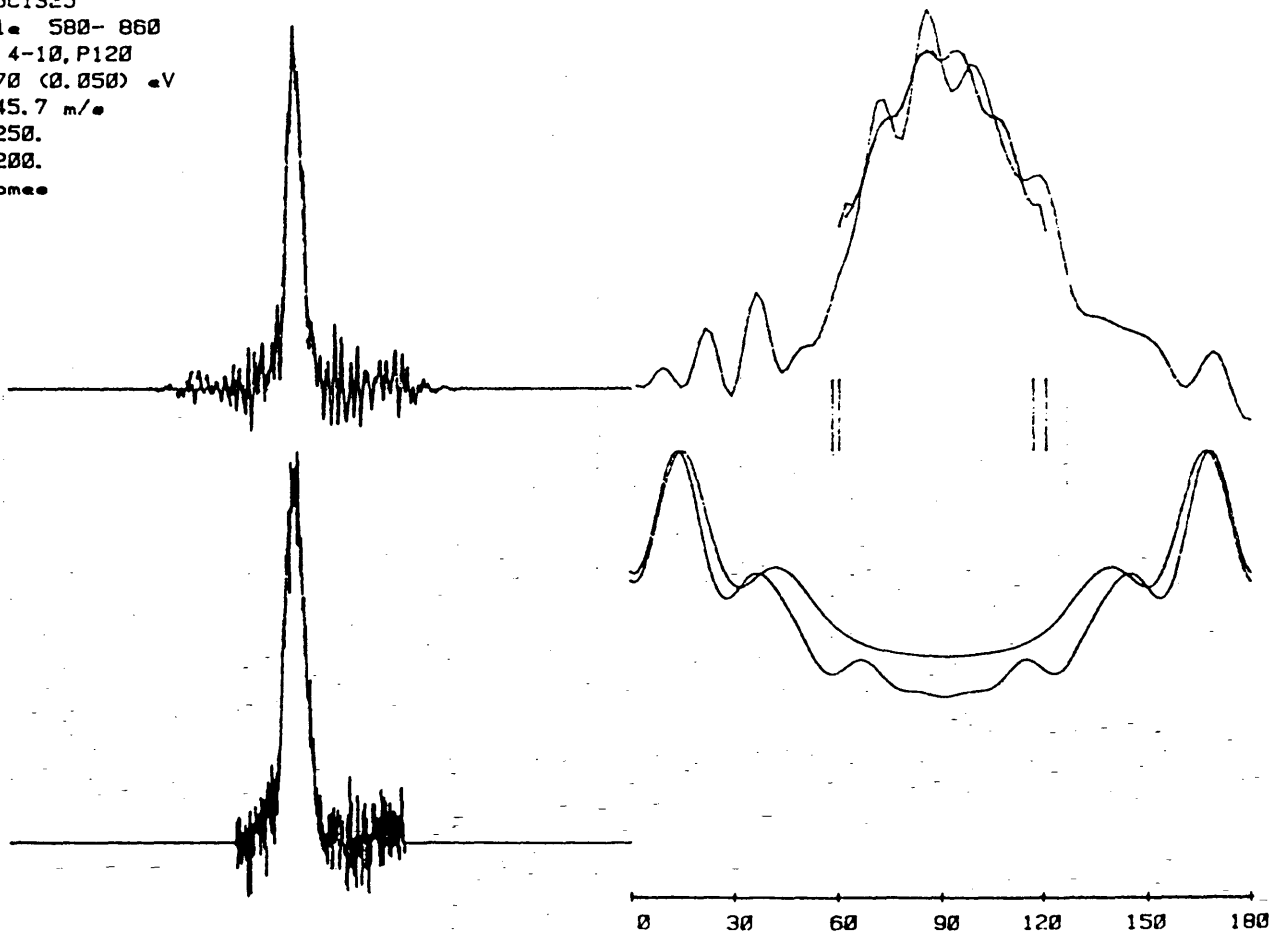
- (a) le spectre initial, sans aucun traitement préalable,
- (b) le profil spectral d'une composante hyperfine isolée, obtenu par la procédure indiquée ci-dessus (§IV.D.2): les oscillations de plus haute fréquence ont été supprimées par filtrage dans l'espace transformé de Fourier; l'échelle horizontale est la même que dans le spectre présenté en (a),
- (c) le même profil qu'en (b), mais dilaté (-), ainsi que le profil symétrisé par rapport à son centre (--): c'est celui-ci qui est utilisé pour la déconvolution; les repères verticaux en-dessous du spectre indiquent le décalage spectral maximal calculé d'après les équations IV-18 et IV-19,
- (d) la section efficace différentielle repliée  $\Sigma(\theta)$ . Celle-ci est par définition symétrique par rapport à  $\theta=90^\circ$ . Deux courbes sont présentées elles correspondent l'une à une énergie totale disponible après réaction de 1,37 eV, et l'autre de 1,42 eV. Elles permettent ainsi de visualiser les effets de la dispersion en énergie.

Le tableau IV-9 donne la liste des raies présentées, leur énergie interne et la vitesse avec laquelle elles ont été balayées.

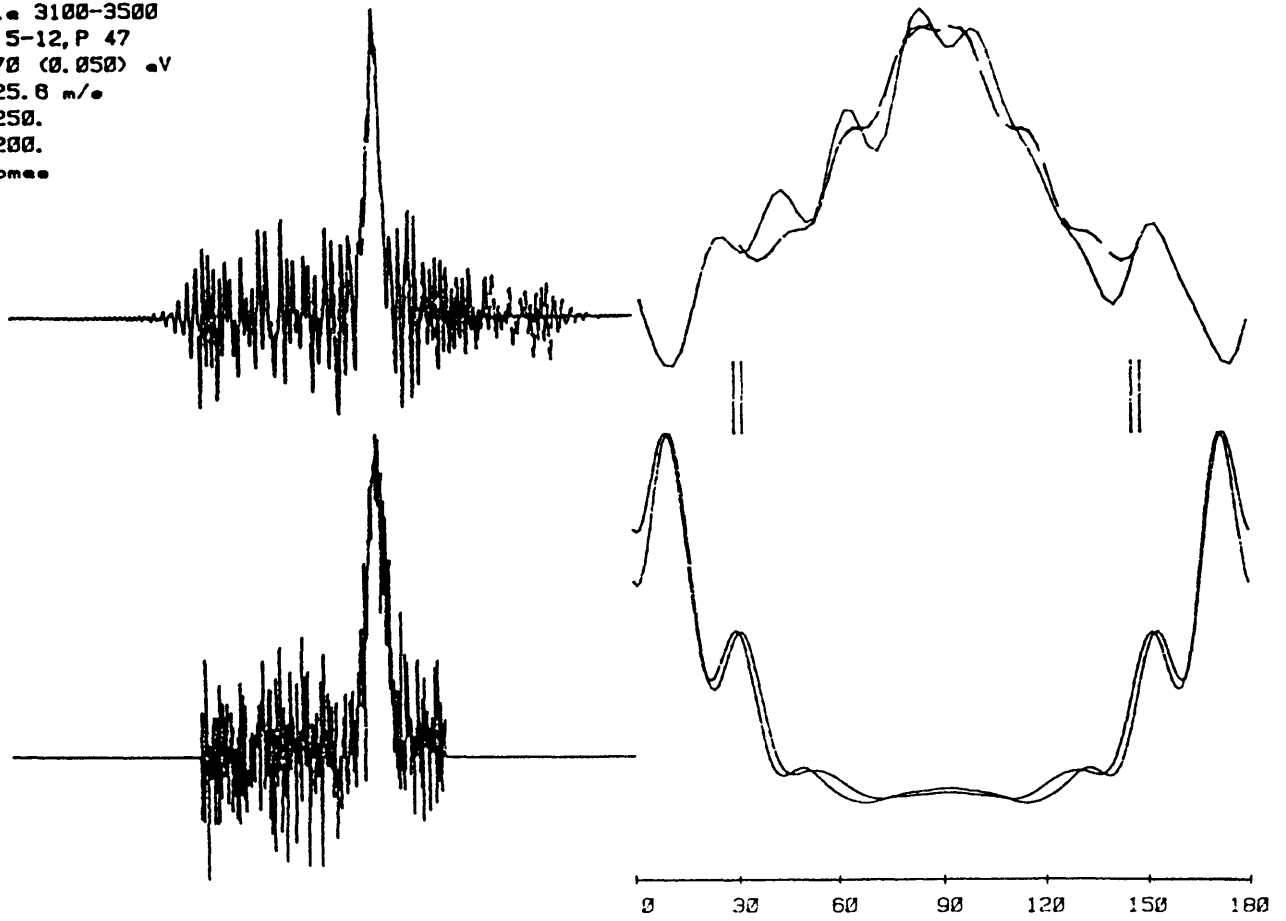
Fichier SC1719  
 Intervalle 2700-3200  
 Rate 9 : 2-10, R 37  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 611.3 m/e  
 Fmax1 = 500.  
 Fmax2 = 300.  
 12 polynomes



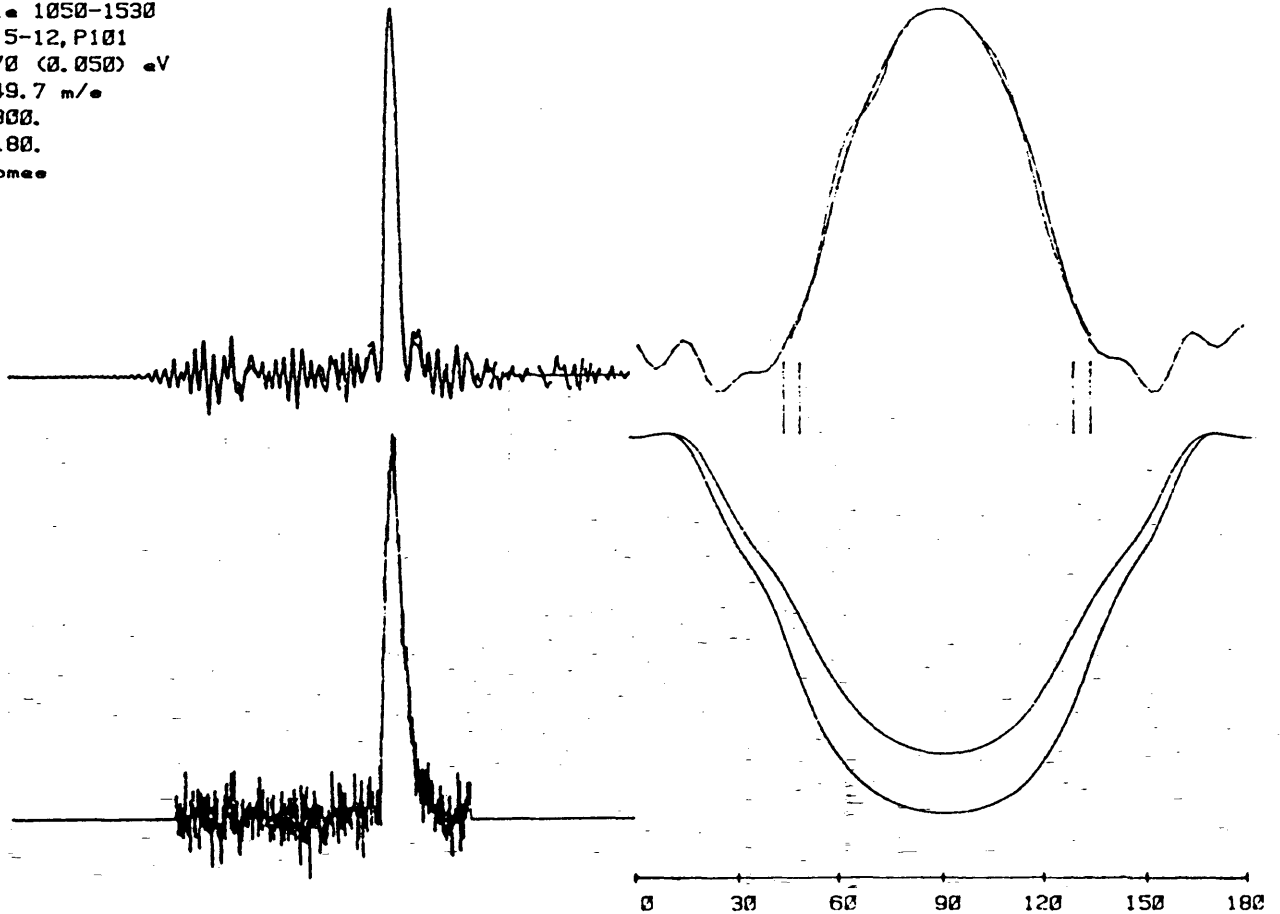
Fichier SC1325  
 Intervalle 580- 860  
 Rate 4 : 4-10, P120  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 345.7 m/e  
 Fmax1 = 250.  
 Fmax2 = 200.  
 12 polynomes



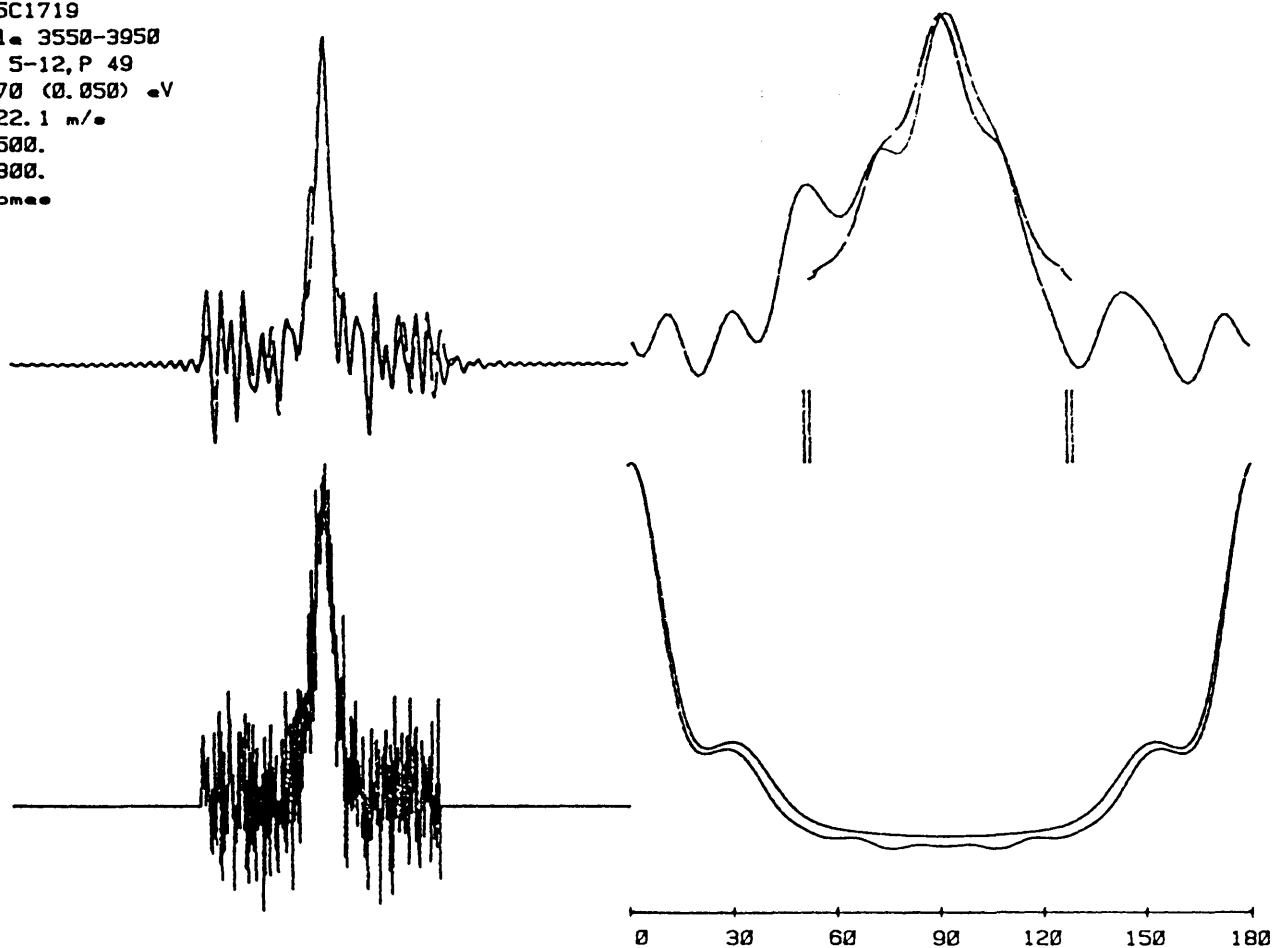
Fichier SC1717  
 Intervalle 3100-3500  
 Rate 13 : 5-12, P 47  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 525.6 m/e  
 Fmax1 = 250.  
 Fmax2 = 200.  
 12 polynomes



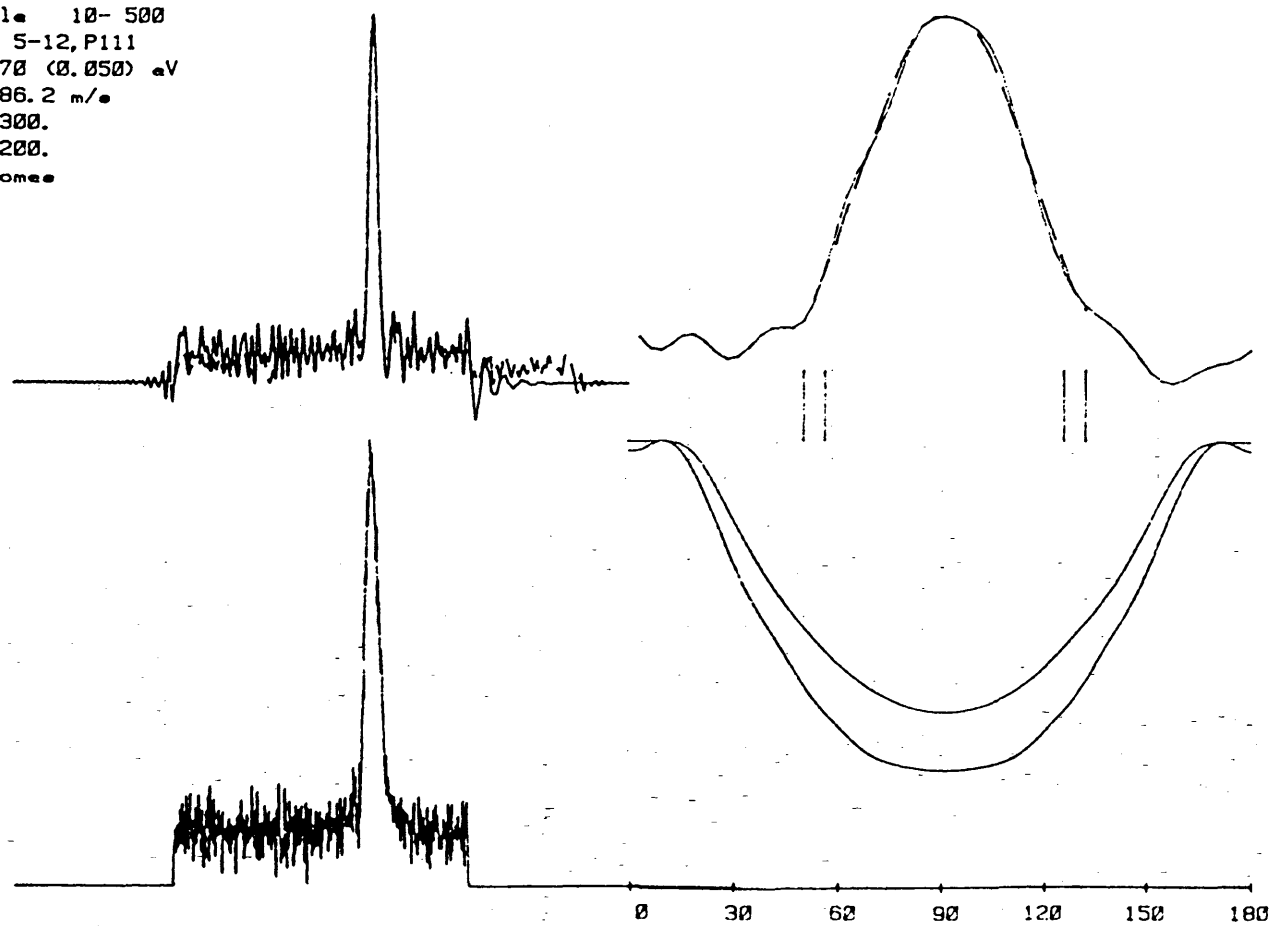
Fichier SB2710  
 Intervalle 1050-1530  
 Rate 3 : 5-12, P101  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 349.7 m/e  
 Fmax1 = 300.  
 Fmax2 = 180.  
 12 polynomes



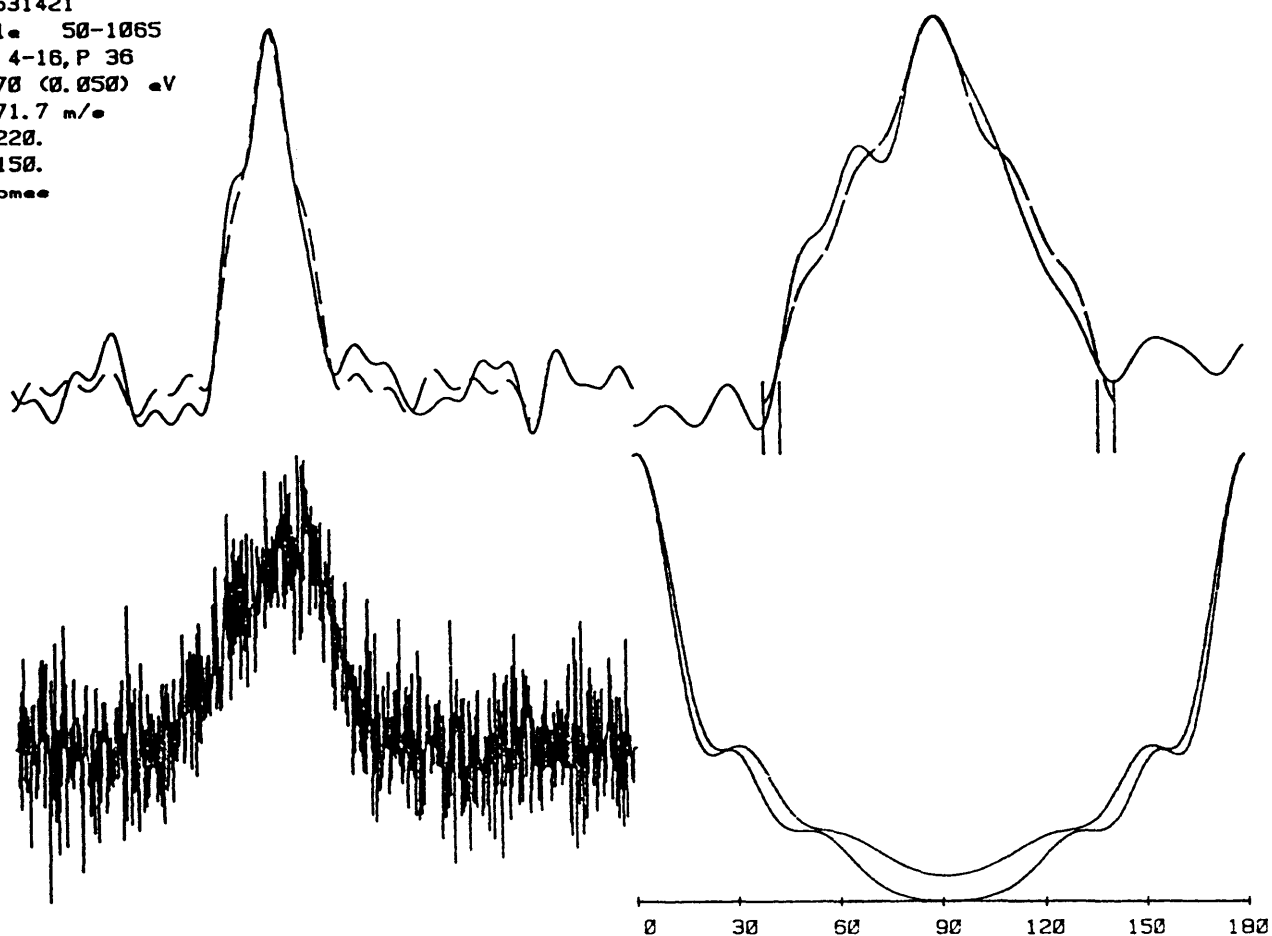
Fichier 5C1719  
 Intervalle 3550-3950  
 Rate12 : 5-12, P 49  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 522.1 m/e  
 Fmax1 = 500.  
 Fmax2 = 300.  
 12 polynomes



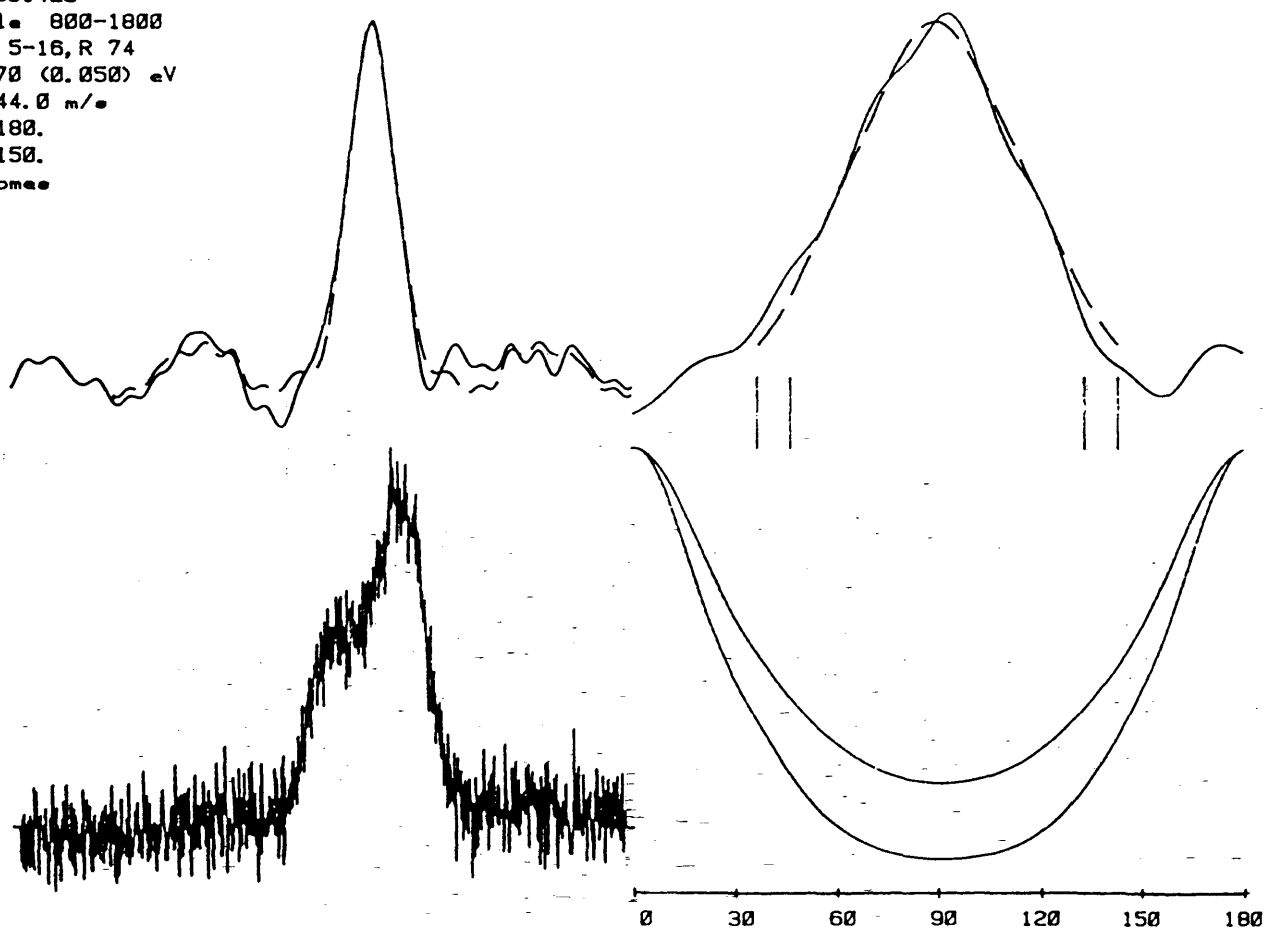
Fichier 5B2826  
 Intervalle 10- 500  
 Rate 1 : 5-12, P111  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 286.2 m/e  
 Fmax1 = 300.  
 Fmax2 = 200.  
 12 polynomes



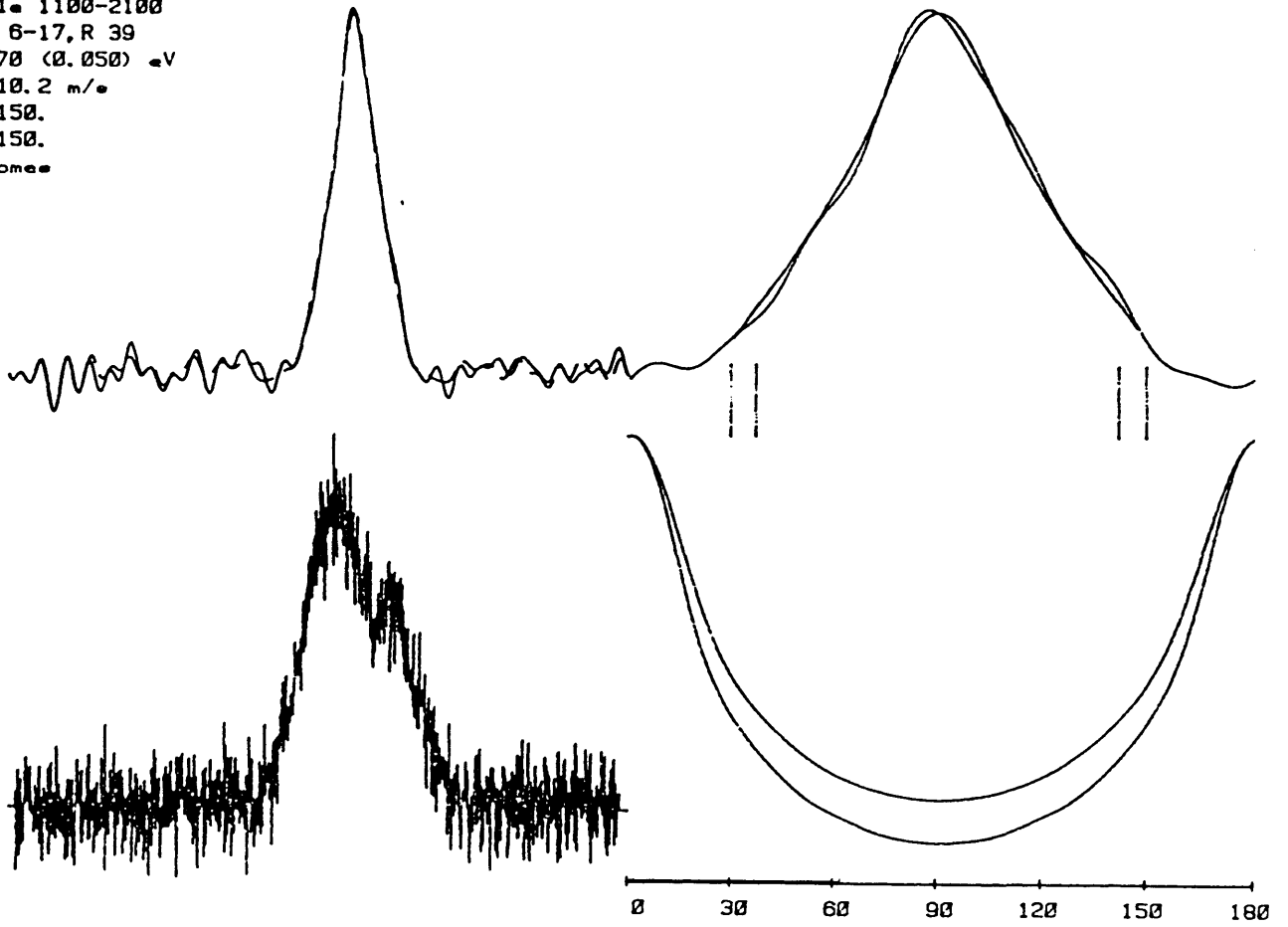
Fichier 631421  
 Intervalle 50-1065  
 Rate 2 : 4-16, P 36  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 371.7 m/e  
 Fmax1 = 220.  
 Fmax2 = 150.  
 12 polynomes



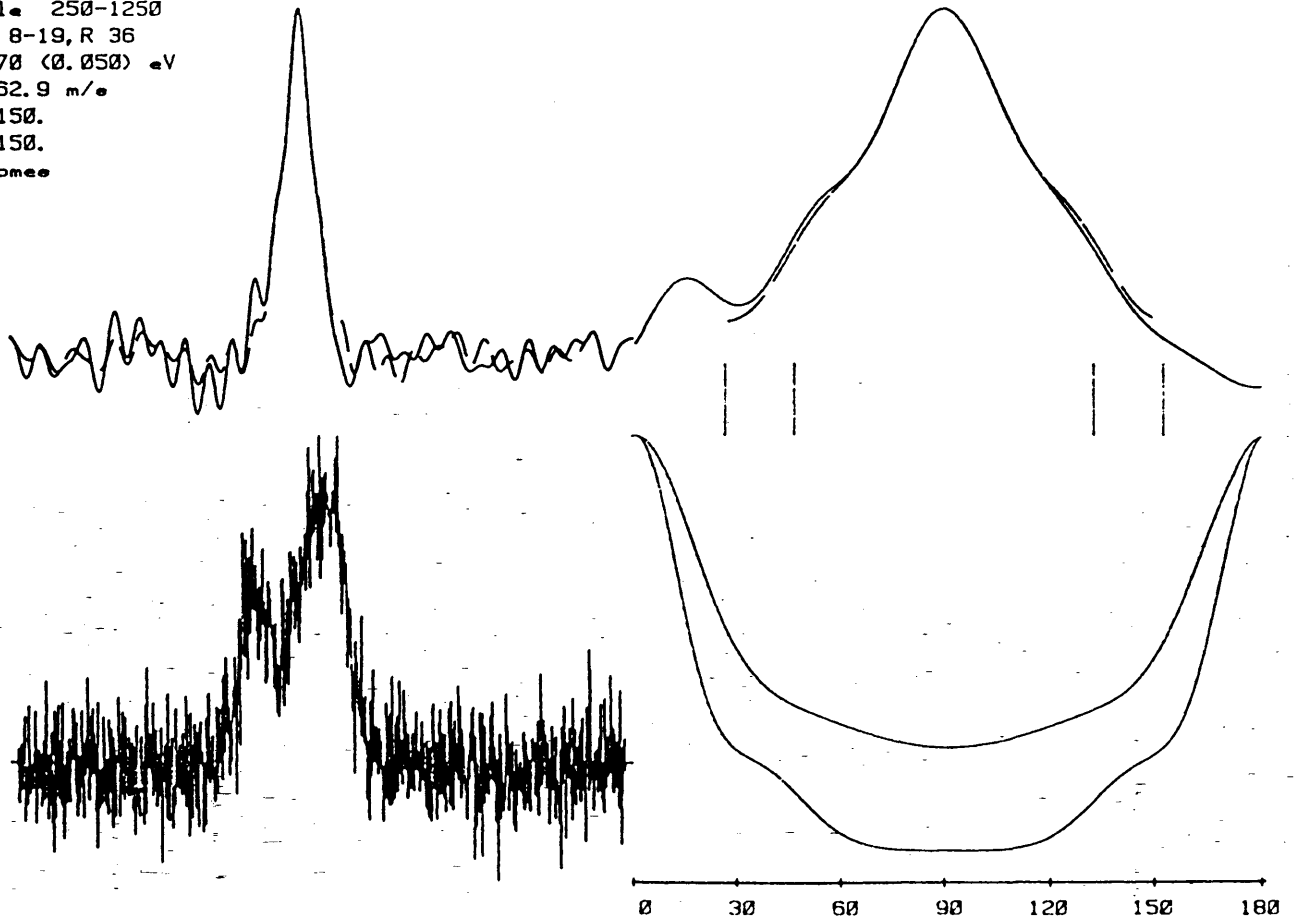
Fichier 631425  
 Intervalle 800-1800  
 Rate 4 : 5-16, R 74  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 244.0 m/e  
 Fmax1 = 180.  
 Fmax2 = 150.  
 12 polynomes



Fichier 631427  
 Intervalle 1100-2100  
 Rate 3 : 6-17, R 39  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 310.2 m/e  
 Fmax1 = 150.  
 Fmax2 = 150.  
 12 polynomes



Fichier 631422  
 Intervalle 250-1250  
 Rate 2 : 8-19, R 36  
 Et = 1.370 (0.050) eV  
 Vmax = 162.9 m/e  
 Fmax1 = 150.  
 Fmax2 = 150.  
 12 polynomes





*Tableau IV-9 : Liste des raies présentées sur la figure IV-22, de leur énergie interne (mesurée par rapport au niveau  $\nu=0$ ,  $J=0$ ) et de la vitesse de balayage du laser (en MHz par point). Le temps d'acquisition était dans tous les cas de 0,2 s par point.*

| transition  | énergie interne (eV) | vitesse de balayage (MHz/point) |
|-------------|----------------------|---------------------------------|
| 2-10 R(37)  | 0,761                | 30                              |
| 4-10 P(120) | 1,174                | 32                              |
| 5-12 P(47)  | 0,918                | 30                              |
| 5-12 P(49)  | 0,924                | 30                              |
| 5-12 P(101) | 1,300                | 30                              |
| 5-12 P(111) | 1,236                | 35                              |
| 4-16 P(36)  | 1,144                | 4,5                             |
| 5-16 R(74)  | 1,272                | 4,5                             |
| 6-17 R(39)  | 1,213                | 5                               |
| 8-19 R(36)  | 1,323                | 4,5                             |

D'une manière générale, les oscillations importantes qui apparaissent dans les profils spectraux et la section efficace différentielle de certaines de ces raies apparaissent lors de l'élimination de la structure hyperfine et sont dues au rapport signal sur bruit médiocre des raies utilisées. Quelques traits caractéristiques frappants ressortent de ces différentes courbes, et particulièrement de celles enregistrées sur les niveaux  $\nu=10$  et 12:

- pour les raies de J faible (raies 2-10 R(37), 5-12 P(47) et P(49)), la section efficace différentielle présente un pic très étroit (de largeur inférieure à  $20^\circ$ ) en  $\theta=0^\circ$  et/ou  $180^\circ$  (rappelons que notre géométrie ne nous permet de mesurer qu'une section efficace différentielle symétrisée par rapport à  $\theta=90^\circ$ ). La diffusion sur le côté y est très faible (environ 5 fois moins intense que vers l'avant et l'arrière),
- la section efficace différentielle des niveaux de moment cinétique élevé (raies 4-10 P(120), 5-12 P(101) et P(111)) est au contraire beaucoup moins contrastée, avec une partie isotrope importante, et un pic en  $\theta=0^\circ$  et/ou  $180^\circ$  beaucoup plus large ( $\approx 40$  à  $50^\circ$ ) et moins intense que celui observé sur les J faibles.

Les mêmes tendances sont encore visibles sur les raies du niveau  $\nu=16$ , mais avec des différences qui commencent à être moins tranchées particulièrement pour la raie 5-16 R(74). La section efficace différentielle mesurée sur la

raie 6-17 R(39) présente encore de fortes analogies avec les autres raies de faible J. Enfin, la raie 8-19 R(36) n'a été présentée que pour illustrer les problèmes rencontrés avec des niveaux de très forte énergie interne: l'essentiel du profil de la raie est alors dominé par la forme de la distribution d'énergie initiale.

#### IV.D.5 Conclusion

Ces quelques résultats préliminaires ont mis en évidence les importantes possibilités offertes par une telle méthode. Quelques tendances générales semblent d'ores et déjà se dégager sur les niveaux observés:

- une section efficace différentielle très fortement piquée vers l'avant ou l'arrière de la collision pour les niveaux de faibles J,
- et essentiellement isotrope avec un pic large mais modérément intense dans les directions avant-arrière pour les niveaux de moments cinétiques élevés.

Nos résultats ne sont pas encore assez nombreux ni assez précis pour déterminer si ce second mode est plutôt caractéristique de niveaux de fort moment cinétique (de façon absolue) ou de niveaux possédant peu d'énergie de recul. Mais ils peuvent d'ores et déjà être rapprochés des mesures de populations (cf partie IV.B) qui s'étaient révélées (sur les niveaux vibrationnels inférieurs à 16) résulter de la superposition de deux contributions d'origines différentes. La coexistence de deux mécanismes différents de réaction est donc confirmée par ces études préliminaires. Les études par spectroscopie de masse de cette réaction [Firth et al, 1988] ont elles aussi mis en évidence l'existence de deux modes. Mais ceux-ci sont caractérisés l'un par une distribution largement isotrope surmontée d'un fort pic vers l'arrière, et l'autre par un seul pic vers l'avant. Ces deux caractéristiques sont difficiles à discriminer dans notre géométrie actuelle. Tous ces résultats encourageants ne peuvent que nous pousser à mettre rapidement en oeuvre la méthode ADDS qui nous permettra de caractériser plus précisément les distributions angulaires de cette réaction et surtout de déterminer l'origine avant ou arrière du pic observé.

IV.E LA RÉACTION DE CHIMILUMINESCENCE  $I_2 + F_2 \rightarrow IF (*) + IF(X)$ IV.E.1 Introduction

Les réactions de chimiluminescence sont parmi les réactions chimiques qui ont été le plus tôt observées et étudiées. Dès la fin du siècle dernier et le début de celui-ci, les spectres d'émission de flammes constituaient une des principales sources utilisées par les spectroscopistes dans leur recherche de nouvelles espèces atomiques et moléculaires [M. Polanyi, 1932] (le bec Bunsen avait été inventé dans ce but), et plus particulièrement de celles qui sont thermodynamiquement instables. C'est en particulier le cas de la molécule IF qui n'a été découverte que tardivement grâce à l'observation de ses raies d'émission dans des flammes de fluor et d'iode ou d'iodométhane [Durie, 1950, 1951] (mais la flamme  $I_2 - F_2$  avait déjà été observée lors de la première préparation du fluor gazeux [Moissan, 1886]).

Depuis le développement, dans les années 50 - 60, des études de mécanismes réactionnels, ces réactions de chimiluminescence ont joué un rôle prépondérant grâce aux nombreuses possibilités qu'elles offrent dans la détermination en tout premier lieu des produits de réaction eux-mêmes, et de la répartition de leurs états internes. En effet, les spectres d'émission des espèces excitées sont, sous certaines conditions, le reflet de cette répartition de population. L'étude de ces réactions par cette technique nécessite par ailleurs un appareillage beaucoup plus léger que la fluorescence induite par laser, et a d'ailleurs été utilisée beaucoup plus tôt que cette dernière, notamment dans les nombreux travaux de J.C. Polanyi qui a été un pionnier en la matière [Carrington et Polanyi, 1972].

Les études de réactions chimiluminescentes, tout comme l'ensemble des études de collisions réactives, peuvent être rangées en deux catégories suivant qu'elles sont réalisées en écoulement gazeux (soit donc à des pressions de l'ordre du Torr ou d'une fraction de Torr) ou en régime de collision jet sur jet. Les réactions en écoulement sont pratiquement toujours réalisées à des pressions trop élevées pour être en régime de collision unique. Cependant, l'échelle de temps est très variable: si la chimiluminescence est infrarouge, le temps caractéristique n'est pas la durée de vie radiative infrarouge mais le temps de sortie de la zone d'observation (en général par diffusion); dans le cas de chimiluminescence électronique, la durée de vie radiative peut être très courte. Elles sont donc la plupart du

temps suivies de relaxations rotationnelle, vibrationnelle et même éventuellement électronique, dont il faudra corriger les effets pour remonter à la distribution de population initiale. Elles peuvent de plus être le lieu de réactions en chaîne qui ne sont pas toujours aisées à interpréter. A l'opposé, les expériences réalisées en collisions jet sur jet bénéficient dans la plupart des cas du régime de collision unique qui assure qu'elles ne peuvent être le fait que de réactions bimoléculaires simples. Elles permettent de plus de mieux fixer les degrés de liberté externes des réactifs et de les faire varier facilement, ce qui autorise l'étude de l'évolution de la réaction avec l'énergie de collision dans de bien meilleures conditions que dans un écoulement avec, en contre-partie, l'inconvénient d'une réduction importante du signal.

Le signal de chimiluminescence dû à la réaction entre iode et fluor moléculaires a été le premier signal de jets croisés que nous ayons observé. Il a donc constitué une étape importante dans la construction et la mise au point de notre expérience et nous a ainsi en particulier permis de vérifier le bon fonctionnement des jets et de tester leurs stabilisations de température en reproduisant les courbes de variation de la section efficace avec l'énergie de collision obtenues par Kahler et Lee. Par la suite, notre souci a été de réduire au maximum cet important signal parasite (plusieurs millions de photons par seconde) qui constituait un important obstacle à la détection de la fluorescence induite par laser de IF. Nous nous sommes pour cela placés à une énergie moyenne de collision légèrement inférieure au seuil de chimiluminescence en ensemencant le jet de fluor dans de l'argon (au lieu de l'hélium initialement). Le signal de chimiluminescence ainsi ramené à un niveau d'environ 30000 photons par seconde constitue encore un obstacle à l'observation des raies de F.I.L. les plus faibles (notre dynamique de sensibilité est d'environ un facteur 20); mais il permet un contrôle continu du fonctionnement des jets et une excellente calibration de leur intensité.

Dans les paragraphes suivants, nous nous proposons tout d'abord de récapituler les principaux résultats obtenus sur cette réaction. Ensuite, nous présenterons plus en détail les résultats que nous avons obtenu sur cette réaction: variation de l'intensité du signal de chimiluminescence en fonction de l'énergie de collision et spectre de cette chimiluminescence.

IV.A.2 Les travaux antérieurs

La réaction  $I_2 + F_2$  a donc permis la première mise en évidence de IF. Elle a ensuite été utilisée pour en étudier les propriétés spectroscopiques [Durie, 1966]. Cette réaction a aussi été beaucoup étudiée - tout comme un certain nombre de réactions similaires produisant du IF excité - en tant que candidat potentiel à la réalisation d'un laser chimique [Whitefield et al, 1983]. Enfin, elle a soulevé un intérêt conceptuel certain car la réaction concertée directe, dite "à 4 centres", est interdite par les règles de conservation des symétries des orbitales moléculaires [Woodward et Hoffmann, 1970]. Un certain nombre de travaux ont donc plus directement porté sur l'étude de la réaction  $I_2 + F_2$  afin d'en déterminer le mécanisme, tant dans des écoulements gazeux que dans le régime de collisions uniques obtenu dans les expériences de réaction jet sur jet. Ces deux types d'expériences permettent d'obtenir des informations tout à fait différentes et dans une certaine mesure complémentaires. Nous citerons ici rapidement ces travaux par ordre chronologique avant de revenir plus en détail sur certains points particuliers dans les paragraphes suivants. Commençons tout d'abord par indiquer le bilan énergétique du système  $I_2 + F_2$  .:

Tableau IV-10: Bilan énergétique du système  $I_2 + F_2$  ;

|                 | (eV)   | ( $cm^{-1}$ ) | (kJ/mole) |
|-----------------|--------|---------------|-----------|
| $I_2F + F$      | 0,182  | 1470          | 17,6      |
| $I_2 + F_2$     | 0      | 0             | 0         |
| IF (X) + IF (B) | -0,031 | -250          | -3        |
| IF (X) + IF (A) | -0,460 | -3710         | -44,4     |
| 2 IF (X)        | -2,394 | -19300        | -231      |

La première étude détaillée de la réaction  $I_2 + F_2$  a été effectuée en écoulement [Birks et al, 1975]. Elle a permis d'obtenir des spectres d'émission de IF sur les transitions (B  $\rightarrow$  X) et (A  $\rightarrow$  X) avec une résolution de 1,1 nm. Des populations vibrationnelles de l'état B, plus ou moins proches des distributions initiales (à cause de la relaxation) ont ainsi été obtenues. L'évolution de la population des états A et B en fonction de la pression des deux réactifs (comprise entre 4 et 40 mTorr) et d'un gaz tampon (Ar) a également été étudiée sans donner de résultats facilement interprétables (à cause du rôle important joué par les collisions inélastiques). Compte-tenu de la distribution vibrationnelle observée, un mécanisme de recombinaison à 3 corps a été écarté au profit

d'un mécanisme plus direct, vraisemblablement à 4 centres.

Ensuite, une série d'expériences effectuées en collision jet sur jet par le groupe de Y. T. Lee à Berkeley a permis d'apporter un éclaircissement décisif sur le mécanisme de la réaction. Tout d'abord, le complexe triatomique  $I_2F$  (légèrement stable) a été observé par spectrométrie de masse: il apparaît dans la réaction  $I_2 + F_2$  au-delà d'un seuil énergétique d'environ 17 kJ/mole [Valentini et al, 1976 et 1977]. Ceux-ci prouvaient ainsi que la voie de sortie :



était possible (à condition d'être au-dessus du seuil) et se produisait avec une section efficace de l'ordre de 1 à 2 Å<sup>2</sup>. Par ailleurs, en mesurant la chimiluminescence produite par les collisions  $I_2 + F_2$  en fonction de l'énergie de collision d'une part, et des pressions des deux jets d'autre part, Kahler et Lee montrèrent que le signal de chimiluminescence apparaissait au-delà d'un seuil de 17,6 kJ/mole, avait une section efficace maximale estimée à  $2 \cdot 10^{-3}$  Å<sup>2</sup> (pour une énergie de collision de 100 kJ/mole) et résultait d'une collision unique entre une molécule de  $I_2$  et une molécule de  $F_2$  (ne faisant donc intervenir ni dimère de ces molécules, ni atome issu de la dissociation de l'une d'elles) [Kahler et Lee, 1980]. Cette chimiluminescence résulte donc de la réaction directe :



où  $IF^*$  désigne la molécule  $IF$  dans un état électroniquement excité (A ou B). Comme l'avaient supposé Clyne et McDermid [1976b], la réaction (IV-31), très nettement prédominante (d'un facteur 1000) par rapport à (IV-32) semble donc devoir jouer un rôle prépondérant dans les réactions réalisées en écoulement où elle peut être suivie de la réaction supposée rapide :



alors que la réaction (IV-32), qui se produit en régime de collision unique (avec une probabilité beaucoup plus faible), peut être en quelque sorte considérée comme un condensé des deux réactions (IV-31) et (IV-33) qui se produisent alors au cours d'une seule et unique collision (l'atome de fluor, au lieu d'être libéré comme dans (IV-31), migre à l'intérieur du complexe de collision pour aller se lier avec le deuxième atome d'iode). Cette réaction se produisant en deux temps ne pourrait dès lors pas être réellement considérée comme une entorse aux règles de Woodward et Hoffmann. Dans un tel modèle, il n'est alors pas étonnant que ce processus indirect soit nettement moins probable que la simple éjection de l'atome de fluor.

Trickl et Wanner [1981] ont observé et résolu spectralement la

chimiluminescence de IF en utilisant un jet de fluor en grande partie dissocié ( $F$  (80%),  $F_2$  (20%) ensemencés dans Ar) réagissant avec un jet d'iode. Ils travaillaient à une énergie de collision nettement inférieure au seuil déterminé par Kahler et Lee et l'interprétation de ce résultat soulève quelques controverses sur lesquelles nous reviendrons.

Enfin, deux expériences réalisées en écoulement sont venues conforter les conclusions obtenues par le groupe de Lee. Tout d'abord, en se plaçant dans des conditions de pseudo-premier ordre par rapport à  $I_2$ , la vitesse totale de disparition de l'iode moléculaire dans un excès de  $F_2$  a été mesurée [Whitefield et Davis, 1981]. La concentration d'iode était mesurée par fluorescence induite par laser. La constante de vitesse mesurée était en excellent accord avec celle déduite de la section efficace de la réaction (IV-31) par Valentini avec une énergie d'activation égale au seuil d'apparition de  $I_2F$ . Plus récemment, toujours dans un écoulement de  $I_2$  et  $F_2$ , [Lilenfeld et Bradburn, 1986] ont mesuré (par résonance paramagnétique électronique) la concentration d'iode atomique produit par la réaction très rapide :



à partir des atomes de fluor libérés par la réaction (IV-31). Un modèle cinétique de l'ensemble des réactions mises en jeu dans leur écoulement utilisant les constantes de vitesses connues des différentes réactions leur a permis de reproduire les concentrations d'iode mesurées, renforçant ainsi l'hypothèse que la réaction (IV-31) est le mécanisme principal conduisant à la chimiluminescence de IF. Ils ont en outre démontré que l'on pouvait augmenter très fortement le rendement de chimiluminescence en ajoutant du fluor atomique en un point où  $I_2$  est presque entièrement consommé (la réaction (IV-34) ne peut plus alors concurrencer (IV-33)).

### IV.E.3 Variation du signal de chimiluminescence avec l'énergie de collision

Les mesures de la variation de la section efficace de réaction avec l'énergie de collision dans une expérience en écoulement sont assez peu précises en raison de la grande largeur des distributions de vitesses des partenaires de collision qui lissent toute variation importante de celle-ci. Elles peuvent de plus être perturbées si la température du milieu est mal contrôlée du fait de l'échauffement provoqué par la réaction elle-même. Il est donc de loin préférable d'effectuer une telle mesure dans une expérience de jets croisés où les vitesses des deux partenaires sont beaucoup mieux définies et peuvent être variées plus facilement.

Une seule expérience a jusqu'à maintenant mesuré la variation de la section efficace de chimiluminescence de la réaction  $I_2 + F_2$  dans une expérience de collision jet sur jet [Kahler et Lee, 1980]. Dans le cas d'une réaction à seuil présentant une variation très brusque de la section efficace de collision pour une variation d'énergie de quelques pour cents, une déconvolution de la distribution des énergies de collision est nécessaire pour déterminer précisément ce seuil. La technique utilisée dans cette expérience a consisté successivement [Kahler, 1980] :

- à mesurer les distributions de vitesses des deux jets, à en déduire la fonction de distribution des énergies de collision  $P_T(E)$  pour chaque température,
- puis en utilisant cette distribution d'énergie et une variation phénoménologique de la section efficace avec l'énergie de collision  $E$  du type

$$\begin{cases} \sigma(E) = 0 & E < E_T \\ \sigma(E) = C \left(1 - \frac{E_T}{E}\right)^{\frac{1}{2}} & E > E_T \end{cases} \quad (\text{IV-35})$$

à ajuster les paramètres  $C$  et  $E_T$  (énergie du seuil) de façon à reproduire les variations expérimentales du signal avec la température des sources des jets.

Une fois la variation de  $\sigma(E)$  déterminée, les résultats expérimentaux sont présentés en fonction de l'énergie de collision moyennée sur la distribution d'énergie  $P_T(E)$  avec des poids  $\sigma(E) \cdot P_T(E)$  (cf figure IV-23):

$$\langle E \rangle_T = \frac{\int_0^{\infty} E \sigma(E) P_T(E) dE}{\int_0^{\infty} \sigma(E) P_T(E) dE} \quad (\text{IV-36})$$

La réaction apparaît donc avec un seuil de 14,2 kJ/mole d'énergie cinétique, ce qui correspond, en tenant compte de l'énergie interne estimée à 3,4 kJ/mole, à une énergie totale de seuil de 17,6 kJ/mole.



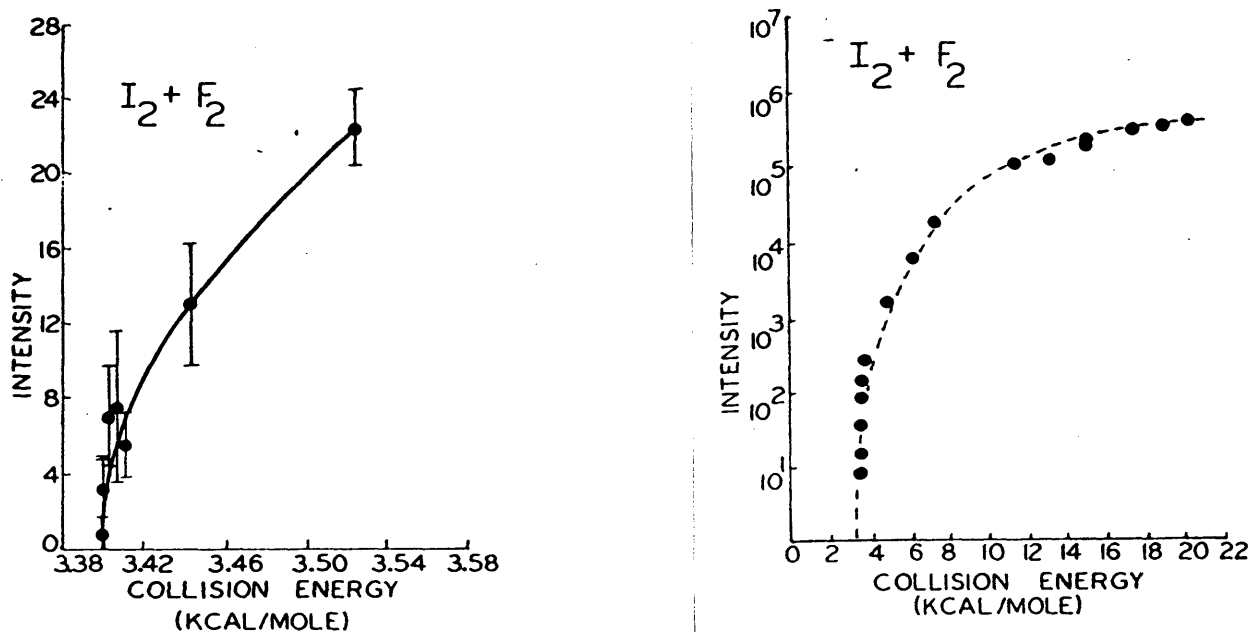


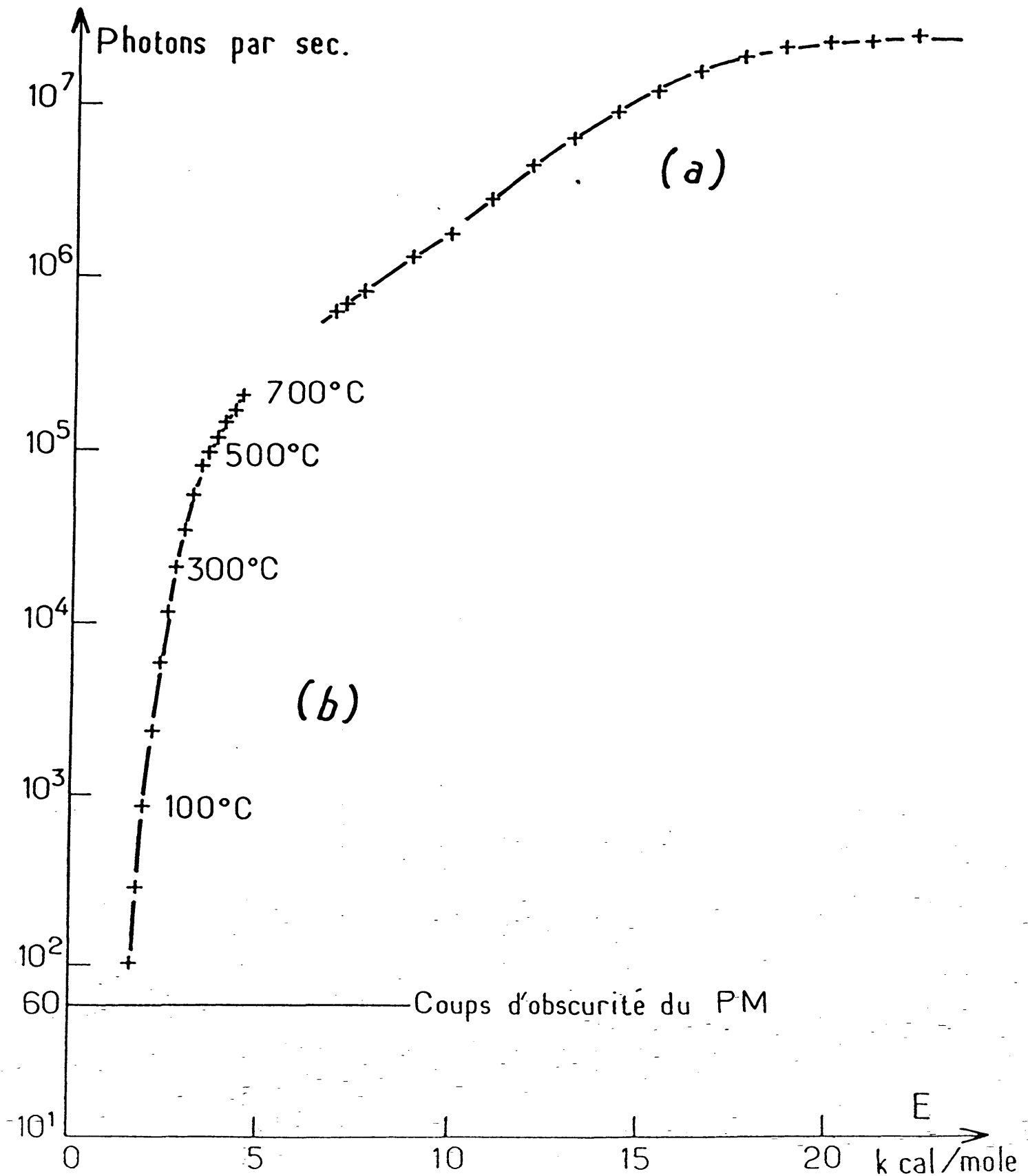
Figure IV-23 : Intensité de chimiluminescence en fonction de l'énergie de collision  $\langle E \rangle_T$  (cf éq. IV-36). La courbe en traits continus dans la figure (a) représente la section efficace ajustée avec l'équation (IV-35). Les énergies indiquées correspondent à l'énergie cinétique à laquelle il faut ajouter l'énergie interne (3,4 kJ/mole) pour obtenir la valeur du seuil (d'après [Kahler et Lee, 1980]).

Nous avons enregistré le signal total de chimiluminescence en fonction de la température du jet de fluor (dans la gamme 300 K - 1000 K) en utilisant du fluor ensemencé à 10% dans de l'argon ou dans de l'hélium. Ceci nous a permis d'explorer les gammes d'énergie moyenne de collision 6,7 - 20 et 29 - 100 kJ/mole respectivement. Le signal de chimiluminescence est présenté en fonction de l'énergie moyenne de collision sur la figure IV-24. Les variations de celui-ci sont en bon accord global avec les résultats obtenus par Kahler et Lee.

#### IV.E.4 Variation de la chimiluminescence avec la pression des jets

L'étude de la variation du signal total de chimiluminescence avec la densité des deux réactifs dans la zone de collision est une étape indispensable dans la détermination du mécanisme de la réaction. Dans le cas d'une expérience de collisions jet sur jet, cette densité est dans une large mesure proportionnelle à la pression régnant dans la source du jet, et cela tant que celui-ci fonctionne en régime supersonique.

Figure 1U-24 : Variation du signal total de chimiluminescence avec l'énergie moyenne de collision. La courbe (a) a été obtenue en ensemençant le fluor dans de l'hélium ; la courbe (b) en utilisant un jet ensemenché dans l'argon. Les températures du four sont également indiquées.

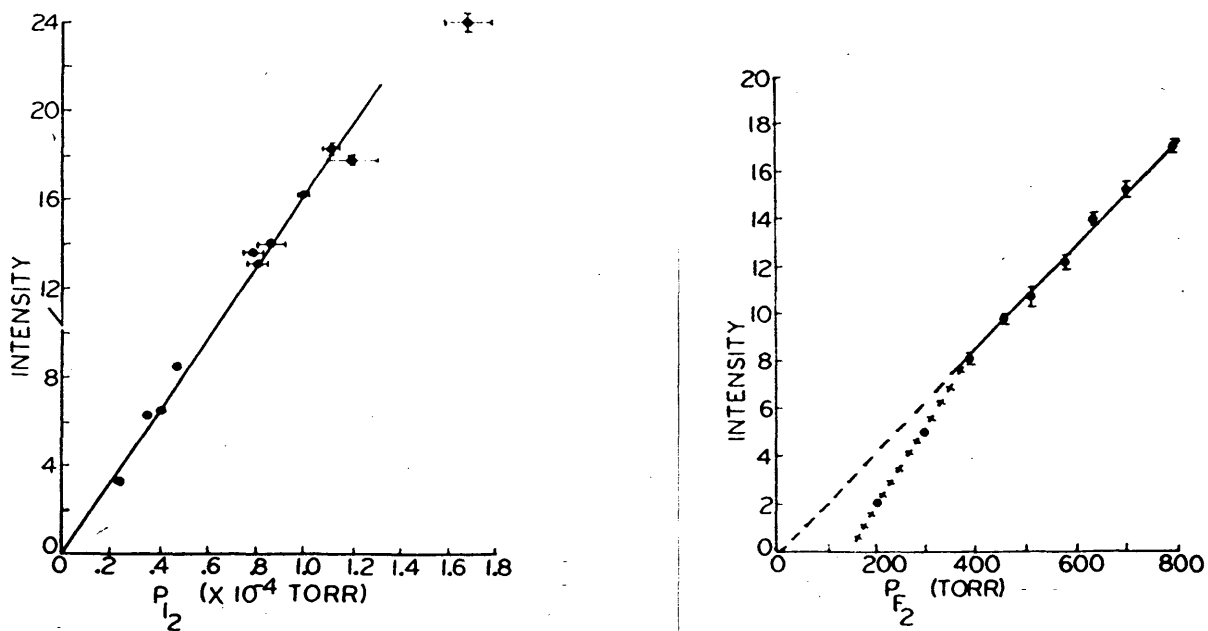


Kahler et Lee [1980] ont ainsi vérifié la linéarité de la chimiluminescence avec les pressions d'iode et de fluor, sur une dynamique de 8 pour le premier et d'environ 2 pour le second (où une transition régime supersonique  $\rightarrow$  régime effusif est vraisemblablement observée à basse pression) (cf figure IV-25). Ces deux résultats sont indispensables pour prouver que la réaction observée résulte d'un mécanisme bimoléculaire simple entre  $I_2$  et  $F_2$  ou tout autre réactif présent dans ces jets en concentration proportionnelle à la pression dans la source. Ceci exclut donc plusieurs possibilités parmi lesquelles :

- tout mécanisme nécessitant plus d'une collision dans la zone d'interaction,

- tout mécanisme faisant intervenir des molécules présentes dans le vide résiduel,

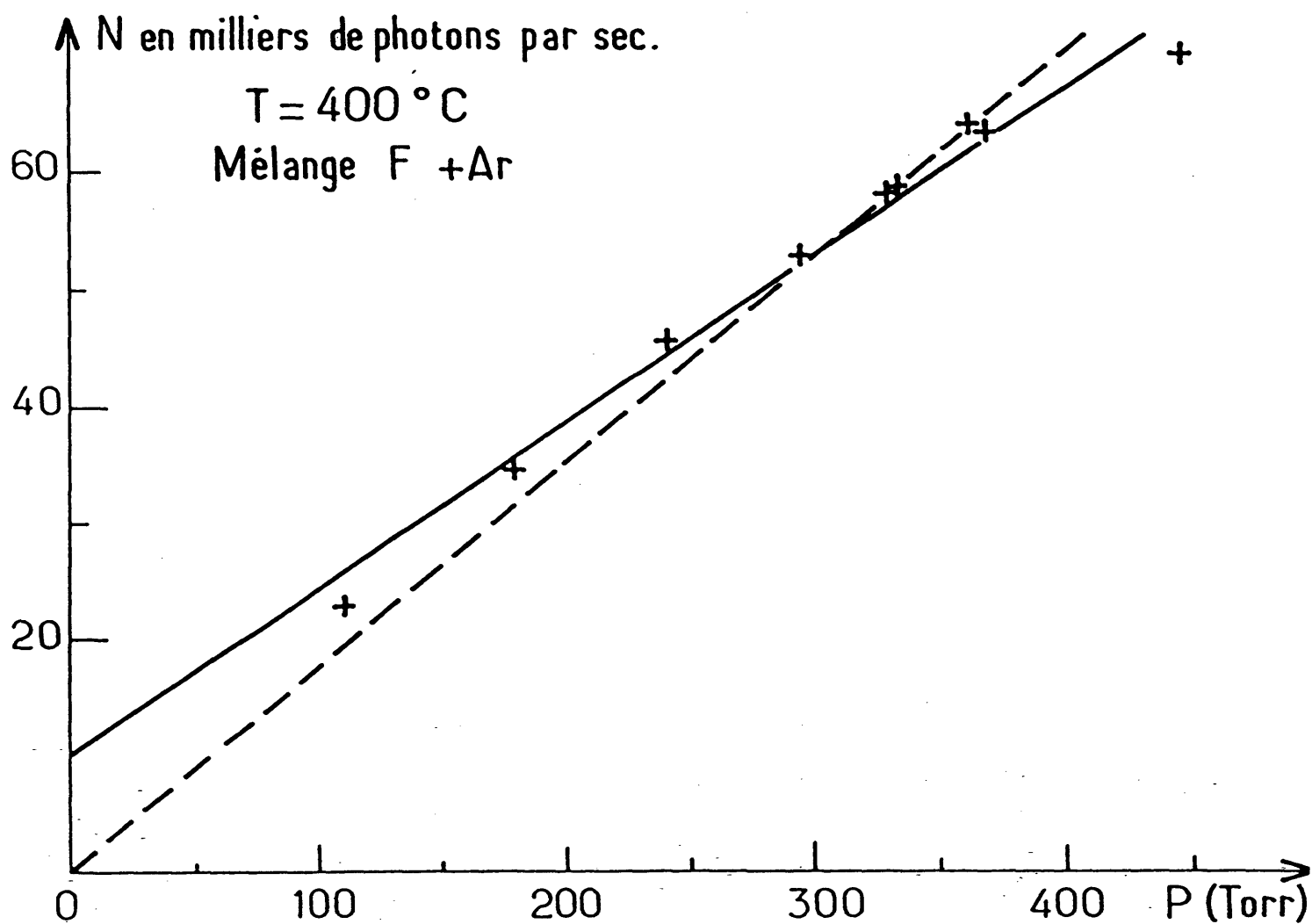
- tout mécanisme faisant intervenir des dimères de  $I_2$  ou  $F_2$ . La concentration de ceux-ci varierait en effet plus rapidement que linéairement avec la pression. Ce résultat est important car un tel mécanisme (qui n'est plus interdit par les règles de symétrie) a déjà été observé dans une réaction de la même famille  $Br_2 + (Cl_2)_2$  [King et al, 1974; Dixon et Herschbach, 1975].



**Figure IV-25** : Variation du signal de chimiluminescence de la réaction  $I_2 + F_2$  en fonction de la pression des jets d'iode (a) et de fluor (b) (d'après [Kahler et Lee, 1980]).

Nous avons mesuré la variation du signal de chimiluminescence avec la pression de fluor dans la gamme 120- 450 torrs, celui-ci étant ensemencé

Figure IV-26 : Signal de chimiluminescence en fonction de la pression de fluor. Le signal a été enregistré à une température du four de 700 K, avec un mélange (90% argon + 10% fluor).

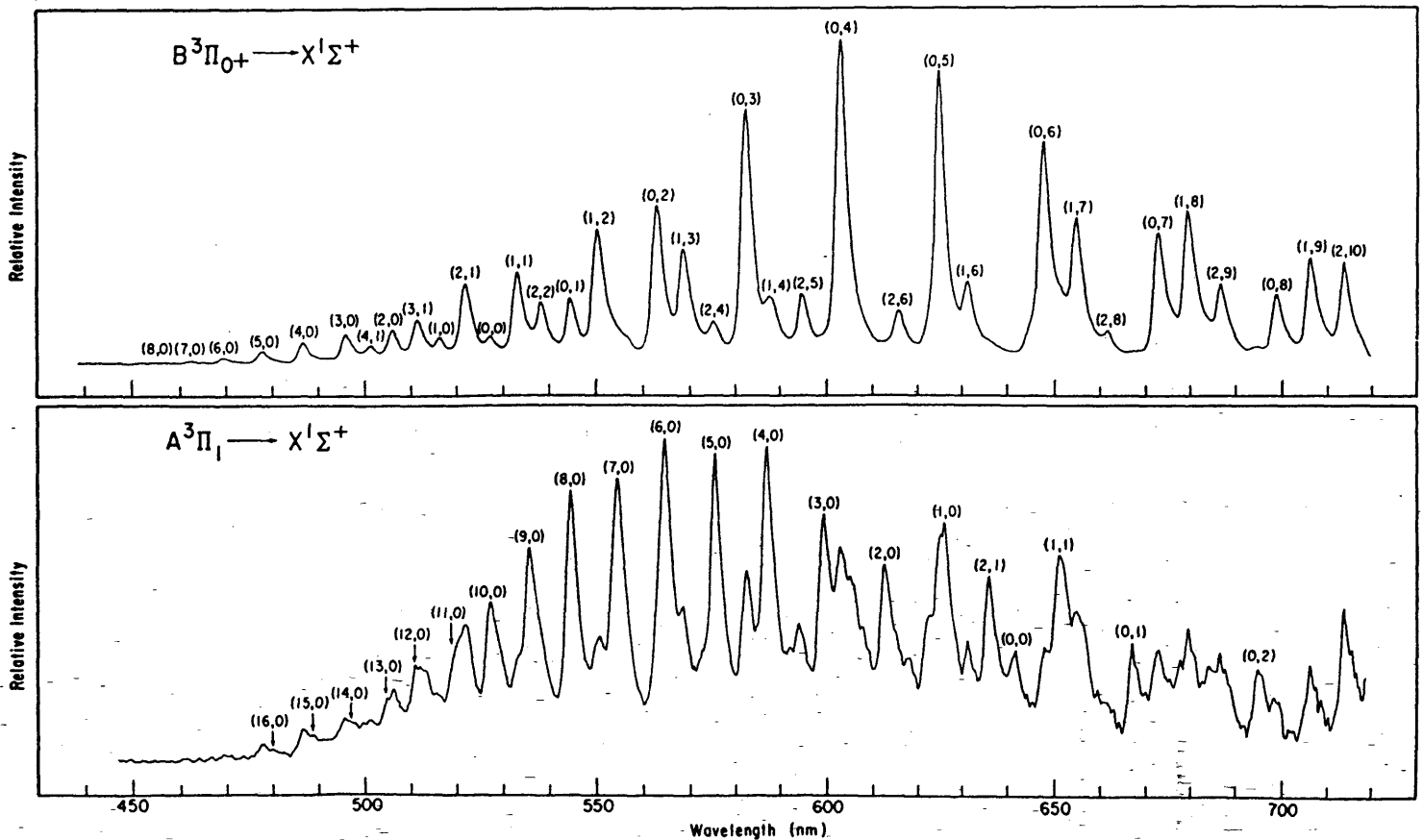


à 10 % dans de l'argon ; le four était chauffé à 400 °C ce qui correspond à une énergie moyenne de collision de 6,8 kJ/mole. Ces mesures, présentées sur la figure IV-26, font apparaître une variation linéaire sur une large gamme de pression. L'écart observé à basse pression pourrait s'expliquer par un changement de régime de fonctionnement du jet et ressemble à celui observé par Kahler et Lee. Nous n'avons cependant pas eu la possibilité d'étudier ce point plus en détail.

#### IV.E.5 Populations vibrationnelles des états A et B

Les premiers spectres de chimiluminescence de la réaction de  $I_2$  avec  $F_2$  ont été réalisés dans une expérience d'écoulement effectuée à des pressions comprises entre 4 et 40 mTorr [Birks et al, 1975] dont deux exemples sont donnés figure IV-27. La variation de la pression totale des

Figure IV-27 : Spectre de la chimiluminescence de la réaction  $I_2 + F_2$  obtenus dans un écoulement de 16 SCCM  $I_2$ , 24 SCCM  $F_2$  et 100 SCCM Ar pour le spectre supérieur (a), et de 1 SCCM  $I_2$ , 24 SCCM  $F_2$  et 29 SCCM Ar pour le spectre inférieur (b) d'après [Birks et al, 1975] (1 SCCM = 1 cm<sup>3</sup> de gaz dans les conditions standard).



deux réactifs était obtenue en ajoutant au mélange un débit variable d'un gaz tampon (Ar) : la vitesse de pompage du réacteur étant constante, la pression d'équilibre dépend alors du débit total injecté. Compte-tenu des durées de vie relativement longues des états A (estimée à quelques ms) et B (7 à 8  $\mu$ s), une relaxation vibrationnelle partielle est observée entre les spectres obtenus aux deux extrémités de la gamme (cf figure IV-28) : ainsi, alors qu'à la pression de 4,8 mTorr, la distribution est légèrement inversée avec un maximum pour  $v'=1$ , celle-ci est complètement thermalisée ( $T_v \approx 1200$  K) à une pression de 40 mTorr. Les distributions rotationnelles sont correctement représentées par une distribution boltzmannienne, de température  $T_R \approx 500$  K dans toute la gamme de pression. Si cette distribution est thermalisée, la section efficace de relaxation rotationnelle correspondante nous semble relativement élevée [Wolf et Davis, 1987]. La répartition mesurée des produits entre les états A et B ne correspond pas à la distribution initiale car la relaxation collisionnelle de l'état A par  $I_2$  prédomine encore la relaxation radiative dans la gamme de pression explorée (le taux de relaxation pour l'état B est  $k_0 \approx 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [Berman et Whitefield, 1985] soit  $\Gamma_0 \approx 2,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  pour la plus basse pression utilisée) ce qui n'est pas le cas pour l'état B.

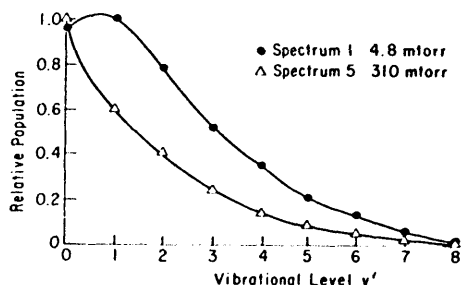


Figure IV-28 : Populations vibrationnelles de l'état B mesurées par Birks et al [1975], avec (spectre "5"), ou sans (spectre "1") argon. Les flux d'iode et de fluor, identiques dans les deux courbes, sont ceux de la figure IV-27a.

Ces résultats ne fournissent donc qu'une description très partielle de la réaction  $I_2 + F_2$ . Comme de plus, il est apparu clairement à partir des divers travaux effectués depuis cette expérience (cf §IV.E.2), que la réaction procède par deux mécanismes entièrement différents suivant qu'elle est effectuée en écoulement ou en régime de collision unique, il subsiste un intérêt certain à la détermination de ces distributions dans ce dernier type de situation expérimentale. En fait, dans une première expérience de collision d'un jet d'iode avec un jet de fluor en grande partie dissocié (20 % de  $F_2$ ), [Trickl et Wanner, 1981] ont effectué un spectre de la chimiluminescence qu'ils ont attribuée à la réaction de F avec  $I_2F$  (réaction IV-33), l'origine de ce dernier n'étant pas clairement expliquée. Ces auteurs ont rejeté la possibilité d'une réaction directe (IV-32) du fluor non dissocié avec l'iode car ils estimaient se trouver à une énergie de collision (3,2 kJ/mole) nettement au-dessous du seuil de réaction (17,6 kJ/mole). En fait, leur manière de calculer l'énergie de collision nous semble très approximative, surtout dans le cas de jets effusifs : ils calculent en effet l'énergie de la réaction ayant lieu entre molécules

ayant la vitesse la plus probable dans chacun des deux jets [Trickl, 1983] au lieu de calculer explicitement, à partir des distributions de vitesses des jets, la moyenne des énergies de collision. La différence est tout de même appréciable dans le cas de jets effusifs qui présentent des distributions de vitesses très larges, nous obtenons en effet une énergie moyenne de collision de 4,8 kJ/mole pour la réaction entre  $I_2$  et F et de 4,6 kJ/mole si la réaction a lieu entre  $I_2$  et  $F_2$ . En outre, les informations qu'ils donnent sur leurs débits de gaz et diamètre de buse permettent de calculer un nombre de Knudsen de l'ordre de 0,02 pour le fluor ce qui correspond à un régime fortement supersonique, contrairement à ce qui est annoncé. Dans cette dernière hypothèse, l'énergie moyenne de réaction passe alors à 8,6 kJ/mole pour la réaction  $I_2 + F_2$ . Il est dès lors tout à fait possible que le signal observé soit dû à la faible fraction de collisions entre  $I_2$  et  $F_2$  (2 % dans la première hypothèse, 13 % dans la seconde) se passant à une énergie supérieure au seuil de 17,6 kJ/mole. On peut donc considérer que le spectre obtenu par Trickl et Wanner et qui est reproduit figure IV-29 représente la distribution de population au seuil de la réaction. Cette conclusion est en bon accord avec les niveaux vibrationnels observés qui ont une énergie maximale (19880  $cm^{-1}$  pour le niveau  $v'=13$  de l'état A et 21050  $cm^{-1}$  pour le niveau  $v'=5$  de l'état B) voisine de l'énergie totale disponible au seuil de la réaction (20770  $cm^{-1}$ ).

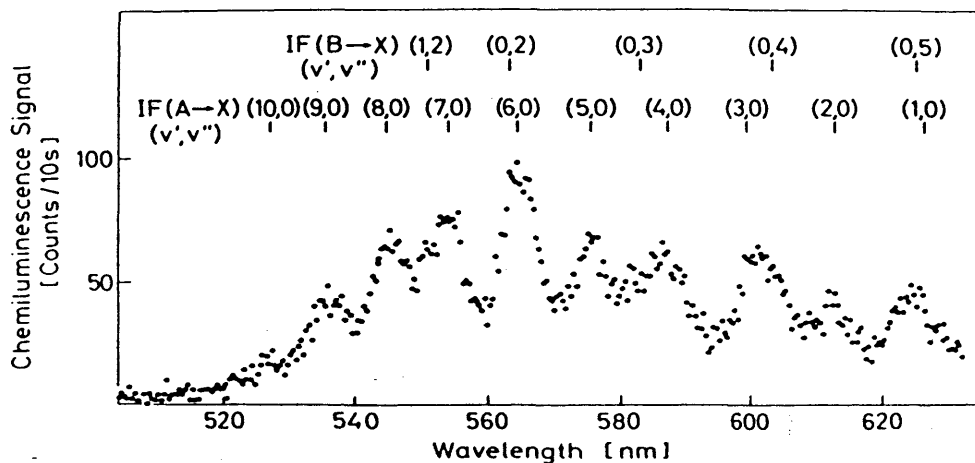


Figure IV-29 : spectre de chimiluminescence de IF (A,B) obtenu par Trickl et Wanner [1981].

Afin d'obtenir des informations plus claires sur cette distribution vibrationnelle, nous avons entrepris - dans le cadre d'un stage de Magistère Interuniversitaire de Physique - l'enregistrement de spectres de cette

Afin d'obtenir des informations plus claires sur cette distribution vibrationnelle, nous avons entrepris -dans le cadre d'un stage de Magistère Interuniversitaire de Physique - l'enregistrement de spectres de cette chimiluminescence (cf figure IV-30). Afin d'augmenter le niveau du signal, ceux-ci ont été effectués à haute énergie de collision, en ensemençant le jet de fluor dans de l'hélium, et en portant le jet à une température de l'ordre de 650°C. L'allure de notre spectre est notablement différente de celle des spectres précédents avec des bandes vibrationnelles beaucoup moins bien résolues en raison d'une plus grande population des niveaux rotationnels élevés dans notre expérience. La détermination des populations vibrationnelles à partir du spectre présenté et de spectres enregistrés à plus haute résolution est actuellement en cours.

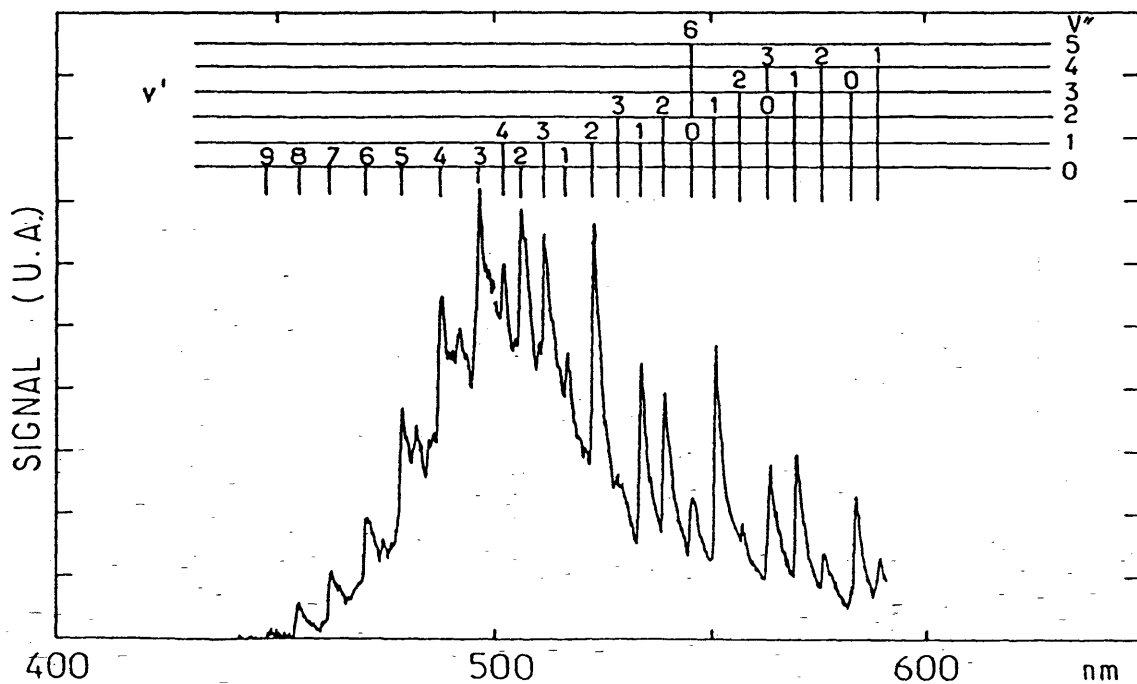
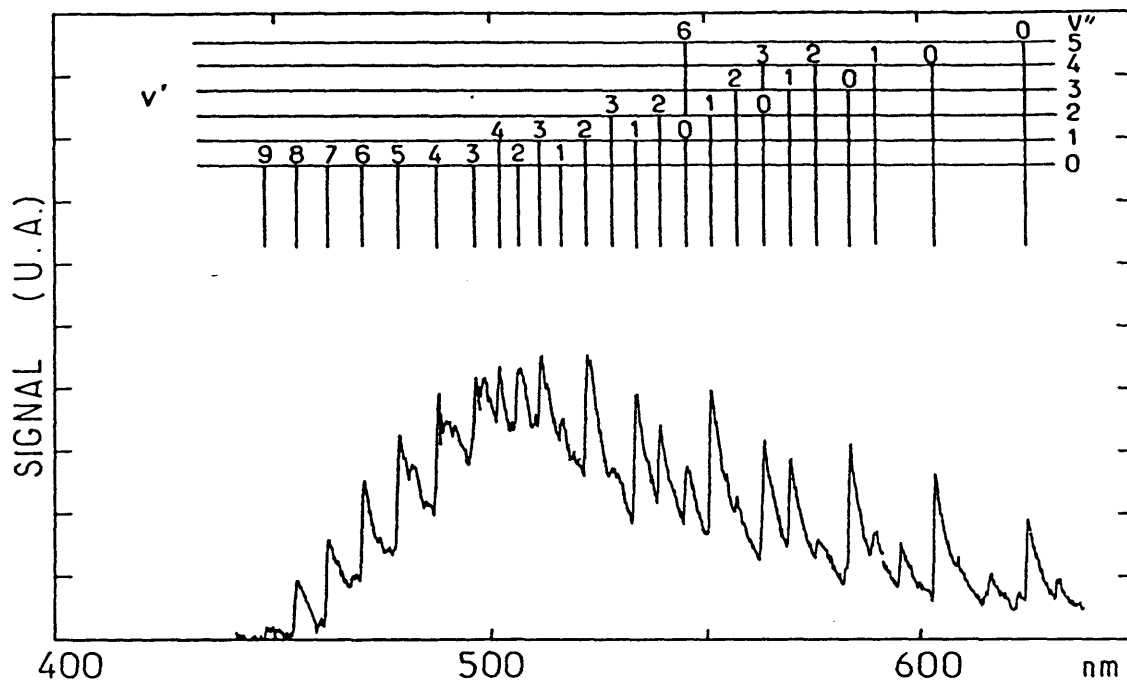


Figure 1V-30 : Spectres de chimiluminescence obtenus avec le jet de fluor ensemené dans l'hélium.

(a)  $T_F = 670 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\langle E_T \rangle \simeq 92 \text{ kJ/mole}$

(b)  $T_F = 366 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\langle E_T \rangle \simeq 63 \text{ kJ/mole}$

L'intensité des bandes issues des niveaux  $v'$  les plus élevés décroît sensiblement lorsque l'on baisse l'énergie.



CHAPITRE V

DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX



### V.A INTRODUCTION

La description d'une expérience de collision réactive  $A + BC \rightarrow AB + C$  est un problème théorique extrêmement complexe. Le traitement quantique complet de la dynamique d'un système non lié à trois noyaux est inenvisageable dès que le nombre d'électrons dépasse quelques unités (115 dans le cas de  $I_2F$ ). La séparation des mouvements des noyaux et des électrons (approximation de Born-Oppenheimer) permet une simplification importante du problème, lorsqu'elle est applicable, mais ne le rend pas pour autant soluble. Cette approximation permet néanmoins d'aborder les deux aspects du problème séparément, et avec des degrés de précision éventuellement différents.

La résolution du problème électronique (pour chaque position des noyaux) permet de déterminer le potentiel d'interaction qui gouverne la dynamique du système. La complexité de ce problème dépend essentiellement du nombre d'électrons et plus particulièrement du nombre d'électrons de valence. Aucune méthode exacte n'existe pour calculer la surface de systèmes à trois centres, même aussi simples que  $H_3$ . Le théoricien a alors recours à tout l'arsenal des méthodes d'approximations dont dispose la chimie quantique (champ self-consistant, interactions de configuration...). Là encore, la précision de ces méthodes décroît considérablement avec le nombre d'électrons de valence (alors que, parallèlement, le temps de calcul nécessaire croît démesurément). En pratique, en dehors des molécules les plus simples ( $H_3$ ,  $H_2O$ ,  $H_2F$ ,  $H_2M$  où  $M$  est un alcalin ou alcalino-terreux...), très peu de surfaces calculées par ces méthodes *ab initio* sont utilisables pour des calculs de dynamique (dans la plupart des autres cas, seuls quelques points proches de la configuration d'équilibre du complexe triatomique ont été calculés, ce qui est insuffisant). On peut alors utiliser des méthodes plus approchées comme la méthode DIM ("Diatomic-in-molecules": on suppose les électrons localisés sur une liaison particulière) voire semi-empiriques comme la surface LEPS.

Une fois une hypersurface sélectionnée, la dynamique du mouvement des noyaux est un système d'équations couplées à 12 inconnues (3 coordonnées et 3 impulsions pour chaque atome, moins les coordonnées et impulsions du centre de masse dont le mouvement est rectiligne et uniforme) qu'il n'est pas possible de résoudre analytiquement. Dès que l'un des atomes est lourd, ces équations sont résolues classiquement, par

intégration numérique pas à pas: pour un jeu de conditions initiales données, on calcule ainsi la "trajectoire" parcourue par le point matériel représentatif du système sur l'hypersurface. L'intégration est stoppée lorsque le point s'est engagé suffisamment loin dans une voie de sortie pour que l'on puisse considérer l'interaction comme terminée. La précision de la procédure d'intégration peut être testée par renversement du sens du temps (on repart des coordonnées finales, on inverse toutes les impulsions et on regarde si on retrouve le point de départ); les résultats obtenus sont en général assez satisfaisants. En pratique, le nombre de degrés de liberté correspondant à une expérience réelle est assez élevé: certains peuvent éventuellement être sélectionnés par préparation des produits (mais le sont rarement tous simultanément):

- le nombre quantique de vibration de BC,
- le nombre quantique de rotation de BC, éventuellement l'orientation du moment cinétique dans l'espace,
- la vitesse relative des deux produits (dans une expérience de jets croisés monocinétiques et bien collimatés, celle-ci est fixe en module et direction),

alors que d'autres resteront toujours inaccessibles à l'expérimentateur (sauf lorsque l'on n'étudie que la demi-réaction comme en photodissociation par exemple):

- paramètre d'impact de la collision,
- orientation du plan de collision autour de la vitesse relative,
- phase initiale de la vibration et de la rotation de la molécule BC.

L'intégration sur toutes les conditions initiales possibles, est donc de dimensionnalité élevée. Elle est efficacement effectuée par la méthode de Monte-Carlo.

Les résultats des calculs de dynamique (coordonnées et impulsions des différents atomes) sont finalement exprimés en fonction des variables accessibles à l'expérience (distributions angulaires, répartition de l'énergie disponible entre translation, vibration, rotation) et comparés aux résultats de celle-ci. Dans le cas de surfaces semi-empiriques, un ou plusieurs des paramètres décrivant la surface peuvent être ajustés pour reproduire le mieux possible certains aspects des résultats expérimentaux. Mais étant donné la dimensionnalité élevée du problème, optimiser une telle hypersurface sur certains critères ne garantit en rien qu'on se soit approché de la surface réelle qui peut être mal décrite par la famille de surfaces analytiques choisie initialement.

Signalons enfin que le problème inverse qui consisterait à déterminer la forme de l'hypersurface directement à partir des résultats expérimentaux est strictement insoluble compte-tenu de l'importante dimensionnalité de celle-ci.

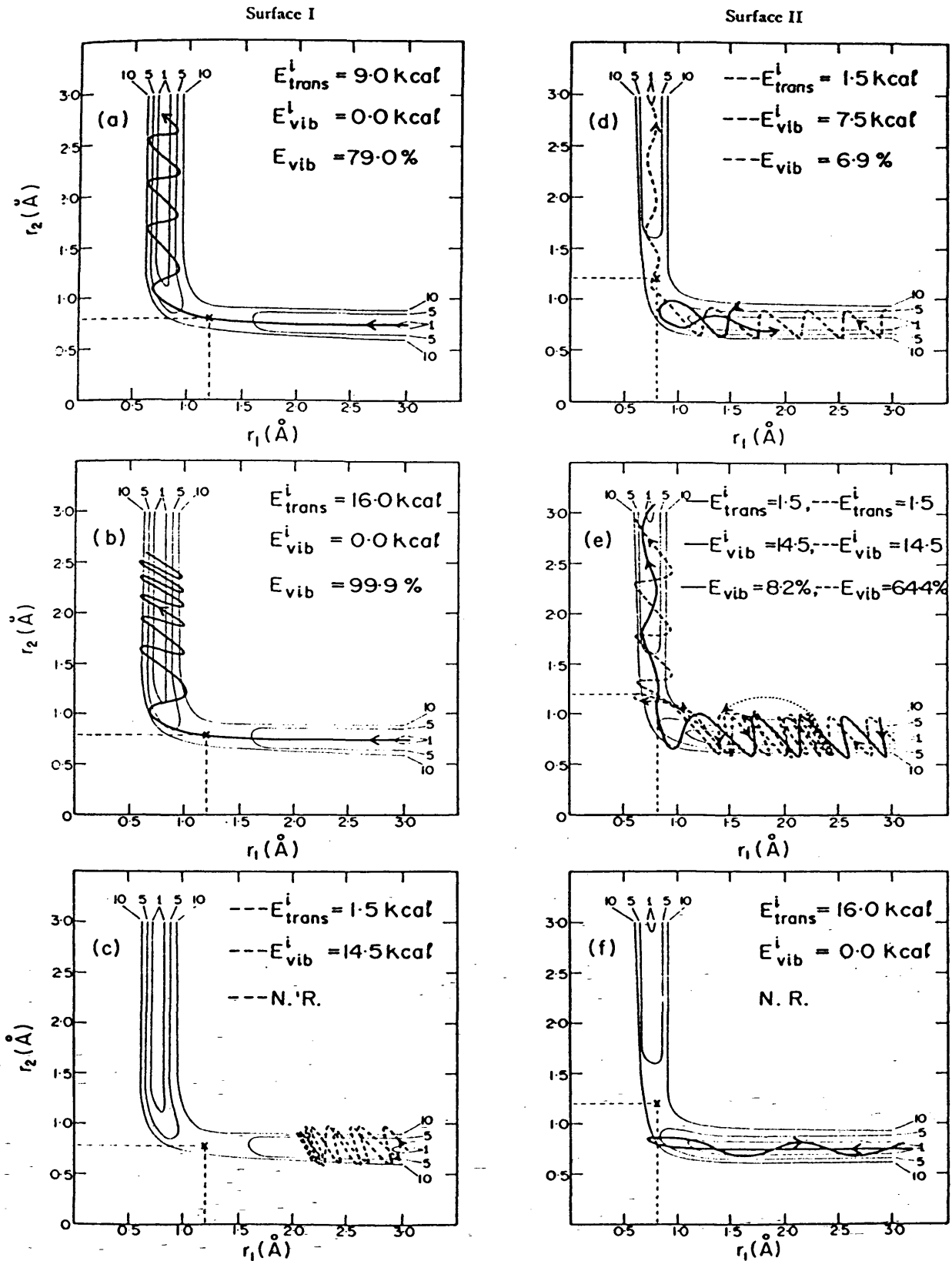
La situation n'est en pratique pas aussi noire que celle que nous venons de décrire. Un certain nombre de travaux systématiques ont par exemple visé à déterminer quels étaient les paramètres déterminants de l'hypersurface dans la répartition d'énergie des produits (et quelle était la forme d'énergie placée dans les réactifs qui favorisait le plus la réaction). De grandes tendances (surtout valables pour les réactions directes) ont ainsi pu être dégagées, notamment sur l'influence de la position d'une barrière [Polanyi et Wong, 1969] ou d'un puits de potentiel [Polanyi, 1972; Fletcher et Whitehead, 1984, Rayez et al, 1986]. Celles-ci sont illustrées sur la figure V.1 dans le cas d'une barrière de potentiel. Pour une combinaison de masses donnée des trois atomes A, B et C, une barrière de potentiel située dans la vallée d'entrée (c'est à dire en un point où  $r_{BC}$  est proche de sa valeur d'équilibre dans la molécule BC isolée) sera plus facilement franchie avec de l'énergie de translation qu'avec de la vibration de la molécule BC (puisque cette liaison n'a pas besoin d'être étirée pour franchir le col) et fournira une proportion importante de l'énergie sous forme de vibration de la liaison A-B (l'énergie interne libérée sert tout d'abord à comprimer la liaison AB avant de commencer à expulser l'atome C). Une barrière de potentiel située dans la vallée de sortie (lorsque  $r_{AB}$  a atteint une valeur proche de la valeur asymptotique d'équilibre et que la liaison B-C est déjà étirée) est, inversement, plus aisément franchie lorsque la molécule BC est vibrationnellement excitée, et favorise l'énergie de translation des produits au détriment de la vibration. Le cas d'un puits de potentiel produira des effets strictement inverses. Ces règles ne sont bien sûr que des tendances générales, mais elles sont souvent assez bien suivies et présentent l'avantage conceptuel de dépendre de paramètres (hauteur et position du puits ou de la barrière) éventuellement accessibles à l'expérience.

Ces raisonnements peuvent être appuyés sur une base un peu plus quantitative et généralisés à des surfaces de formes plus diverses. On considère pour cela que la réaction se passe en deux étapes: une phase d'approche de A vers BC pendant laquelle la distance  $r_{BC}$  reste constante, jusqu'à arriver à la distance internucléaire de la molécule AB, et une phase de séparation pendant laquelle la distance  $r_{AB}$  reste constante, et le produit AB se sépare de C [Evans et Polanyi, 1939; Kuntz et al, 1966]. L'énergie libérée (ou absorbée) pendant chacune de ces phases est alors déterminée d'après le profil énergétique le long du chemin de réaction (ou d'après la surface de potentiel) (cf figure V-2): si  $E_1$  et  $E_3$  désignent les énergies des réactifs et des produits respectivement, et  $E_2$  l'énergie du point de séparation des deux phases,  $E_{12}$  et  $E_{23}$  sont alors les énergies libérées (ou absorbées) dans chacune des deux phases. Lorsque  $E_{12}$  est négative, on considère que la première phase est une phase d'attraction de A par BC, et  $E_{12}$  représente la partie d'énergie déposée pendant la phase

Figure V-1 : Quelques exemples de l'effet de la position d'une barrière de potentiel sur la répartition de l'énergie des produits de réaction et de l'influence de la nature de l'énergie initiale des réactifs sur la probabilité de réaction (d'après [Polanyi et Wong, 1969]).

Surface I: barrière dans la vallée d'entrée

Surface II: barrière dans la vallée de sortie.



d'attraction ("attractive energy release"). On définit ainsi le paramètre  $A_{\perp} = E_{12}/E_{13}$  qui représente le taux d'attraction de la surface. De même, l'énergie dégagée lors de la deuxième phase correspond (en général) à une répulsion entre B et C :  $R_{\perp} = E_{23}/E_{13}$  représente alors la fraction de l'énergie libérée lors de la répulsion de B et C ("repulsive energy release"). L'indice  $\perp$  signifie que l'énergie du point 2 a été calculée en supposant les liaisons AB et BC du complexe ABC égales aux liaisons dans les molécules diatomiques isolées (intuitivement, dans une trajectoire colinéaire tracée dans le plan  $(r_{AB}, r_{BC})$  le modèle décrit correspond à un chemin de réaction bifurquant à angle droit de la vallée d'entrée vers la vallée de sortie). En pratique, cette méthode de calcul ne donne pas toujours des résultats très réalistes car le complexe peut avoir des liaisons très étirées par rapport aux fragments diatomiques. On utilise alors de préférence le chemin d'énergie minimale, et le point de bifurcation est défini par le point où les deux liaisons AB et BC sont étirées d'une même fraction  $\alpha$  (par rapport aux fragments diatomiques). Cette notion peut aussi être affinée en distinguant trois phases : une phase d'approche, une phase de complexe et une phase de séparation. Les critères de passage d'une phase à l'autre sont assez subjectifs. On peut par exemple considérer que la phase centrale commence lorsque la liaison BC s'est étirée d'une valeur supérieure à l'amplitude de la vibration libre de BC à 300 K, et se termine lorsque la liaison AB est inférieure à l'amplitude de vibration de AB à 300 K [Kuntz et al, 1966]. L'énergie dégagée lors de ces trois phases porte le nom d'attractive, mixte et répulsive, et est notée  $A_T$ ,  $M_T$  et  $R_T$  respectivement (T pour mesurée le long de la trajectoire effectivement suivie). Des études systématiques de la corrélation entre la distribution des produits de réaction et les coefficients  $A_{\perp}$  et  $R_{\perp}$  (ou les coefficients  $A_T$ ,  $M_T$  et  $R_T$ ) ont été effectuées par des calculs de trajectoires sur des surfaces aux caractéristiques variées [Kuntz et al, 1966]. Ces travaux ont en particulier mis en évidence une étroite corrélation entre la proportion d'énergie de vibration des produits et le taux d'énergie dégagé dans la phase d'approche  $A_{\perp}$  (cf figure V-3).

Parallèlement aux études numériques de la collision réactive, a été développé un certain nombre de modèles analytiques basés sur une ultra-simplification du processus d'interaction. Ces modèles, qui représentent toujours des cas limites, reproduisent assez rarement quantitativement tous les détails d'une expérience, mais lorsqu'un accord qualitatif est obtenu, ils permettent souvent une meilleure interprétation du mécanisme de la réaction que les études numériques. La plupart de ces modèles ont été tout d'abord développés dans le cas restreint de collisions colinéaires (les trois atomes A, B et C restent alignés tout au long de la collision). Une partie d'entre eux a pu être étendue à des collisions "à trois dimensions" (passant par exemple par un état de transition plié).



Figure V-2 : Profil énergétique le long du chemin de réaction. La barre verticale indique le point d'intersection des vallées d'entrée et de sortie (d'après [Kuntz et al, 1966]).

(a) Surface dans laquelle la majeure partie de l'énergie est libérée sous forme de répulsion entre B et C.

(b) Surface dans laquelle la majeure partie de l'énergie est libérée lors de la phase d'attraction entre A et B.

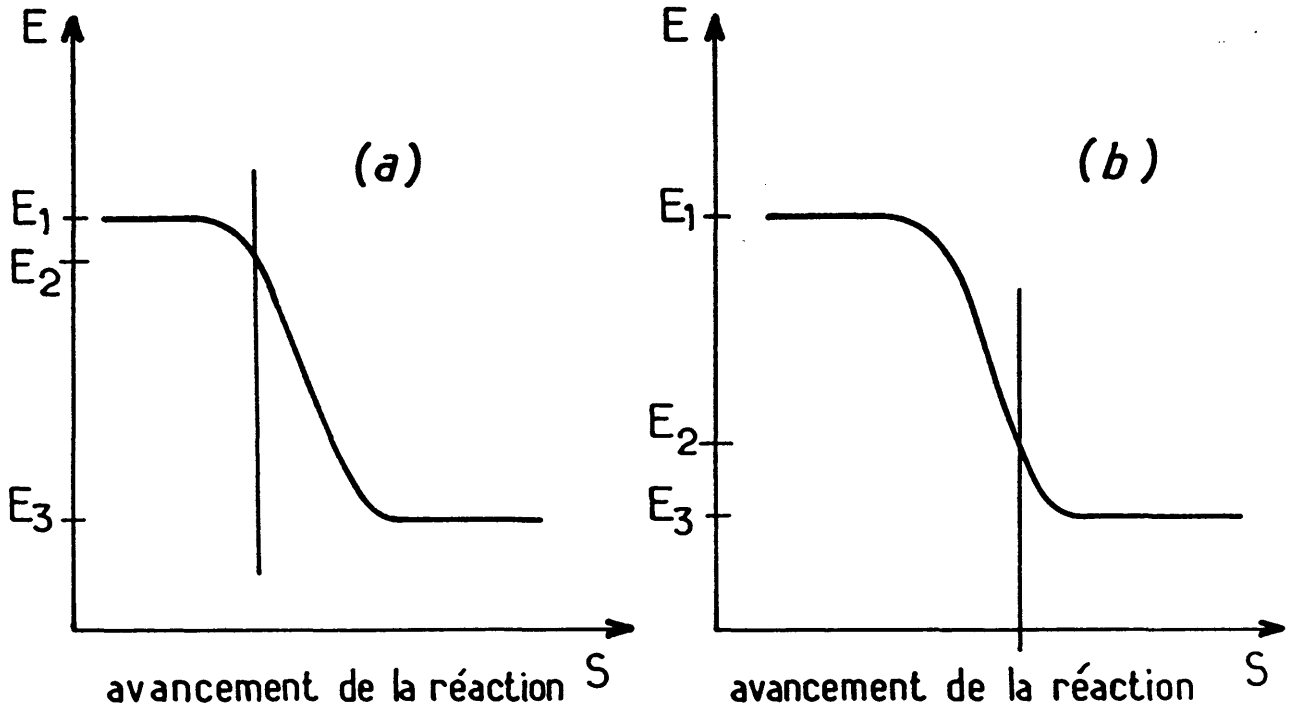
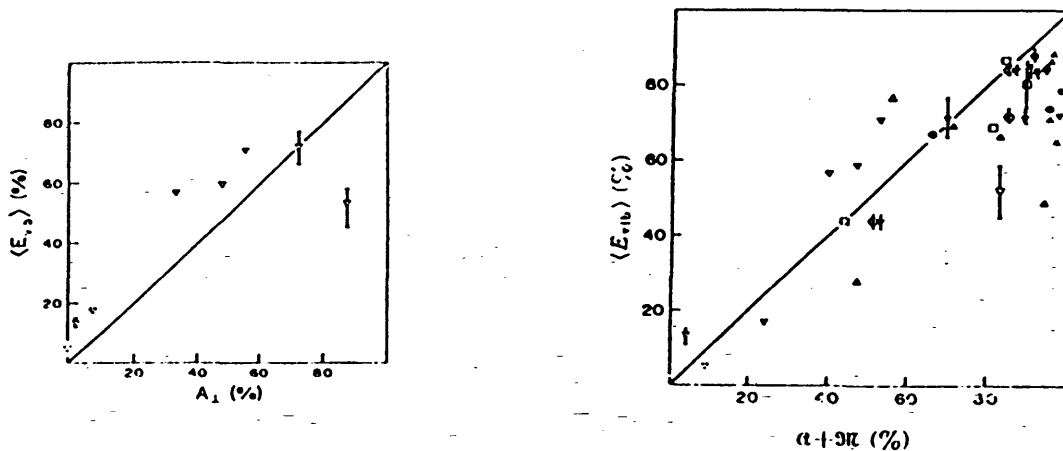


Figure V-3 : Diagrammes de corrélation entre l'énergie de vibration des produits (calculée par la méthode des trajectoires classiques) et

(a)  $A_{\perp}$  pour la combinaison de masse léger + lourd-lourd

(b)  $A_{\perp} + M_{\perp}$  pour les autres combinaisons de masses.



Cependant, du fait de leur origine, ceux-ci sont mal adaptés au traitement de la rotation dont ils ne tiennent en général pas compte. Nous pouvons citer par exemple le modèle du "Spectator Stripping" dans lequel on suppose que l'atome C est un simple spectateur de la collision entre les atomes A et B (c'est à dire qu'il possède la même impulsion avant et après la collision). Vient ensuite toute une série de modèles dans lesquels la réaction est plus ou moins supposée se passer en deux étapes: formation de la liaison A-B puis rupture de la liaison B-C. Ceux-ci diffèrent les uns des autres suivant les types d'interaction introduites entre les deux paires d'atomes [Polanyi, 1973]: le modèle impulsif suppose par exemple une répulsion instantanée entre B et C, un autre modèle suppose l'application d'une force constante pendant un certain temps, d'autres modèles prennent une force décroissant linéairement ou exponentiellement (modèle DIPR) avec la distance B-C. L'interaction A-B est enfin modélisée (au moment de la cassure de la liaison B-C) par un oscillateur, de raideur constante, ou éventuellement dépendant du temps (modèle FOTO). A côté de tous ces modèles, le mécanisme du harponage tient une place assez particulière, surtout grâce aux nombreux succès qu'il a remportés dans l'interprétation de bon nombre de réactions formant une liaison ionique (réactions entre alcalins ou alcalino-terreux et molécules d'halogènes par exemple) qui ont constitué pendant longtemps la quasi-totalité des réactions étudiées [Herschbach, 1966]. Ces systèmes sont caractérisés par des surfaces ioniques basses en énergie qui "croisent" les surfaces covalentes à des distances internucléaires assez élevées (de 5 à 15 Å suivant les cas). Lorsque les deux partenaires de collision franchissent (adiabatement) le point de croisement des surfaces, la configuration électronique passe brusquement de covalente à ionique: le système passe alors d'une interaction de Van der Waals à une interaction ionique beaucoup plus attractive. Tout semble ainsi se passer comme si l'alcalin "lançait" son électron externe sur la molécule d'halogène et utilisait ensuite celui-ci pour se "hisser" jusqu'à elle, d'où ce très joli nom d'harponage.

Les quelques mécanismes que nous venons d'évoquer correspondent tous à des collisions directes, c'est à dire se passant en un temps inférieur à ou de l'ordre de grandeur de la période de vibration la plus courte du complexe de collision. Pour les collisions nettement plus longues, on s'accorde le plus souvent à considérer que l'énergie se retrouve distribuée statistiquement entre les différents modes d'énergie interne et externe: c'est alors le domaine privilégié des théories statistiques. La plus simple d'entre elles, la distribution "Prior", suppose une équipartition microcanonique entre les états internes et externes des produits [Levine et Bernstein, 1973]. La théorie de l'espace des phases (PST) permet d'inclure les effets de contraintes de moment cinétique [Pechukas et al, 1966]. Enfin, des théories plus sophistiquées comme la théorie de l'état de transition (TST) [Pelzer et Wigner, 1932;

Pechukas, 1981], la théorie unifiée (UST) [Miller, 1976], ou les théories RRKM [Marcus, 1951] prennent en compte les caractéristiques plus détaillées du complexe de collision.

La théorie de l'information constitue une dernière approche assez particulière: celle-ci se propose de mesurer le degré d'information apporté par l'expérience en comparant la distribution expérimentale ou numérique à une distribution statistique [Levine et Bernstein, 1973]. On considère que la réaction apporte d'autant plus d'information que l'écart entre les deux distributions est élevé. Comme les écarts observés sont souvent considérables, on utilise le plus souvent le logarithme du rapport des deux distributions. On peut ainsi tracer le logarithme du rapport des deux distributions vibrationnelles ou rotationnelles en fonction de l'énergie vibrationnelle ou rotationnelle; on obtient alors un tracé du "degré de surprise" apporté par la réaction ("Surprisal plot"). Ce tracé est souvent linéaire; on considère alors qu'il existe une relation simple entre le mécanisme de la réaction et le modèle qui a servi de référence, bien que le fondement physique du lien ne soit pas clairement établi [Levine, 1979]. Une interprétation plus pragmatique de cette approche consiste à considérer que lorsque la relation est linéaire, un seul paramètre suffit à représenter tous les résultats expérimentaux [Polanyi, 1973]. D'une certaine manière, cette technique permet de séparer dans les courbes expérimentales ce qui était a priori prévisible de ce qui l'était moins. Elle est aussi parfois utilisée pour extrapoler les résultats expérimentaux, mais avec une fiabilité extrêmement limitée.

Dans ce chapitre consacré à la discussion des mécanismes de la réaction  $I_2 + F \rightarrow IF + I$ , nous nous proposons tout d'abord de rappeler l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur cette réaction ainsi que, de façon plus générale, sur la famille des réactions entre atome d'halogène et molécule d'halogène ou d'interhalogène (partie V.B). Nous présenterons ensuite les caractéristiques attendues des surfaces de potentiel  $I_2F$  (dont la géométrie est assez peu connue). Les résultats des calculs de trajectoires effectués sur des surfaces semi-empiriques seront alors présentés (partie V.C). Compte-tenu de tous ces éléments, la discussion proprement dite du mécanisme de réaction pourra enfin être abordée dans une dernière partie (V.D).

V.B PRÉSENTATION DE LA RÉACTION: LES TRAVAUX EXPERIMENTAUXV.B.1 Les réactions entre halogènes et interhalogènes :  $X + YZ \rightarrow XY + Z$ 

Les réactions entre atomes et molécules d'halogènes ou d'interhalogènes constituent la première grande famille de réactions du type  $A + BC$  qui ait été étudiée en jets moléculaires croisés dès que l'introduction de la technique de détection des produits par spectrométrie de masse a permis de détecter des espèces autres que les alcalins (ou des molécules contenant des alcalins). Cette famille présente en effet l'intérêt de pouvoir donner lieu à des processus d'une grande variété. Cette richesse provient de la conjonction de plusieurs facteurs. Les liaisons chimiques entre halogènes ont un caractère essentiellement covalent avec un faible caractère ionique du fait des faibles différences d'électronégativité des halogènes. Ainsi, contrairement aux réactions entre alcalins et halogènes les plus étudiées jusqu'alors, et dont les mécanismes sont dominés par le transfert de charge puis par l'interaction ionique, les potentiels d'interaction des trihalogènes peuvent revêtir des aspects beaucoup plus variés et conduire à des dynamiques de réaction très diversifiées. Cette diversité est en partie due à la structure et à la stabilité de la molécule trihalogène XYZ intermédiaire de la réaction, qui ne semble pas obéir à une règle générale: en effet, les modèles basés sur le remplissage d'orbitales moléculaires indépendantes [Walsh, 1953] sont très fructueux pour prédire la géométrie de toutes les molécules triatomiques sauf justement celles comprenant 21 électrons de valence comme les interhalogènes (cf § V.C.1.a). Dans ce cas, la contribution des orbitales moléculaires favorisant une géométrie coudée équilibre à peu près celle des orbitales favorisant la configuration linéaire: le modèle conclut donc à une indétermination. En pratique, on doit donc s'attendre à observer des variations importantes de la géométrie suivant les constituants X, Y et Z (ce qui n'est en général pas le cas des autres familles de molécules triatomiques). Ainsi, des angles d'équilibre compris entre  $120^\circ$  pour F-I-I et F-I-Cl [Firth et al, 1987; 1988] et  $150^\circ$  pour F-Cl-Cl [Firth et Grice, 1987a] ont été prédites. La stabilité du trihalogène (par rapport à la voie de dissociation la plus basse) qui peut être grande (60 kJ/mol pour ClIF) ou au contraire faible (19,5 kJ/mol pour  $I_2F$  [Valentini et al, 1977a]), voire inexistante, joue un rôle important sur la probabilité de former un complexe de réaction. Du fait de cette grande diversité des surfaces de potentiel, la comparaison de plusieurs séries de réactions dans lesquels un des 3 atomes est remplacé par son voisin supérieur ou inférieur dans la classification périodique ne fera pas intervenir uniquement des facteurs

d'ordre cinématique, mais pourra amener d'importants changements dans les surfaces de potentiel et donc dans la dynamique des réactions.

La quasi-totalité des expériences effectuées sur les réactions entre halogènes ont utilisé la technique de détection des produits de réaction par spectrométrie de masse. Seules font exception quelques expériences réalisées à Garching et à Edimbourg qui ont fait appel à la fluorescence induite par laser pour détecter la molécule IF et que nous présentons séparément (§ V.B.2). Les études réalisées en spectrométrie de masse peuvent être séparées en deux groupes suivant l'époque de leur réalisation.

Tout d'abord, les expériences réalisées à la fin des années soixante, soit donc au tout début de l'introduction de la technique de spectrométrie de masse, ne comprenaient la plupart du temps pas d'étude des distributions de vitesses des produits, ni même parfois de sélection de vitesse des réactifs; ou, pour celles qui en disposaient, elles ne possédaient pas de procédure fiable pour remonter aux distributions angulaires dans le centre de masse de la réaction. Ainsi, seuls les caractères les plus marquants de ces distributions angulaires ont pu être observés dans ces expériences, comme par exemple le rapport d'intensité des pics de diffusion vers l'avant ou vers l'arrière qui permet d'estimer la durée de vie du complexe de collision, ou la largeur absolue du pic de réaction vers l'avant qui permet d'évaluer le caractère plus ou moins direct de la réaction.

Au contraire, les expériences menées dans le courant des années quatre-vingt, en particulier sous l'impulsion de R. Grice, ont pu bénéficier de meilleures sensibilités des montages expérimentaux et d'une amélioration de la technique des jets supersoniques. De plus, les procédures de traitement des données mesurées dans le référentiel du laboratoire pour remonter aux distributions angulaires et de vitesses dans le référentiel du centre de masse ont été affinées [Siska, 1973] et surtout leur efficacité accrue par l'emploi d'ordinateurs. C'est ainsi que l'on a pu s'intéresser à des détails plus fins des distributions angulaires ou évaluer l'importance de la partie isotrope de la distribution angulaire qui autrefois était difficilement séparable du bruit de fond produit par les molécules du gaz résiduel, et qui, dans certains cas correspond à la majorité des produits de réaction.

| X \ Y | F           | Cl          | Br          | I           |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| F     | 1,60<br>155 | 2,62<br>253 | 2,54<br>245 | 2,77<br>268 |
| Cl    | 2,62<br>253 | 2,48<br>239 | 2,23<br>215 | 2,15<br>208 |
| Br    | 2,54<br>245 | 2,23<br>215 | 1,97<br>190 | 1,82<br>175 |
| I     | 2,77<br>268 | 2,15<br>208 | 1,82<br>175 | 1,54<br>149 |

*Tableau V-1 : Energies de dissociation*

*D<sub>0</sub> des halogènes et interhalogènes. La première ligne indique la valeur en eV, et la seconde en kJ/mole. Ces données sont extraites de [Huber et Herzberg, 1979] sauf pour IF [Clyne et Mc Dermid, 1978].*

Nous allons présenter ci-dessous quelques unes des caractéristiques générales qui se dégagent de l'ensemble de ces réactions. Il va de soi que ce faisant, nous allons comparer des résultats de travaux effectués avec des sensibilités différentes, et aussi à des énergies cinétiques de collision pouvant varier de 5 à 75 kJ/mol. Les stabilités des molécules d'halogène et d'interhalogène sont indiquées dans le tableau V-1. Pour les halogènes, celle-ci augmente de l'iode au chlore puis rediminue fortement pour le fluor (à cause de l'absence d'orbitales d qui renforcent la liaison des autres halogènes). Pour les interhalogènes, elle augmente grosso-modo avec la différence d'électronégativité des deux atomes. La combinaison de ces deux facteurs privilégie (du point de vue exothermicité) les réactions entre un atome léger (F ou Cl) et une molécule diatomique comprenant des atomes plus lourds. Toutes les réactions étudiées peuvent se regrouper en un certain nombre de catégories suivant les mécanismes mis en évidence (les réactions faisant intervenir un interhalogène seront notées X + YZ ou X + ZY suivant que le produit de réaction est XY ou XZ respectivement).

Considérons tout d'abord les réactions directes dans lesquelles l'atome incident X vient percuter directement l'atome Y et l'arracher de la molécule YZ. Ces réactions se passent pratiquement sans aucune interaction entre les atomes X et Z et la formation de la liaison X-Y s'effectue simultanément avec la brisure de la liaison Y-Z. Elles sont en général caractérisées par une distribution angulaire fortement piquée vers l'avant (c'est à dire que la molécule XY formée s'en va -dans le référentiel du centre de masse- dans la direction du jet atomique X). Elles sont en outre accompagnées d'un plus ou moins grand transfert d'impulsion entre l'atome initial X et l'atome produit Z, le cas extrême où aucun transfert n'a lieu (modèle du "spectator stripping") n'étant pas rencontré dans cette famille.

On peut classer dans cette catégorie les réactions  $\text{Cl} + \text{Br}_2$  [Lee et al, 1968; Beck et al, 1968; Cross et Blais, 1969; Blais et Cross, 1970; Valentini et al, 1977b],  $\text{Cl} + \text{I}_2$  [Cross et Blais, 1971; Hoffman et al, 1983] et  $\text{F} + \text{Br}_2$  [Firth et Grice, 1987 b] qui présentent une très forte proportion d'énergie de recul (une fraction de l'énergie totale  $\langle f' \rangle \simeq 0,5$ ), ou  $\text{Cl} + \text{BrI}$  [Lee et al, 1969; Cross et Blais, 1971] dans laquelle l'énergie de recul est moindre ( $\langle f' \rangle \simeq 0,2$ ), mais encore nettement supérieure à la valeur prédite dans ce cas par le modèle du pur "spectator stripping" (0,06).

Une deuxième catégorie regroupe toutes les réactions laissant apparaître des complexes de plus ou moins longue durée de vie, c'est à dire des réactions dans lesquelles l'atome se lie à la molécule diatomique avant que la liaison de celle-ci soit brisée. Elles sont caractérisées par deux pics intenses, l'un vers l'avant, l'autre vers l'arrière, dont le rapport d'intensité donne une indication sur l'ordre de grandeur du rapport de la durée de vie du complexe à sa période de rotation (un complexe de très longue durée de vie donne une distribution avant-arrière symétrique, alors qu'un complexe de durée de vie courte donne une distribution préférentiellement piquée vers l'avant [Fisk et al, 1967]). On trouve par exemple la réaction  $\text{Br} + \text{I}_2$  [Lee et al, 1968] pour laquelle la durée de vie du complexe  $\text{Br-I-I}$  est comparable à sa période de rotation; parmi les réactions conduisant à un complexe de durée de vie sensiblement égale à une demi-période de rotation, citons  $\text{Cl} + \text{IBr}$  [Lee et al, 1969; Cross et Blais, 1971],  $\text{F} + \text{Cl}_2$  [Firth et Grice, 1987a] et  $\text{F} + \text{ICl}$  [Firth et al, 1987].

Enfin, quelques réactions ne correspondent à aucune des deux principales catégories énoncées ci-dessus, comme  $\text{Br} + \text{ClI}$  qui est caractérisée par une diffusion prédominante des réactifs vers l'arrière [Lee et al, 1969]. Pour finir, la réaction  $\text{F} + \text{I}_2$  sur laquelle nous reviendrons en détail dans le prochain paragraphe et qui présente un aspect bimodal marqué, avec une distribution prédominante comportant un maximum vers l'arrière, mais s'étendant à tous les angles, d'énergie de translation moyenne  $\langle f' \rangle = 0,31$ , et une seconde distribution piquée vers l'avant, beaucoup moins intense et d'énergie de recul plus faible ( $\langle f' \rangle = 0,19$ ) [Firth et al, 1988].

Indépendamment des distributions angulaires, on peut s'intéresser à la répartition de l'énergie disponible entre les différents modes, et plus particulièrement à la fraction apparaissant sous forme d'énergie de recul. Celle-ci est en effet la seule directement mesurée dans les expériences de détection par spectrométrie de masse (qui ne distinguent pas la rotation de la vibration). On observe alors curieusement que ces différentes réactions peuvent se regrouper autour de deux valeurs bien séparées de  $\langle f' \rangle$  :

- 0,5 : F + Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, ICl;  
Cl + IBr, I<sub>2</sub>,
- 0,2 à 0,3: F + I<sub>2</sub>;  
Cl + Br<sub>2</sub>, BrI.

On peut constater dans le cas des réactions du chlore atomique que la proportion d'énergie de recul semble être liée à l'espèce diatomique formée ClI ou ClBr [Cross et Blais, 1971], mais curieusement, de façon opposée à ce que prévoirait le modèle du spectator stripping (0,03 et 0,06 respectivement). Cette corrélation se retrouve aussi sur les distributions angulaires qui sont très similaires pour les couples de réactions Cl + IBr et Cl + I<sub>2</sub> d'une part, et Cl + Br<sub>2</sub>, Cl + BrI d'autre part [Lee et al, 1968] (cf figure V-4).

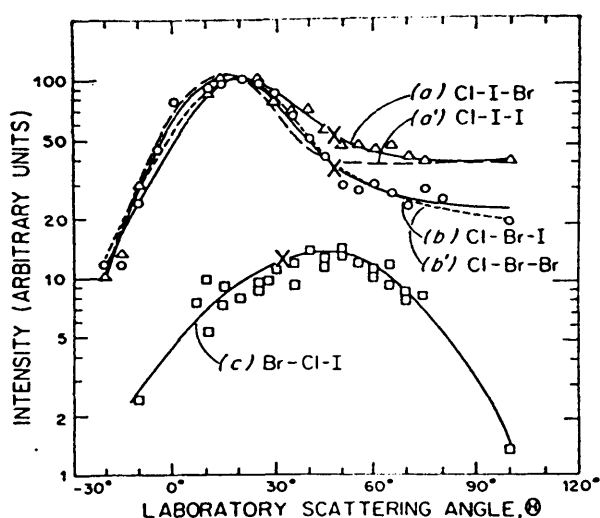


Figure V-4 : Distributions angulaires de ICl ou BrCl produits dans les réactions

- (a) Cl + IBr
- (a') Cl + I<sub>2</sub>
- (b) Cl + BrI
- (b') Cl + Br<sub>2</sub>
- (c) Br + ClI

(d'après [Lee et al, 1969])

La comparaison des réactions Cl + IBr (1) et Cl + BrI (2) peut être poursuivie plus loin. Ces deux réactions présentent des exoénergicités voisines (33 et 40 kJ/mol respectivement), mais conduisent donc à des répartitions de l'énergie et des distributions angulaires très différentes. Ces différences peuvent s'interpréter à partir de la différence de stabilité des complexes de collision Cl-I-Br et Cl-Br-I: une règle empirique indique en effet que dans les molécules triatomiques du type ABC ou AB<sub>2</sub> ne contenant pas d'hydrogène, la configuration la plus stable est celle dans laquelle l'atome le moins électronégatif se trouve au milieu [Peyerimhoff et Bunker, 1968; Bunker et Peyerimhoff, 1974] (cf § V.C.1). Ainsi, dans ce cas précis, Cl-I-Br étant plus stable que Cl-Br-I, sa durée de vie sera plus longue, et la réaction correspondante fera intervenir un complexe de plus grande durée de vie que la seconde, comme le suggèrent les distributions angulaires. De même, toujours d'après cette règle, le troisième complexe que l'on peut former avec ces trois mêmes atomes Br-Cl-I doit être le moins stable. De fait, la section efficace mesurée de la



réaction  $\text{Br} + \text{C}\ell\text{I}$  (3) est 5 fois plus faible que celle des réactions (1) et (2), et cette grande différence de réactivité a été interprétée à l'époque par l'existence d'une importante barrière d'activation (estimée à 21 kJ/mol) liée à la faible stabilité du complexe  $\text{Br-C}\ell\text{-I}$  [Lee et al, 1969]. Il est aussi possible que cette réaction donne lieu à des trajectoires migratoires (cf § V.D.3.a) dans lesquelles l'atome de brome attaquerait la molécule de  $\text{IC}\ell$  du côté de l'atome d'iode pour former transitoirement le complexe  $\text{Br-I-C}\ell$ ; celui-ci ne peut pas se dissocier dans la voie  $\text{BrI} + \text{C}\ell$  qui est endothermique (de 33 kJ/mol), mais peut soit se dissocier vers la voie d'entrée (en produisant alors une collision inélastique), soit, après migration de l'atome de chlore, donner le résultat  $\text{BrC}\ell + \text{I}$ . Cette interprétation qui demande à être étayée par des données plus détaillées que celles obtenues par Lee, présente l'avantage d'expliquer la distribution angulaire fortement piquée vers l'arrière (cf figure V-4) que l'on ne retrouve que dans une seule autre réaction de la famille :  $\text{F} + \text{I}_2$  où cette diffusion vers l'arrière a justement été attribuée à des trajectoires migratoires analogues [Firth et al, 1988] (cf § V.B.2). Elle est en outre compatible avec la très faible constante de vitesse mesurée pour la réaction  $\text{Br} + \text{C}\ell\text{I}$  à 300 K ( $k = 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) qui indique la présence d'une barrière d'activation qui pourrait apparaître au cours de la migration [Clyne et Cruse, 1972].

Les principaux résultats (sections efficaces différentielles et distributions d'énergie) des différentes réactions du fluor atomique avec des halogènes ou interhalogènes ( $\text{F} + \text{C}\ell_2$  [Firth et Grice, 1987a],  $\text{F} + \text{Br}_2$  [Firth et Grice, 1987b] et  $\text{F} + \text{IC}\ell$  [Firth et al, 1987]) sont récapitulés sur la figure V-5. Ces expériences ont toutes été réalisées à des énergies de collision assez élevées (32 à 34 kJ/mole) ce qui tend à favoriser les mécanismes d'arrachement direct (comme dans  $\text{F} + \text{Br}_2$  ou la partie piquée vers l'avant de la distribution de  $\text{F} + \text{IC}\ell$ ) ou des complexes de relativement courte durée de vie ( $\text{F} + \text{C}\ell_2$ , la partie isotrope de  $\text{F} + \text{IC}\ell$ ).

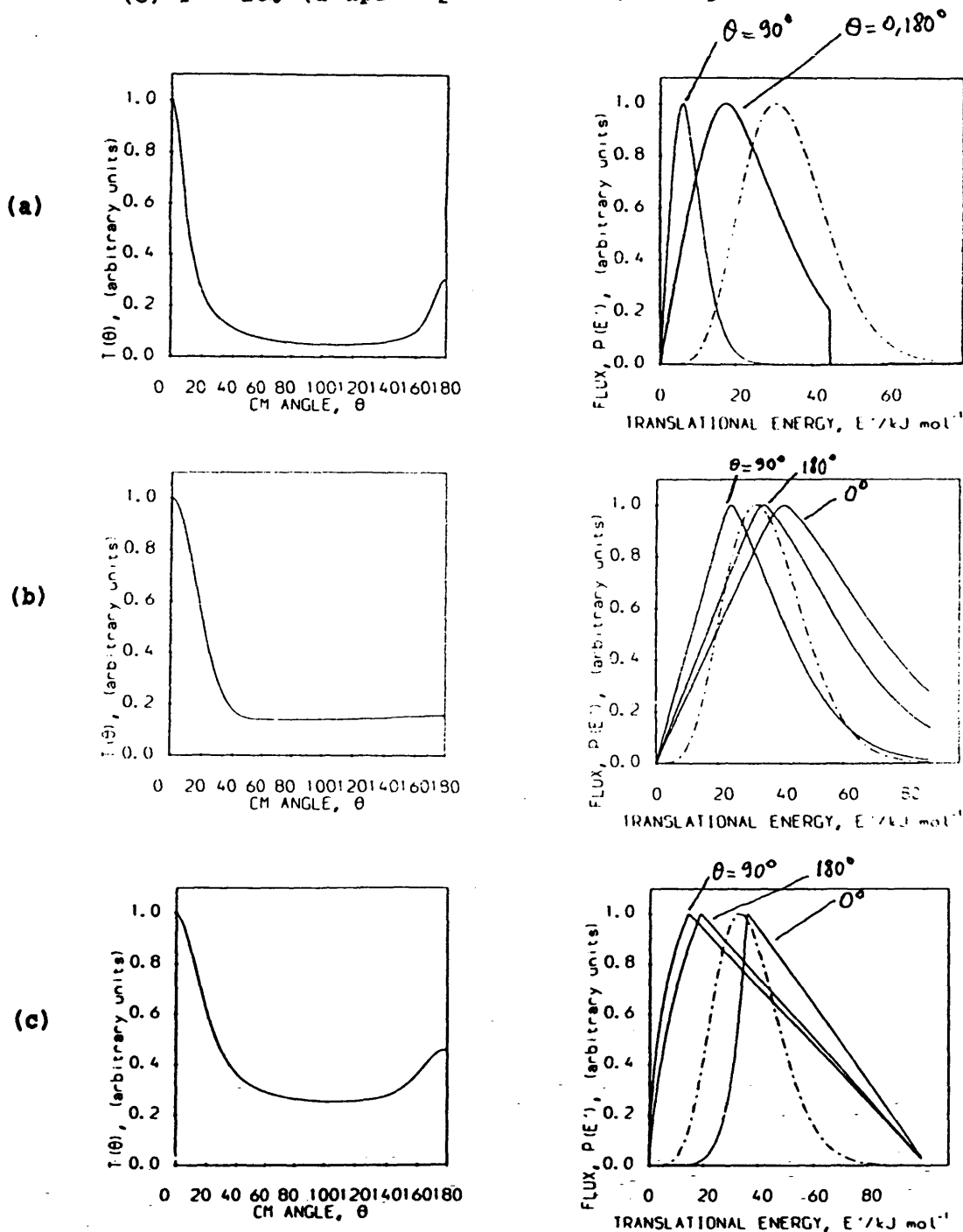
Enfin, l'influence de l'énergie cinétique de collision sur les produits de réaction a été étudiée dans les réactions  $\text{C}\ell + \text{Br}_2$  (entre 28 et 74 kJ/mole) [Valentini et al, 1977b] (cf figure V-6) et  $\text{C}\ell + \text{I}_2$  (entre 26 et 61 kJ/mole) [Hoffman et al, 1983] (cf figure V-7): aucun effet n'a été observé sur les distributions angulaires. La répartition de l'énergie n'est pas non plus affectée par la variation d'énergie de collision dans  $\text{C}\ell + \text{I}_2$ . Au contraire, dans la réaction  $\text{C}\ell + \text{Br}_2$ , si l'énergie de recul la plus probable correspond toujours à environ 15 % de l'énergie disponible, on voit apparaître un large épaulement au voisinage de  $f_T \approx 0,4$  à 0,5 à la plus basse des énergies de collision étudiées (28 kJ/mole).

Figure V-5 : Sections efficaces différentielles (1ère colonne) et distributions d'énergie de recul (2ème colonne) des réactions

(a)  $F + Cl_2$  (d'après [Firth et Grice, 1987a])

(b)  $F + Br_2$  (d'après [Firth et Grice, 1987b])

(c)  $F + IC\ell$  (d'après [Firth et al, 1987])



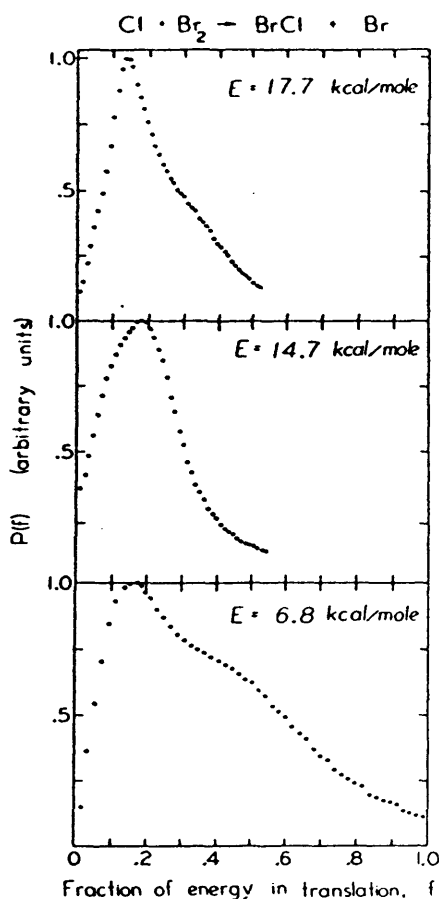
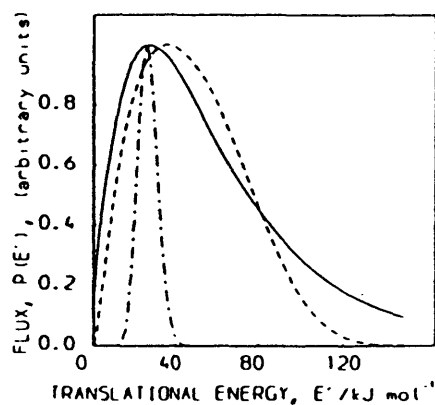
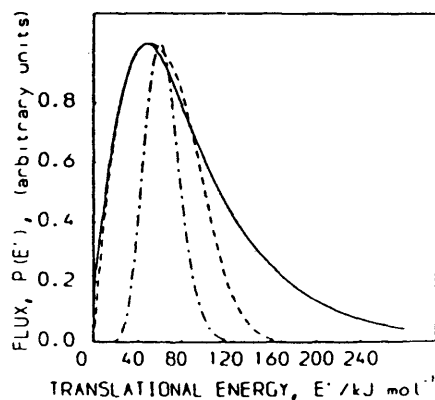


Figure V-6



(a)



(b)

Figure V-7

**Figure V-6** : Variation de la distribution d'énergie de recul de  $\text{BrCl}$  formé dans la réaction  $\text{Cl} + \text{Br}_2$  en fonction de l'énergie cinétique de collision (d'après [Valentini et al, 1977b]).

**Figure V-7** : Distribution d'énergie de recul de  $\text{ICl}$  formé dans la réaction  $\text{Cl} + \text{I}_2$ , à une énergie de collision de 61 (en haut) et 26 kJ/mole (en bas) respectivement (d'après [Hoffman et al, 1983]).

Quelques expériences de fluorescence induite par laser ont été réalisées,  $\text{IF}$  étant le produit de réaction détecté. Cet interhalogène est en effet le plus adapté à cette technique si l'on choisit d'utiliser des lasers visibles. La durée de vie radiative de son état B ( $\approx 8 \mu\text{s}$ ) n'est pas trop élevée, le dipole de la transition ( $\text{B} \rightarrow \text{X}$ ) (transition singulet-triplet) étant assez important du fait de la présence de l'atome d'iode (qui est lourd). Parmi les interhalogènes contenant de l'iode, l'état B de  $\text{IF}$  est celui qui compte le plus grand nombre d'états vibrationnels stables ( $v'=0$  à 9) [Clyne et McDermid, 1978] (le seuil de prédissociation est de  $v'=2$  pour  $\text{ICl}$  [Kitamura et al, 1985] et sans doute

$v'=0$  pour IBr [Child, 1976]). De ce fait, IF est actuellement le seul interhalogène qui ait été détecté par fluorescence induite par laser dans une expérience de collision réactive. Si on se limite aux seules réactions ne comprenant que des halogènes, (c'est à dire en excluant par exemple les réactions du type F + RI étudiée par Wanner (avec R radical organique)), il ne reste que la série de réactions F + ICl, IBr, I<sub>2</sub> qui ont toutes été étudiées à Garching [Trickl et Wanner, 1983] et à Edimbourg (pour F + I<sub>2</sub>) [Donovan et al, 1980; Wheeler, 1982] (cf § V.B.2). Le résultat essentiel apporté par ces trois expériences, et que nous avons montré être un artefact dans le cas de F + I<sub>2</sub> (voir partie IV.C) était une production importante de IF dans le niveau  $v=0$  de l'état  $X^1\Sigma^+$ . Si on excepte les populations des niveaux  $v=0$  et 1, les distributions vibrationnelles observées s'étendent jusqu'à la limite d'énergie disponible ( $v=11$  pour F + ICl,  $v=16$  pour F + IBr et  $v=18$  pour F + I<sub>2</sub>), et sont légèrement inversées (cf figure V-8). Pour la réaction F + ICl, la distribution d'énergie interne est en bon accord avec les mesures d'énergie de translation effectuées par spectrométrie de masse [Firth et al, 1987], sauf pour les niveaux  $v=0$  et 1 (cf figure V-9). La distribution rotationnelle de la réaction F + ICl a pu être représentée par une distribution Boltzmannienne de température caractéristique comprise entre 2750K ( $v=0$ ) et 250K ( $v=11$ ). Les fractions d'énergie rotationnelle moyenne  $\langle f'_R(v) \rangle$  et vibrationnelle  $f'_v(v)$  de chaque niveau vibrationnel sont apparues reliées par une loi linéaire du type  $\langle f'_R(v) \rangle = 0,24 [1 - f'_v(v)]$  avec une assez bonne précision (cf figure V-10). Nous<sup>R</sup> reviendrons plus en détail sur ces expériences et plus particulièrement sur la réaction de F avec l'iode dans le prochain paragraphe.

### V.B.2 La réaction I<sub>2</sub> + F → IF + I : les travaux antérieurs

La réaction I<sub>2</sub> + F → IF + I est une réaction rapide dont la constante de vitesse, mesurée en écoulement (à 298 K) est de [Appelman et Clyne, 1975] :

$$k_R = \langle \sigma_R v_R \rangle = (4,3 \pm 1,1) 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{V-1})$$

Si on néglige les variations de la section efficace avec la vitesse relative, on peut écrire

$$k_R \simeq \langle \sigma_R \rangle \langle v_R \rangle \quad (\text{V-2})$$

où la vitesse relative moyenne dans une vapeur isotrope est donnée par :

Figure V-8 : Distributions vibrationnelles (flux) mesurées par Trickl et Wanner [1983]:

(a) F + ICl

(b) F + IBr

(c) F + I<sub>2</sub>

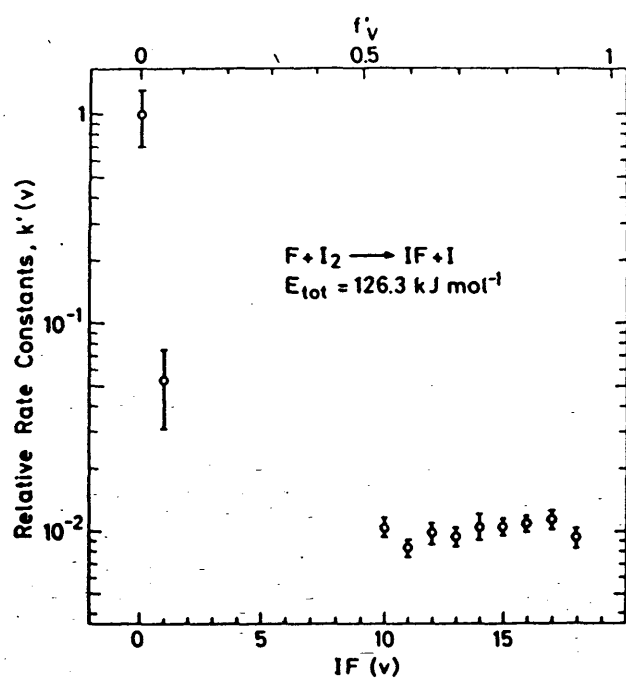
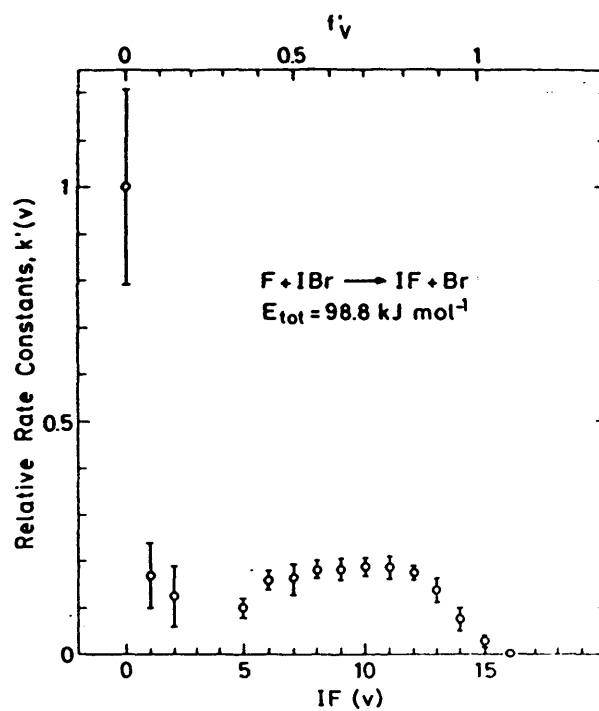
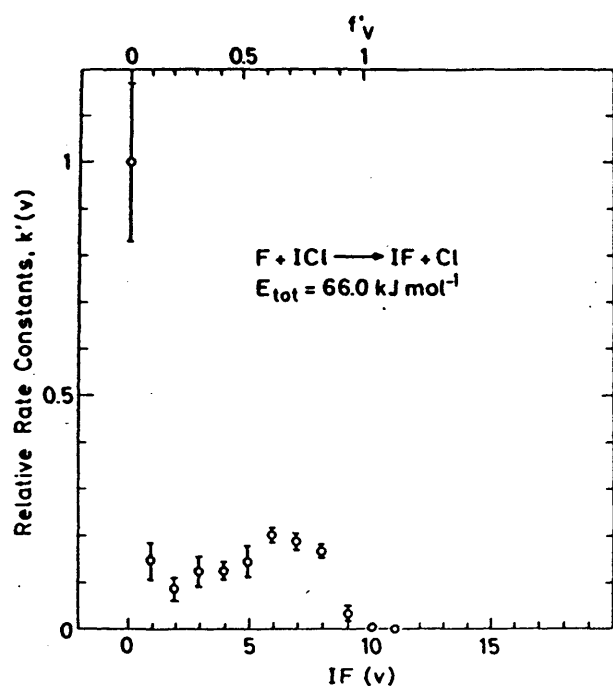


Figure V-9 : Réaction  $F + ICl$  : comparaison de la distribution d'énergie de recul de IF mesurée par temps de vol [Firth et al, 1987] avec celle déduite des mesures d'énergie interne [Trickl et Wanner, 1983]. (D'après [Firth et al, 1987]).

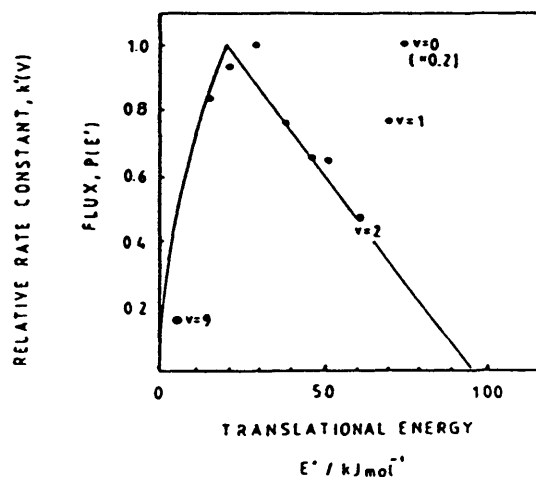
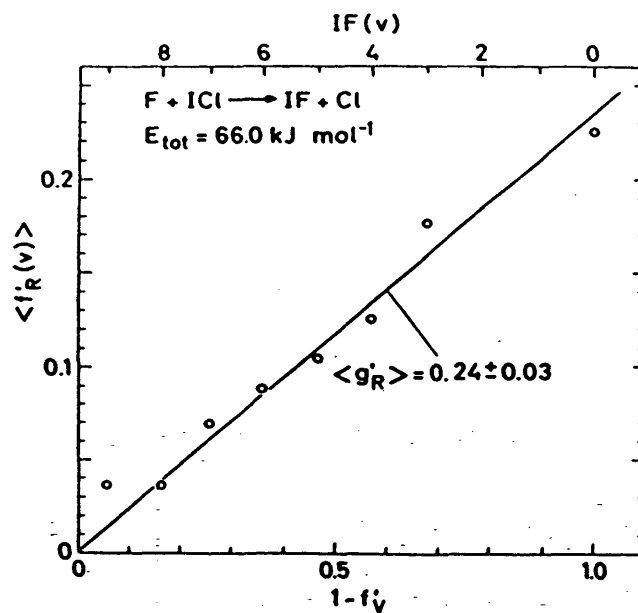


Figure V-10 : Réaction  $F + ICl$  : corrélation entre l'énergie rotationnelle moyenne de chaque niveau vibrationnel et l'énergie disponible dans le niveau correspondant.



$$\langle v_r \rangle = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi \mu}} \quad (\text{V-3})$$

La section efficace moyenne de réaction vaut alors

$$\langle \sigma_r \rangle = 72 \pm 18 \text{ \AA}^2 \quad (\text{V-4})$$

Plusieurs expériences de jets croisés ont été réalisées pour étudier cette réaction. Les produits de réaction étaient aussi bien détectés par spectrométrie de masse permettant de mesurer les distributions angulaires, que par fluorescence induite par laser qui permet de déterminer la répartition de leur énergie interne.

Tout d'abord, deux expériences réalisées en spectrométrie de masse, mais sans analyse de la distribution de vitesse des produits ont été présentées simultanément. Celles-ci, réalisées à des énergies de collision différentes ( $\approx 3$  kJ/mol pour un jet de fluor dissocié par décharge [Carter et al, 1973] et  $\approx 8$  kJ/mol pour un jet de fluor dissocié thermiquement [Wong et Lee, 1973]) ont fourni des conclusions assez contradictoires : la première distribution angulaire comportait un pic vers l'arrière ( $\theta \approx 180^\circ$ ) avec de larges ailes sur les côtés ( $\theta \approx 90^\circ$ ), alors que la seconde a révélé une distribution pratiquement isotrope, avec un léger maximum vers l'avant. Ces deux expériences s'accordaient cependant pour observer qu'une faible fraction de l'énergie totale apparaît sous forme d'énergie de recul ( $\langle f' \rangle \approx 0,15$ ).

Plus tard, et là encore à peu près simultanément, deux groupes de recherche ont étudié par fluorescence induite par laser la molécule IF produite par réaction du fluor atomique avec de l'iode ou des interhalogènes contenant de l'iode. L'expérience d'Edimbourg était réalisée à l'aide d'un laser à colorant pulsé pompé par azote, fonctionnant dans la gamme 460 - 490 nm et ne pouvait donc accéder qu'aux populations des plus bas niveaux vibrationnels de l'état X ( $v \leq 3$ ). Un premier résultat indiquait une distribution légèrement inversée (populations relatives de 1,00; 1,38; 1,60 pour les niveaux 0 à 2 respectivement) qui, extrapolée à tous les niveaux de vibration prévoyait une fraction d'énergie vibrationnelle  $\langle f'_v \rangle = 0,6 \pm 0,1$  [Donovan et al, 1980]. Une seconde expérience (non publiée) réalisée avec un nouveau jet de fluor et un système de détection plus sensible apportait un sérieux correctif à ces premiers résultats puisqu'il apparaissait un pic très intense sur le niveau  $v = 0$ , les nouvelles distributions étant de 1,0; 0,1; 0,15 et 0,2 pour les niveaux  $v = 0$  à 3 respectivement [Wheeler, 1982] (cf un signal typique sur la figure V-11, et les distributions vibrationnelles sur la figure V-12).

Figure V-11 : Spectres de IF produit par la réaction  $F + I_2$  et détecté par un laser pulsé [Wheeler, 1982]. Les courbes continues sont les meilleurs fits des points expérimentaux.

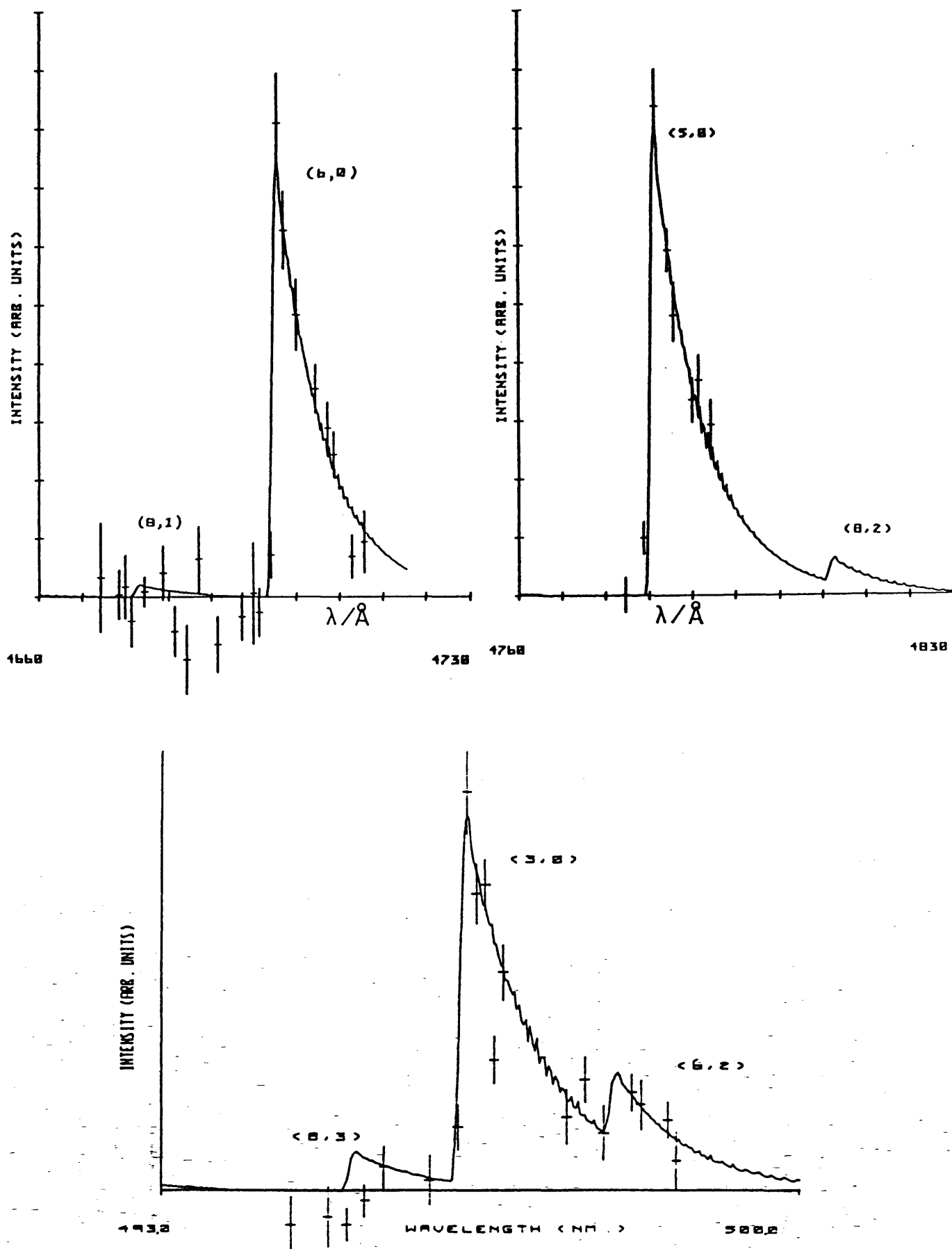
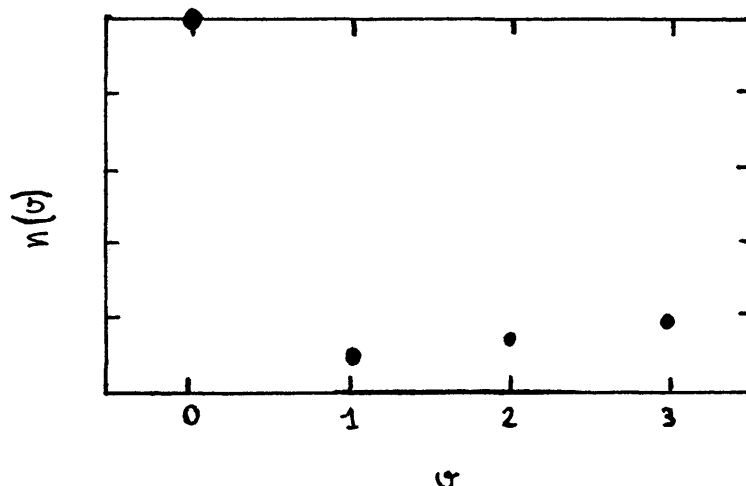




Figure V-12 : Distribution vibrationnelle déduite des spectres présentés figure V-11 [Wheeler, 1982].

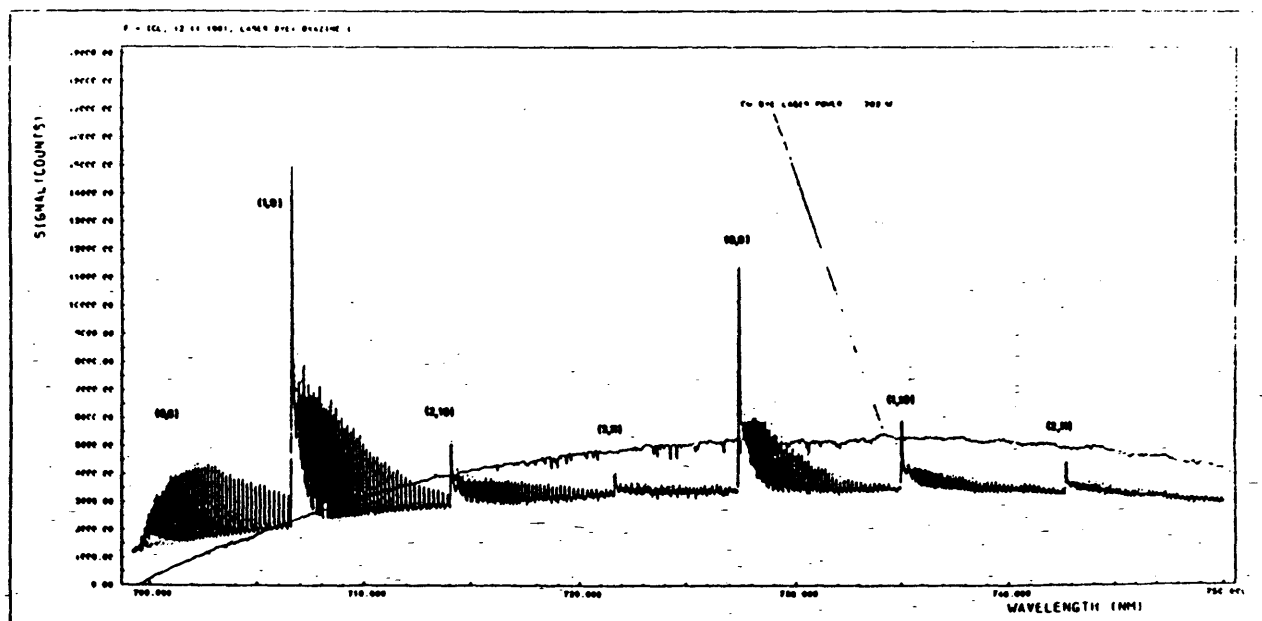
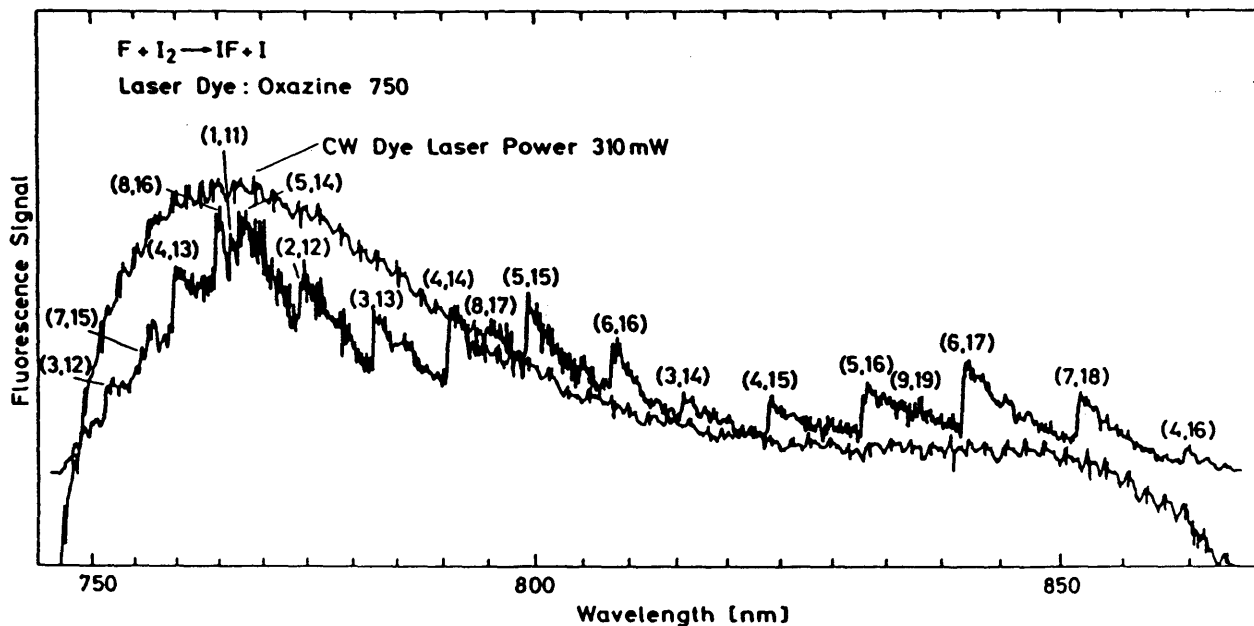


L'autre expérience, réalisée à Garching dans le groupe de J. Wanner, utilisait des lasers à colorant continus (multimodes) fonctionnant à des longueurs d'onde inférieures à 500 nm (avec de la Coumarine 102), ou au-delà de 700 nm (avec de l'oxazine 1 et 750) [Trickl et Wanner, 1983; Trickl, 1983]. Le jet de fluor atomique était produit par dissociation microonde de fluor moléculaire pur, réalisant un taux de dissociation de 98 %. Les deux jets d'iode et de fluor fonctionnaient en régime quasi-effusif. La résolution des spectres était nettement insuffisante pour séparer les différentes raies rotationnelles (cf figure V-13), contrairement aux spectres enregistrés dans la réaction  $F + IC\ell \rightarrow IF + C\ell$  présentée simultanément. Les populations des niveaux  $v = 0, 1$  et  $10$  à  $18$  ont été déterminées (cf figure V-8c), montrant une structure bimodale avec une population inversée sur les  $v$  élevés, et un fort pic en  $v = 0$ . A l'époque, ce résultat a été interprété comme associé à la production de l'atome d'iode dans l'état électronique excité  $^2P_{1/2}$  (d'énergie égale à 0,91 eV, noté  $I^*$ ). Le rapport de branchement entre les deux mécanismes serait alors de

$$\frac{k_{I^*}}{k_I} = 8 \pm 2 \quad (V-5)$$

Cette hypothèse a suscité un vif intérêt car, selon elle, cette réaction présenterait alors une voie non adiabatique fortement prédominante par rapport à la voie adiabatique (qui est de plus la plus exothermique).

Figure 5-13 : (a) spectre de IF produit par la réaction  $F + I_2$  [Trickl, 1983]  
 (b) en comparaison, le spectre (de IF) obtenu sur la réaction  $F + IC\ell$  [Trickl, 1983]



Elle offrait de surcroît la perspective de réaliser un laser chimique fonctionnant sur la transition de structure fine de l'iode  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$  à 1,315  $\mu\text{m}$  [Kasper et Pimentel, 1964; McDermott et al, 1978; Benard et al, 1979]. C'est ainsi que plusieurs expériences ont été entreprises afin d'observer et de mesurer la production d'iode excité. Toutes les expériences de recherche d'iode excité ont été réalisées en écoulement ce qui n'écarte pas complètement les possibilités de relaxation collisionnelle tendant à abaisser le taux de  $I^*$  observé. Deux d'entre elles n'ont pas permis d'observer d'iode excité, fixant la valeur maximale de sa concentration relative  $[I^*]/[I]$  à  $4 \cdot 10^{-4}$  pour la première qui mesurait l'émission infrarouge sur la transition  $I^* \rightarrow I$  (celle-ci était calibrée par l'émission de HF ( $\Delta v=2$ ) produit par  $F + CH_4$ ) [Agrawalla et al, 1983], et à  $10^{-2}$  pour la seconde qui utilisait la technique de fluorescence induite par laser à deux photons ultraviolets pour mesurer directement ce rapport de concentration [Das et al, 1984]. Enfin, une dernière expérience recherchant aussi l'émission infrarouge à 1,315  $\mu\text{m}$  (et utilisant l'émission de HF produit par  $H_2 + F$  comme calibration) a donné lieu à l'observation d'iode excité, fixant une borne inférieure (car de possibles relaxations peuvent avoir diminué le rapport observé)  $[I^*]/[I] \geq 0,03$  [Brunet et al, 1985].

Le désaccord entre les deux expériences de fluorescence infrarouge n'est peut-être pas aussi important que les chiffres indiqués peuvent le laisser penser. En effet, il convient tout d'abord de réviser la valeur déterminée par Agrawalla en prenant en compte la nouvelle valeur du taux de décroissance radiative de  $I^*$  ( $8 \text{ s}^{-1}$  [Engelman et al, 1983] au lieu de  $35,7$  [Abrahamson et al, 1972] utilisé alors). La nouvelle valeur maximale d'Agrawalla est donc de  $1,7 \cdot 10^{-3}$ . Mais l'essentiel de la différence observée provient sans doute de la méthode d'analyse des données utilisée. En effet, alors qu'Agrawalla et al ont comparé la vitesse d'apparition de la fluorescence de  $I^*$  à celle de HF en début de réaction, Brunet et al ont considéré que cette quantité dépendait trop de la vitesse de mélange des réactifs (que l'on peut raisonnablement penser être beaucoup plus grande dans le cas  $F + H_2$  que dans le cas  $F + I_2$ ). Ils ont dès lors préféré comparer l'intensité des produits  $I^*$  et  $HF^*$  en fin de réaction, lorsque la quasi-totalité du fluor a été consommé. N'étant pas spécialiste des techniques de cinétique chimique en écoulement, nous ne nous permettrons pas de trancher entre les deux approches (la deuxième nous semble a priori plus séduisante, mais demande une modélisation soignée de tous les processus réactifs ou de relaxation pouvant avoir lieu dans le mélange, ainsi qu'un suivi des concentrations de chacun des réactifs au cours de l'écoulement). Par contre, puisque leurs données le permettent, il est possible de réanalyser l'expérience de Brunet et al selon la méthode d'Agrawalla. Il suffit pour cela de comparer les pentes à l'origine de la variation de l'intensité de la transition ( $I^* \rightarrow I$ ) et de la transition HF

$P_3(2,0)$  (cf figure V-14) avec les flux de  $I_2$  ou de  $H_2$  respectivement. La

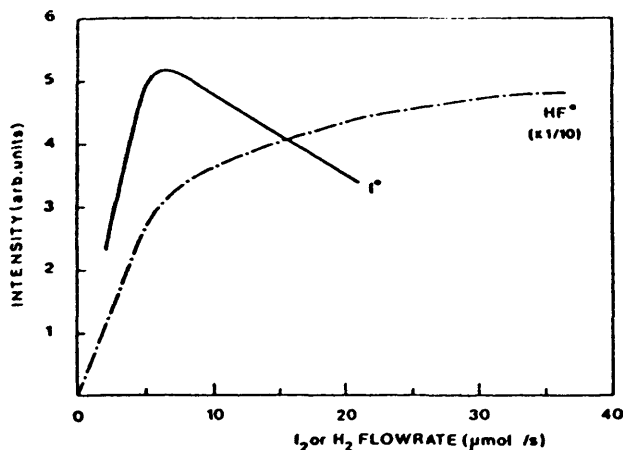


Figure V-14 : Variation de l'intensité de l'émission de  $I^*$  et de  $HF^*$  en fonction du débit de  $I_2$  ou de  $H_2$  suivant le cas (d'après [Brunet et al, 1985]).

constante  $k_{I^*}$  de la réaction  $I_2 + F \rightarrow IF + I^*$  est alors donnée par

$$k_{I^*} = k_{HF(\nu=2, J=2)} \frac{[H_2]_{in}}{[I_2]_{in}} \frac{S_{I^*}}{S_{HF^*}} \frac{A_{HF(2-0)}}{A_{I^*}} \quad (V-6)$$

où  $k_{HF(\nu=2, J=2)}$  est la constante de réaction de  $H_2$  avec  $F$  vers l'état quantique  $(\nu=2, J=2)$ ,  $S_{I^*} / S_{HF^*}$  le rapport des intensités des raies,  $[I_2]_{in} / [H_2]_{in}$  le rapport des concentrations initiales, et  $A_{HF(2-0)} / A_{I^*}$  le rapport des coefficients d'Einstein des transitions observées (cette expression est valable parce que le temps d'observation de la fluorescence, de l'ordre de quelques ms, est petit devant les durées de vie des deux états excités et les temps caractéristiques de relaxation). On obtient alors un rapport de production de  $I^*$  par rapport à  $I$  :  $k_{I^*} / k_I \geq 3,2 \cdot 10^{-3}$  pour l'expérience de Brunet et al, valeur qui devient d'un ordre de grandeur comparable avec la valeur corrigée d'Agrawalla et al, et permet donc de réconcilier les deux expériences de fluorescence infrarouge; mais elle n'indique pas qu'il faille préférer cette nouvelle valeur de 0,003 à celle de 0,03 déterminée par Brunet. Les dernières différences (ainsi que celles observées avec l'expérience de Das) peuvent très bien être due à la méthode de préparation du fluor atomique qui ne fournit pas nécessairement toujours la même concentration en  $F(^2P_{1/2})$ . En effet, les diagrammes de corrélation d'orbitales moléculaires laissent penser que l'excitation spin-orbite est préférentiellement conservée (c'est à dire qu'on s'attend à observer la corrélation  $F \rightarrow I$  et  $F^* \rightarrow I^*$ ) lorsque des considérations énergétiques ne l'interdisent pas (cf §V.C.1.b). Cette prédiction est appuyée sur un certain nombre de résultats d'expériences réalisées dans d'autres réactions entre halogènes (par exemple  $F + Br_2$ ,  $I + Br_2$  [Gordon et

al, 1982; Wiesenfeld et Wolk, 1978], Br + IBr [Haugen et al, 1985]). Des résultats préliminaires de Brunet et al semblent indiquer qu'il en est de même pour  $F + I_2$ . On s'attend donc à ce que le taux  $[I^*] / [I]$  dépende assez sensiblement de la concentration initiale en fluor  $^2P_{1/2}$ .

En conclusion, on pourra considérer que les trois expériences ci-dessus sont en accord global pour indiquer que le taux d'iode excité, de l'ordre de quelques pour mille à quelques pourcents. Cette valeur est donc nettement inférieure à celle prédite par Trickl et Wanner: le problème de la répartition de l'énergie dans la réaction  $I_2 + F$  restait donc entier jusqu'à notre travail sur le niveau  $v=0$  (cf partie IV.C).

Simultanément à nos travaux, Grice et al, à Manchester, ont réalisé une étude détaillée de la réaction  $F + I_2$  dans laquelle IF est détecté par spectrométrie de masse [Firth et al, 1988]. Le jet de fluor utilisé est ensemené dans de l'hélium, ce qui correspond à une énergie de collision de 40 kJ/mole, nettement supérieure à la nôtre (10 kJ/mole). Une décharge microonde permet d'obtenir un taux de dissociation de  $F_2$  supérieur à 95 % [Gorry et Grice, 1979]. La distribution angulaire des produits de réaction dans le référentiel du laboratoire a été mesurée, ainsi que le profil de vitesses de la molécule IF produite, à des angles compris entre 20 et 115° (l'origine angulaire étant prise dans l'axe du jet de fluor). Ces deux informations permettent de construire la carte du flux de production de IF dans le référentiel du centre de masse (cf figure V-15). Ces distributions ont révélé la présence de deux modes de réaction très distincts (cf figure V-16): le premier, représentant 12 % des produits de réaction, est caractérisé par une distribution piquée vers l'avant, et une faible énergie cinétique de recul ( $\langle f' \rangle \simeq 0,19$ ). Le deuxième mode est, dans une large mesure, isotrope avec un maximum situé vers l'arrière (d'une intensité relative à la partie isotrope environ égale à 2). Il est caractérisé par une plus forte énergie de recul  $\langle f' \rangle \simeq 0,31$ . Compte-tenu du poids relatif des deux modes, la fraction d'énergie de recul moyenne sur tous les produits de réaction est  $\langle f' \rangle \simeq 0,30$ , soit une valeur proche du double de celle annoncée dans les premières expériences de spectroscopie de masse [Carter et al, 1973; Wong et Lee, 1973]. Cette différence peut provenir de la grande différence d'énergie de collision entre cette expérience et les deux précédentes: il est très possible que le mode de diffusion vers



Figure V-15 : Flux de production de IF dans le référentiel du centre de masse, représenté en coordonnées polaires dans le plan  $(u, \theta)$  où  $u$  est la vitesse de recul de IF et  $\theta$  désigne l'angle entre la vitesse de recul et la vitesse initiale du fluor (dans le réf. du centre de masse). (D'après [Firth et al, 1988]).

l'avant ait un poids prépondérant à basse énergie (comme semblent le montrer des expériences préliminaires réalisées par Grice avec un jet de fluor ensemencé dans du néon, soit à une énergie de 19 kJ/mole et dans lesquelles le mode diffusé vers l'avant a un poids d'environ 0,30 [Firth et al, 1988b]). Mais elle peut aussi être liée au fait que les résultats annoncés en 1973 ne constituaient que des résultats préliminaires, obtenus sans mesure des distributions de vitesses de IF, qui peuvent donc être sujets à d'importantes erreurs, et ce d'autant plus que les mesures de distributions angulaires intégrées en vitesse sont moins sensibles sur la partie diffusée vers l'arrière (il s'agit simplement d'effets cinématiques interprétés aisément grâce aux diagrammes de Newton et au Jacobien de passage du référentiel du laboratoire au référentiel du centre de masse).

Clairement, compte-tenu de l'énergie de translation moyenne des deux distributions et de la tendance observée lorsque l'énergie de collision est abaissée, le mode diffusé vers l'avant (de faible énergie de translation) correspond à notre distribution de forts moments cinétiques. La distribution isotrope surmontée de l'important pic de diffusion vers l'arrière doit elle être associée au large plateau observé dans nos distributions rovibrationnelles. Firth et al interprètent ces distributions angulaires à partir d'un modèle de rotation classique d'un rotateur rigide assymétrique [Keané et Grice, 1987]. Ils supposent pour cela que l'état de

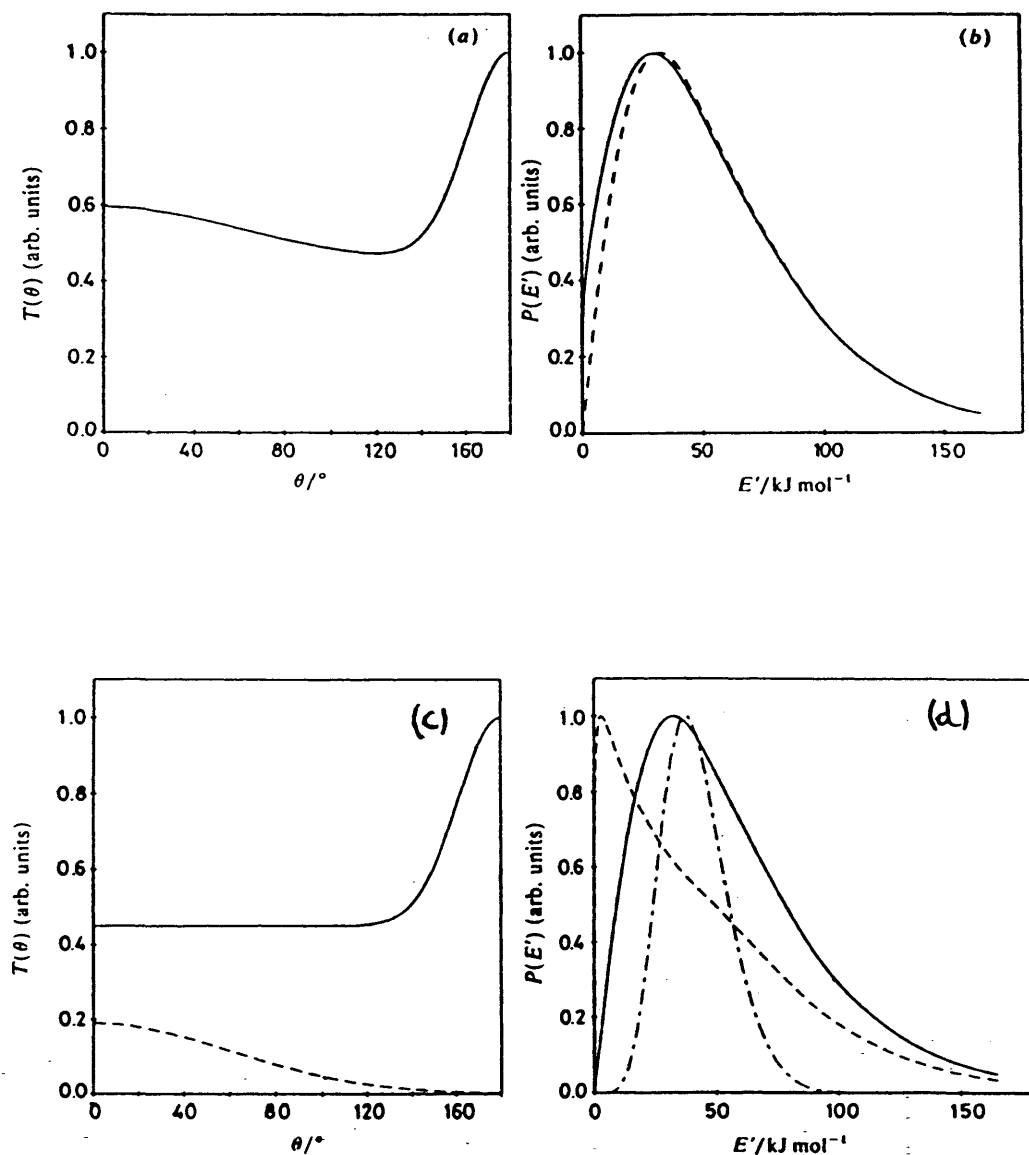
**Figure V-16 : Réaction  $F + I_2$  [Firth et al, 1988]:**

(a) section efficace différentielle

(b) distribution de l'énergie de recul : (—) en  $\theta=0^\circ$   
(- -) en  $\theta=180^\circ$

(c) section efficace différentielle pour chacun des deux modes

(d) distribution de l'énergie de recul pour chacun des deux modes (et  
-.-.- : distribution de l'énergie de collision).



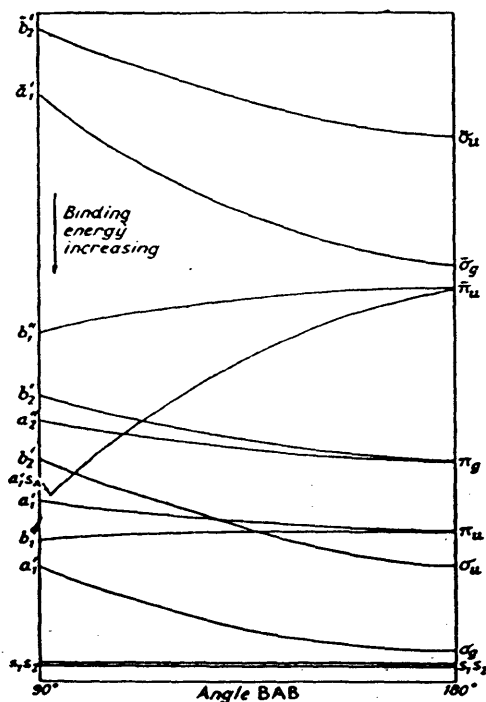
transition de la réaction a une géométrie fortement coudée ( $\beta = 120^\circ$ ) (valeur déduite de la valeur connue de l'angle de liaison de  $Cl_2F$  ( $148^\circ$ , cf § V.C.1c) et de la tendance d'une diminution de l'angle de liaison avec l'électronégativité de l'atome central prévue par les règles de Walsh, cf § V.C.1.a) et que la durée de vie du complexe de réaction est courte, de l'ordre d'une demi-période de rotation (justifiée par la faible stabilité de  $I_2F$  par rapport à la voie de sortie  $IF + I$ , cf § V.C.1). Lorsque la molécule d'iode est inclinée par rapport au plan de collision, et que le complexe est formé par des collisions à des larges paramètres d'impact, la rotation du complexe est instable. Celui-ci se dissocie donc rapidement, ce qui se traduit par une section efficace modérément piquée vers l'avant (la largeur importante du pic diffusé vers l'avant est liée à l'intégration sur de nombreux angles d'inclinaison possibles de  $I_2$ ). Lorsque la molécule d'iode se trouve dans le plan de collision, le modèle prévoit (toujours pour une faible durée de vie du complexe) une section efficace fortement piquée vers l'avant (comparable à celle obtenue sur la réaction  $F + Br_2$ , cf figure V-7 [Firth et Grice, 1987b]). Si maintenant, au cours de l'évolution du complexe, l'atome de fluor vient s'introduire entre les atomes d'iode (ou à proximité de leur ligne médiane), il induira une forte répulsion entre ceux-ci (la configuration I-F-I est supposée être moins stable que la configuration I-I-F, cf § V.C.1). Si l'atome de fluor a la possibilité de migrer de l'atome d'iode avec lequel il s'était primitivement lié vers le second atome d'iode (trajectoires "migratoires"), alors la distribution angulaire sera inversée et on obtiendra la forte diffusion vers l'arrière qui est observée. De plus, la forte répulsion induite dans la liaison I-I se traduira par une plus forte énergie de translation des produits de réaction formés selon ce mécanisme que selon le mécanisme direct, en bon accord avec les observations expérimentales.



V.C CONSIDÉRATIONS THEORIQUES SUR LA REACTION  $I_2 + F \rightarrow IF + I$ V.C.1 Les surfaces de potentielV.C.1.a Considérations générales sur le complexe de transition:  
les règles de Walsh

La configuration d'une molécule triatomique  $AB_2$  ou  $BAC$  peut être qualitativement prédite à partir de règles simples de superposition d'orbitales moléculaires à un électron [Mülliken, 1942; Walsh, 1953; Buenker et Peyerimhoff, 1974], de façon tout à fait similaire à la construction des orbitales moléculaires des molécules diatomiques [Herzberg, 1950]: chaque orbitale moléculaire est construite par combinaison linéaire des orbitales atomiques s et p des atomes

indépendants. L'énergie de liaison de chacune de ces orbitales moléculaires et la variation de cette énergie avec l'angle de liaison est déterminée, d'une part à partir d'une estimation des intégrales de recouvrement des orbitales atomiques, définissant le caractère liant, non-liant ou anti-liant de l'orbitale, et d'autre part par confrontation avec les résultats expérimentaux. On obtient ainsi, de façon semi-empirique, la variation d'énergie avec l'angle de liaison de ces orbitales moléculaires, ainsi que les diagrammes de corrélation entre orbitales correspondant aux géométries coudée ou linéaire (cf figure V-17) [Walsh, 1953b]. Du fait de leur rusticité, ces diagrammes n'ont qu'une valeur indicative sur les grandes tendances, mais comme nous le verrons ci-dessous ils fournissent des informations significatives (l'absence de prise en compte des orbitales d peut éventuellement modifier les conclusions obtenues sur les molécules contenant des atomes lourds). Le diagramme énergétique présenté (fig V-17) est valable pour toutes



**Figure V-17 :** Diagramme énergétique des orbitales moléculaires d'une molécule  $AB_2$  en fonction de l'angle de liaison (d'après [Walsh, 1953b]).

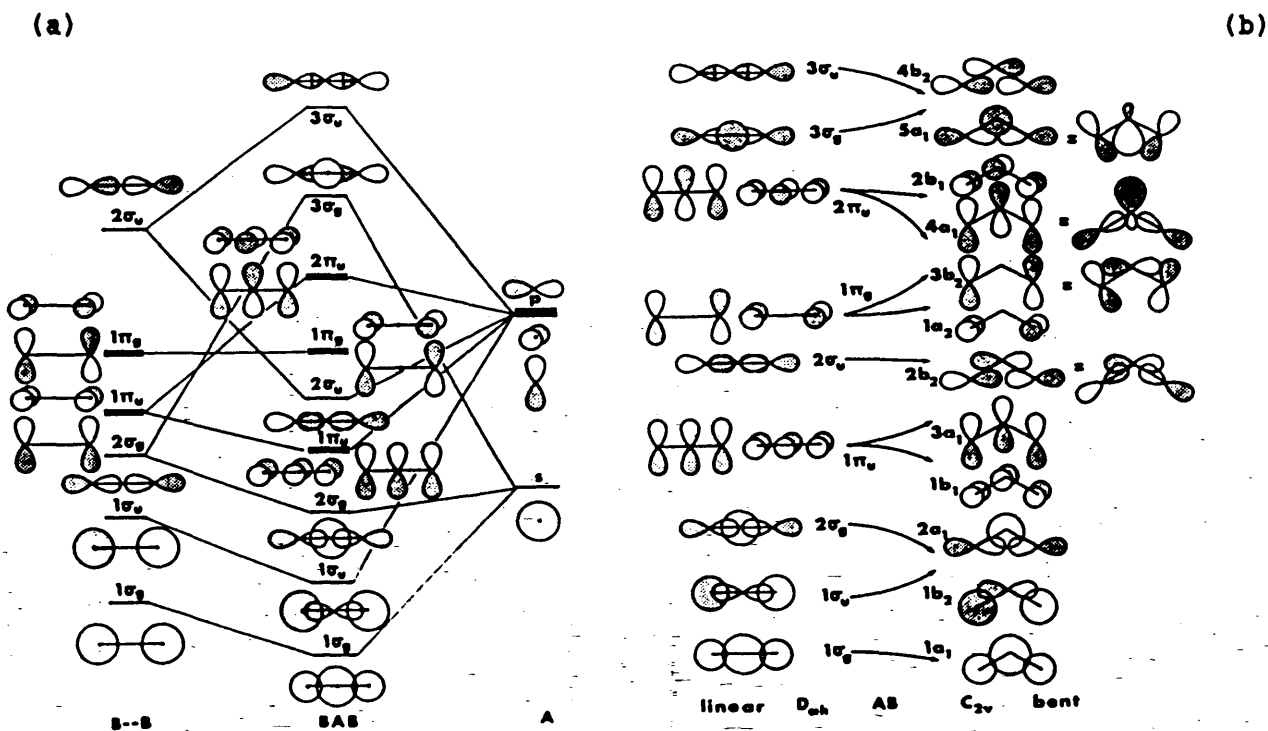
les molécules triatomiques BAC ne contenant pas d'hydrogène (les hydrures doivent être traités séparément à cause de l'absence d'orbitales p sur l'atome d'hydrogène [Walsh, 1953a]), quelque soit la nature des atomes A, B et C. Cependant, de grandes différences d'électronégativité entre ces atomes peuvent entraîner des stabilisations supplémentaires (par rapport au comportement général) des orbitales localisées sur l'atome le plus électronégatif.

La configuration de la molécule triatomique est obtenue en "remplissant" successivement les différentes orbitales avec les électrons de valence disponibles. L'énergie de la configuration résulte alors directement de la somme des énergies des orbitales moléculaires occupées. La variation de cette énergie avec l'angle de liaison permet alors de déterminer la géométrie stable de l'état fondamental (et éventuellement des états excités) de la molécule triatomique, ce qui constitue l'essentiel de l'information fournie par cette théorie.

Examinons maintenant l'allure des différentes orbitales moléculaires (O.M.) dont le profil énergétique en fonction de l'angle de liaison est tracé sur la figure V-17 et dont la géométrie est représentée sur la figure V-18. On y voit que les 8 premières (en prenant leur ordre en  $\theta=180^\circ$ ) ont une énergie, soit sensiblement indépendante de l'angle

Figure V-18 : Géométrie des orbitales moléculaires d'une molécule symétrique  $AB_2$  (d'après [Gimarc, 1979]) :

- (a) Construction des orbitales à partir des orbitales de B-B et de A
- (b) Corrélation entre les orbitales en géométries coudée et linéaire



(orbitales  $s_1, s_2, a_1'-\pi_u$  et  $b_1'-\pi_u$ ), soit nettement décroissante de  $\theta=90^\circ$  à  $180^\circ$  ( $a_1'-\sigma_g, b_2'-\sigma_u, a_2''-\pi_g, b_2'-\pi_g$ ). On peut ainsi prédire que toute molécule d'au plus 16 électrons de valence aura un état fondamental linéaire (par ex  $CO_2, COS, CS_2, N_2O, C\equiv CN\dots$ , cette règle ne semble pas souffrir d'exception). Ensuite, le 17<sup>ème</sup> électron est placé dans une orbitale ( $a_1's-\pi_u$ ) non-liante en configuration coudée et anti-liante en configuration linéaire. Celle-ci est fortement localisée sur l'atome A, dans le plan de la molécule BAC: elle repousse les électrons localisés sur les liaisons A-B et A-C et favorise ainsi fortement la géométrie coudée. De fait, un seul électron dans cette orbitale suffit à imposer une géométrie coudée aux molécules à 17 électrons de valence ( $NO_2, \theta=143\pm 11^\circ$ ). Il en est ainsi de même des molécules ayant 17 à 20 électrons de valence avec des géométries de plus en plus coudées (cf tableau V-2). Le 21<sup>ème</sup> électron doit

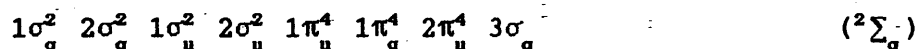
*Tableau V-2 : Angle de liaison de quelques molécules triatomiques en fonction de leur nombre d'électrons de valence (d'après [Buenker et Peyerimhoff, 1974]).*

TABLE I. Experimental Equilibrium Geometries of Various Triatomic Molecules in Their Ground States<sup>a</sup>

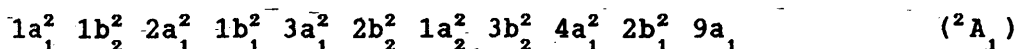
| No. <sup>b</sup> | Molécule         | Angle, deg         | $R_0$ (Å)   | $k_r$                                   | $k_s/R_0^2$                                   |
|------------------|------------------|--------------------|---|---|---|
| 12               | $Cl_2$           | 180                | 1.277   |   | 0.0047 <sup>c</sup>                           |
| 13               | CNC              | 180                | 1.245   |   |   |
|                  | CCN              | 180                |   |   | 0.15 <sup>c</sup>                             |
| 14               | NCN              | 180                | 1.232   |   | 0.22 <sup>c</sup>                             |
|                  | CCO              | 180 <sup>d</sup>   | 1.160/1.279 <sup>d</sup><br>(ass.)  | 7.97/14.06 <sup>d</sup>                 | 0.18 <sup>d</sup>                             |
| 15               | $CO_2^-$         | 180                | 1.177   |   |   |
|                  | $N_2$            | 130                | 1.181   |   |   |
|                  | $BO_2$           | 130                | 1.265   | 11.73 <sup>e</sup>                      | 0.30, 0.26 <sup>c</sup>                       |
|                  | $CS_2^-$         | 180                | 1.564   |   |   |
| 16               | $CO_2$           | 180                | 1.162   | 16.02 <sup>e</sup>                      | 0.583 <sup>e</sup>                            |
|                  | $N_3^-$ (cryst)  | 180                | 1.12 <sup>e</sup>   |   |   |
|                  | $NO_3^+$ (cryst) | 180                | 1.154 <sup>e</sup>  |   | 0.42 <sup>f</sup>                             |
|                  | NNO              | 180                | 1.126/1.186 <sup>e</sup>  | 14.6/13.7 <sup>f</sup>                  | 0.49 <sup>c</sup>                             |
|                  | OCS              | 180                | 1.160/1.560   | 14.2/8.0 <sup>f</sup>                   | 0.37 <sup>g</sup>                             |
|                  | $CS_2$           | 180                | 1.554   | 7.87 <sup>e</sup>                       | 0.237 <sup>e</sup>                            |
|                  | NCCI             | 180                | 1.16/1.57 <sup>e</sup>  |   |   |
|                  | $BeF_2$          | 180 <sup>e</sup>   | 1.42 <sup>f</sup>   |   |   |
|                  | $MgF_2$          | 158 <sup>e</sup>   | 1.77 <sup>e</sup>   |   |   |
|                  | $CaF_2$          | 140 <sup>e</sup>   | 2.07 <sup>e</sup> (cryst)<br>2.10 <sup>e</sup><br>2.38 <sup>e</sup> (cryst) | 2.80 <sup>e</sup><br>2.20 <sup>e</sup>  | 0.14 <sup>e</sup><br>0.089 <sup>e</sup>       |
|                  | $SrF_2$          | 108 <sup>e</sup>   | 2.20 <sup>e</sup>   | 1.96 <sup>e</sup>                       | 0.033 <sup>e</sup>                            |
|                  | $BaF_2$          | 100 <sup>e</sup>   | 2.32 <sup>e</sup>   | 1.58 <sup>e</sup>                       | 0.02 <sup>e</sup>                             |
|                  | $SrI_2$          | 180 <sup>e</sup>   |   |   |   |
|                  | $CaCl_2$         | 180 <sup>e</sup>   |   |   |   |
| 17               | $NO_2$           | 134.1              | 1.1934  | 10.84 <sup>e</sup><br>9.13 <sup>f</sup> | 1.52, 1.137 <sup>e</sup><br>0.40 <sup>f</sup> |
|                  | FCO              | 135                | 1.34/1.18 <sup>h</sup>  | 4.55/12.82 <sup>h</sup>                 | 0.94 <sup>h</sup>                             |
| 18               | $O_3$            | 116.8              | 1.278   | 7.08 <sup>e</sup>                       | 1.28, 0.916 <sup>e</sup>                      |
|                  | $SO_2$           | 119.5              | 1.432   | 10.33 <sup>e</sup><br>9.97 <sup>f</sup> | 0.820 <sup>e</sup>                            |
|                  | FNO              | 110                | 1.52/1.13   |   |   |
|                  | CINO             | 116 <sup>e</sup>   | 1.95/1.14   |   |   |
|                  | $CF_2$           | 105 <sup>e</sup>   | 1.30 <sup>e</sup>   | 6.0 <sup>e</sup>                        | 1.396 <sup>e</sup>                            |
|                  | $SiF_2$          | 101                | 1.591   | 5.02 <sup>e</sup>                       | 0.440 <sup>e</sup>                            |
| 19               | $NF_2$           | 104.2              | (1.37)  | 4.84 <sup>e</sup>                       | 1.076 <sup>e</sup>                            |
|                  | $ClO_2$          | 117.6              | 1.473   | 7.23 <sup>e</sup>                       | 0.626 <sup>e</sup>                            |
| 20               | $F_2O$           | 103 <sup>e</sup>   | 1.41 <sup>e</sup>   | 3.97 <sup>e</sup><br>5.57 <sup>f</sup>  | 0.719, 0.55 <sup>f</sup><br>0.69 <sup>e</sup> |
|                  | $Cl_2O$          | 110.8 <sup>e</sup> | 1.70 <sup>e</sup>   | 4.93 <sup>f</sup>                       | 0.41 <sup>f</sup>                             |
|                  | $Cl_2S$          | 103 <sup>e</sup>   | 2.0 <sup>e</sup>  |   |   |

ensuite être placé dans une seconde orbitale non-liante ( $\bar{a}'_1 - \bar{\sigma}_g$ ) localisée sur l'atome A, symétrique de la précédente et qui tend donc à contrebalancer son effet en rapprochant les deux liaisons de la géométrie linéaire. Alors que les molécules à 22 électrons (qui possèdent deux électrons dans cette orbitale ( $\bar{a}'_1 - \bar{\sigma}_g$ )) sont clairement linéaires (ions trihalogénures), il est difficile de prédire si un seul électron dans cette orbitale suffit à contre-balancer complètement l'effet de la première paire non-liante et à imposer la géométrie linéaire. Il est d'ailleurs assez amusant de constater que bien que Walsh ne tire aucune conclusion de ses diagrammes pour les molécules à 21 électrons, ses travaux ont d'abord été cités pour justifier une géométrie linéaire [Lee et al, 1969], puis plus tard, pour en déduire une géométrie coudée [Firth et al, 1987]. Aucune information expérimentale sur la géométrie des molécules à 21 électrons - qui aurait pu orienter les conclusions de Walsh - n'était disponible à l'époque: cet exemple montre bien le caractère prédictif limité de ce type de diagrammes. Les (faibles) informations expérimentales disponibles depuis semblent indiquer une préférence pour la géométrie coudée ( $ClF_2$ :  $\theta = 140 \pm 19^\circ$  (mesuré en matrice [Mamantov et al, 1971]), ce qui est confirmé par des calculs *ab initio* de cette molécule [Ungemach et Schaeffer III, 1976; Sannigrahi et Peyerimhoff, 1985], cf § V.C.2).

Une deuxième "règle" est fréquemment tirée des diagrammes de Walsh, sans que celui-ci ait évoqué directement ce problème. Celle-ci prévoit que la configuration la plus stable d'une molécule triatomique est celle dans laquelle l'atome central est le moins électronégatif. Là encore, cette règle empirique est particulièrement bien suivie par la nature, mais nous n'en avons trouvé nulle part de justification satisfaisante. Une étude *ab initio* détaillée de la molécule  $N_2O$  dans les configurations NNO et NON a montré l'influence de l'orbitale  $2\pi$  (ou  $1\pi_g$  pour une molécule symétrique) qui, localisée sur les atomes extérieurs, est stabilisée par une plus forte électronégativité de ceux-ci [Peyerimhoff et Bunker, 1968]. Cette orbitale est la dernière orbitale occupée dans la molécule  $N_2O$ , ce qui semble bien expliquer sa configuration NNO. Cette règle semble cependant difficilement généralisable car l'orbitale suivante ( $3\pi - 2\pi_u$ ) est au contraire localisée sur l'atome central et tend donc à produire l'effet inverse. Rappelons la configuration de l'état fondamental d'une molécule trihalogène (symétrique):



en configuration linéaire, et



en géométrie coudée. Les deux orbitales  $1\pi_g$  et  $2\pi_u$  sont donc entièrement

pleines et leurs effets doivent se compenser. La préférence pour la configuration dans laquelle l'atome central est le moins électronégatif dans les molécules trihalogènes (qui est indirectement vérifiée par les expériences de collisions réactives cf § V.B.1) ne semble donc pas pouvoir être expliquée par les mêmes arguments que ceux utilisés pour la molécule  $N_2O$ . Etant donné son caractère apparemment très général, cette loi doit avoir une origine plus profonde que les orbitales  $\pi$  évoquées dans  $N_2O$ , mais personne ne semble avoir réellement abordé ce problème dans toute sa généralité avec les techniques actuelles de la chimie quantique.

En ce qui concerne le cas particulier des molécules trihalogènes, bien peu d'entre elles ont été observées directement (seul  $CF_2$  a été observé en matrice [Mamantov et al, 1971]), mais un certain nombre de preuves indirectes tirées de résultats d'expériences de collisions réactives (cf § V.B.1) semblent confirmer la règle empirique de l'atome central le moins électronégatif. Ainsi, la réaction  $Cl + IBr$  donne lieu à un complexe stable  $ClIBr$ , mais pas  $ClBrI$  [Lee et al, 1969]. De même, la réaction  $Br + ClI$ , bien qu'exothermique, a une section efficace très faible (5 fois plus faible que les précédentes). Cette différence peut s'expliquer par la plus faible stabilité du complexe  $BrClI$  par rapport à  $BrICl$  [Lee et al, 1969]. Enfin, la réaction  $F + ICl$  ne donne que 20% de produits  $FCl + I$ , bien que cette voie soit presque aussi exothermique que la voie  $IF + Cl$  [Appelman et Clyne, 1975]: là encore, on peut invoquer la moindre stabilité du complexe  $FClI$  par rapport au complexe  $FICl$ .

#### V.C.1.b Les diagrammes de corrélation

Trois surfaces de potentiel sont issues de la configuration  $F(2P_{1/2}, 2P_{3/2}) + I_2(X^1\Sigma^+)$ . Chacune de ces surfaces est doublement dégénérée du fait du nombre impair d'électrons du système (dégénérescence de Kramer [Truhlar et al, 1975]). Similairement, trois autres surfaces (de même symétrie) aboutissent à la configuration des produits  $I(2P_{3/2}, 2P_{1/2}) + IF(X^1\Sigma^+)$ . Le comportement qualitatif de ces surfaces à longue distance peut être évalué en examinant les états de la voie de sortie vers lesquels se corrélient diabatiquement les états de la voie d'entrée (cf figure V-19). Ainsi, la surface de symétrie  $2A'$  ( $2\Sigma$  en géométrie colinéaire) corrèle les états fondamentaux des réactifs aux états fondamentaux des produits. La surface  $2A''$  ( $2\Pi$  en colinéaire) est obtenue lorsque l'orbitale atomique de l'iode se présente en géométrie  $p\pi$ . Elle se corrèle donc à la molécule  $IF$  dans un état  $\Pi$ , soit donc dans un état excité. Il en est de même de la surface  $2A'$  issue de la configuration  $F(2P_{1/2}) + I_2(X^1\Sigma^+)$ . Ces deux dernières surfaces sont donc diabatiquement répulsives. Mais elles croisent les surfaces -de même symétrie- issues de la configuration  $F(2P_{3/2}) + I_2(\Pi)$  et corréliées à la configuration fondamentale des produits  $IF(X^1\Sigma^+) + I(2P)$ . Les deux

surfaces de même symétrie s'anticroisent ce qui donne les deux surfaces adiabatiques représentées schématiquement sur la figure V-19. La hauteur de la barrière de potentiel dépend de la force du couplage et est difficile à estimer *a priori*. Si celle-ci est suffisamment élevée pour que seule la surface fondamentale soit réactive (dans le domaine d'énergies dans lequel nous nous plaçons), cela signifie que légèrement plus de 50% des collisions sont non réactives car s'engageant sur une surface répulsive. Ceci rend alors difficile la compréhension du résultat expérimental concernant la vitesse de réaction ( $\sigma = 72 \pm 18 \text{ \AA}^2$  cf § V.B.2). Dans l'hypothèse où deux surfaces seraient non réactives, cette valeur serait plus que doublée ( $\approx 150 \text{ \AA}^2$ ) pour la seule surface réactive ce qui semble particulièrement élevé pour la nature des potentiels d'interactions.

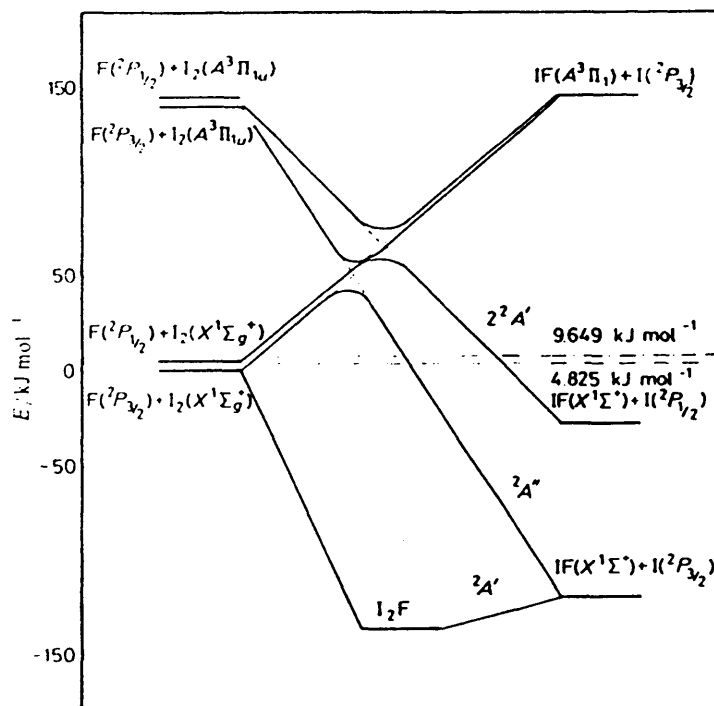


Figure V-19 : diagramme de corrélation entre les états moléculaires des réactifs et les états moléculaires des produits (d'après [Urrecha et al, 1986]).

V.C.1.c Les surfaces de potentiel

Les molécules trihalogènes forment un système à 21 électrons de valence et constituent donc un des problèmes les plus ardues (pour des systèmes triatomiques) de la chimie quantique. De ce fait, bien peu de calculs *ab initio* des surfaces de potentiel de ces molécules ont été effectués, et ceux-ci ne concernent qu'une molécule légère ( $CF_2$  [Ungemach et Schaeffer III, 1976; Sannigrahi et Peyerimhoff, 1985]) dans laquelle les interactions spin-orbite sont faibles. En effet, en plus du grand nombre d'électrons de valence, les interactions spin-orbite très fortes dans les molécules contenant un atome lourd rendent le calcul de ces systèmes extrêmement difficile [Parr et Truhlar, 1971]. Des calculs *ab initio* de  $I_2F$  ont été entrepris avec 21 électrons actifs (et un coeur gelé) par Pélissier [Pélissier et Malrieu, 1987]: la précision des premiers résultats ne semble pas encore suffisante pour les utiliser dans des calculs de dynamique. Un tel problème est actuellement à la limite des possibilités techniques, du moins avec les techniques traditionnelles (la méthode de Monte-Carlo, appliquée à l'intégration de l'équation de Schrödinger, a donné des résultats extrêmement précis dans le problème  $F + H_2$  [Garmer et Anderson, 1987]).

En dehors des méthodes de calcul *ab initio*, un certain nombre de techniques semi-empiriques (méthode DIM) ou empiriques (méthode LEPS) ont été utilisées pour calculer des surfaces de potentiel de systèmes trihalogènes. La méthode DIM (Diatomic in Molecule) est au départ une méthode exacte. L'hamiltonien total du système n'est constitué que de termes d'interactions à deux corps: il peut donc (rigoureusement) être partitionné en une somme de hamiltoniens à un et deux centres [Kuntz, 1979]. Les éléments de matrice de ces hamiltoniens réduits peuvent être ensuite soit calculés numériquement (la méthode diffère alors assez peu des méthodes *ab initio*), soit déterminés à partir de données expérimentales sur les atomes ou les molécules diatomiques. C'est surtout ce dernier point qui rend la méthode attrayante, surtout pour les systèmes possédant un nombre élevé d'électrons de valence, dans lesquels les méthodes *ab initio* sont peu précises. La méthode LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) est issue à l'origine de l'extension à la molécule  $H_3$  de la théorie du lien de valence [London, 1929]. Appliquée à des systèmes plus complexes (pour lesquels sont inclus des paramètres ajustables) [Sato, 1955], elle perd une grande partie de son fondement physique, mais présente l'avantage d'être une surface analytique simple aux comportements asymptotiques corrects. Les paramètres ajustables sont soit déterminés à partir de caractéristiques de la surface connues par ailleurs (par exemple déterminées expérimentalement) comme la hauteur et la position d'une barrière de potentiel, la stabilité d'un éventuel complexe de collision... soit ajustés par comparaison de calculs

de trajectoires effectués sur ces surfaces avec des résultats d'expériences de collisions réactives: la qualité de telles surfaces dépendra donc en grande partie de la validité des résultats expérimentaux utilisés pour les générer. La mise au point de surfaces LEPS est donc entièrement corrélée aux calculs de trajectoires qui permettent de les optimiser. Nous présenterons donc simultanément ces surfaces et les calculs de trajectoires correspondants.

Le premier calcul *ab initio* de la molécule  $CF_2$  a été effectué par la méthode du champ self-consistant (SCF) en utilisant plusieurs bases de fonctions différentes [Ungemach et Schaeffer III, 1976]. Dans un calcul plus récent, les états propres obtenus par la méthode SCF étaient ensuite optimisés par une interaction de configuration [Sannigrahi et Peyerimhoff, 1985]. Malgré ces différences de principe, les deux calculs donnent des résultats tout à fait comparables: état fondamental de symétrie  $^2A_1$  (qui se corrèle en géométrie linéaire à un état  $^2\Sigma_g^+$ ), angle de liaison à l'équilibre de l'ordre de 145 à 149°, différence d'énergie entre la position linéaire et la position d'équilibre d'environ 0,3 eV. Signalons toutefois que, dans le calcul SCF effectué par Ungemach et Schaeffer III avec la base de fonctions la plus simple (ne comportant que des orbitales s et p), la géométrie d'équilibre obtenue est linéaire: s'agissant d'un modèle à électrons indépendants, donc basé sur le même principe que les règles de Walsh, mais utilisant ici des orbitales moléculaires spécifiquement optimisées pour la molécule étudiée, le fait de pouvoir trouver deux géométries différentes suivant la base choisie est assez révélateur de la portée limitée de ces règles, tout au moins dans le cas de molécules à 21 électrons.

La méthode DIM a été utilisée pour calculer les surfaces de potentiel des molécules  $F_3$  [Koshi et al, 1983; Duggan et Grice, 1984a],  $Cl_3$  [Duggan et Grice, 1984b],  $Br_3$  et  $I_3$  [Koshi et al, 1983]. Là encore, l'état de transition trouvé est toujours coudé; l'énergie d'activation est relativement élevée (cf tableau V-3). Dans le cas de  $I_3$ , cette conclusion est en désaccord avec l'estimation d'une stabilité de 20 kJ/mole tirée de la variation avec la température du taux de recombinaison à trois corps de l'iode atomique [Bunker et Davidson, 1958]. A l'examen des résultats de ces calculs, on peut observer une légère tendance en faveur d'une géométrie de plus en plus pliée lorsque l'on passe du fluor à l'iode. Globalement, ces résultats semblent difficilement extrapolable aux complexes interhalogènes possédant une forte différence d'énergie entre les voies d'entrée et de sortie, comme  $I_2F$  par exemple.



Tableau V-3 principales caractéristiques des molécules de type  $X_3$  calculées par la méthode DIM.

$\theta$  : angle de l'état de transition

$E_{180} - E_{\theta}$  : différence d'énergie entre les positions linéaire et coudée

$E_a$  : énergie d'activation de l'état de transition.

| $X_3$      | $\theta$ | $E_{180} - E_{\theta}$<br>(kJ/mol) | $E_a$<br>(kJ/mol) |
|------------|----------|------------------------------------|-------------------|
| $F_3$ (a)  | 150°     | 6                                  | 72                |
| $F_3$ (c)  | 147°     | 12 à 20                            | 65                |
| $Cl_3$ (b) | 145°     | 13                                 | 75                |
| $Br_3$ (c) | 143°     | 22                                 | 20,5              |
| $I_3$ (c)  | 140°     | 25                                 | 29                |

(a) d'après [Duggan et Grice, 1984a]

(b) d'après [Duggan et Grice, 1984b]

(c) d'après [Koshi et al, 1983]

Les informations tirées de l'étude des autres molécules trihalogènes et applicables à la molécule  $I_2F$  semblent donc globalement bien réduites. La tendance générale favorise néanmoins une configuration d'équilibre coudée, de formule I-I-F; mais la barrière d'énergie séparant la forme d'équilibre coudée de la forme linéaire, difficile à estimer quantitativement, semble de toute façon devoir être faible devant l'exoénergicité de la réaction. On peut dès lors penser que celle-ci ne jouera pas un rôle prépondérant dans la dynamique de la réaction.

#### V.C.1.d Informations expérimentales sur $I_2F$

Dans une expérience de jets croisés entre molécules d'iode et de fluor (ce dernier non dissocié), Valentini et al [1977a] ont observé (par spectrométrie de masse) l'apparition du complexe stable  $I_2F$  formé par la réaction  $I_2 + F_2 \rightarrow I_2F + F$  (réaction IV-31, § IV.E.2, p243), au-delà d'un seuil d'environ 16,5 kJ/mole d'énergie totale (énergie de translation plus énergie interne des réactifs). A partir des énergies de dissociation des halogènes et interhalogènes (cf tableau V-1), on en déduit une stabilité minimale de  $I_2F$  par rapport à la limite  $IF + I$  de 19,5 kJ/mole (cette valeur constitue une limite inférieure de la stabilité de  $I_2F$  car la réaction ci-dessus peut présenter une barrière d'activation). Cette valeur diffère quelque peu de celle indiquée par Valentini et al car l'énergie de dissociation de  $IF$  a été révisée depuis leur expérience [Clyne et McDermid, 1978].

V.C.2 Les calculs de trajectoires de la réaction  $I_2 + F$ 

Des calculs de simulation de la réaction  $I_2 + F$  par la méthode des trajectoires classiques ont été effectués par trois groupes différents [Wheeler, 1982; Fletcher et Whitehead, 1982, 1984; Urrecha et al, 1986], que nous dénommerons par la suite par Wheeler, FW et UCI respectivement. Ce type de calcul utilise une méthode de type Monte-Carlo pour effectuer l'intégration multidimensionnelle sur les différents paramètres initiaux de la collision. Ensuite, la "trajectoire" de la particule relative représentant le système sur la surface de potentiel d'interaction est déterminée par intégration pas à pas des équations classiques du mouvement. La validité de ces calculs dépend essentiellement de la qualité de la surface de potentiel utilisée.

Dans le cas du système  $F + I_2$ , toutes les surfaces utilisées sont empiriques: celles-ci sont construites de manière à reproduire les courbes de potentiel des fragments diatomiques connus et à relier ceux-ci par une surface la plus régulière possible: Wheeler et FW ont utilisé une surface LEPS modifiée et UCI ont utilisé un potentiel de Blais-Bunker qui diffère d'une surface LEPS par l'introduction d'une fonction d'atténuation de la liaison du réactif BC par la présence de A (cf § V.C.2.b). Ces surfaces sont calculées de manière à reproduire la stabilité connue de  $I_2F$  [Valentini et al, 1977a]. D'autres paramètres influant sur la géométrie du complexe de collision peuvent être ajustés de manière à reproduire les résultats expérimentaux.

V.C.2.a La surface LEPS

La surface LEPS ne dépend que des trois distances internucléaires des trois fragments diatomiques de façon tout à fait indépendante les unes des autres. Le potentiel s'écrit en effet:

$$E(r_1, r_2, r_3) = Q_1 + Q_2 + Q_3 - \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(J_1 - J_2)^2 + (J_2 - J_3)^2 + (J_3 - J_1)^2} \quad (V-7)$$

où  $Q_i$  et  $J_i$  sont les intégrales de Coulomb et d'échange du fragment diatomique  $i$ :

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= \frac{1}{2} \left( {}^1\Sigma_1 + \frac{1 - S_1}{1 + S_1} {}^3\Sigma_1 \right) \\
 J_1 &= \frac{1}{2} \left( {}^1\Sigma_1 - \frac{1 - S_1}{1 + S_1} {}^3\Sigma_1 \right)
 \end{aligned}
 \tag{V-8}$$

et les courbes de potentiel singulet et triplet du fragment diatomique  $i$  sont représentées par des fonctions de Morse et anti-Morse respectivement:

$$\begin{cases}
 {}^1\Sigma = D_e \{ \exp [-2\alpha(r-r_e)] - 2 \exp [-\alpha(r-r_e)] \} \\
 {}^3\Sigma = \frac{D_e}{2} \{ \exp [-2\alpha(r-r_e)] + 2 \exp [-\alpha(r-r_e)] \}
 \end{cases}
 \tag{V-9}$$

Les différents paramètres des molécules diatomiques utilisés (énergie de dissociation  $D_e$ , distance internucléaire d'équilibre  $r_e$ , paramètre de Morse  $\alpha$ ) sont indiqués dans le tableau V-4. Indépendamment des paramètres déterminés par les fragments diatomiques, ce type de surface laisse deux paramètres libres  $S_{IF}$  et  $S_{II}$  ("paramètres de Sato") qui peuvent être ajustés soit en fonction de paramètres connus de l'intermédiaire de réaction (hauteur d'une barrière éventuelle, stabilité d'un complexe...), soit par comparaison des résultats de calculs de trajectoires avec des résultats expérimentaux connus. Dans le cas présent, la stabilité de 19,5 kJ/mol de  $I_2F$  par rapport à la voie de sortie  $IF + I$  [Valentini et al, 1977a] permet de déterminer le second paramètre (par exemple  $S_{II}$ ) lorsque le premier ( $S_{IF}$ ) a été fixé.

FW ont ainsi fait varier le paramètre  $S_{IF}$  (de 0,1 à 0,9) et ont observé une augmentation régulière de la section efficace de réaction et de la fraction d'énergie sous forme de translation  $\langle f'_t \rangle$  ainsi qu'une diminution de l'énergie vibrationnelle  $\langle f'_v \rangle$  lorsque  $S_{IF}$  augmente (cf figure V-20) [Fletcher et Whitehead, 1982]. La surface présentant une fraction d'énergie translationnelle  $\langle f'_t \rangle = 0,15$  (valeur mesurée par [Carter et al, 1973; Wong et Lee, 1973]) a été retenue pour effectuer des calculs de dynamique plus complets [Fletcher et Whitehead, 1984]. Celle-ci est caractérisée par  $S_{IF} = 0,400$  et  $S_{II} = 0,524$ . Cette surface de potentiel est représentée en géométrie colinéaire sur la figure V-21a (dans le plan  $(r_{IF}, r_{II})$ ). De manière à visualiser la forme de cette surface dans une

**Tableau V-4** : paramètres utilisés pour construire les surfaces de potentiel:

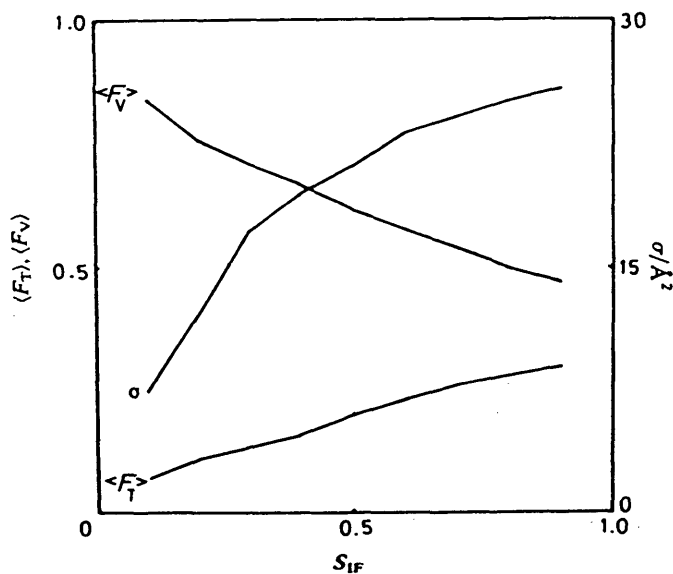
(a) surface LEPS [Fletcher et Whitehead, 1982]

(b) surface LEPS [Wheeler, 1982] (les valeurs de dissociation de Wheeler sont plus faibles que celles des autres auteurs car celui-ci a utilisé  $D_0^e$  à la place de  $D_e$ )

(c) surface de Blais-Bunker [Urrecha et al, 1986] (nous donnons les paramètres correspondant à la surface A)

|       | $D_e$<br>(kJ/mol) | $\alpha$<br>( $\text{\AA}^{-1}$ ) | $r_e$<br>( $\text{\AA}$ ) | S     |       |
|-------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------|-------|
| IF    | (a)               | 270,82                            | 2,007                     | 1,909 | 0,400 |
|       | (b)               | 267,2                             | 2,021                     | 1,909 | 0,300 |
|       | (c)               | 270,82                            | 2,007                     | 1,910 | -     |
| $I_2$ | (a)               | 150,10                            | 1,859                     | 2,666 | 0,524 |
|       | (b)               | 148,8                             | 2,33                      | 2,667 | 0,473 |
|       | (c)               | 150,11                            | 1,857                     | 2,666 | -     |

et  $a = 1,89 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $b = -3,95$  pour le potentiel de Blais-Bunker.



**Figure V-20** : Variations de la section efficace totale et de la répartition de l'énergie dans les produits en fonction du paramètre de Sato  $S_{IF}$  (d'après [Fletcher et Whitehead, 1982]).



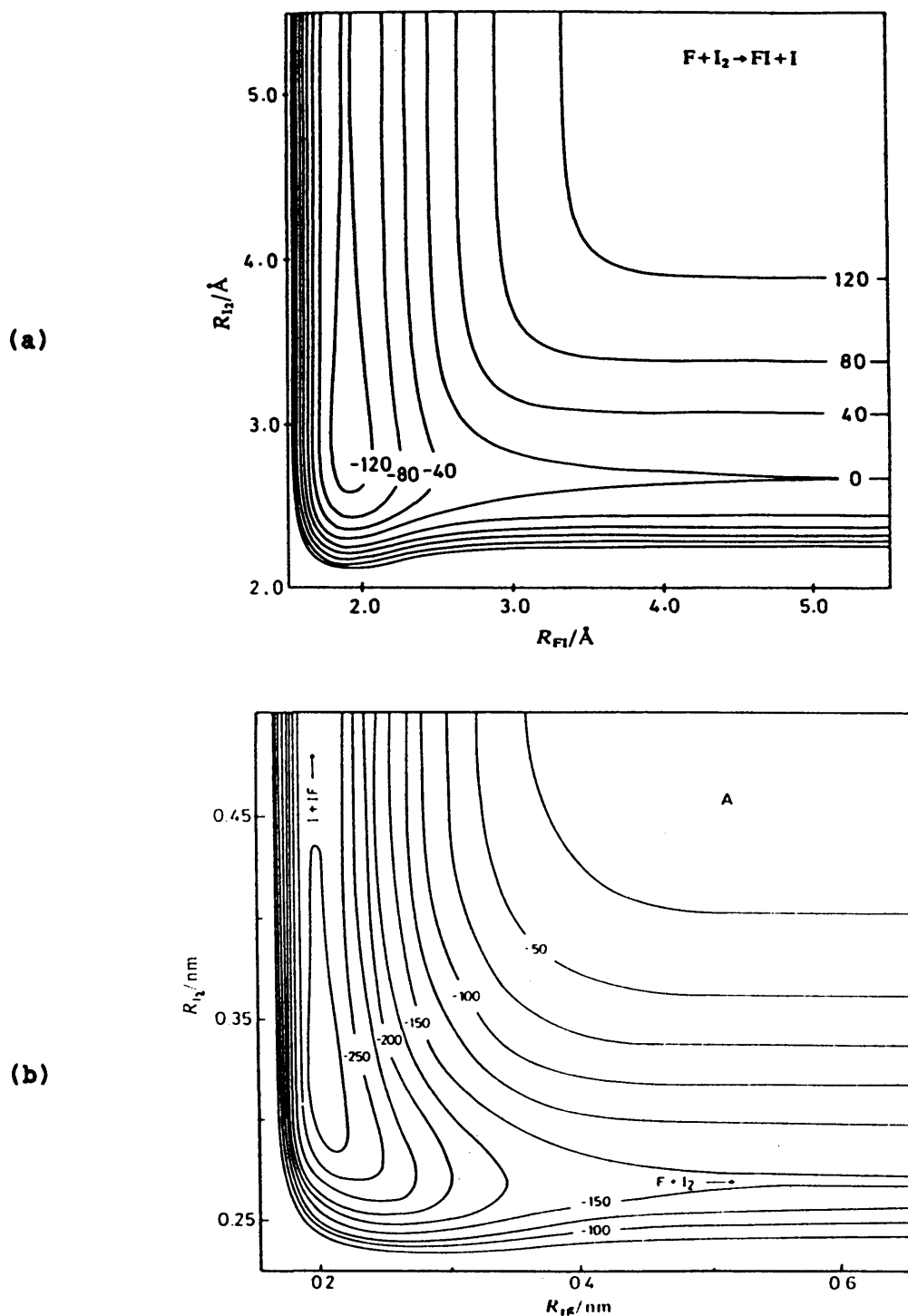


Figure V-21 : Surfaces de potentiel en géométrie colinéaire, représentées dans le plan  $(R_{IF}, R_{I_2})$  :

(a) Surface LEPS utilisée par [Fletcher et Whitehead, 1982, 1984]

(b) Surface de Blais-Bunker utilisée par [Urrecha et al, 1986].

géométrie plus générale, nous avons figé la position des atomes d'iode et représenté les courbes de potentiel vues par un atome de fluor se déplaçant dans un plan passant par l'axe iode-iode (cf figure V-22). Ce type de présentation -utilisée essentiellement pour "visualiser" la forme de la surface"- est en partie justifiée par la plus grande labilité du fluor au cours de la réaction (du fait des rapports de masse). Cette surface présente un minimum d'énergie en géométrie colinéaire I-I-F de -138,2 kJ/mol (mesurée par rapport à la voie d'entrée, sans tenir compte de l'énergie de point zéro) au point de coordonnées  $r_{IF} = 1,922$  Å et  $r_{II} = 2,884$  Å (ce qui correspond aux deux liaisons légèrement étirées par rapport aux diatomiques isolées). Mais cette surface possède surtout un second minimum (non mentionné par FW) plus profond que le premier ( $E \simeq -170$  kJ/mol), dans la géométrie linéaire I-F-I, au point  $r_{II} = 2r_{IF} \simeq 4,0$  Å. Cette surface n'est donc pas conforme à la "règle" qui prévoit une moindre stabilité du radical I-F-I par rapport à I-I-F, cf § V.C.1). Cette règle n'est certes qu'empirique et peut souffrir des exceptions, mais elle est corroborée par de nombreuses observations expérimentales, y compris dans les interhalogènes (cf partie V.B). La présence de ce minimum est en fait intrinsèque à la méthode LEPS qui ne tient compte que des énergies de liaison des diatomiques: en ce point, les deux fragments IF sont proches de leur distance internucléaire d'équilibre ce qui produit une forte stabilisation du complexe (rappelons que IF est environ deux fois plus lié que  $I_2$ ). Nous reviendrons à ce problème lors de la discussion de la dynamique effectuée sur cette surface et nous verrons le rôle particulier qu'il y joue (cf § V.C.2.c).

Wheeler a utilisé une surface LEPS similaire à celle de FW (ces deux travaux ont été effectués simultanément et indépendamment), mais avec une légère sous-estimation de la stabilité de  $I_2F$  (12,2 kJ/mole au lieu de 19,5). Celui-ci a effectué des calculs de trajectoires sur six surfaces différentes (caractérisées par  $S_{IF} = 0,2$  à  $0,8$ ), mais n'a en fait présenté que les résultats de la surface définie par  $S_{IF} = 0,3$  et  $S_{II} = 0,473$ , pour laquelle il trouve  $\langle f'_t \rangle \simeq 0,16$  (à une énergie de collision de 0,09 eV). Celle-ci possède donc un minimum (de -132 kJ/mol) en  $r_{IF} = 1,917$  Å et  $r_{II} = 2,899$  Å (en géométrie I-I-F), mais aussi un second minimum plus profond (-156 kJ/mol) en  $r_{II} = 2r_{IF} \simeq 4$  Å (géométrie I-F-I).

#### V.C.2.b La surface de Blais-Bunker.

Urrecha et al ont utilisé une surface de Blais-Bunker (ou "switching function"), dans laquelle les différents atomes A, B et C ne jouent pas un rôle symétrique (rappelons que l'on considère la réaction  $A + BC \rightarrow AB + C$ ):

Figure V-22 : Surface LEPS utilisée par Fletcher et Whitehead : la distance iode - iode a été gelée (à la valeur indiquée au-dessus de la courbe); les équipotentielles représentent le potentiel d'interaction "vu" par le fluor se déplaçant dans le plan iode-iode.

- (a)  $R_{I_2} = 2,666 \text{ \AA}$  (distance internucléaire d'équilibre de l'iode)  
 (b)  $R_{I_2} = 2,884 \text{ \AA}$  (distance pour laquelle est observé le minimum  
 ( $E_{\min} \simeq -138 \text{ kJ/mole}$ ) en géométrie I-I-F)  
 (c)  $R_{I_2} = 3,2 \text{ \AA}$   
 (d)  $R_{I_2} = 4,0 \text{ \AA}$  (distance pour laquelle est observé le minimum  
 ( $E_{\min} \simeq -170 \text{ kJ/mole}$ ) en géométrie I-F-I)

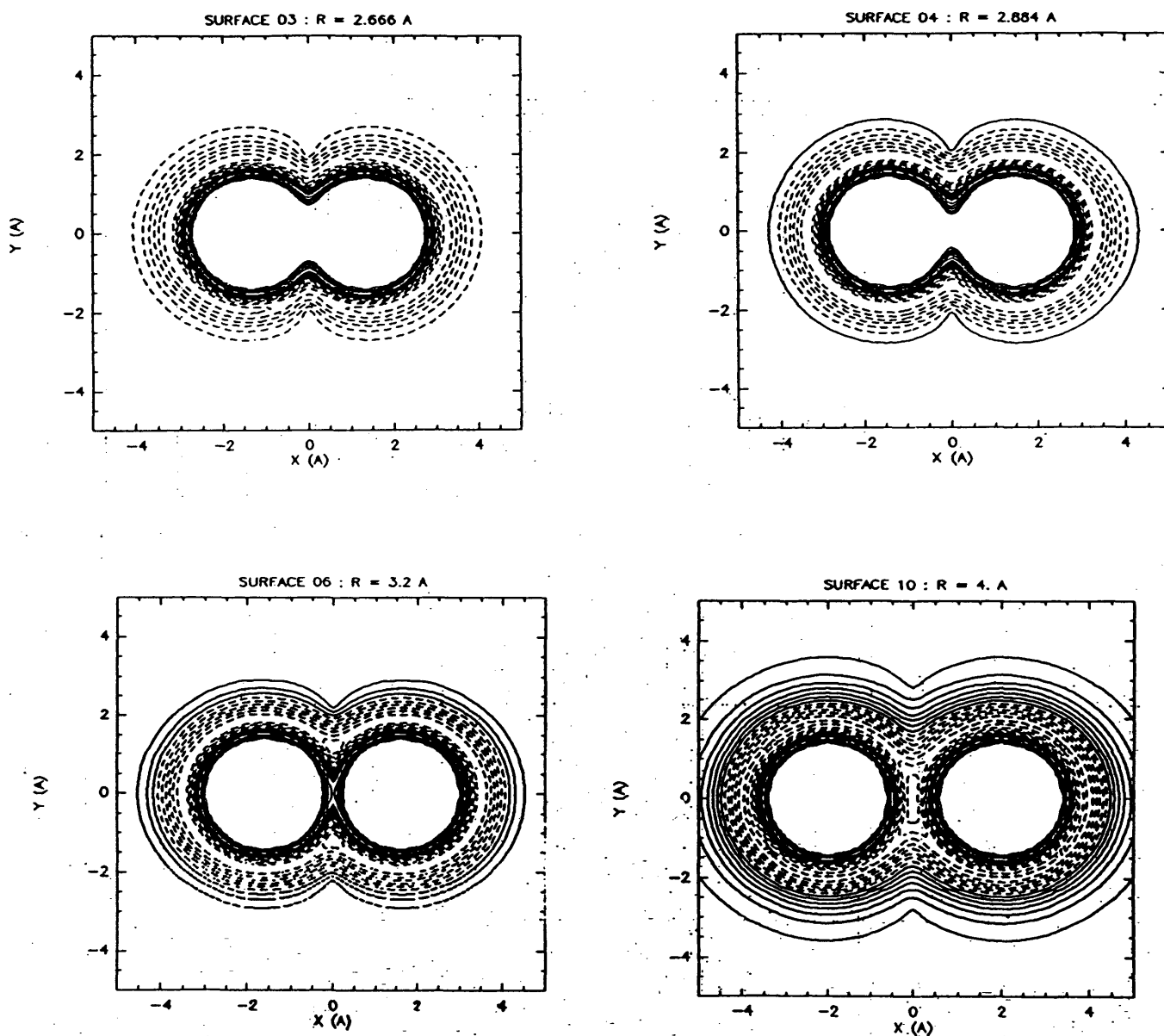
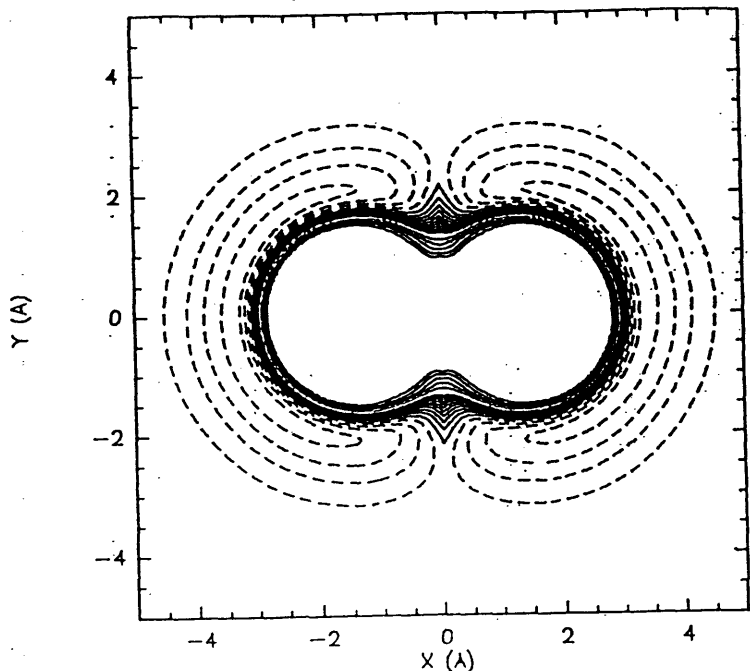


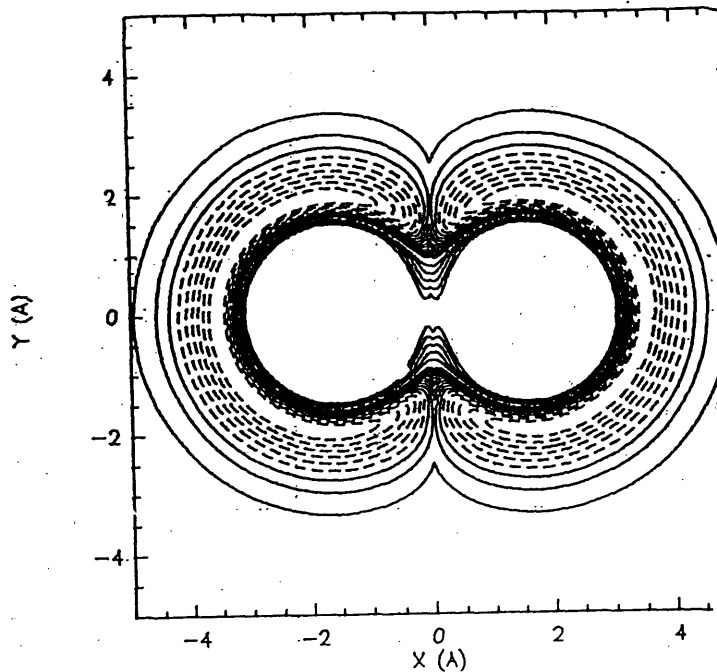


Figure V-23 : idem que figure V-22, mais pour la surface de Blais-Bunker utilisée par Urre cha et al, tracée aux distances  $R_1 \approx 2,666$ ;  $3,175$  (minimum de cette surface);  $3,8$  et  $4,0$  A respectivement.

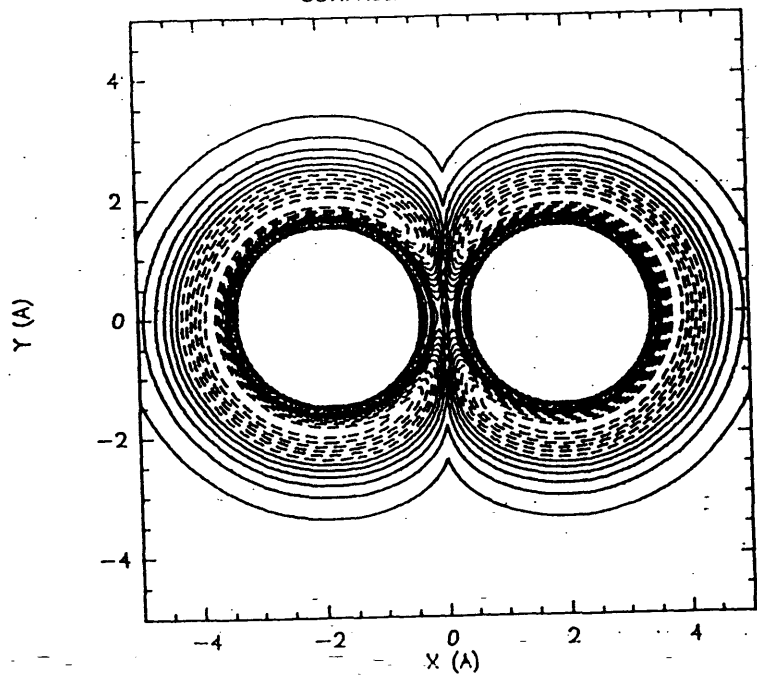
SURFACE 03 : R = 2.666 A



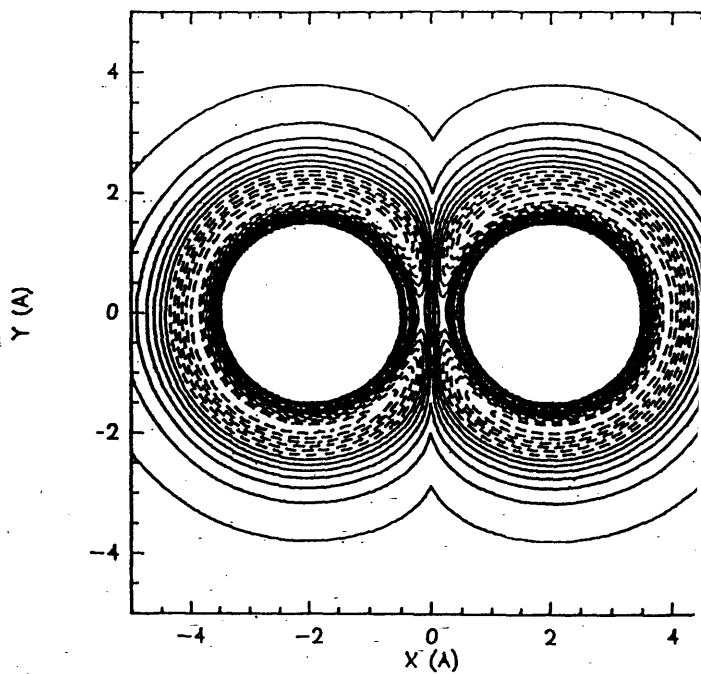
SURFACE 06 : R = 3.175 A



SURFACE 09 : R = 3.8 A



SURFACE 10 : R = 4. A



$$V_{ABC} = V_{AB} + V_{BC} + D_{BC} (1 - \tanh (ar_{AB} + b)) \exp [-\alpha_{BC} (r_{BC} - r_{BC,0})] + D_{AC} \exp [-\alpha_{AC} (r_{AC} - r_{AC,0})] \quad (V-10)$$

où les deux premiers termes sont les fonctions de Morse des molécules AB et BC (cf éq. V-9a): ils permettent d'assurer un bon comportement asymptotique de la surface, le troisième terme est un facteur d'atténuation qui réduit l'attraction de BC lorsque l'atome A approche, et enfin le dernier terme est une pure répulsion de sphère dure entre A et C (qui ne sont pas supposés pouvoir réagir). Lorsque la molécule BC est symétrique, on tient compte du possible canal de sortie AC + B en prenant [Godfrey et Karplus, 1968] :

$$V = \min (V_{ABC}, V_{ACB}) \quad (V-11)$$

Ce type de fonction possède en général une discontinuité de la dérivée sur le plan  $r_{AC} = r_{AB}$  (cf figure V-24b) qui peut poser des problèmes aux trajectoires franchissant ce plan (il s'agit en fait des trajectoires migratoires). Les paramètres utilisés dans le calcul de la surface sont indiqués dans le tableau V-4. De façon assez surprenante, UIC ont utilisé quatre surfaces différentes correspondant à des paramètres de Morse de IF compris entre 2,007 et 3,141  $\text{Å}^{-1}$ , c'est à dire qu'une seule de ces surfaces représente correctement la voie de sortie et nous ne comprenons pas très bien la signification que peuvent avoir les calculs effectués sur les autres surfaces. Nous ne discuterons que des résultats obtenus sur la surface A, pour laquelle  $\alpha_{IF} = 2,007 \text{ Å}^{-1}$ . Celle-ci est représentée sur la figure V-21b en géométrie colinéaire (dans le plan  $r_{IF}, r_{II}$ ), et la figure V-23 montre les courbes de potentiel vues par l'atome de fluor, les atomes d'iode étant fixes. Contrairement à la surface LEPS, la surface UCI est caractérisée par une barrière de potentiel importante dans la géométrie I-F-I, empêchant pratiquement toute migration de l'atome de fluor d'un atome d'iode à l'autre en passant entre ces deux atomes d'iode, ce qui explique l'absence de trajectoires migratoires dans les résultats de UCI.

### V.C.2.c Résultats des calculs de trajectoires.

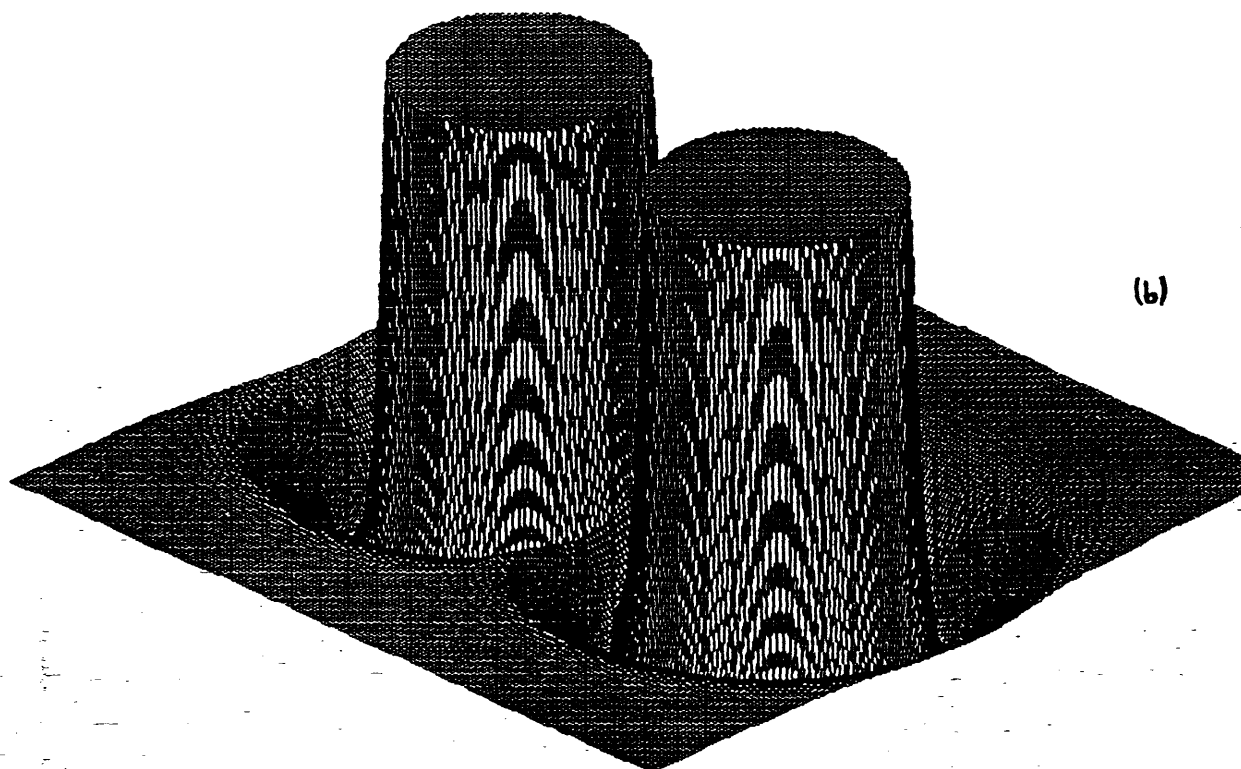
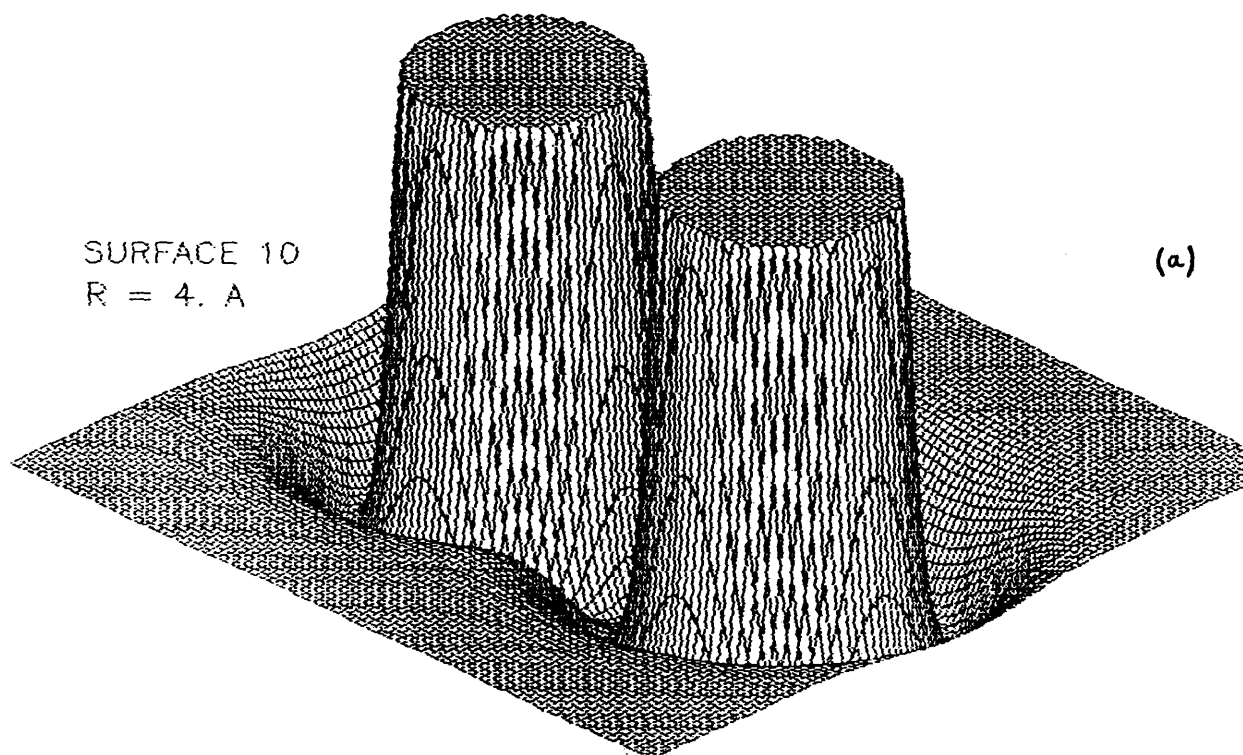
Nous nous limiterons aux résultats de calculs effectués à des énergies de collisions proches de la nôtre (10,7 kJ/mol), c'est à dire 8,4 kJ/mol pour [Fletcher et Whitehead, 1982; 1984], 8,7 kJ/mol pour [Wheeler, 1982] et 9,6 kJ/mol pour [Urrecha et al, 1986], et sur la surface indiquée dans les paragraphes précédents (rappelons que nous n'avons pas tenu compte des surfaces utilisées par Urrecha et al qui ne reproduisent pas

Figure V-24 : Perspective des surfaces représentées sur les figures V-22d et V-23d, soit pour une distance iode-iode égale à 4 Å.

(a) surface LEPS

(b) surface de Blais-Bunker

La différence d'aspect des deux surfaces dans le plan médian des deux atomes d'iode est très nette.



correctement les formes asymptotiques connues expérimentalement). Les principaux résultats sont indiqués dans le tableau V-5. Globalement, les deux calculs effectués sur des surfaces LEPS (Fletcher et Whitehead, Wheeler) produisent des résultats tout à fait similaires, ce qui est assez satisfaisant (bien que les paramètres utilisés soient légèrement différents). Nous allons maintenant examiner plus en détail quelques-uns de ces résultats.

**Tableau V-5 : principaux résultats des calculs de trajectoires effectués à une énergie de collision proche de la nôtre (soit 10,7 kJ/mole).**

$N_r$  est le nombre de trajectoires réactives calculées

$E_T$  est l'énergie de collision à laquelle le calcul a été effectué

$\sigma$  est la section efficace totale calculée

$b_m$  est le paramètre d'impact maximal utilisé dans les calculs

$\langle f'_x \rangle$  sont les fractions d'énergie présente dans les produits sous forme de Translation, Vibration, Rotation.

|                            | Fletcher | Wheeler | Urrecha | Exp.              |
|----------------------------|----------|---------|---------|-------------------|
| $N_r$                      | 4780     | -       | 1453    |                   |
| $E_T$ (kJ/mole)            | 8,4      | 8,7     | 9,6     |                   |
| $\sigma$ (Å <sup>2</sup> ) | 19,6     | 31      | 94      | 73 <sup>a</sup>   |
| $b_m$ (Å)                  | 4,5      | 7,4     | 7,2     |                   |
| $\langle f'_T \rangle$     | 0,16     | 0,16    | 0,39    | 0,20 <sup>b</sup> |
| $\langle f'_V \rangle$     | 0,68     | 0,69    | 0,48    | 0,63 <sup>b</sup> |
| $\langle f'_R \rangle$     | 0,16     | 0,15    | 0,13    | 0,17 <sup>b</sup> |

(a) d'après [Appleman et Clyne, 1975]

(b) estimé après extrapolation de nos données jusqu'à  $\psi = 0$  (cf tableau IV-8)

D'une manière générale, les calculs sont effectués sur un nombre relativement limité de trajectoires (de l'ordre de quelques milliers) ce qui rend pratiquement impossible toute étude de corrélations entre plusieurs variables des produits (par exemple la corrélation entre deux formes d'énergie: rotation-translation, ou le profil d'énergie de recul en fonction de l'angle de diffusion...). Rappelons que le nombre de niveaux

rovibrationnels accessibles est d'environ 2500 (parmi lesquels nous en avons détecté environ 1200). Pour atteindre une précision comparable à la nôtre (de l'ordre de 10%) sur une telle distribution, il faudrait calculer près d'un million de trajectoires!

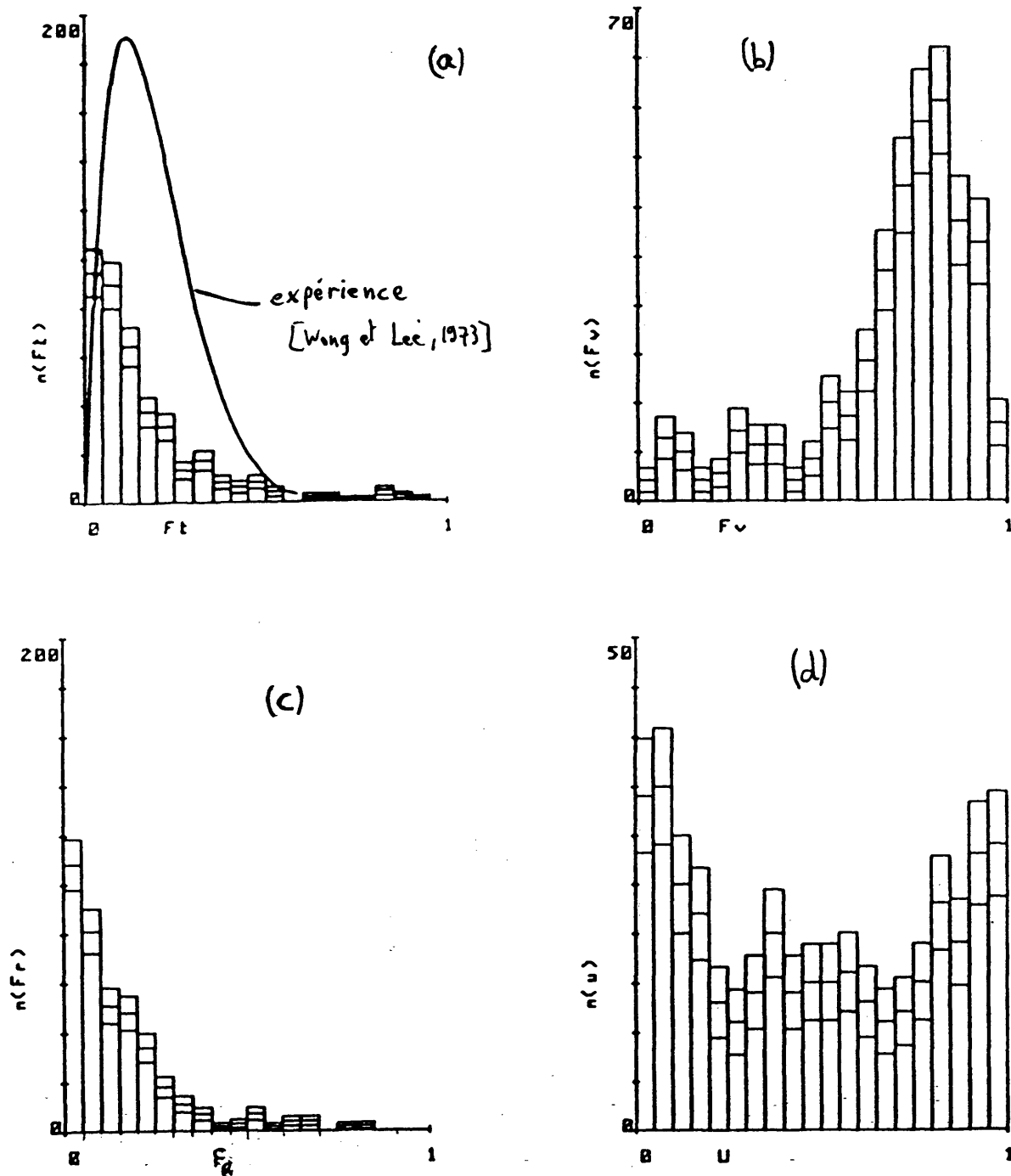
Wheeler et Urrecha et al s'accordent pour trouver une fonction d'opacité (probabilité de réaction en fonction du paramètre d'impact) constante (à une valeur d'environ 0,5 pour le premier, 0,8 pour les seconds) jusqu'à une valeur maximale du paramètre d'impact (de 4 et 5,5 Å respectivement), où elle chute ensuite brusquement. Ce comportement est caractéristique des réactions sans barrière d'activation. La section efficace correspondante est beaucoup plus faible pour les trajectoires calculées sur surface LEPS que sur la surface de Blais-Bunker à cause d'une plus forte attraction de celle-ci dans la voie d'entrée.

Les distributions d'énergie vibrationnelle, translationnelle et rotationnelle sont présentées sur les figures V-25 à V-28. Les distributions vibrationnelles obtenues sur les surfaces LEPS sont fortement inversées et sont, en ce point, comparables à notre distribution expérimentale (cf figure IV-10). Cependant, les distributions numériques sont plus étroites avec un maximum décalé vers les  $\nu$  plus élevés par rapport à la distribution expérimentale ( $\nu=16$  et 13 respectivement). Par contre, la distribution obtenue par Urrecha et al est sensiblement constante jusqu'à  $\nu = 16$  (avec néanmoins d'importantes fluctuations) et décroît ensuite régulièrement jusqu'à  $\nu = 19$ , ce qui diffère sensiblement du résultat expérimental.

Les trois calculs s'accordent pour trouver une augmentation de la fraction d'énergie de translation lorsqu'on augmente l'énergie de collision. Ce résultat est en accord avec la règle générale ("induced repulsive energy release", [Ding et al, 1973]); il permet d'expliquer qualitativement la différence entre nos résultats et ceux de Firth et al ( $\langle f'_T \rangle \simeq 0,30$  à une énergie de 40 kJ/mole).

Enfin, Wheeler s'est intéressé à l'éventuelle corrélation entre l'orientation des moments cinétiques orbitaux des réactifs et des produits  $\vec{L}$  et  $\vec{L}'$ , et entre les moments cinétiques de rotation  $\vec{J}$  et  $\vec{J}'$ . Il ne trouve en fait qu'une très faible corrélation (l'angle dont a tourné chacun de ces moments cinétiques est à peu près uniformément réparti). Ce résultat indique une faible influence des contraintes cinématiques comme on peut s'y attendre compte-tenu du rapport de masses des réactifs.

Figure V-25 : distributions d'énergie translationnelle (a), vibrationnelle (b) et rotationnelle (c), distribution angulaire (d) calculées par Wheeler [1982] (à l'énergie de 8,7 kJ/mole).



*Figure V-26 : distribution vibrationnelle [Fletcher et Whitehead, 1982] (calculée avec un plus grand nombre de trajectoires que les résultats présentés en V-27.*

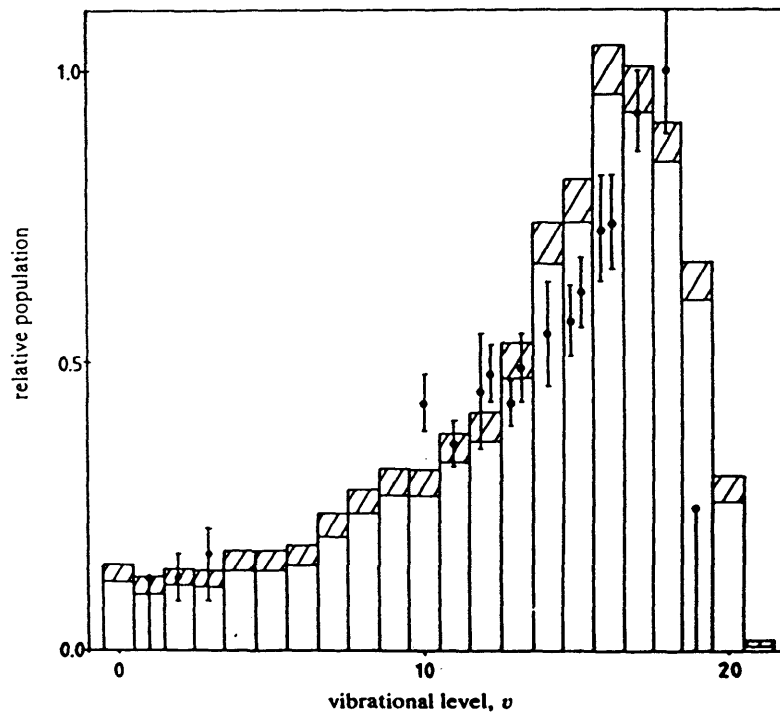


Figure 5-27 : distributions translationnelle, vibrationnelle, rotationnelle et angulaire avec indication de la contribution des trajectoires migratoires (en pointillé; la ligne en traits pleins correspond à toutes les trajectoires) (d'après [Fletcher et Whitehead, 1984]).

A :  $\langle E_T \rangle = 8,4$  kJ/mole

B :  $\langle E_T \rangle = 21$  kJ/mole

C :  $\langle E_T \rangle = 8,4$  kJ/mole ;  $\nu_{I_2} = 5$

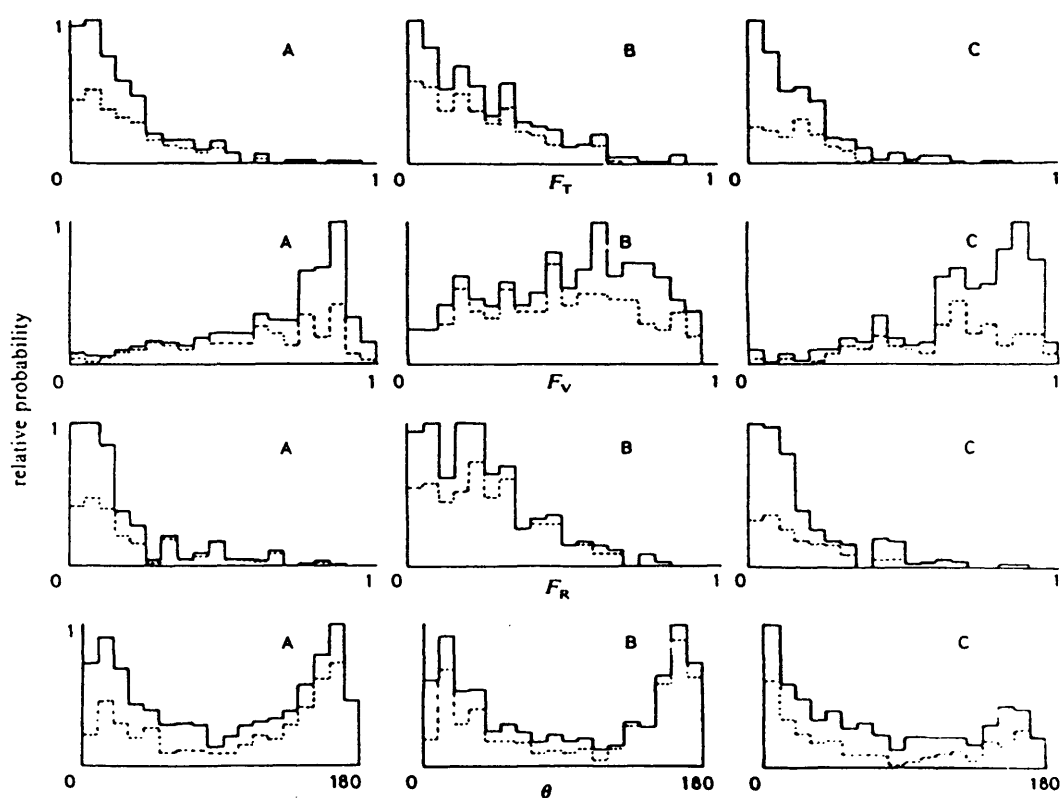




Figure V-28 : fonction d'opacité, distributions translationnelle, vibrationnelle et angulaire (d'après [Urrecha et al, 1986])

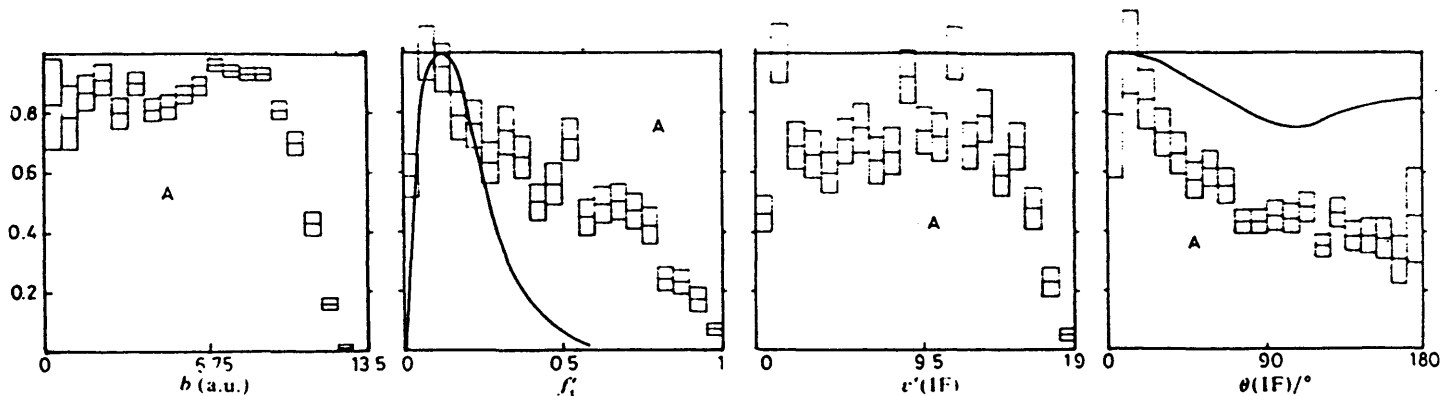
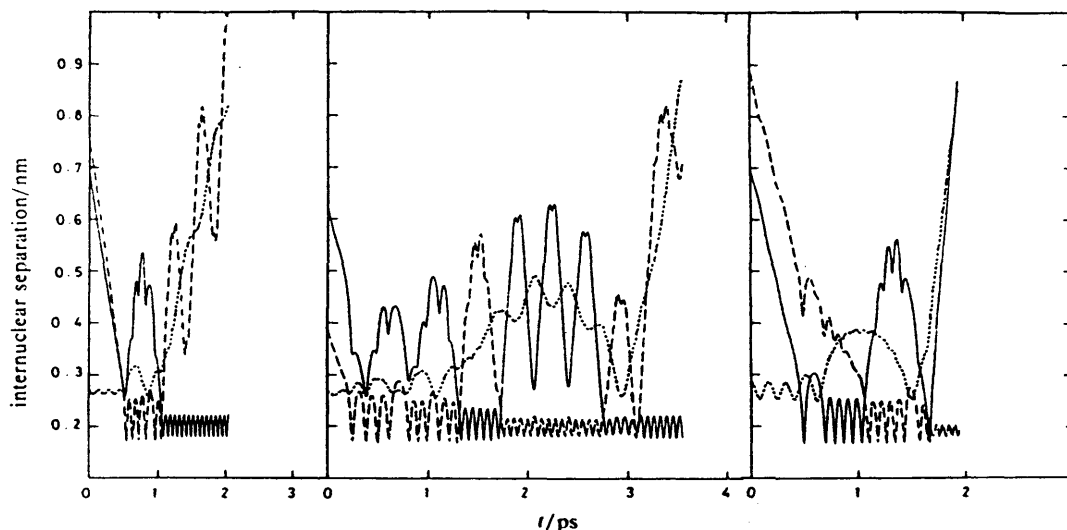


Figure V-29 : Exemples de trajectoires migratoires obtenues dans les conditions A, B et C respectivement (cf figure V-27). Les traits pleins et tiretés sont les deux distances I-F, les pointillés représentent la distance I-I (d'après [Fletcher et Whitehead, 1984]).



#### V.C.2.d Les trajectoires migratoires

Fletcher et Whitehead [1984] ont analysé en détail la nature de leurs trajectoires et en ont trouvé une forte proportion qui étaient migratoires (56% à 8,4 kJ/mole; 71% à 21 kJ/mole) c'est à dire dans lesquelles l'atome de fluor quitte l'atome d'iode avec lequel il s'était initialement lié pour rejoindre le second atome. La figure V-29 illustre quelques exemples de telles trajectoires dans lesquelles l'atome de fluor passe entre les deux atomes d'iode (dans le puits qui apparaît lorsque

ceux-ci sont distants d'environ 4 Å). Dans la figure V-27, le détail des contributions des trajectoires migratoires aux différentes formes d'énergie et à la distribution angulaire est indiqué. La quasi-totalité des produits de faible énergie vibrationnelle ( $f'_v \leq 0,4$ ) et de forte énergie rotationnelle ( $f'_R \geq 0,3$ ) provient de trajectoires migratoires. Enfin, dans la distribution angulaire, les trajectoires migratoires contribuent à environ 80% des molécules diffusées vers l'arrière.

Ces résultats ne sont pas simultanément compatibles avec nos mesures de distributions d'énergie interne et les distributions angulaires de Firth et al: si l'on examine la distribution angulaire, on en déduit que le pic prépondérant observé par Firth et al (essentiellement isotrope avec un maximum vers l'arrière) doit être associé aux trajectoires migratoires de Fletcher et Whitehead. Ce pic possède en outre une plus grande énergie de recul, toujours en bon accord avec ce qui est observé pour les trajectoires migratoires. D'un autre côté, seules les trajectoires migratoires produisent des molécules possédant  $f'_R \geq 0,4$  (comme celles que nous observons sur les niveaux  $v = 8 - 12$ ), ce qui tend à associer notre mode de J élevé aux trajectoires migratoires (mais c'est aussi celui qui a la plus faible énergie de translation !). D'autre part, alors que nous trouvons un poids relatif de chacun des deux modes constant sur tous les niveaux où nous pouvons les séparer ( $v=9 - 15$ ), la contribution des trajectoires migratoires diminue constamment de  $v=0$  à 20. Nous nous trouvons ici typiquement dans le cas où des distributions conditionnelles seraient nécessaires pour effectuer sans ambiguïté le lien entre les structures bimodales observées expérimentalement et la bimodalité trouvée dans les calculs de dynamique.

En fait, les caractéristiques des trajectoires migratoires dépendent de façon assez sensible de la géométrie précise de la surface de potentiel lorsque l'atome de fluor se trouve au voisinage du plan médian des deux atomes d'iode. Or, nous avons vu que la surface utilisée par Fletcher et Whitehead était fortement criticable en ce point (cf figure V-22). Nous pensons donc que certains détails des distributions numériques observées ne doivent pas être considérés comme définitifs. Il nous paraît ainsi souhaitable que soient entrepris des calculs sur des surfaces plus vraisemblables. Il a été suggéré de prendre des surfaces avec une géométrie d'équilibre coudée [Whitehead, 1988; Firth et al, 1988b]; la géométrie d'équilibre est à notre avis un faux problème car on a tout lieu de penser que les oscillations de pliage de la molécule correspondent à une faible énergie (cf § V.C.1). Il serait à notre avis plus souhaitable d'explorer les caractéristiques du canal conduisant à la migration: hauteur et largeur du col (ou d'un éventuel puits); celles-ci sont susceptibles d'affecter très notablement les caractéristiques des trajectoires migratoires, et vraisemblablement, par ricochet, aussi celles des trajectoires directes.

V.D MECANISME DE LA REACTION I<sub>2</sub> + F → IF + IV.D.1 Introduction

Les principales caractéristiques de la réaction que nous avons mises en évidence et que nous nous proposons de discuter maintenant sont les suivantes: distribution vibrationnelle assez large et centrée vers les niveaux de vibration élevés (c'est à dire nettement inversée, cf figure IV-10), distribution rotationnelle étendue à toutes les valeurs de J accessibles, avec un niveau le plus peuplé J<sub>p</sub> toujours très proche du dernier niveau accessible J<sub>m</sub>, et présentant -sur les niveaux v = 8 à 15- une bimodalité marquée (cf figure IV-8). Ces résultats seront discutés en même temps que les mesures de distribution angulaire qui ont aussi mis en évidence l'existence de deux modes réactionnels [Firth et al, 1988].

Notre réaction appartient à la classe des réactions "léger + lourd-lourd" dans laquelle la corrélation entre énergie vibrationnelle et attractivité de la surface est connue pour être assez forte [Kuntz et al, 1966; Polanyi et Schreiber, 1974]. Ainsi, et comme l'ont montré les études de trajectoires (cf § V.C.2), la forte proportion d'énergie vibrationnelle ( $\langle f'_v \rangle \simeq 0,63$ ) correspond à une forte attraction dans la voie d'entrée de la collision et indique donc que le complexe de collision I<sub>2</sub>F possède une liaison I-I qui n'est que faiblement étirée. Enfin, cette distribution vibrationnelle inversée ainsi que la distribution rotationnelle particulière excluent la possibilité d'un complexe de collision de longue durée de vie.

A titre indicatif, nous avons présenté dans le tableau V-D-1 les prédictions de quelques-uns des modèles de collisions les plus couramment rencontrés. En l'absence d'informations détaillées sur la forme de la surface de potentiel, seuls des modèles de réaction ultra-simplifiés, ne tenant compte que des contraintes cinématiques introduites par les valeurs relatives des masses des trois atomes, peuvent être présentés.

Parmi les modèles de réactions directes, le modèle du "spectator stripping" considère que l'atome C est spectateur de la collision entre les atomes A et B, c'est à dire que sa quantité de mouvement est la même avant et après le choc. L'énergie de translation des produits de collision est alors une fraction (faible dans le cas de notre réaction) de l'énergie de

Tableau V-6 :

| modèle                             | $\langle E'_T \rangle$                      | $\langle E'_V \rangle$                | $\langle E'_R \rangle$   | distrib. angulaire       |
|------------------------------------|---|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Impulsif <sup>(a)</sup>            | $(1-C_{ac}) E$                              | $C_{ac} E \cos^2 \theta$              | $C_{ac} E \sin^2 \theta$ | vers l'arrière           |
| spectator stripping <sup>(b)</sup> | $C_{ac} \langle E_T \rangle$                | -                                     | -                        | vers l'avant             |
| surface colinéaire <sup>(c)</sup>  | $R_{\perp} E$                               | $A_{\perp} E$                         | -                        | -                        |
| RRKM <sup>(d)</sup>                | $E/3$<br>$P(E'_T) = (E-E'_T)$               | $E/3$                                 | $E/3$                    | symétrique autour de 90° |
| distribution Prior <sup>(e)</sup>  | $3/7 E$<br>$P(E'_T) = \sqrt{E'_T (E-E'_T)}$ | $2/7 E$<br>$P(E'_V) = (E-E'_V)^{3/2}$ | $2/7 E$                  |                          |

(a) [Polanyi et Schreiber, 1974]

(b) [Henglein et Muccini, 1965]

(c) [Smith, 1959; Kuntz et al, 1966]

(d) [Safron et al, 1972]

(e) [Levine, 1978; Levine et Kinsey, 1979]

avec  $C_{ac} = \frac{m_A}{m_A + m_B} \frac{m_C}{m_B + m_C} = 0,065$  dans le cas de  $F + I_2$  et  $E$  désigne

l'énergie totale disponible pour les produits,  $\theta$  est l'angle de liaison de l'état de transition, et  $R_{\perp}$  et  $A_{\perp}$  ont été définis à la partie V.D.

translation des réactifs. Il prévoit de fait une très faible énergie de translation dans notre cas et est en fait plus adapté aux réactions effectuées à des énergies de collision grandes devant leur exothermicité. Le modèle impulsif suppose que l'essentiel de l'énergie libérée dans la réaction se trouve sous la forme d'une répulsion soudaine (induite par la présence de l'atome A) entre les atomes B et C. Dans notre combinaison de masses, ce modèle prévoit une très faible énergie de vibration des produits. Les modèles de force graduelle (de répulsion entre B et C) prévoient une énergie de vibration encore plus faible que le modèle impulsif. Enfin, dans le cas des réactions colinéaires, la relation attractivité de la surface - distribution d'énergie des produits peut être déterminée quantitativement [Smith, 1959; Kuntz et al, 1966]. Aucun de ces modèles ne donne de résultat réellement satisfaisant: le "spectator stripping" est plutôt adapté aux réactions effectuées à fortes énergies, les deux modèles suivant supposent une surface préférentiellement répulsive et le dernier, uniquement colinéaire, ne peut tenir compte des effets rotationnels.

Dans une autre catégorie, les modèles statistiques supposent une redistribution de l'énergie entre tous les modes internes et externes du complexe. Ils ne peuvent donc expliquer ni la distribution vibrationnelle inversée, ni la distribution rotationnelle très particulière, ni la distribution angulaire observée. Ceux-ci présentent toutefois l'avantage de fournir des distributions rovibrationnelles étalon auxquelles il est courant de comparer les distributions expérimentales. Même dans le cas de réactions directes, cette présentation présente l'avantage de distinguer dans une distribution ce qui est purement dû à un effet statistique (lié par exemple à la densité d'états) de ce qui est caractéristique de la dynamique de la réaction (cf § V.D.2).

La réaction  $F + I_2$ , comme les réactions du type léger + lourd - lourd, n'est pas soumise à des contraintes de moment angulaire. Les moments cinétiques orbitaux maximaux d'entrée et de sortie peuvent être estimés par la hauteur de la barrière centrifuge associée [Landau et Lifchitz, 1969]: le complexe ne peut se former avec un moment cinétique initial  $L_1$  que si l'énergie cinétique  $E_1$  est supérieure à la hauteur de la barrière centrifuge. Si

$$U_{L_1}(r_1) = U(r_1) + \frac{L_1(L_1 + 1) \hbar^2}{2 \mu_1 r_1^2} \quad (V-12)$$

désigne le potentiel du système exprimé dans le référentiel du complexe (l'indice i indique qu'il s'agit de l'interaction des réactifs A avec BC; de même, l'indice f correspondra au produit AB et C), celui-ci pourra se

former si

$$E_1 \geq U_{L_1}(r_1^*) \quad (\text{V-13})$$

où  $r_1^*$  est le point où la barrière est maximale :

$$\left[ \frac{dU_{L_1}(r_1)}{dr_1} \right]_{r_1^*} (L_1) = 0 \quad (\text{V-14})$$

Si on prend un potentiel d'interaction à longue distance en  $C_6/R^6$ , on obtient alors la condition

$$L_1(L_1+1) \hbar^2 \leq 6 \mu_1 \sqrt[3]{\frac{C_6 E_1^2}{4}} \quad (\text{V-15})$$

(qui nous permet de retrouver que le paramètre d'impact maximal décroît lorsque l'énergie de collision augmente). Les coefficients  $C_6$  des systèmes  $F-I_2$  et  $FI-I$  ont été respectivement estimés à 60 et 500 u.a. en utilisant les formules de Kramer et Hershbach [1970] et les coefficients  $C_6$  et polarisabilités de  $I_2$ ,  $IF$ ,  $I$  et  $F$  [Vigué et al, 1983; Cummings, 1975; Handbook of Chemistry]. On obtient alors des valeurs maximales  $L_1 \simeq 110 \hbar$  pour la voie d'entrée (à une énergie cinétique de collision de 0,11 eV) et  $L_f \simeq 300 \hbar$  pour la voie de sortie (pour une énergie cinétique de translation de 0,1 eV) (cette valeur maximale de  $L_1$  correspond à un paramètre d'impact maximal de 3,5 Å, soit une valeur légèrement inférieure aux valeurs obtenues dans les calculs de trajectoires (cf § V.C.2, figure V-28) en raison de la forte attractivité des surfaces utilisées dans ces calculs (plus forte qu'un potentiel en  $C_6/R^6$ ). La valeur la plus probable du moment cinétique de rotation de  $I_2$  est proche de 30  $\hbar$ . Aucune contrainte importante de moment cinétique ne semble donc s'exercer sur la dynamique de cette réaction à l'énergie où nous l'avons étudiée, y compris pour produire les  $J_f$  les plus élevés. On s'attend d'autre part à trouver assez peu de corrélation entre ces différents moments cinétiques comme la montré le travail de Wheeler [1982].

Le paragraphe V.D.2 revient plus en détail sur les informations que peut fournir l'approche statistique des résultats d'une expérience de collision réactive.

La structure rotationnelle sera analysée dans le paragraphe V.D.3. Celle-ci laisse clairement apparaître la présence de deux modes de réaction distincts. La présence d'une résonance de forme ou d'un effet de type

arc-en-ciel nous semble peu probable compte-tenu en particulier de la rupture de pente observée dans les niveaux vibrationnels les plus bas. L'hypothèse de deux chemins de réactions microscopiques différents nous paraît beaucoup plus acceptable:

- d'abord parce que les études de trajectoires effectuées sur cette réaction ont mis en évidence cette possibilité (cf § V.C.2): même si certaines caractéristiques de la surface utilisée peuvent être contestées, les conclusions obtenues restent qualitativement valables;
- ensuite parce que d'autres cas de structures bimodales ont déjà été observées et interprétées par la coexistence de deux chemins microscopiques différents (cas des réactions entre atome d'hydrogène et molécules d'interhalogènes par exemple).

### V.D.2 Approche statistique

Les modèles statistiques utilisés crument ne peuvent reproduire les distributions expérimentales (d'énergie interne et angulaires) que dans le cas extrême d'un complexe de longue durée de vie dans lequel l'énergie de redistribue complètement entre les différents degrés de liberté. Mais, même dans le cas de réactions plus rapides (passant par un complexe de courte durée de vie ou réactions directes), les modèles statistiques peuvent servir d'utile base de comparaison et permettent même de définir une "mesure" de l'écart à la distribution statistique (théorie de l'information, "surprisal plot").

La figure V-30 présente ainsi, pour chaque niveau vibrationnel, le diagramme de surprise, défini par le logarithme du rapport de la distribution expérimentale  $P(\nu, J)$  à la distribution statistique la plus générale  $P^0(\nu, J)$  obtenue en supposant une équipartition microcanonique entre tous les états accessibles des produits (distribution "Prior"):

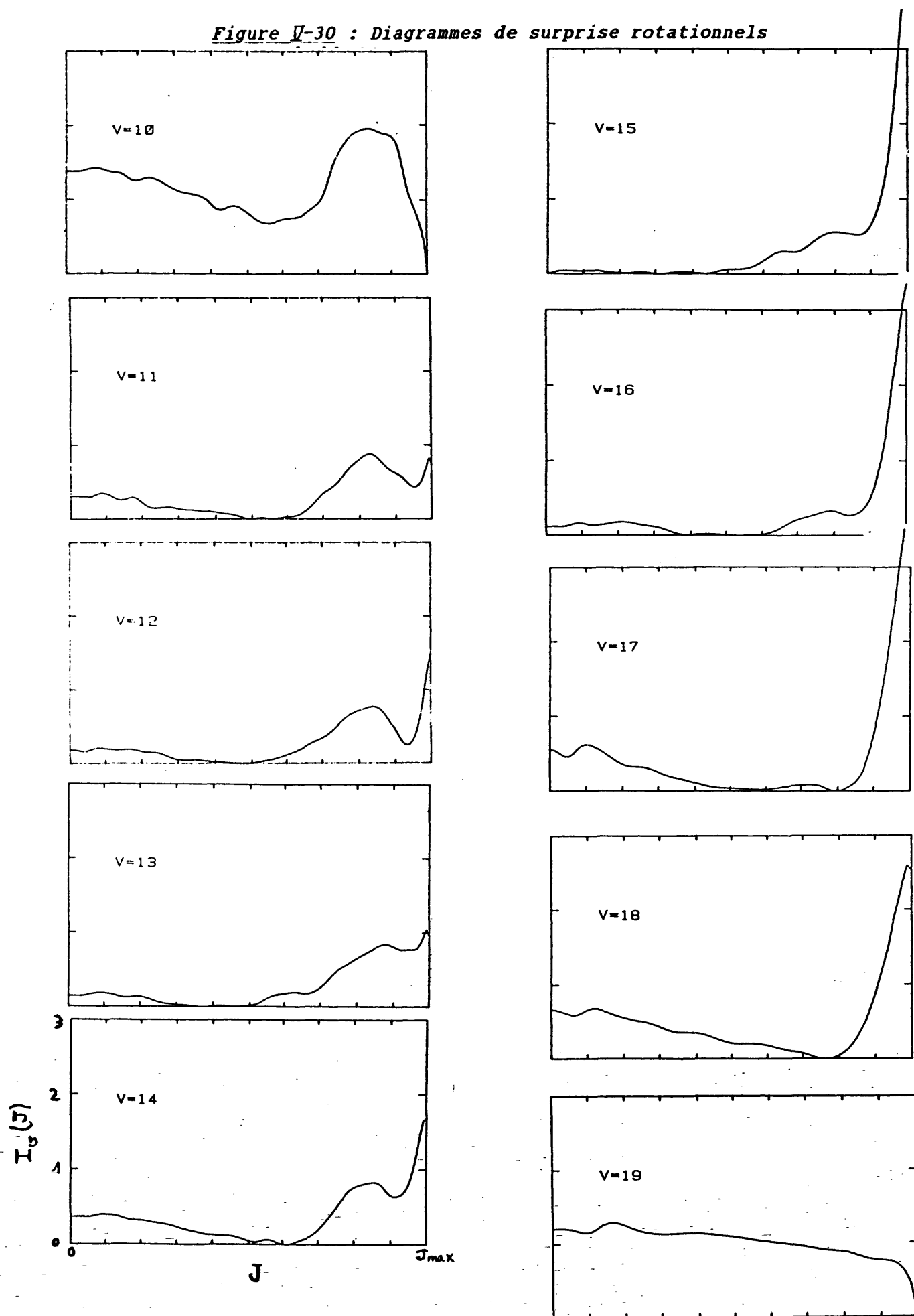
$$I_{\nu}(J) = \text{Ln} \left( \frac{P(\nu, J)}{P^0(\nu, J)} \right) \quad (\text{V-16})$$

La distribution Prior associée à une énergie totale  $E$  est donnée par [Levine et Kinsey, 1979]:

$$P_E^0(\nu, J) = (2J+1) N_E \sqrt{E-E(\nu, J)} \quad (\text{V-17})$$

où  $N_E$  est un facteur de normalisation. La distribution  $P^0$  utilisée est obtenue après moyenne sur les énergies initiales de collision des

Figure V-30 : Diagrammes de surprise rotationnels





distributions  $P_E^0$ .

La portion de la courbe correspondant au premier mode rotationnel est sensiblement linéaire et légèrement décroissante. Les pentes sont faibles et varient assez peu avec  $v$ . Ce premier mode de la distribution rotationnelle est donc assez proche d'une distribution statistique. Le second mode présente au contraire un profil assez torturé, qui se termine avec une assez forte pente négative dans les niveaux  $v = 9, 10$  (ce qui correspond à une chute de la population avant la limite d'exoénergicité) et, au contraire, par une forte pente positive pour les niveaux supérieurs ( $v = 12$  à  $18$ ). Ce second mode diffère donc assez significativement de la distribution statistique de référence. La figure V-31 présente de même le diagramme de surprise vibrationnel  $I(v)$ . Celui-ci croît continuellement et presque linéairement avec  $v$  (le point  $P(v=20)$  qui s'écarte nettement de la droite n'est pas significatif, d'une part en raison des importantes barres d'erreur liées à sa détermination indirecte (cf § IV.B.2.d et figure IV-9), et d'autre part en raison de sa grande sensibilité à la forme exacte de la distribution des énergies de collision). Des diagrammes de surprise linéaires sont assez fréquemment rencontrés sans que leur signification dynamique exacte soit réellement bien comprise. Ici, nous pouvons pragmatiquement constater que notre distribution vibrationnelle peut grosso-modo se mettre sous la forme:

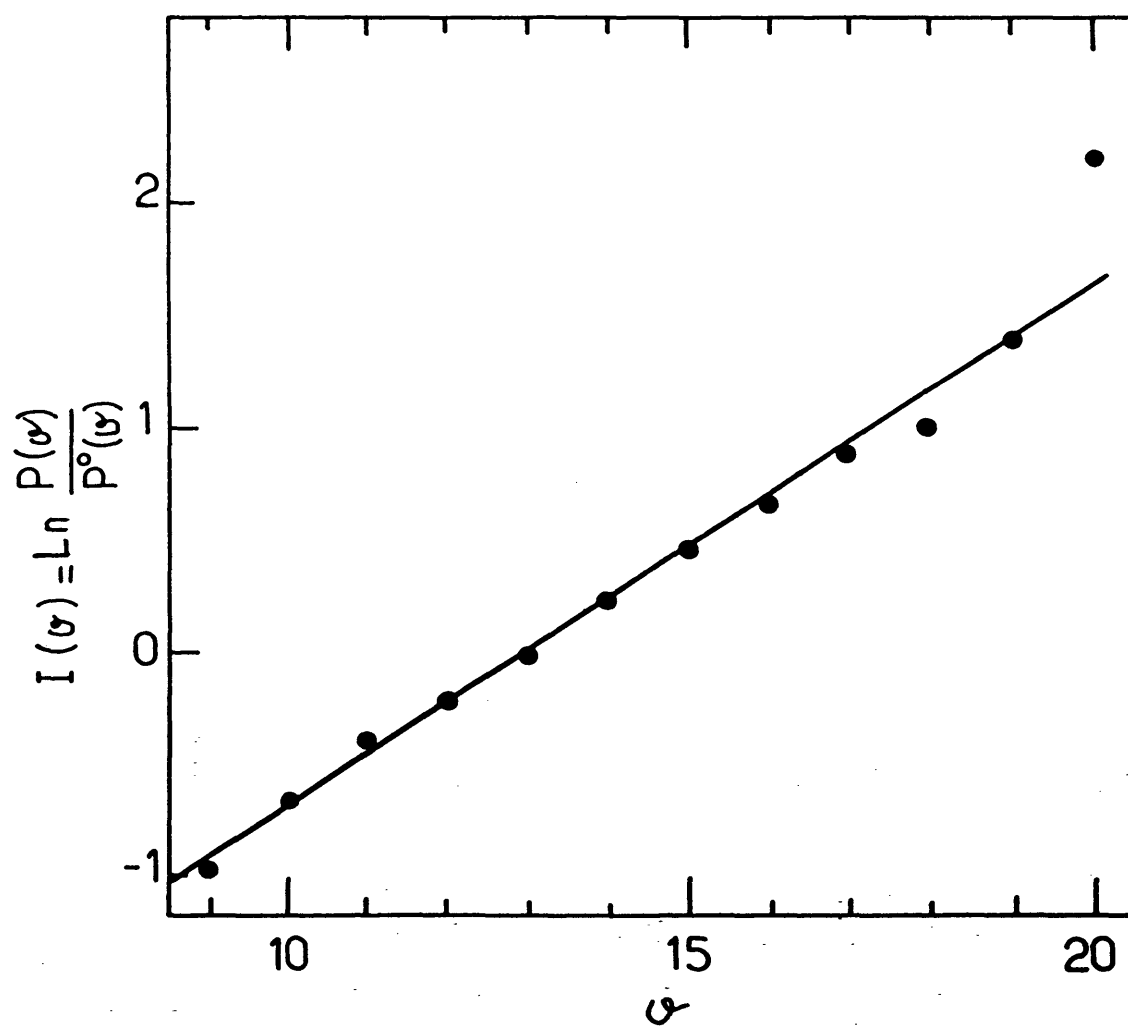
$$P(v) = \exp(\lambda v) P^0(v) \quad (\text{V-18})$$

avec  $\lambda \simeq 0,23$ .

Revenons à la distribution rotationnelle. Nous avons vu (cf § IV.B.3) que l'énergie rotationnelle moyenne de chacun des deux modes (dans chaque niveau vibrationnel) était une fraction constante de l'énergie disponible dans le niveau vibrationnel:

$$\langle E'_{R,i}(v) \rangle = g_{R,i} [E_{\max} - E_v(v)] \quad (\text{V-19})$$

où l'indice  $i$  correspond au mode 1 ou 2 et où le coefficient  $g_{R,i}$  est bien entendu indépendant du niveau de vibration  $v$ . Des arguments de type statistique permettent effectivement de prévoir une répartition de l'énergie entre rotation et translation à l'intérieur de chaque niveau de vibration sensiblement identique pour tous les niveaux de vibration [Levine et al, 1973]. Ceux-ci reposent sur l'idée générale que la population d'un niveau  $(v,J)$  donné ne dépend que de  $v$  et de la fraction d'énergie rotationnelle

*Figure V-31 : diagramme de surprise vibrationnel*

$$f_R(\nu, J) = \frac{E'_R(\nu, J)}{E_{\max} - E_\nu(\nu)} \quad (\text{V-20})$$

(où  $E'_R(\nu, J) = E(\nu, J) - E(\nu, 0)$  désigne l'énergie purement rotationnelle du niveau  $(\nu, J)$  et  $E_\nu(\nu) = E(\nu, 0)$  l'énergie vibrationnelle du niveau  $\nu$ ). Dans cette hypothèse, la population d'un niveau  $(\nu, J)$  est factorisable sous la forme

$$P(\nu, J) = P(\nu) h_\nu(f_R(\nu, J)) \quad (\text{V-21})$$

où la fonction  $h_\nu$ , normalisée à 1 ( $\int_0^1 h_\nu(f) df = 1$ ) est -à la limite d'une distribution totalement statistique- indépendante de  $\nu$ :  $h_\nu(f) = h(f)$ . En pratique, cette condition est rarement complètement réalisée; et la dépendance de  $h_\nu$  avec  $\nu$  représente donc l'écart à la distribution statistique. Cependant, s'il arrive souvent que la fonction  $h_\nu(f)$  se déforme progressivement avec  $\nu$ , certaines de ses caractéristiques globales sont plus facilement conservées. Nous avons cité ci-dessus la valeur moyenne de  $f$ :  $\langle f \rangle_\nu = \int_0^1 f h_\nu(f) df$  qui est indépendante de  $\nu$  dans notre réaction ainsi que cela a déjà été observé dans plusieurs autres réactions (cf tableau V-7a); c'est aussi souvent approximativement le cas du maximum de la fonction  $h$ , situé à une valeur  $f_m$ , que l'on trouve largement indépendante de  $\nu$  [Levine et al, 1973] (cf tableau V-7b). Cette dernière propriété peut être directement observée sur les diagrammes triangulaires introduits par Polanyi (courbes d'équidensité tracées dans le plan  $(E_R, E_\nu)$ ): elle se traduit alors par une crête rectiligne et passant par le point  $(E_\nu = E, E_R = 0)$  (nous en donnons quelques exemples sur les réactions  $H + XY$ , § V.D.3.b, figures V-33, V-34).

La similitude des coefficients obtenus pour des réactions analogues ( $C\ell + HI$ ,  $C\ell + DI$ ) et ( $F + H_2$ ,  $F + D_2$ ) est frappante. Pour la réaction  $F + I_2$ , le mode 1, de faible énergie de rotation, présente un coefficient très proche de celui mesuré dans la réaction  $F + IC\ell$ . Rappelons que cette dernière réaction est caractérisée par un complexe de collision de longue durée de vie ( $FIC\ell$  est stable de 70 kJ/mole par rapport à la voie de sortie  $IF + C\ell$  [Valentini et al, 1977]) et par une distribution angulaire largement piquée vers l'avant [Firth et al, 1987]. Le mode 1 (de faible énergie interne) de la réaction  $F + I_2$  présente au contraire une distribution angulaire formée d'une composante isotrope surmontée d'un pic vers l'arrière. La distribution rotationnelle détaillée de la réaction  $F + IC\ell$  n'a pas été indiquée par Trickl et Wanner. Ceux-ci affirment que ces distributions sont correctement reproduites par des distributions Boltzmaniennes. Une telle distribution -tout comme la distribution prior, de façon générale toute distribution statistique, et vraisemblablement bon nombre de distributions expérimentales- est linéaire en  $(2J+1)$  aux faibles

valeurs de  $J$ , et ne diffère notablement d'une distribution prior qu'aux

Tableau U-7 :

(a) Coefficient  $g_r$  pour quelques réactions

| $F + I_2$<br>mode 1 | $F + I_2$<br>mode 2 | $F + IC\ell$      |
|---------------------|---------------------|-------------------|
| 0,22                | 0,67                | 0,24 <sup>a</sup> |

(a) d'après [Trickl et Wanner, 1983]

(b) Corrélation entre l'énergie du niveau rotationnel le plus peuplé et l'énergie disponible de chaque niveau vibrationnel, pour quelques réactions.

| $C\ell + HI$      | $C\ell + DI$      | $F + H_2$         | $F + D_2$         |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,45 <sup>b</sup> | 0,45 <sup>b</sup> | 0,21 <sup>c</sup> | 0,21 <sup>c</sup> |

(b) d'après [Cowley et al, 1971; Heydtmann et Polanyi, 1971; Maylotte et al, 1972]

(c) d'après [Polanyi et Woodall, 1972]

valeurs de  $J$  proches de la limite d'exoénergicité (là où les raies rotationnelles sont très espacées, et souvent mal observées par Trickl et Wanner à cause de la présence des autres têtes de bande). En l'absence d'informations plus détaillées sur cette réaction, nous considérerons donc que la réaction  $F + IC\ell$  et le premier mode de la réaction  $F + I_2$  présentent des distributions rotationnelles similaires. Il ne faut sans doute pas en conclure pour autant que ces deux réactions possèdent un même mécanisme. Les distributions angulaires tendent en particulier à indiquer le contraire. Par ailleurs, si les distributions rotationnelles présentent un aspect statistique, il n'en est pas de même des distributions vibrationnelles, aussi bien dans une réaction que dans l'autre qui présentent des distributions vibrationnelles légèrement inversées. Dans une réaction directe, la distribution d'énergie vibrationnelle dépend de caractéristiques assez générales de la surface, essentiellement du profil de l'énergie potentielle de la réaction le long du chemin d'énergie minimale. Dans une réaction passant par un complexe de durée de vie de l'ordre de quelques périodes de vibration, on s'attend à retrouver dans la distribution vibrationnelle une signature de ce profil énergétique. Par

contre, la répartition de l'énergie entre rotation et translation dépend -lorsque la réaction n'est pas contrainte cinématiquement- de détails plus subtils de la surface de potentiel, dont les effets peuvent facilement être gommés (masqués) par l'intégration sur toutes les conditions initiales de la réaction (une distribution de paramètres d'impact étendue donne, par exemple, une distribution étendue du moment cinétique orbital des réactifs, ce qui influe nécessairement sur la distribution rotationnelle de IF).

En résumé, il ne nous semble pas indispensable qu'une réaction passe par un complexe de longue durée de vie pour que sa distribution rotationnelle présente un aspect statistique. Cet argument n'explique pas pourquoi le coefficient est le même dans les deux réactions ( $F + I_2$  mode 1 et  $F + IC\ell$ ) et diffère nettement de ceux observés dans d'autres réactions (cf tableau V-7). Ce coefficient dépend sans doute de propriétés du complexe de collision que l'on peut penser être similaires pour  $FI_2$  et  $FIC\ell$ . La réponse peut peut-être être fournie par des théories RRKM qui permettent de calculer la décomposition unimoléculaire d'un complexe à partir de sa géométrie et de ses modes de vibration [Marcus, 1951; Rynefors, 1983]. Ce point mériterait sans doute d'être approfondi.

### V.D.3 Origine de la distribution bimodale

Nous nous proposons dans les prochains paragraphes, tout d'abord d'examiner les caractéristiques des structures bimodales observées dans d'autres réactions, ainsi que les modèles élaborés pour en décrire le mécanisme. Nous verrons ensuite dans quelle mesure ces modèles sont applicables à la réaction  $I_2 + F$  et compatibles à la fois avec nos résultats et avec les mesures de sections efficaces différentielles. Nous examinerons ensuite les autres alternatives susceptibles d'expliquer ces résultats.

#### V.D.3.a Autres exemples de distributions bimodales

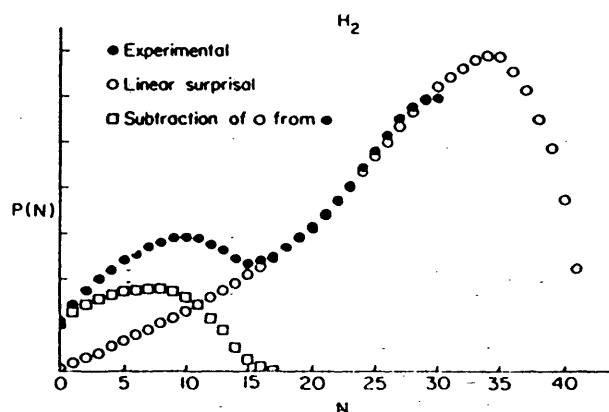
En dehors du cas des réactions entre atome d'hydrogène et molécules d'interhalogène déjà citées qui ont été étudiées extensivement par Polanyi et ses élèves et sur lesquelles nous allons revenir plus longuement, une structure bimodale a été observée dans la distribution rovibrationnelle de la réaction [Breckenridge et Umemoto, 1981, 1984]



ainsi que dans plusieurs réactions de l'oxygène atomique avec des molécules polyatomiques:  $O + H_2O \rightarrow OH + OH$  [Gericke et Comes, 1980; Comes et al, 1981] et  $O + NH_3 \rightarrow OH + NH_2$  [Rettner et al, 1980; Cordova et al, 1981], mais ces résultats semblent être provoqués à une relaxation rotationnelle partielle [Butler et al, 1981]. Ils concernent de plus des systèmes à plus de 3 atomes dont l'interprétation est plus sujette à discussion.

La réaction du magnésium avec l'hydrogène a été étudiée par la technique en impulsion de "pompe et sonde": le réactif Mg est porté dans son état excité par un premier laser en impulsion; la distribution rovibrationnelle de MgH est ensuite mesurée par un second laser en impulsion déclenché seulement 5 ns après le premier. Cette technique peut être utilisée sur une vapeur à assez basse pression sans risque de relaxation entre la préparation des réactifs et la détection des produits. La distribution rotationnelle obtenue présente donc deux modes nettement séparables (cf figure V-32). Le mode de moment cinétique élevé (nettement plus intense) est interprété par un mécanisme d'insertion de l'atome de magnésium entre les deux atomes d'hydrogènes à la suite d'une attaque sur le flanc. La molécule  $MgH_2$  présente en effet une géométrie symétrique stable qui est similaire à celle de  $H_2O$  (et donc en particulier coudée). La dissociation d'un complexe de géométrie coudée produit ensuite assez efficacement un fragment diatomique fortement excité rotationnellement. Ce mécanisme a d'ailleurs été observé dans la réaction similaire  $O + H_2$  (mais là, seule la composante de fort J est observée) [Luntz et al, 1979; Schinke et Lester, 1980; Butler et al, 1986]. La composante de faible moment cinétique est interprétée comme vraisemblablement provoquée par une réaction en configuration linéaire Mg-H-H.

Figure V-32 : Structure rotationnelle bimodale dans la réaction  $Mg + H_2$  (d'après [Breckenridge et Umemoto, 1984])



La famille de réactions présentant une bimodalité rotationnelle

marquée qui a été étudiée avec le plus de détails est sans aucun doute celle des réactions de l'hydrogène atomique avec les halogènes et interhalogènes:



La fluorescence infra-rouge émise par le produit HX était utilisée pour déterminer la distribution rovibrationnelle (sauf celle du niveau  $v = 0$ ). Les réactions avec pratiquement tous les halogènes et interhalogènes ont été ainsi systématiquement étudiées:  $F_2$  [Polanyi et Sloan, 1972],  $Cl_2$  [Pacey et Polanyi, 1972; Sung et Setser, 1978],  $Br_2$  et  $I_2$  [McDonald et al, 1972],  $C\ell F$  [Brandt et Polanyi, 1978],  $BrF$  et  $IF$  [Brandt et Polanyi, 1980],  $BrCl$  [Polanyi et Skrlac, 1977] et  $ICl$  [Nazar et al, 1974; Polanyi et Skrlac, 1977; Hudgens et McDonald, 1977; Polanyi et al, 1979]. Dans toutes les réactions avec un interhalogène, la voie la plus exothermique (celle conduisant à HY où Y est le plus électronégatif des deux halogènes) présente systématiquement une distribution bimodale (cf figure V-33 dans le cas de  $H + C\ell I$ ). Le mode de faible moment cinétique est semblable à la distribution observée dans la réaction  $H + Y_2$  (aucune des réactions avec un halogène symétrique ne présente de bimodalité) (cf figure V-34). Les règles de Walsh prévoient une plus grande stabilité du pseudo-trihalogène HXY si X est moins électronégatif que Y (cf § V.C.1) [Walsh, 1953a]; cette prévision a été vérifiée expérimentalement dans le cas de HIF [Valentini et al, 1977a]. Dès lors, la surface d'interaction est plus attractive dans la géométrie H-XY que dans la géométrie H-YX où elle peut même posséder une barrière (cas par exemple de  $HClI$ ). Une plus grande proportion de réactions passeront donc par l'intermédiaire HXY plutôt que HYX. Dans ce deuxième cas, le complexe se dissocie dans la voie la plus directe qui correspond aussi au produit de réaction le plus exothermique:  $HY + X$ ; dans le premier cas, au contraire, une partie des complexes se dissocie sous la forme la moins exothermique  $HX + Y$  alors que dans les autres, l'atome d'hydrogène effectue une migration de X vers Y avec lequel il se lie. La migration inverse (qui conduirait à une bimodalité dans la distribution de HX) ne se produit pas car elle correspond à un réarrangement endothermique de l'intermédiaire de collision ce qui est fortement défavorisé (l'énergie totale déposée dans le complexe est suffisante pour passer à la configuration HYX, mais pour que la marche de potentiel puisse être franchie, il faut que toute l'énergie nécessaire soit placée exactement dans le bon mode de vibration du complexe, ce qui est peu probable). Ce modèle explique donc très bien:

- la bimodalité dans le produit HY,
- l'absence de bimodalité dans HX,
- le rapport de branchement macroscopique entre les deux voies HX et HY nettement favorable à la voie la moins exothermique HX, et ce d'autant plus que la différence d'électronégativité entre X et Y (et

Figure V-33 : diagrammes triangulaires des flux de production de HCl (colonne de gauche) produit par les réactions H + ClI, H + ClBr et H + Cl<sub>2</sub> et de HBr (colonne de droite) produit par les réactions H + BrCl, H + Br<sub>2</sub> (d'après [Polanyi et Skrlac, 1977]). Un diagramme triangulaire est un tracé des courbes d'équidensité dans le plan (E<sub>R</sub>, E<sub>V</sub>); les lignes parallèles à la seconde bissectrice représentent les points d'énergie de recul constante.

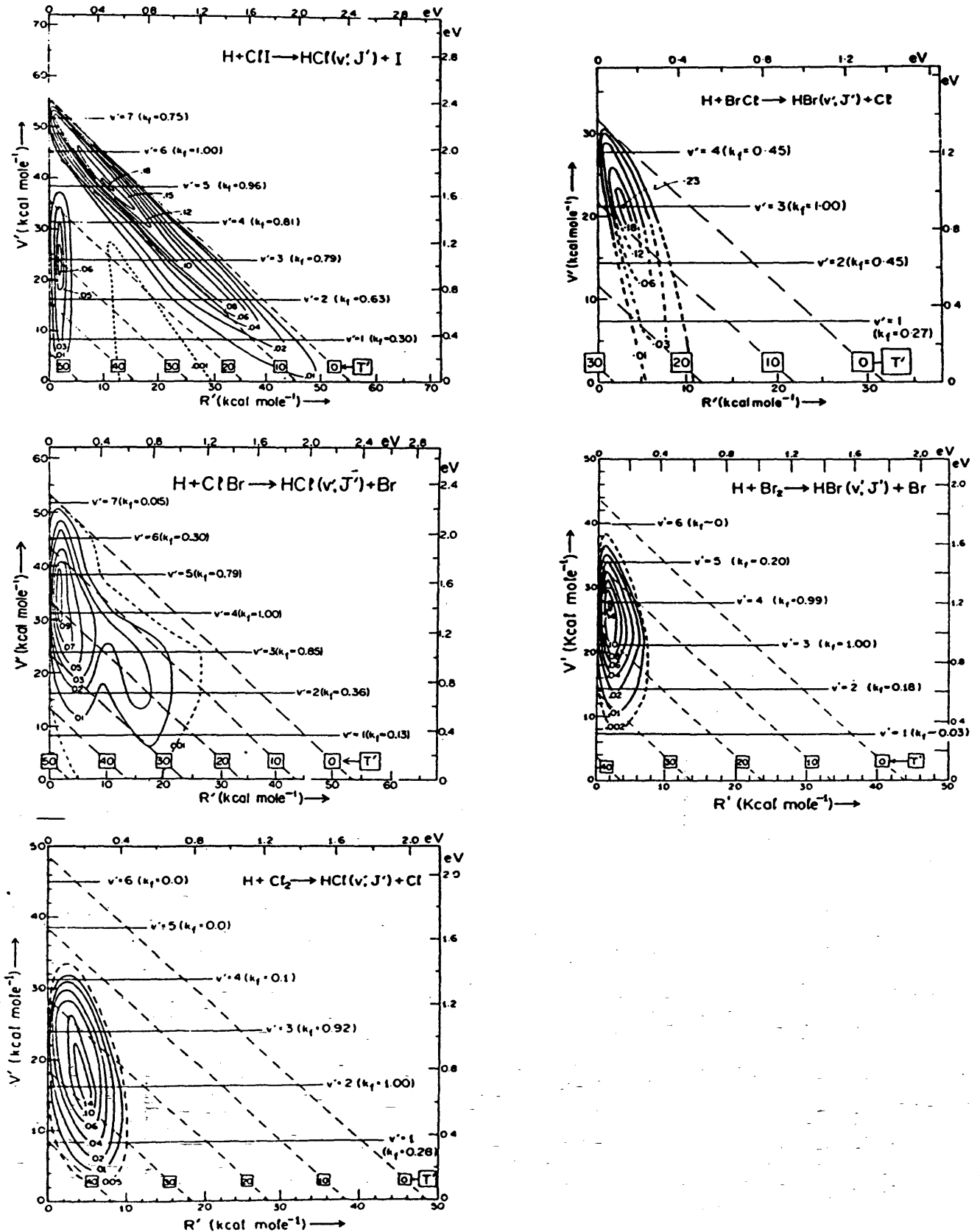
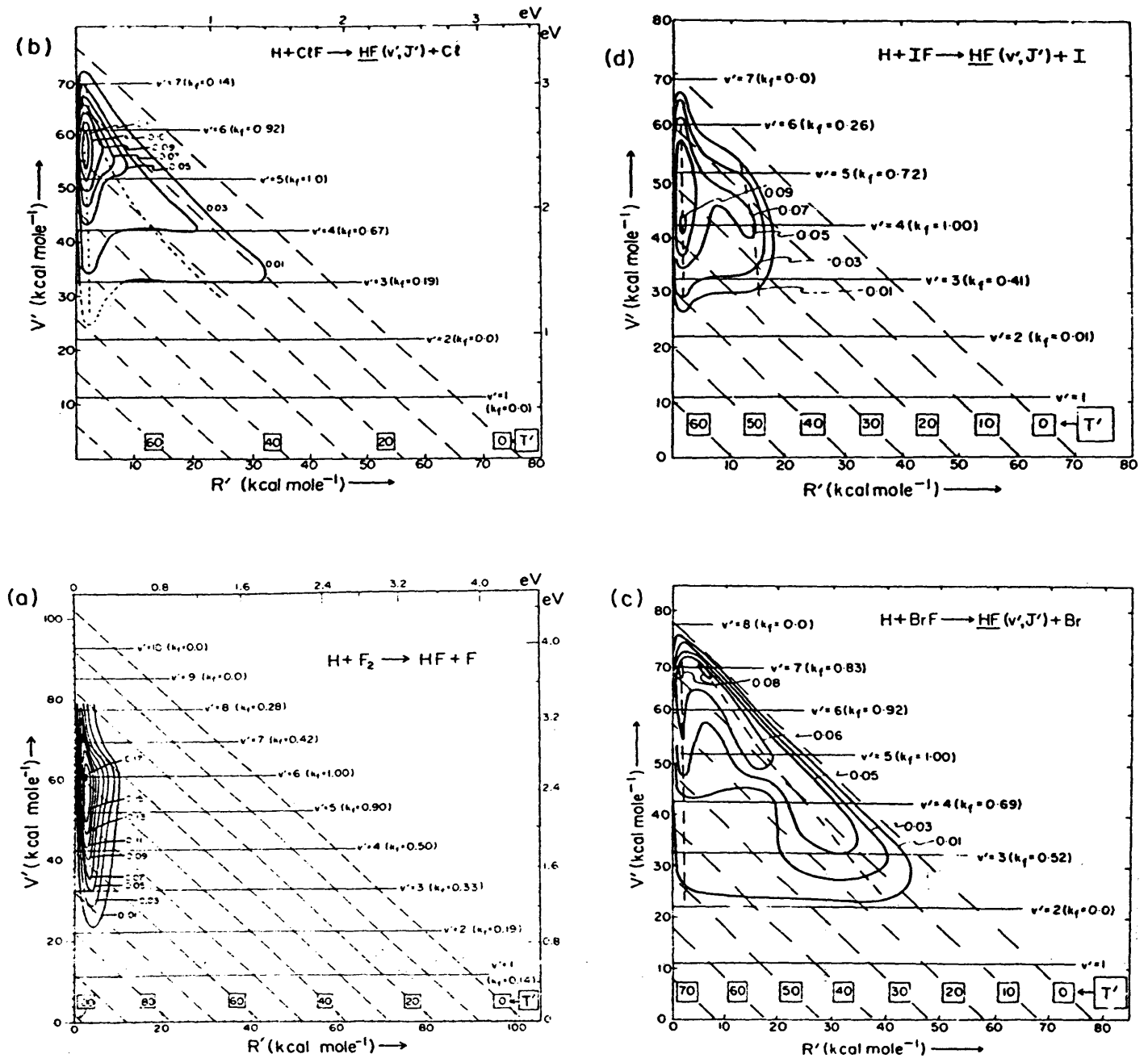




Figure V-34 : diagrammes triangulaires de HF produit par les réactions H + FCℓ, FI, BrF et F<sub>2</sub> (d'après [Brandt et Polanyi, 1980]).



donc d'exothermicité entre HX et HY) est grande (cf l'évolution dans la série  $C\ell F, BrF, IF$  [Brandt et Polanyi, 1980]),

- La distribution de HX est similaire à celle qui est observée dans la réaction  $H + X_2$  (cf fig. V-33 et V-34),

- Le mode de basse énergie interne dans HY est similaire à la distribution observée dans  $H + Y_2$  (cf fig. V-33 et V-34),

Le bien-fondé de ce modèle a été vérifié dans une étude de trajectoires de la réaction  $H + ICl$  réalisée sur une surface LEPS présentant une barrière de 6,7 kJ/mol dans la voie d'entrée de la géométrie H-Cl-I et un complexe  $HICl$  légèrement stable par rapport à la voie de sortie  $HI + Cl$  [Polanyi et al, 1979]. La figure V-35 illustre l'allure des surfaces équipotentielles tracées pour deux positions fixes de  $ICl$  ( $R_{ICl} = 2,32 \text{ \AA}$  (distance internucléaire d'équilibre de  $ICl$ ) et  $3,75 \text{ \AA}$ ). On distingue nettement sur la figure V-35b le canal reliant les deux vallées (celles associées à chacun des pôles attractifs  $Cl$  et  $I$ ) et qui ne nécessite que quelques kJ/mol pour être franchi. Lorsque l'on examine la dynamique de la réaction, l'atome d'hydrogène est nettement plus labile que les deux halogènes, mais ne peut migrer de l'iode au chlore (tout au moins sur la surface utilisée) que lorsque la liaison I-Cl se sera allongée d'environ 1,4Å. Pendant ce temps, il peut facilement parcourir des distances de l'ordre de 40Å et devra donc effectuer de nombreuses oscillations et rotations partielles autour de l'atome d'iode jusqu'à ce que la liaison I-Cl soit suffisamment ouverte pour lui laisser la possibilité de se glisser dans le canal. Lors des larges mouvements d'essuie-glaces qu'il effectue autour de l'atome d'iode, l'hydrogène rebondit à chaque extrémité de la vallée et ce faisant transfère à chaque fois une partie de son impulsion à l'atome de chlore en train de s'éloigner (cf figure V-36). Les distributions rovibrationnelles calculées présentent le même aspect bimodal que les distributions expérimentales, avec cependant un poids relatif de la branche de forts J réduit d'un facteur voisin de trois. Ce paramètre dépend de façon critique de la géométrie du canal migratoire reliant les deux vallées et de la plage de distances  $R_{ICl}$  sur laquelle il subsiste (si le canal n'est ouvert que pendant un temps très bref, la probabilité de franchissement dépend étroitement de la phase du mouvement d'essuie-glaces de H autour de I). Le désaccord observé ne semble donc pas remettre en cause le mécanisme global conduisant à la bimodalité, mais peut être un bon critère pour ajuster finement la forme de la surface au voisinage du canal. La section efficace différentielle calculée est sensiblement isotrope aux deux énergies testées (équivalentes à des distributions thermiques à 300 et 2850K respectivement) ce qui est en net désaccord avec la distribution angulaire de  $HCl$  mesurée dans une expérience réalisée en jet à 2850K où celui-ci est observé préférentiellement diffusé vers l'arrière [Grosser et Haberland, 1973]. Polanyi et al affirment que ce second désaccord n'est pas susceptible de remettre en cause les conclusions

**Figure V-35 : Réaction  $H + ICl$  :**

Courbes du potentiel vu par l'atome d'hydrogène, les atomes d'iode et de chlore étant fixés

(a) à la distance internucléaire d'équilibre de  $ICl$  ( $r_{ICl} = 2,32 \text{ \AA}$ ),

(b) à une distance  $r_{ICl} = 3,75 \text{ \AA}$ .

(d'après [Polanyi et al, 1979]).

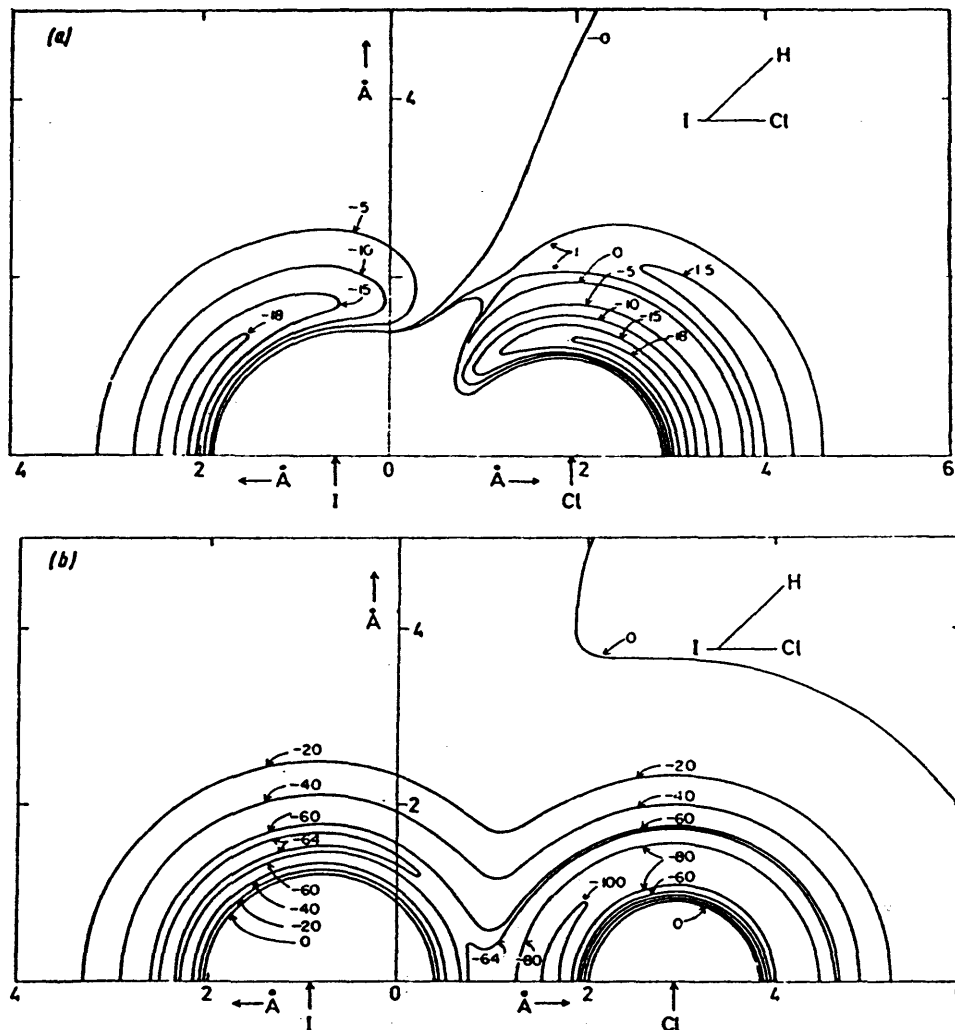


FIG. 13.—(a) Potential contours for H approaching  $ICl$  from arbitrary directions. The molecule is fixed at its equilibrium bond length. The barrier to approach of H toward the Cl end of  $ICl$  is seen to decrease as H approaches from more lateral directions. The approach of H toward I is attractive out to large bending angles of the  $HICl$  intermediate. (b) Potential contours for H approaching  $ICl$  from arbitrary directions, when  $r_{ICl} = 3.75 \text{ \AA}$ . The zero of energy is the potential of the stretched  $ICl$  (i.e., the  $H-ICl$  interaction potential is plotted, not the full three atom potential).

Figure V-36 : Exemple de trajectoires migratoires dans la réaction  $H + ICl$  (d'après [Polanyi et al, 1979]).

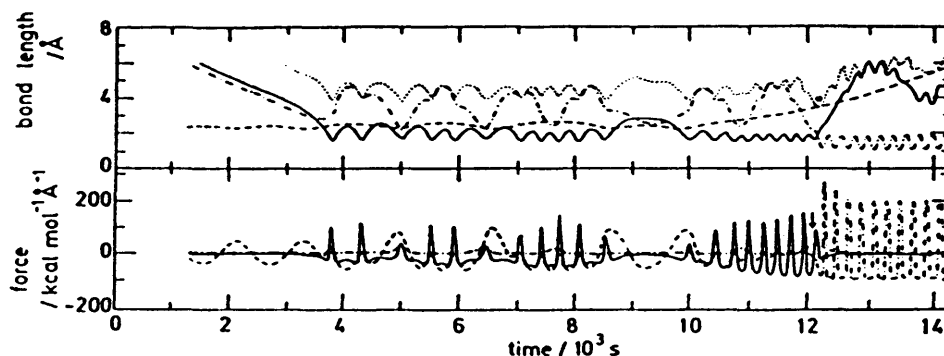


FIG. 14.—Bond and force plot of a reactive  $H + ClI$  trajectory showing migration. In the upper panel,  $r_1 = r_{HI}$  (—),  $r_2 = r_{ICl}$  (---),  $r_3 = r_{HCl}$  (- · - ·) and  $S$  (· · · ·) = the sum of the shorter two bond lengths. Note that when  $S$  is equal to the longest bond length (as occurs at the position marked with \*, shortly after  $t = 12 \times 10^{-13}$  s), the three-atom system is linear. In the lower panel, force components along the three bonds (using the same legend for associating the lines with bonds as in the upper panel) are shown. Initially a highly-vibrating incipient  $HI$  molecule is formed while the three atoms are in the  $HICl$  arrangement. This complex undergoes several bends, indicated by oscillations of the  $r_3$  distance between equality with  $S$  (linear), and equality with  $r_2$  (bent). Finally, at the asterisk, the  $ICl$  distance has increased sufficiently to allow this bend to become an insertion following which an  $HCl$  molecule is formed.

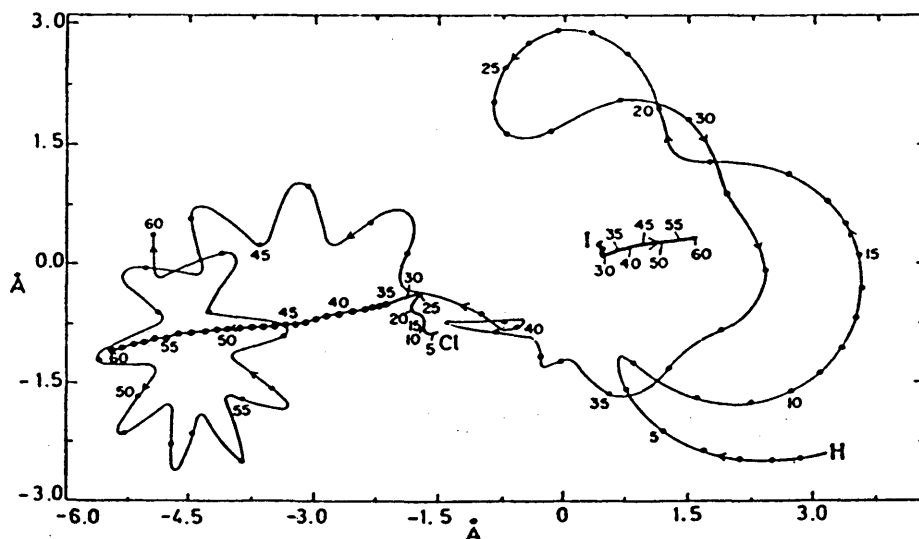


FIG. 15.—Atomic coordinates in the  $x-y$  plane for an  $H + ICl$  trajectory showing insertion. Here the initial conditions were chosen for simplicity to produce a trajectory which remained in a plane. The initial bond formation of  $H$  to  $I$  and the bending of the  $HICl$  complex are clear in steps 1 to 30. At step 30 the  $ICl$  relative motion suddenly shows evidence of a mutual repulsion which determines what follows. At step 36, the  $H$ , rather than being repelled by lateral approach to the  $Cl$ , is able to insert between  $Cl$  and  $I$ . The  $ClHI$  complex makes one full asymmetric vibration before falling apart to  $HCl + I$ .

qualitatives du modèle. En effet, compte-tenu du rapport de masse important entre l'atome attaquant et les deux fragments de la molécule diatomique, le complexe n'a pas le temps de tourner significativement pendant la durée de la collision; l'angle de diffusion des produits sera donc sensiblement égal à l'angle initial entre la direction d'arrivée de H et l'axe internucléaire de  $ICl$ . La largeur de la distribution de ces angles est donc directement reliée à l'ouverture du cône d'acceptance de H ou plus généralement à l'anisotropie du potentiel d'interaction H- $ICl$ . Un tel comportement a été généralement observé dans les calculs de trajectoires de réactions du type léger + lourd-lourd [McDonald, 1974; Blais et Truhlar, 1974].

La distribution d'énergie entre les deux modes se comprend aisément d'après les caractéristiques de la surface utilisée. Si l'on regarde le profil d'énergie du système en fonction du degré d'avancement de la collision dans les deux géométries colinéaires H-I- $Cl$  et H- $Cl$ -I (cf figure V-37), on voit que l'essentiel de l'exothermicité de la réaction est dégagé lors de l'approche de l'atome d'hydrogène dans la première géométrie ("attractive energy release"), ce qui favorise une excitation interne des produits (et donc de  $HCl$  produit par migration), alors que dans l'approche directe, environ un tiers seulement de l'énergie est dégagé lors de la formation de la liaison H- $Cl$ , le reste étant libéré lors de la brisure de la liaison  $Cl$ -I ("repulsive energy release") ce qui favorise fortement la translation dans la répartition d'énergie.

#### V.D.3.b La bimodalité de la réaction $I_2 + F \rightarrow IF + I$

Les réactions de l'hydrogène atomique avec les interhalogènes XY sont caractérisées par une bimodalité marquée dans la distribution rovibrationnelle de l'hydrure HY (où Y est plus électronégatif que X) alors que celle-ci n'apparaît pas dans les réactions avec les halogènes symétriques. Les paramètres qui semblent donc favorables à l'apparition de trajectoires migratoires (donnant lieu à des distributions d'énergie interne différentes de celles produites par les trajectoires directes) dans cette famille de réactions sont donc:

- (i) une dissymétrie du réactif diatomique XY,
- (ii) une plus grande stabilité du complexe HXY par rapport au complexe HX, accompagnée d'une plus grande stabilité de HY par rapport à HX.

La famille des réactions du fluor atomique avec les interhalogènes présente *a priori* un certain nombre de points communs avec les réactions de l'hydrogène:

- même combinaison de masse léger + lourd-lourd (tout au moins si on se limite aux halogènes les plus lourds)
- mêmes caractéristiques prévues du complexe de collision pour FXY et

Figure V-37 : Surfaces de potentiel associées à la réaction  $H + ClI$  en géométrie colinéaire  $H-I-Cl$  ( ) et  $H-Cl-I$  ( ) (d'après [Polanyi et al, 1979]).

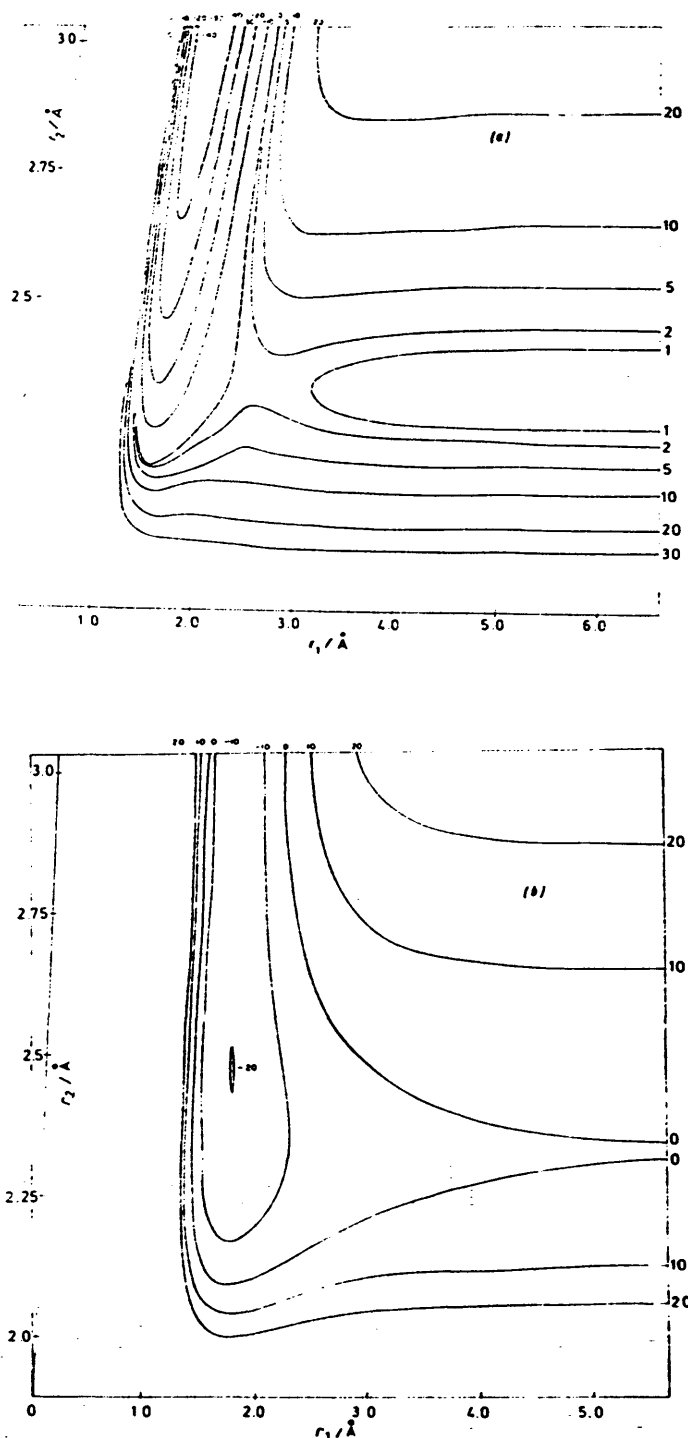


FIG. 1.—Collinear potential energy plots of surface D: (a)  $H + ClI \rightarrow HCl + I$ , (b)  $H + ICl \rightarrow HI + Cl$ . Both plots are presented in skewed and scaled coordinates. Note the substantial difference in appearance. For (a), there is a barrier in the entry valley, while in (b) the entry valley is characterised by a long-range attraction.

HXY [Walsh, 1953; Carter et al, 1973b],

mais les résultats de dynamique diffèrent sensiblement:

- observation d'une structure bimodale dans la réaction avec l'halogène (symétrique)  $I_2$ , mais aucune apparence de bimodalité dans la réaction avec  $ICl$  ou  $IBr$ , et ceci aussi bien dans les mesures de distribution d'états internes [Trickl et Wanner, 1983; Trickl, 1983] que dans les mesures de sections efficaces différentielles [Firth et al, 1987].

En ce qui concerne ce dernier point, notons que si la distribution d'états internes de la réaction  $F + ICl$  a été étudiée relativement soigneusement, ce n'est pas le cas de la réaction  $F + IBr$  dans laquelle les raies rotationnelles n'étaient pas résolues [Trickl, 1987]. Même dans le cas de la réaction  $F + ICl$ , les bandes résolues rotationnellement (enregistrées dans la région spectrale où la densité de raies est faible) correspondent à des niveaux vibrationnels proches de la limite d'exoénergicité (niveaux  $v=9, 10, 11$  dans la réaction  $F + ICl$ ) qui ne peuvent donc intrinsèquement pas présenter de structure bimodale (cf la distribution des niveaux  $v=16$  à  $19$  pour la réaction  $F + I_2$ , figure IV-8) mais cela n'exclut pas la possibilité de l'existence d'un second mode, rotationnellement très excité, pour les niveaux  $v \lesssim 8$ .

Cette différence de comportement pourrait être liée au fait que dans les réactions du fluor atomique avec les iodures, la condition (ii) n'est plus vérifiée: le complexe  $FIY$  est plus stable que le complexe  $FYI$  (aussi stable dans le cas où  $Y=I$ ) alors que la voie de sortie  $IF + Y$  est (légèrement) plus exothermique que la voie  $YF + I$  (cf le cas de  $F + ICl$  sur la figure V-39, à comparer avec le diagramme énergétique de la réaction  $H + ICl$ , figure V-38). La migration du fluor de la géométrie  $F-I-Y$  à la géométrie  $I-Y-F$  est donc beaucoup moins favorisée que celle de l'hydrogène dans les complexes équivalents. Les conditions d'apparition de la migration telles qu'elles ont été définies dans les réactions de l'hydrogène atomique ne sont donc pas réalisées dans la réaction  $F + ICl$ , ce qui peut expliquer que celle-ci n'en présente pas.

Le mécanisme décrit dans les réactions de l'hydrogène atomique ne peut donc pas être appliqué tel quel pour expliquer la bimodalité de la réaction  $F + I_2$ . Mais ceci n'implique pas l'absence de migration dans cette réaction. On peut simplement en conclure que les conditions d'apparition de la migration semblent être moins bien réunies dans les surfaces de type  $XYZ$  que dans les surfaces  $HXY$  (si, par exemple, les rapports de masse jouent un rôle important, c'est le couple  $F + I_2$  qui se rapproche le plus des couples  $H + XY$ ). De fait, les calculs de trajectoires de Fletcher et Whitehead ont mis en évidence une proportion importante de trajectoires migratoires (cf § V.C.2). Nous avons émis quelques critiques sur certaines caractéristiques de la surface utilisée qui ne nous paraissent pas conformes à ce que l'on

Figure V-38 : Diagramme énergétique de la réaction  $H + ICl \rightarrow HCl + I, HI + Cl$ . Seule la position relative des deux complexes de collision est significative. Le poids relatif des chemins 2 et 3 est respectivement de 1,0 et 0,22. La voie 1 n'a pas été observée.

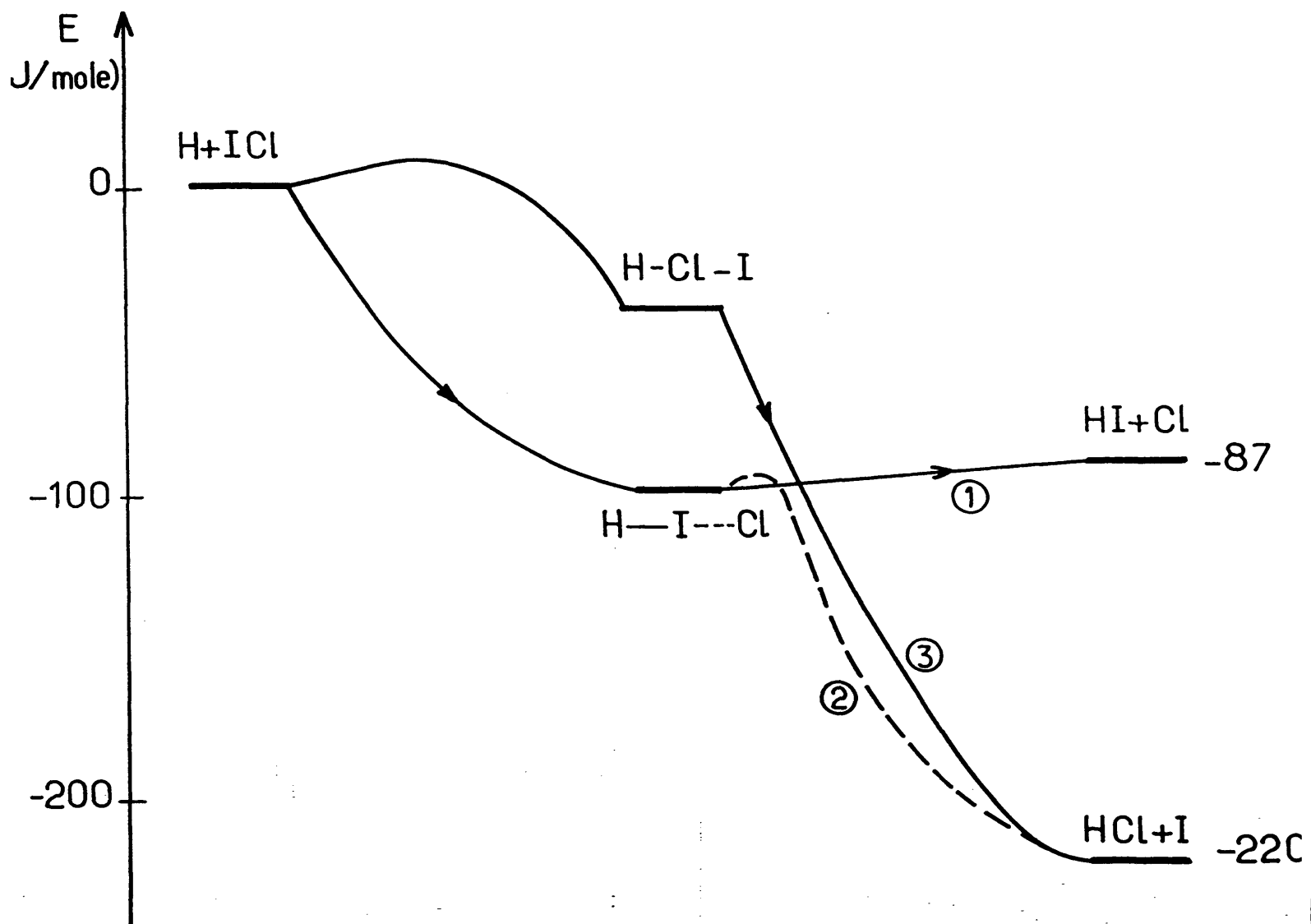
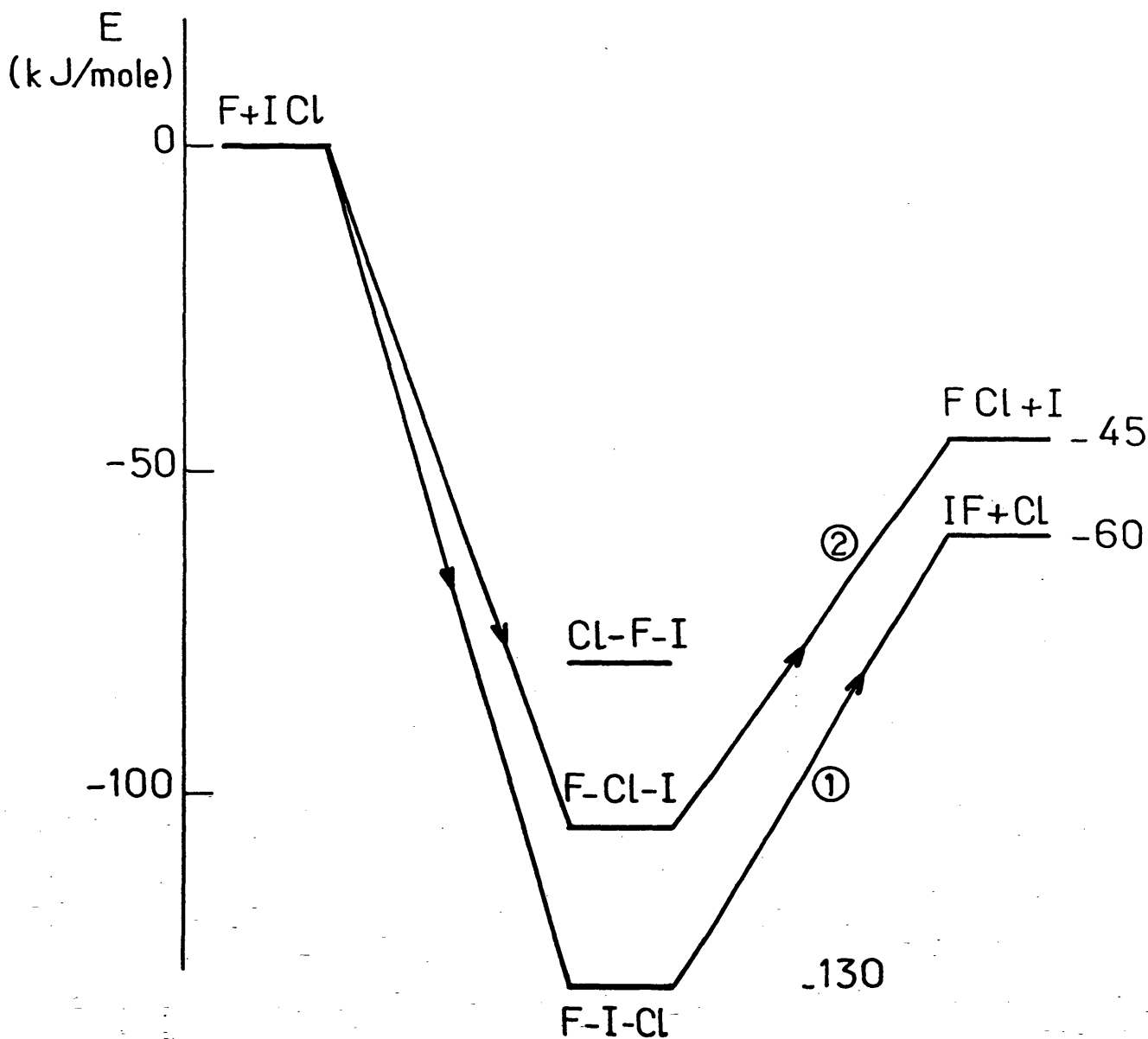




Figure V-39 : Diagramme énergétique de la réaction  $F + ICl \rightarrow IF + Cl$ ,  $FCl + I$ . Seul le complexe  $F-I-Cl$  a été observé [Valentini et al, 1977a]. Les positions relatives des deux autres complexes reposent donc uniquement sur des arguments qualitatifs. Une trajectoire migratoire donnant  $IF + Cl$  doit passer par les configurations  $F--Cl-I \rightarrow Cl--F--I \rightarrow Cl--I-F$ . Un tel chemin de réaction ne doit pas présenter de barrière de potentiel importante dans la voie d'entrée puisque le produit  $FCl + I$  est observé en proportions importantes à la température ambiante (il représente  $\approx 23\%$  des produits de réaction [Appelman et Clyne, 1975]). Par contre, l'étape de réarrangement du complexe est hautement défavorisée (contrairement aux réactions  $H + XY$ ) et doit sans doute impliquer le franchissement de barrières de potentiel élevées, ce qui explique l'absence de bimodalité dans cette réaction.



pouvait attendre *a priori* d'une telle surface (notamment le puits de potentiel dans la configuration I-F-I). Mais ce sont à notre avis plus les conclusions quantitatives que les aspects qualitatifs de ce calcul qui nous semblent devoir être remises en cause. Si on peut en effet s'attendre à une barrière de potentiel de quelques dizaines de kJ/mole au passage du fluor dans le plan médian des deux atomes d'iode, ce col ne nous paraît pas devoir être infranchissable (compte-tenu des 140 kJ/mole déposés dans le complexe) pour peu que la vallée y accédant soit suffisamment ouverte.

Un autre type de trajectoires migratoires peut être évoqué: au lieu de traverser la ligne médiane iode-iode et d'effectuer une trajectoire en forme de huit similaire à celle décrite pour l'atome d'hydrogène, l'atome de fluor peut rebondir sur la barrière iode-iode et continuer vers le second atome d'iode, effectuant ainsi une trajectoire en forme de trois. Ce processus semble moins défavorisé que le précédent si la configuration I-F-I linéaire est peu stable.

D'autres mécanismes peuvent être avancés pour expliquer cette bimodalité; mais ils reposent sur des hypothèses qui semblent encore plus difficiles à vérifier que les trajectoires migratoires citées ci-dessus. Il est par exemple possible que la réaction se produise préférentiellement par deux angles d'attaque privilégiés [Robinson, 1988]. Comme dans les réactions directes de type léger + lourd-lourd, les produits sont diffusés préférentiellement dans la direction correspondant à l'angle d'attaque de l'atome par rapport à la molécule diatomique [McDonald, 1974; Blais et Truhlar, 1974], deux angles d'attaque différents pourraient expliquer la bimodalité observée dans la distribution angulaire. Si de plus le profil énergétique n'est pas le même sur ces deux chemins de réaction, on s'attend aussi dans un tel mécanisme à observer deux distributions de produits internes différentes.

Une autre possibilité fait intervenir la présence de plusieurs surfaces de potentiel. Nous avons en effet vu que deux surfaces de potentiel étaient issues de la configuration  $F(^2P_{3/2}) + I_2(X)$  dont une seule est attractive. Comme l'orientation du nuage électronique de l'atome de fluor par rapport à l'axe internucléaire de l'iode est *a priori* aléatoire, environ la moitié des collisions s'effectueront sur la surface répulsive. Si maintenant la probabilité de passage adiabatique d'une surface à l'autre est importante, on peut voir apparaître un deuxième chemin réactionnel. Mais il faudrait alors que la probabilité de saut adiabatique soit proche de 1 pour expliquer le poids relatif des deux modes, ce qui paraît fortement improbable.

Revenons à l'hypothèse des trajectoires migratoires. Il nous semble vraisemblable que ces trajectoires (qu'elles aient la forme d'un huit ou

d'un trois) présentent un col au franchissement du plan médian (par symétrie, ce point est nécessairement un extrémum local, et semble plutôt devoir être un maximum. L'insertion de l'atome de fluor entre (ou à proximité) les atomes d'iodes est susceptible d'induire une répulsion importante entre ces deux atomes d'iode: toute l'énergie potentielle gagnée lors de la "descente" de ce col est donc susceptible de se retrouver préférentiellement sous forme d'énergie de translation. Ce mécanisme semble donc correspondre à la distribution "de faibles J" pour laquelle la proportion d'énergie de translation est plus grande et correspond donc au mode diffusé vers l'arrière observé par Grice et al [Firth et al, 1988]. Nous avons signalé au paragraphe V.D.2 l'analogie existant dans la relation énergie rotationnelle - énergie de translation moyennes de chaque niveau vibrationnel entre ce mode de faible J et la distribution globale de la réaction  $F + IC\ell$  mesurée par Trickl et Wanner. Cette analogie ne signifie pas nécessairement que la réaction  $F + IC\ell$  ne se produit que par des trajectoires migratoires. Mais elle correspond peut-être simplement à la répartition statistiquement la plus probable de l'énergie entre rotation et translation dans une réaction formant IF: dans le cas de la réaction  $F + IC\ell$  qui passe par un complexe de longue durée de vie [Firth et al, 1987], Il semble vraisemblable d'obtenir une distribution ayant un certain caractère statistique; pour le mode migratoire de la réaction  $F + I_2$ , on peut penser que cette répartition statistique provient de la diversité des trajectoires possibles. Le mode de niveaux rotationnels élevés doit alors être associé à des collisions directes effectuées avec de larges paramètres d'impacts et conduisant donc à une rotation élevée de la molécule IF formée.

V.E CONCLUSION

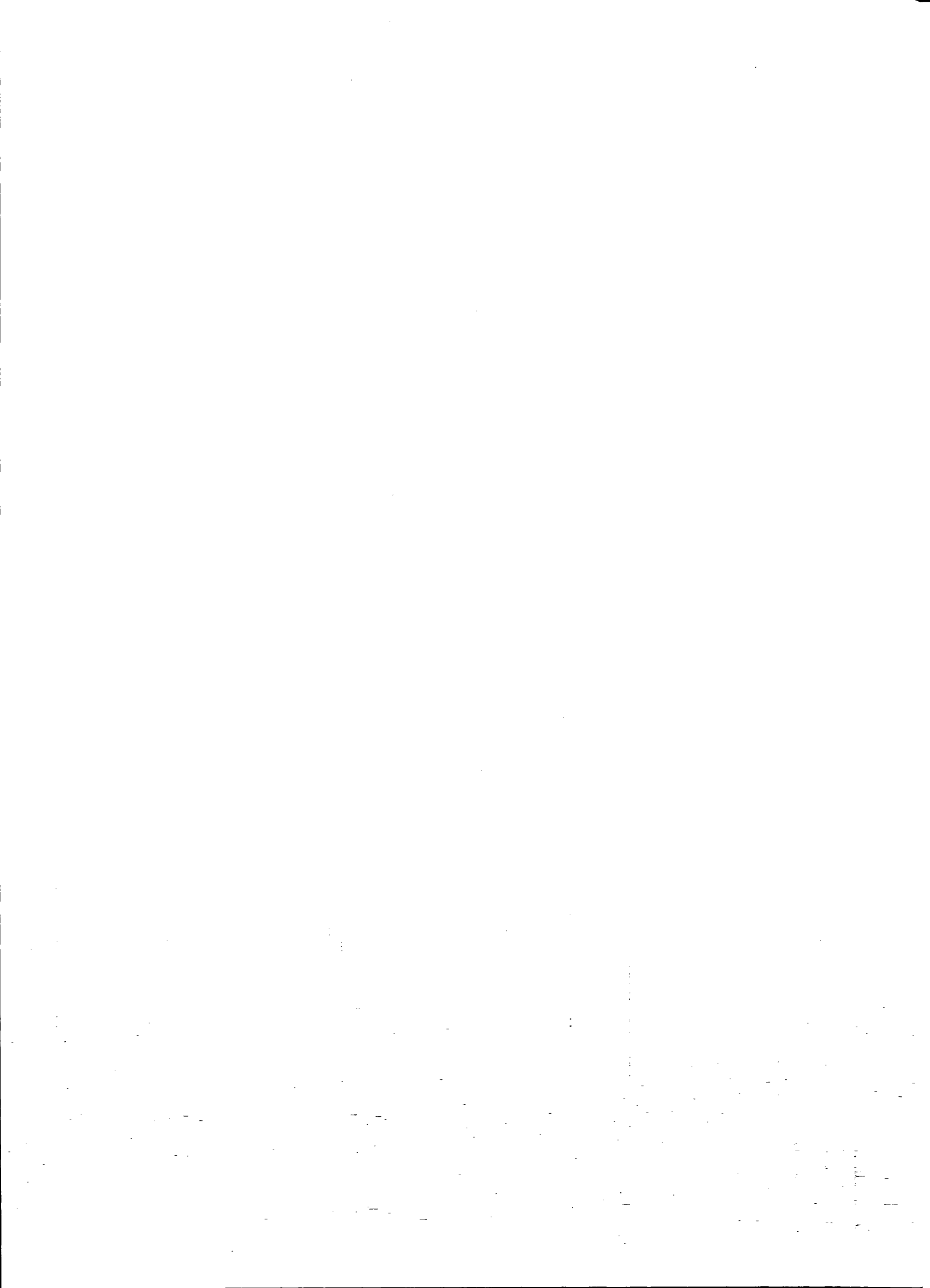
Ce chapitre a essayé de présenter une synthèse de toutes les voies de compréhension de la réaction  $F + I_2 \rightarrow IF + I$  :

- règles générales sur la dynamique du système et modèles statistiques,
- surfaces de potentiels et réactions de la même famille chimique,
- calculs de trajectoires sur des surfaces semi-empiriques et autres résultats expérimentaux obtenus sur cette même réaction,
- enfin, autres réactions produisant des distributions bimodales du produit.

Il doit être apparu clairement au lecteur de ces pages que peu de conclusions fermes peuvent être tirées, car la connaissance des surfaces de potentiel est beaucoup trop parcellaire (pour ne pas dire nulle). Cependant, une vision cohérente de cette réaction émerge à notre avis :

- la (les) surface(s), attractive et sans col dans la voie d'entrée explique une forte section efficace de réaction,
- la production d'iode  $^2P_{1/2}$  est un produit mineur car la surface menant normalement à ce produit semble être répulsive,
- le rapport des masses léger + lourd-lourd, ainsi que la forte attractivité de la surface expliquent qu'une notable fraction de l'énergie se trouve sous forme de vibration, ainsi que le prévoient les différents calculs de trajectoires,
- la bimodalité semble bien devoir être due à la migration du fluor, le mode direct mène aux niveaux de J élevés et est, d'après les résultats de Firth et al, piqué vers l'avant; le mode migratoire, de J faible, est quasi-isotrope avec un pic vers l'arrière. Une telle migration est donc notablement différente de celle qui a été observée par Polanyi et son équipe dans l'étude des réactions  $H + XY$ , où le mode migratoire produit les molécules de moments cinétiques rotationnels les plus élevés.

Malgré l'insuffisance des informations *ab initio*, il semble donc possible d'arriver à corréler des informations d'origine et de nature différentes pour obtenir une description satisfaisante d'un tel processus réactif; mais les hypothèses émises sont susceptibles de tests tant expérimentaux (mesures des sections efficaces différentielles par effet Doppler, influence de l'énergie de collision ou de la vibration initiale des réactifs...), que théoriques (calculs de trajectoires sur des surfaces plus vraisemblables...).



Nous avons montré dans ce mémoire qu'il était possible d'obtenir des mesures quantitatives de distributions d'états internes de produits de réactions. Pour cela, il a fallu obtenir

- une compréhension approfondie du processus d'interaction laser-molécule,
- une bonne connaissance des propriétés de la transition moléculaire utilisée.

La négligence de l'un de ces deux points rend caduque l'espoir de tirer des informations fiables des intensités de raies de fluorescence induite par laser: ils constituent donc un préalable indispensable à toute étude d'une collision réactive par fluorescence induite par laser.

Grâce au respect scrupuleux de ces deux conditions, nous avons pu obtenir des résultats sur la réaction  $F + I_2 \rightarrow IF + I$  qui ont complètement renouvelé la connaissance de cette réaction:

- distribution vibrationnelle notablement différente de celle connue avant notre travail,
- mise en évidence d'une bimodalité, jusque là insoupçonnée, dans la distribution rotationnelle.

Ces résultats doivent aussi et surtout à l'utilisation de lasers monofréquences qui permettent d'une part de séparer correctement les raies rotationnelles et de les identifier sans ambiguïté grâce à une spectroscopie précise, et d'autre part, par une analyse du profil spectral des raies, de disposer d'informations complémentaires sur l'origine des molécules observées (ce dernier point nous a aidé à identifier le signal parasite sur le niveau  $v = 0$ ).

Nous venons de voir dans le dernier chapitre que, bien que certains points de détails ne soient pas encore élucidés et que toutes les hypothèses émises n'aient pas encore pu être testées, les grandes lignes du mécanisme de la réaction sont maintenant comprises: la section efficace de réaction est élevée et l'essentiel de l'énergie libérée dans la réaction se trouve sous forme de vibration du produit IF, ce qui implique une surface de potentiel attractive; la bimodalité rotationnelle correspond à la migration de l'atome de fluor. Il reste encore malgré tout à préciser le détail de cette migration.

Ces résultats en appellent d'autres. Nous avons montré que nous maîtrisons la technique de fluorescence induite par laser et que notre montage expérimental était maintenant opérationnel pour fournir des

résultats de qualité. Celui-ci peut et doit maintenant être exploité dans de nouvelles expériences. Tout d'abord, la connaissance de la réaction  $F + I_2$  doit être approfondie; certaines des hypothèses présentées dans ce mémoire peuvent ainsi facilement être testées. Ainsi, nous pensons être rapidement en mesure d'effectuer des mesures de sections efficaces différentielles par effet Doppler, le faisceau laser étant situé dans la direction de la vitesse relative des deux jets. Ces mesures permettront de tester la correspondance supposée entre notre distribution bimodale et celle qui a été observée par spectrométrie de masse; elles apporteront sans doute de nouveaux détails sur cette réaction. Suivant les résultats de ces mesures, il pourra alors être intéressant d'étudier cette réaction à une autre énergie de collision (en utilisant un jet de fluor dissocié par décharge). Enfin, des mesures de taux de polarisation peuvent fournir des informations sur l'orientation des moment cinétique de rotation de IF. Des expériences préliminaires ont déjà été réalisées, mais l'analyse théorique du taux de polarisation en présence de saturation doit, avant tout, être faite.

Parallèlement à ces nouveaux efforts expérimentaux, il est aussi indispensable de faire progresser la description théorique de cette réaction. De nouveaux calculs de trajectoires doivent être effectués sur des surfaces plus réalistes que celles utilisées jusqu'à maintenant. L'apport de la chimie quantique peut être une aide précieuse dans leur élaboration. Les résultats expérimentaux détaillés doivent en outre permettre de tester efficacement des familles entières de surfaces.

L'étude d'autres réactions est aussi envisagée. Même avec les contraintes que nous nous sommes fixé (utilisation de lasers continus monofréquences), le choix reste encore vaste. On peut espérer améliorer fortement voire modifier radicalement la compréhension de mécanismes de réactions déjà étudiées avec peu de détails. La famille des réactions entre halogènes reste attrayante à cause de la transition ( $B \leftarrow X$ ) située dans le visible qui en facilite la détection. La comparaison de réactions appartenant à une même famille chimique et étudiées, si possible, par la même technique s'est toujours révélée fructueuse. De ce point de vue, et pour des raisons techniques évidentes, les réactions  $F + IC\ell$ ,  $F + IBr$  s'imposent d'elles-mêmes. Mais d'autres réactions de cette famille, dont l'étude par spectrométrie de masse a révélée des caractéristiques intéressantes, peuvent aussi être abordées.

La variation des moments dipolaires de transition avec J est obtenue par le développement polynomial (cf éq III-7, p130):

$$R_{v',-v}(J) = a_{v',-v} + b_{v',-v} J(J+1) + c_{v',-v} [J(J+1)]^2$$

| V' = 0 |  | a             | b             | c             |
|--------|--|---------------|---------------|---------------|
| V''    |  |               |               |               |
| 0      |  | 1.902089E-02  | -2.346084E-07 | 5.903980E-13  |
| 1      |  | 4.853643E-02  | -4.242493E-07 | -1.686177E-13 |
| 2      |  | 8.552910E-02  | -4.442419E-07 | -2.311899E-12 |
| 3      |  | 1.199677E-01  | -2.039050E-07 | -4.662184E-12 |
| 4      |  | 1.418011E-01  | 2.463009E-07  | -5.407434E-12 |
| 5      |  | 1.455859E-01  | 7.438307E-07  | -3.475345E-12 |
| 6      |  | 1.322343E-01  | 1.112054E-06  | 6.743750E-13  |
| 7      |  | 1.075256E-01  | 1.250616E-06  | 5.398237E-12  |
| 8      |  | 7.890114E-02  | 1.164977E-06  | 8.935006E-12  |
| 9      |  | 5.252963E-02  | 9.352884E-07  | 1.032453E-11  |
| 10     |  | 3.184557E-02  | 6.605814E-07  | 9.656564E-12  |
| 11     |  | 1.762149E-02  | 4.153319E-07  | 7.711799E-12  |
| 12     |  | 8.912800E-03  | 2.341318E-07  | 5.400652E-12  |
| 13     |  | 4.124048E-03  | 1.188468E-07  | 3.370245E-12  |
| 14     |  | 1.746621E-03  | 5.443842E-08  | 1.895797E-12  |
| 15     |  | 6.774197E-04  | 2.251352E-08  | 9.705000E-13  |
| 16     |  | 2.408373E-04  | 8.398959E-09  | 4.563065E-13  |
| 17     |  | 7.868306E-05  | 2.815649E-09  | 1.991356E-13  |
| 18     |  | 2.373352E-05  | 8.431747E-10  | 8.152643E-14  |
| 19     |  | 6.673452E-06  | 2.226240E-10  | 3.162859E-14  |
| 20     |  | 1.783866E-06  | 4.829738E-11  | 1.180230E-14  |
| V' = 1 |  | a             | b             | c             |
| V''    |  |               |               |               |
| 0      |  | -3.904667E-02 | 4.001216E-07  | -4.313742E-14 |
| 1      |  | -8.068380E-02 | 4.156184E-07  | 3.271284E-12  |
| 2      |  | -1.069982E-01 | -9.914159E-08 | 7.194037E-12  |
| 3      |  | -9.791433E-02 | -9.541706E-07 | 6.895700E-12  |
| 4      |  | -5.029174E-02 | -1.648317E-06 | -2.764742E-14 |
| 5      |  | 1.996408E-02  | -1.738717E-06 | -1.068941E-11 |
| 6      |  | 8.772955E-02  | -1.143602E-06 | -1.883443E-11 |
| 7      |  | 1.321778E-01  | -1.549107E-07 | -1.953282E-11 |
| 8      |  | 1.452206E-01  | 7.911287E-07  | -1.243003E-11 |
| 9      |  | 1.315506E-01  | 1.373993E-06  | -1.354013E-12 |
| 10     |  | 1.020282E-01  | 1.510037E-06  | 8.743882E-12  |
| 11     |  | 7.091530E-02  | 1.310248E-06  | 1.458324E-11  |
| 12     |  | 4.369175E-02  | 9.588514E-07  | 1.562694E-11  |
| 13     |  | 2.423202E-02  | 6.092750E-07  | 1.331230E-11  |
| 14     |  | 1.215711E-02  | 3.412885E-07  | 9.636911E-12  |
| 15     |  | 5.536145E-03  | 1.699078E-07  | 6.122365E-12  |
| 16     |  | 2.294760E-03  | 7.546168E-08  | 3.483312E-12  |
| 17     |  | 8.683652E-04  | 2.992206E-08  | 1.802030E-12  |
| 18     |  | 3.013367E-04  | 1.054854E-08  | 8.596617E-13  |
| 19     |  | 9.658432E-05  | 3.265896E-09  | 3.833051E-13  |
| 20     |  | 2.890918E-05  | 8.654995E-10  | 1.614174E-13  |



| $V' =$<br>$V''$ | 2 | a             | b             | c             |
|-----------------|---|---------------|---------------|---------------|
| 0               |   | 5.838035E-02  | -4.715085E-07 | -1.581564E-12 |
| 1               |   | 9.410638E-02  | -6.285065E-08 | -7.101740E-12 |
| 2               |   | 8.277339E-02  | 9.555208E-07  | -7.948952E-12 |
| 3               |   | 2.221919E-02  | 1.699318E-06  | 1.990107E-12  |
| 4               |   | -5.276892E-02 | 1.366077E-06  | 1.745184E-11  |
| 5               |   | -9.575853E-02 | 1.359964E-09  | 2.519401E-11  |
| 6               |   | -8.101631E-02 | -1.537990E-06 | 1.643522E-11  |
| 7               |   | -1.739611E-02 | -2.296249E-06 | -4.632229E-12 |
| 8               |   | 6.243592E-02  | -1.902357E-06 | -2.528314E-11 |
| 9               |   | 1.245559E-01  | -7.010545E-07 | -3.294832E-11 |
| 10              |   | 1.509352E-01  | 6.206181E-07  | -2.509417E-11 |
| 11              |   | 1.428776E-01  | 1.508442E-06  | -7.970810E-12 |
| 12              |   | 1.136725E-01  | 1.780292E-06  | 9.126626E-12  |
| 13              |   | 7.852201E-02  | 1.572273E-06  | 1.975874E-11  |
| 14              |   | 4.792912E-02  | 1.143935E-06  | 2.250992E-11  |
| 15              |   | 2.612774E-02  | 7.123892E-07  | 1.960251E-11  |
| 16              |   | 1.281193E-02  | 3.868029E-07  | 1.431674E-11  |
| 17              |   | 5.682948E-03  | 1.846849E-07  | 9.145735E-12  |
| 18              |   | 2.292347E-03  | 7.771792E-08  | 5.241596E-12  |
| 19              |   | 8.465163E-04  | 2.865821E-08  | 2.747092E-12  |
| 20              |   | 2.890181E-04  | 9.641710E-09  | 1.339001E-12  |

| $V' =$<br>$V''$ | 3 | a             | b             | c             |
|-----------------|---|---------------|---------------|---------------|
| 0               |   | -7.338212E-02 | 4.262548E-07  | 3.990894E-12  |
| 1               |   | -8.702934E-02 | -4.780243E-07 | 9.304962E-12  |
| 2               |   | -3.370424E-02 | -1.545870E-06 | 1.747192E-12  |
| 3               |   | 4.515745E-02  | -1.345550E-06 | -1.729125E-11 |
| 4               |   | 8.254429E-02  | 2.725721E-07  | -2.751006E-11 |
| 5               |   | 4.742385E-02  | 1.917701E-06  | -1.275008E-11 |
| 6               |   | -3.055632E-02 | 2.066894E-06  | 1.852048E-11  |
| 7               |   | -9.022699E-02 | 5.090297E-07  | 3.977320E-11  |
| 8               |   | -8.829265E-02 | -1.577776E-06 | 3.175724E-11  |
| 9               |   | -2.612521E-02 | -2.743520E-06 | -5.696217E-13 |
| 10              |   | 6.018201E-02  | -2.371666E-06 | -3.433310E-11 |
| 11              |   | 1.293821E-01  | -9.027470E-07 | -4.850590E-11 |
| 12              |   | 1.587934E-01  | 7.283055E-07  | -3.793521E-11 |
| 13              |   | 1.495187E-01  | 1.788949E-06  | -1.261052E-11 |
| 14              |   | 1.171616E-01  | 2.068563E-06  | 1.271835E-11  |
| 15              |   | 7.918636E-02  | 1.772490E-06  | 2.822659E-11  |
| 16              |   | 4.707267E-02  | 1.242067E-06  | 3.205628E-11  |
| 17              |   | 2.491679E-02  | 7.394829E-07  | 2.776157E-11  |
| 18              |   | 1.185202E-02  | 3.801630E-07  | 2.022442E-11  |
| 19              |   | 5.107595E-03  | 1.693506E-07  | 1.296320E-11  |
| 20              |   | 2.012579E-03  | 6.465381E-08  | 7.515700E-12  |

| $V' =$<br>$V''$ | 4 | a             | b             | c             |
|-----------------|---|---------------|---------------|---------------|
| 0               |   | 8.221449E-02  | -2.818506E-07 | -6.750623E-12 |
| 1               |   | 6.463671E-02  | 1.004720E-06  | -8.354574E-12 |
| 2               |   | -1.593246E-02 | 1.567861E-06  | 9.725918E-12  |
| 3               |   | -7.236854E-02 | 1.799118E-07  | 2.855495E-11  |
| 4               |   | -4.613286E-02 | -1.754226E-06 | 1.746597E-11  |
| 5               |   | 3.187364E-02  | -1.930511E-06 | -2.024332E-11 |
| 6               |   | 7.997295E-02  | 5.194979E-08  | -4.480770E-11 |
| 7               |   | 5.032874E-02  | 2.249771E-06  | -2.538145E-11 |
| 8               |   | -3.034443E-02 | 2.505577E-06  | 2.368349E-11  |
| 9               |   | -9.311095E-02 | 5.457626E-07  | 5.800243E-11  |
| 10              |   | -8.828382E-02 | -2.012109E-06 | 4.592368E-11  |
| 11              |   | -1.861417E-02 | -3.298295E-06 | -2.955056E-12 |
| 12              |   | 7.379121E-02  | -2.650585E-06 | -5.206222E-11 |
| 13              |   | 1.434536E-01  | -7.699737E-07 | -7.021728E-11 |
| 14              |   | 1.631476E-01  | 1.132173E-06  | -5.199083E-11 |
| 15              |   | 1.524342E-01  | 2.226905E-06  | -1.406509E-11 |
| 16              |   | 1.151713E-01  | 2.376315E-06  | 2.178114E-11  |
| 17              |   | 7.506680E-02  | 1.911494E-06  | 4.243151E-11  |
| 18              |   | 4.305287E-02  | 1.258110E-06  | 4.647857E-11  |
| 19              |   | 2.202886E-02  | 6.978013E-07  | 3.965180E-11  |
| 20              |   | 1.017424E-02  | 3.275051E-07  | 2.884185E-11  |

| $V' =$<br>$V''$ | 5 | a             | b             | c             |
|-----------------|---|---------------|---------------|---------------|
| 0               |   | -8.475485E-02 | 7.695193E-08  | 9.583336E-12  |
| 1               |   | -3.481661E-02 | -1.366194E-06 | 3.908819E-12  |
| 2               |   | 5.006031E-02  | -1.050901E-06 | -2.243345E-11 |
| 3               |   | 6.002571E-02  | 1.092622E-06  | -2.821730E-11 |
| 4               |   | -1.083440E-02 | 2.062644E-06  | 9.154277E-12  |
| 5               |   | -6.885539E-02 | 2.653167E-07  | 4.686636E-11  |
| 6               |   | -4.270281E-02 | -2.139790E-06 | 3.026534E-11  |
| 7               |   | 3.685823E-02  | -2.240877E-06 | -3.021224E-11 |
| 8               |   | 8.111149E-02  | 3.588290E-07  | -6.652050E-11 |
| 9               |   | 4.227716E-02  | 2.884728E-06  | -3.311823E-11 |
| 10              |   | -4.338304E-02 | 2.760358E-06  | 4.105984E-11  |
| 11              |   | -1.009110E-01 | 7.607571E-08  | 8.516944E-11  |
| 12              |   | -8.155122E-02 | -2.881840E-06 | 5.834579E-11  |
| 13              |   | 1.618581E-03  | -3.940623E-06 | -1.725428E-11 |
| 14              |   | 9.828643E-02  | -2.680176E-06 | -8.472197E-11 |
| 15              |   | 1.621565E-01  | -2.585479E-07 | -1.022830E-10 |
| 16              |   | 1.761996E-01  | 1.837244E-06  | -6.841718E-11 |
| 17              |   | 1.510829E-01  | 2.800130E-06  | -1.090412E-11 |
| 18              |   | 1.088506E-01  | 2.677908E-06  | 3.941903E-11  |
| 19              |   | 6.800559E-02  | 1.973544E-06  | 6.630964E-11  |
| 20              |   | 3.759404E-02  | 1.184261E-06  | 6.994060E-11  |

| $V' =$<br>$V''$ | 6 | a             | b             | c             |
|-----------------|---|---------------|---------------|---------------|
| 0               |   | 8.201868E-02  | 1.494794E-07  | -1.270764E-11 |
| 1               |   | 4.784423E-03  | 1.498178E-06  | 3.602352E-12  |
| 2               |   | -6.341442E-02 | 2.207081E-07  | 3.269613E-11  |
| 3               |   | -2.576057E-02 | -1.893147E-06 | 1.487387E-11  |
| 4               |   | 5.060811E-02  | -1.172862E-06 | -3.924972E-11 |
| 5               |   | 5.236204E-02  | 1.625081E-06  | -4.673944E-11 |
| 6               |   | -2.127495E-02 | 2.402425E-06  | 1.810036E-11  |
| 7               |   | -7.011682E-02 | -2.062860E-07 | 7.289110E-11  |
| 8               |   | -3.017302E-02 | -2.925938E-06 | 3.723111E-11  |
| 9               |   | 5.161652E-02  | -2.236345E-06 | -5.568770E-11 |
| 10              |   | 8.129515E-02  | 1.257724E-06  | -9.662660E-11 |
| 11              |   | 2.425698E-02  | 3.767455E-06  | -3.144686E-11 |
| 12              |   | -6.582383E-02 | 2.671381E-06  | 7.836952E-11  |
| 13              |   | -1.076333E-01 | -1.025259E-06 | 1.259741E-10  |
| 14              |   | -6.531318E-02 | -4.174572E-06 | 6.634246E-11  |
| 15              |   | 3.275685E-02  | -4.542951E-06 | -5.199518E-11 |
| 16              |   | 1.289077E-01  | -2.314479E-06 | -1.423980E-10 |
| 17              |   | 1.807599E-01  | 7.249656E-07  | -1.525635E-10 |
| 18              |   | 1.803886E-01  | 2.874514E-06  | -9.032143E-11 |
| 19              |   | 1.454243E-01  | 3.501831E-06  | -1.979705E-12 |
| 20              |   | 9.972854E-02  | 2.952402E-06  | 7.093142E-11  |

| $V' =$<br>$V''$ | 7 | a             | b             | c             |
|-----------------|---|---------------|---------------|---------------|
| 0               |   | -7.558213E-02 | -3.276407E-07 | 1.379042E-11  |
| 1               |   | 2.055545E-02  | -1.405834E-06 | -1.417203E-11 |
| 2               |   | 5.881291E-02  | 5.980636E-07  | -3.376615E-11 |
| 3               |   | -1.111264E-02 | 1.950605E-06  | 1.164734E-11  |
| 4               |   | -5.968932E-02 | -2.437140E-07 | 5.491153E-11  |
| 5               |   | -9.186036E-03 | -2.434291E-06 | 9.329602E-12  |
| 6               |   | 5.786844E-02  | -7.973518E-07 | -6.742469E-11 |
| 7               |   | 3.933270E-02  | 2.416995E-06  | -5.125993E-11 |
| 8               |   | -3.896541E-02 | 2.334516E-06  | 5.066866E-11  |
| 9               |   | -6.911782E-02 | -1.157126E-06 | 9.876609E-11  |
| 10              |   | -9.035084E-03 | -3.605053E-06 | 1.567487E-11  |
| 11              |   | 6.978901E-02  | -1.691910E-06 | -1.047933E-10 |
| 12              |   | 7.499532E-02  | 2.533733E-06  | -1.147963E-10 |
| 13              |   | -3.293045E-03 | 4.445359E-06  | 8.786920E-12  |
| 14              |   | -9.052640E-02 | 2.024593E-06  | 1.427192E-10  |
| 15              |   | -1.075800E-01 | -2.510870E-06 | -1.554214E-10 |
| 16              |   | -3.819147E-02 | -5.423264E-06 | 3.274374E-11  |
| 17              |   | 7.162573E-02  | -4.856689E-06 | -1.274371E-10 |
| 18              |   | 1.609312E-01  | -1.749818E-06 | -2.143201E-10 |
| 19              |   | 1.961555E-01  | 1.665805E-06  | -1.871765E-10 |
| 20              |   | 1.803820E-01  | 3.723951E-06  | -8.162752E-11 |

| $V' =$<br>$V''$ | 8 | a             | b             | c             |
|-----------------|---|---------------|---------------|---------------|
| 0               |   | 6.673627E-02  | 4.977401E-07  | -1.828891E-11 |
| 1               |   | -3.888301E-02 | 1.164991E-06  | 2.661862E-11  |
| 2               |   | -4.265520E-02 | -1.300313E-06 | 3.183803E-11  |
| 3               |   | 3.805647E-02  | -1.452032E-06 | -3.933086E-11 |
| 4               |   | 4.366020E-02  | 1.572361E-06  | -5.449937E-11 |
| 5               |   | -3.044780E-02 | 2.046362E-06  | 3.868179E-11  |
| 6               |   | -5.319928E-02 | -1.314421E-06 | 8.590506E-11  |
| 7               |   | 1.302384E-02  | -2.889939E-06 | -1.278625E-11 |
| 8               |   | 6.263876E-02  | 2.430299E-07  | -1.143485E-10 |
| 9               |   | 1.832883E-02  | 3.490625E-06  | -4.901575E-11 |
| 10              |   | -5.790116E-02 | 1.823872E-06  | 1.090500E-10  |
| 11              |   | -5.972702E-02 | -2.796174E-06 | 1.367839E-10  |
| 12              |   | 1.952251E-02  | -4.226596E-06 | -2.547905E-11 |
| 13              |   | 8.457197E-02  | -3.438753E-07 | -1.866713E-10 |
| 14              |   | 5.748277E-02  | 4.524001E-06  | -1.440638E-10 |
| 15              |   | -3.817694E-02 | 5.009987E-06  | 7.568210E-11  |
| 16              |   | -1.113134E-01 | 4.717308E-07  | 2.550187E-10  |
| 17              |   | -9.580845E-02 | -5.030961E-06 | 2.190570E-10  |
| 18              |   | -6.988136E-04 | -7.164460E-06 | -8.785425E-12 |
| 19              |   | 1.134190E-01  | -4.888149E-06 | -2.577759E-10 |
| 20              |   | 1.890423E-01  | -3.307360E-07 | -3.695166E-10 |

| $V' =$<br>$V''$ | 9 | a             | b             | c             |
|-----------------|---|---------------|---------------|---------------|
| 0               |   | -5.746857E-02 | -5.398868E-07 | 1.551263E-11  |
| 1               |   | 4.980141E-02  | -8.960020E-07 | -3.638269E-11 |
| 2               |   | 2.191795E-02  | 1.649529E-06  | -1.157837E-11 |
| 3               |   | -5.051801E-02 | 6.743898E-07  | 5.930524E-11  |
| 4               |   | -1.614192E-02 | -2.202549E-06 | 1.657264E-11  |
| 5               |   | 4.999336E-02  | -8.234224E-07 | -8.063424E-11 |
| 6               |   | 2.277410E-02  | 2.536145E-06  | -3.714566E-11 |
| 7               |   | -4.739217E-02 | 1.503351E-06  | 9.458401E-11  |
| 8               |   | -3.842123E-02 | -2.509365E-06 | 7.931736E-11  |
| 9               |   | 3.664872E-02  | -2.708028E-06 | -8.517691E-11 |
| 10              |   | 5.877329E-02  | 1.661921E-06  | -1.392691E-10 |
| 11              |   | -9.093001E-03 | 4.038654E-06  | 2.648972E-11  |
| 12              |   | -7.133532E-02 | 5.679736E-07  | 1.865359E-10  |
| 13              |   | -3.957295E-02 | -4.285026E-06 | 9.991402E-11  |
| 14              |   | 5.038837E-02  | -4.010953E-06 | -1.474889E-10 |
| 15              |   | 8.989177E-02  | 1.467339E-06  | -2.490654E-10 |
| 16              |   | 2.898989E-02  | 6.057760E-06  | -6.099091E-11 |
| 17              |   | -7.430440E-02 | 4.762387E-06  | 2.345487E-10  |
| 18              |   | -1.229864E-01 | -1.365173E-06 | 3.430119E-10  |
| 19              |   | -7.314657E-02 | -7.132337E-06 | 1.549237E-10  |
| 20              |   | 4.139034E-02  | -8.423173E-06 | -1.832917E-10 |

| $V' = 10$<br>$V''$ | a             | b             | c             |
|--------------------|---------------|---------------|---------------|
| 0                  | 4.806000E-02  | 5.743651E-07  | -1.717394E-11 |
| 1                  | -5.441557E-02 | 6.163410E-07  | 4.812440E-11  |
| 2                  | -1.868331E-03 | -1.854467E-06 | -5.705471E-12 |
| 3                  | 4.993137E-02  | 1.886666E-07  | -7.323091E-11 |
| 4                  | -1.062033E-02 | 2.364143E-06  | 2.119074E-11  |
| 5                  | -4.831691E-02 | -6.262497E-07 | 1.010817E-10  |
| 6                  | 1.127873E-02  | -2.839779E-06 | -2.346646E-11 |
| 7                  | 5.123652E-02  | 5.553041E-07  | -1.357049E-10 |
| 8                  | -3.149735E-03 | 3.441050E-06  | 7.336063E-13  |
| 9                  | -5.586778E-02 | 2.006174E-07  | 1.720097E-10  |
| 10                 | -1.495422E-02 | -3.969737E-06 | 6.209358E-11  |
| 11                 | 5.545599E-02  | -1.852948E-06 | -1.867783E-10 |
| 12                 | 4.338545E-02  | 3.763193E-06  | -1.729055E-10 |
| 13                 | -3.796804E-02 | 4.296721E-06  | 1.294197E-10  |
| 14                 | -7.367749E-02 | -1.665527E-06 | 3.001735E-10  |
| 15                 | -1.019366E-02 | -6.278595E-06 | 6.415907E-11  |
| 16                 | 7.693374E-02  | -3.165478E-06 | -3.181179E-10 |
| 17                 | 8.238278E-02  | 4.538137E-06  | -3.738427E-10 |
| 18                 | -6.601494E-03 | 8.346236E-06  | 1.033931E-11  |
| 19                 | -1.051047E-01 | 4.005315E-06  | 4.718742E-10  |
| 20                 | -1.233591E-01 | -4.816949E-06 | 5.707173E-10  |

- A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press (1961)
- M. Abramowitz, L.A. Stegun, Handbook of mathematical functions, NBS (1964)
- E.W. Abrahamson, L.J. Andrews, D. Husain et J.R. Wiesenfeld, "Electronically excited iodine atoms,  $I(5^2P_{1/2})$ ", J. Chem. Soc. Faraday Trans 2, 68, 48 (1972)
- B.S. Agrawalla, J.P. Singh et D. W. Setser, "Branching fraction for  $I(2^2P_{1/2})$  formation by the  $F + I_2$  reaction", J. Chem. Phys., 79, 6416 (1983)
- J. Allison, M.A. Johnson et R.N. Zare, Disc. Faraday Soc., 67, 124 (1979)
- R. Altkorn et R.N. Zare, "Effects of saturation on laser-induced fluorescence measurements of population and polarization", Ann. Rev. Phys. Chem., 35, 265 (1984)
- J.B. Anderson et J.B. Fenn, "Velocity distributions in molecular beams from nozzle sources", Phys. fluids, 8, 780 (1965)
- K.G. Anlauf, D.S. Horne, R.G. MacDonald, J.C. Polanyi et K.B. Woodall, "Energy Distribution Among Reaction Products.  $V. H + X_2$  ( $X \equiv Cl, Br$ ),  $D + Cl_2$ ", J. Chem. Phys., 57, 1561 (1972)
- E.H. Appelman et M.A.A. Clyne, "Reaction kinetics of ground state fluorine atoms, part II-Reactions forming inorganic fluorides, studied mass spectrometrically", J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 71, 2072 (1975)
- H. Ashkenas et F.S. Sherman, "The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels", Rarefied Gas Dynamics Proc. IV Symp., Vol II, 84, JH de LEEUW ed. (Academic Press New York 1968)
- S. Avrillier, J.M. Raimond, Ch.J. Bordé, D. Bassi et G. Scoles, "Supersonic Beam Spectroscopy of Low J Transitions of the  $\nu_3$  Band of  $SF_6$  Rabi Oscillations and Adiabatic Rapid Passage with a CW laser", Optics Comm., 39, 311 (1981)
- R. Balhorn, H. Kunzmann et F. Lebowsky, "Frequency Stabilization of Internal-Mirror Helium-Neon lasers", Appl. Opt., 11, 742, (1972)
- D. Beck, F. Engelke et H.J. Loesch, "Reaktive Streuung in Molekularstrahlen:  $Cl + Br_2$ ", Ber. Bunsenge. Physik. Chem., 72, 1105 (1968)
- H.C.W. Beijerinck et N.F. Verster, "Absolute intensities and Perpendicular temperatures of supersonic beams of polyatomic gases", Physica, 111C, 327 (1981)
- D.J. Benard, W.E. McDermott, N.R. Pchelkin et R.R. Bousek, "Efficient operation of a 100-W transverse-flow oxygen-iodine chemical laser", Appl. Phys. Lett., 34, 40 (1979)
- S.J. Bennett, R.E. Ward et D.C. Wilson, "Comments on : Frequency Stabilization of International Mirror He-Ne lasers", Appl. Opt., 12, 1406 (1973)
- K. Bergmann, R. Engelhardt, U. Hefter et J. Witt, "A detector for state-resolved molecular beam experiments using optical fibres", J. Phys. E.

- Sci. Instrum, 12, 507 (1979)
- M.R. Berman et Ph.D. Whitefield, "Electronic Quenching of IF B<sup>3</sup>Π(O<sup>+</sup>) by I<sub>2</sub>", Chem. Phys. Lett., 122, 76 (1985)
- R.B. Bernstein et R.D. Levine, "Role of Energy in Reactive Molecular Scattering : An Information-Theoretic Approach", Adv. in Atomic and Mol. Phys., 11, 215 (1975)
- F. Biraben et P. Labastie, "Balayage d'un laser à colorant continu monomode sur 150 GHz", Opt. Comm., 41, 49 (1982)
- G.A. Bird, "Transition regime behavior of supersonic beam skimmers", Phys. fluids, 19, 1486 (1976)
- J.W. Birks, S.D. Gabelnick et H.S. Johnston, "Chemiluminescence of IF in the gas phase reaction of I<sub>2</sub> with F<sub>2</sub>", J. Mol. Spectrosc., 57, 23 (1975)
- N.C. Blais et J.B. Cross, "Molecular Beam Kinetics : The Differential Cross Section of the Reaction Cl + Br<sub>2</sub>", J. Chem. Phys., 52, 3580 (1970)
- N.C. Blais et D.G. Truhlar, "Monte Carlo trajectories : The reaction H + Br<sub>2</sub> → HBr + Br", J. Chem. Phys., 61, 4186 (1974)
- B. Bölger, L. Baede et H.M. Gibbs, "Production of 300W, Nanosecond, Fourier transform limited optical pulses", Opt. Comm., 19, 346 (1976)
- D. Brandt et J.C. Polanyi, "Energy distribution among reaction products. XI. H + ClF → HF + Cl, HCl + F", Chem. Phys., 35, 23 (1978)
- D. Brandt et J.C. Polanyi, "Energy distribution among reaction products. XIII. H + XF → HF+X (X=Br,I)", Chem. Phys. 45, 65 (1980)
- W.H. Breckenridge et H. Umemoto, "Bimodal rotational quantum state distribution of MgH (X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, v=0) in the reaction of Mg(3s3p <sup>1</sup>P<sub>1</sub>) with H<sub>2</sub>: Evidence for microscopic branching" J. Chem. Phys., 75, 4153 (1981)
- W.H. Breckenridge et H. Umemoto, "Nascent internal energy distribution of MgH(MgD) produced in the reaction of Mg(3s3p <sup>1</sup>P<sub>1</sub>) with H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>)", J. Chem. Phys., 80, 4168 (1984)
- H. Brunet, P. Chauvet, M. Mabru et L. Torchin, "On the presence of I<sup>\*</sup>(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) as a product of the F + I<sub>2</sub> reaction", Chem. Phys. Lett., 117, 371 (1985)
- R.J. Buenker et S.D. Peyerimoff, "Molecular Geometry and the Mulliken-Walsh Molecular Orbital Model. An Ab initio Study", Chem. Rev., 74, 127 (1974)
- J.E. Butler, L.D. Talley, G.K. Smith et M.C. Lin, "Rotational and vibrational energy distributions of <sup>16</sup>OH (X<sup>2</sup>Π) and <sup>18</sup>OH (X<sup>2</sup>Π) produced in the reaction of O(<sup>1</sup>D) with H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O", J. Chem. Phys., 74, 4501 (1981)
- J.E. Butler, G.M. Jursich, I.A. Watson et J.R. Wiesenfeld, "Reaction dynamics of O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) + H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub>: OH, OD (X<sup>2</sup>Π) product internal energy distributions", J. Chem. Phys., 84, 5365 (1986)
- L. Cabaret, "Réalisation d'une source laser pulsée monomode et accordable en longueur d'onde dans l'ultra-violet lointain. Contribution à l'étude de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ électrique", Thèse, Orsay (1986)
- J. Cachenaud, C. Mañ, P. Cerez, A. Brillet, F. Stoeckel, A. Jourdan et F.

- Hartmann, "Description and accuracy tests of an improved lambdameter", *Rev. Phys. Appl.*, **14**, 685 (1979)
- R. Campargue, A. Lebéhot et J.C. Lemonnier, "Nozzle beam speed ratio above 300 skimmed in a zone of silence of He free jets", *Rarefied gas dynamics, Progress in Astronautics and Aeronautics*, **51**, 1033 (1977)
- R. Campargue, "Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence", *J. Phys. Chem.*, **88**, 4466 (1984)
- T. Carrington et J.C. Polanyi, "Chemiluminescent reactions", *Med. Tech. Publ. Co. Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. 1*, **9**, 135 (1972)
- C.F. Carter, M.R. Levy et R. Grice, "Reactive Scattering of Methyl Radicals  $\text{CH}_3 + \text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$ ,  $\text{I}_2$ ", *Disc. Faraday Soc.*, **55**, 357 (1973a)
- C.F. Carter, M.R. Levy, K.B. Woodall et R. Grice, *Disc. Faraday Soc.*, **55**, 381 et 385 (1973b)
- R. Castell, W. Demtröder, A. Fischer, R. Kullmer, H. Weickenmeier et K. Wickert, "The Accuracy of Laser Wavelength Meters", *Appl. Phys.*, **38**, 10, (1985)
- H. Cha et D.W. Setser, "NF ( $b^1\Sigma^+$ ) Quenching Rate Constants by Halogens and Interhalogens and the Excitation Rate Constant for IF(B) Formation", *J. Phys. Chem.*, **91**, 3758 (1987)
- M.S. Child et R.B. Bernstein, "Diatomic interhalogens: systematics and implications of spectroscopic interatomic potential and curve crossings", *J. Chem. Phys.*, **59**, 5916 (1973)
- M.S. Child, "Predissociation and photodissociation of IBr, a case of intermediate coupling strength", *Mol. Phys.*, **32**, 1495 (1976)
- S. Churassy, "Spectrométrie à haute résolution de la fluorescence de l'iode entre 7000 et 17000  $\text{cm}^{-1}$ ", *Thèse, Lyon* (1979)
- M.A.A. Clyne et H.W. Cruse, "Atomic Resonance Fluorescence Spectrometry for the Rate Constants of Rapid Bimolecular Reactions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **68**, 1377 (1972)
- M.A.A. Clyne et I.S. McDermid, " $\text{B}^3\Pi(0^+)$  states of IF, ICl and IBr; part 1-Calculation of the RKR turning points and Franck-Condon factors for the B-X systems", *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, **72**, 2242 (1976 a)
- M.A.A. Clyne et I.S. McDermid, " $\text{B}^3\Pi(0^+)$  states of IF, ICl and IBr; part 2-Observation and analysis of the excitation spectra of IF and ICl", *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, **72**, 2252 (1976 b)
- M.A.A. Clyne et I.S. McDermid, "Kinetics of Excited  $\text{B}^3\Pi(0^+)$  States of BrF, ICl and IF. Fluorescence Decay Lifetimes and Quenching Cross-sections", *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, **73**, 1094 (1977)
- M.A.A. Clyne et I.S. McDermid, "Quantum-resolved Dynamics of Excited States. Part 4, Radiative and predissociative lifetimes of IF  $\text{B}^3\Pi(0^+)$ ", *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, **74**, 1644 (1978)
- C. Cohen-Tannoudji, "Optical pumping with lasers", in *Atomic Physics 4*, p.589, Plenum Press, New York (1975)
- C. Cohen-Tannoudji et S. Reynaud, "Dressed-atom description of resonance



- fluorescence and absorption spectra of a multi-level atom in an intense laser beam", *J. Phys. B*, 10, 345 (1977)
- E.A. Colbourn, M. Dagenais, A.E. Douglas et J.W. Raymond, "The electronic spectrum of  $F_2$ ", *Can. J. Phys.*, 54, 1343 (1976)
- F.J. Comes, K.H. Gericke et J. Manz, "Energy partitioning in the reaction  $^{16}O(^1D) + H_2^{18}O \rightarrow ^{16}OH + ^{18}OH$ . IV. Microscopic probabilities for  $^{16}OH + ^{18}OH$  coincident pairs", *J. Chem. Phys.*, 75, 2853 (1981)
- J.F. Cordova, Ch.T. Rettner et J.L. Kinsey, "Energy disposal in the reactions  $O(^1D) + NH_3 \rightarrow OH + NH_2$  and  $O(^1D) + ND_3 \rightarrow OD + ND_2$ ", *J. Chem. Phys.*, 75, 2742 (1981)
- J.B. Cross et N.C. Blais, "Crossed Molecular Beam Kinetics : Energy Disposal in the reaction  $Cl + Br_2 \rightarrow ClBr + Br$ ", *J. Chem. Phys.*, 50, 4108 (1969)
- J.B. Cross et N.C. Blais, "Molecular Beam Kinetics : Differential Cross Sections of the Reactions  $Cl + I_2$  and  $Cl + IBr$ ", *J. Chem. Phys.*, 55, 3970, (1971)
- F.E. Cummings, "Oscillator strength sums  $S(-3)$  to  $S(2)$  and  $C_6$  for the atoms He to Kr", *J. Chem. Phys.*, 63, 22 (1975)
- P. Das, T. Venkitachalam et R. Bersohn, "On the absence of  $I(^2P_{1/2})$  as a product of the reaction of F atoms with HI,  $I_2$  and ICN", *J. Chem. Phys.*, 80, 4859, (1984)
- S.J. David, A.P. Ongstad, M.A. McDonald and R.D. Coombe, "Chemical Generation of excited  $IF(B^3\Pi_{0+})$ ", *Chem. Phys. Lett.*, 136, 352, (1987)
- C. Delsart et J.C. Keller, "Laser induced line narrowing, in three-level systems : Application to the determination of the wavenumber of the  $3s_2 2p_4$  Neon Line ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ )", *Opt. Comm.*, 29, 297 (1979)
- A.M.G. Ding, L.J. Kirsh, D.S. Perry, J.C. Polanyi et J.L. Schreiber, "Effect of changing reagent energy on reaction probability and product energy distribution", *Disc. Faraday Soc.*, 55, 252 (1973)
- D.A. Dixon et D.R. Herschbach, "Molecular beam chemistry. Reactions exchanging Van der Waals bonds among three or more halogen molecules", *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 6268 (1975)
- R.J. Donovan, D.P. Fernie, M.A.D. Fluendy, R.M. Glen, A.G.A. Rae et J.R. Wheeler, "Energy partitioning in the reaction  $F + I_2$ ", *Chem. Phys. Lett.*, 69, 472 (1980)
- M. Ducloy, "Non-linear effects in optical pumping with lasers I. General theory of the classical limit for levels of large angular momenta", *J. Phys. B*, 9, 357, (1976)
- M. Ducloy, "Nonlinear effects in optical pumping with laser II. Possible radiative narrowing of the Hanle resonance at the classical limit", *J. Phys. B*, 9, 699, (1976)
- J.J. Duggan et R. Grice, "Topography of Potential-energy Surfaces DIM (Diatomics-in-molecules) Surface for  $F + F_2$ ", *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 80, 795, (1984 a)
- J.J. Duggan et R. Grice, "Topography of Potential-energy Surfaces DIM

- (Diatomics-in-molecules) Surface for  $\text{Cl} + \text{Cl}_2$ ", *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, **80**, 809, (1984 b)
- L. Dunoyer, *Comptes Rendus*, **152**, 594 (1911); *Le Radium*, **8**, 142 (1911)
- P. Düren, E. Hasselbrink et G. Hillrichs, "Differential cross sections for fine-structure inelastic collisions of  $\text{K}(4^2\text{P})$  with Ar, and  $\text{N}_2$ ", *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 441, (1984)
- R.A. Durie, "The spectra of flames supported by fluorine", *Proc. Phys. Soc. A*, **63**, 1292 (1950)
- R.A. Durie, "The visible emission spectra of iodine and bromine monofluorides and their dissociation energies", *Proc. R. Soc. London A*, **207**, 388 (1951)
- R.A. Durie, "The electronic emission spectrum and molecular constants of iodine monofluoride", *Can. J. Phys.*, **44**, 337 (1966)
- R. Engelman Jr, B.A. Palmer et S.J. Davis, "Transition probability and collision broadening of the 1.3  $\mu\text{m}$  transition of atomic iodine", *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 1585 (1983)
- M.G. Evans et M. Polanyi, *Trans. Faraday. Soc.* **35**, 178 (1939)
- N.C. Firth et R. Grice, "Reactive scattering of a supersonic fluorine atom beam :  $\text{F} + \text{Cl}_2$ ", *Mol. Phys.*, **60**, 1261 (1987 a)
- N.C. Firth et R. Grice, "Reactive scattering of a supersonic fluorine atom beam :  $\text{F} + \text{Br}_2$ ", *Mol. Phys.*, **60**, 1273, (1987 b)
- N.C. Firth, D.J. Smith et R. Grice, "Reactive scattering of a supersonic fluorine atom beam :  $\text{F} + \text{ICl}$ ", *Mol. Phys.*, **61**, 859, (1987)
- N.C. Firth, N.W. Keane, D.J. Smith et R. Grice, "Onset of migration in the reaction of fluorine atoms with iodine molecules", *Disc. Faraday Soc.*, **84**, paper 4 (1988a)
- N.C. Firth, N.W. Keane, D.J. Smith et R. Grice, *Disc. Faraday Soc.*, **84**, General Discussion (1988b)
- G.A. Fisk, J.D. McDonald et D.R. Herschbach, *Disc. Faraday Soc.*, **44**, 228 (1967)
- I.W. Fletcher et J.C. Whitehead, "Classical Trajectory Studies of the Reaction  $\text{F} + \text{I}_2$ ", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78**, 1165, (1982)
- I.W. Fletcher et J.C. Whitehead, "Classical Trajectory Studies of the Reaction  $\text{F} + \text{I}_2$  Part 2: Reaction energy dependence and the role of migration", *J. Chem. Soc.*, **80**, 985 (1984)
- D.R. Garner et J.B. Anderson, "Quantum chemistry by random walk: Application to the potential energy surface for  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ ", *J. Chem. Phys.*, **86**, 7237 (1987)
- K.H. Gericke et F.J. Comes, "Energy partitioning in the reaction  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ ", *Chem. Phys. Lett.*, **74**, 63 (1980)
- S. Gerstenkorn et P. Luc, "Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode", Editions du CNRS (1978)
- S. Gerstenkorn et P. Luc, "Description of the absorption spectrum of iodine

- recorded by means of Fourier Transform Spectroscopy : the (B-X) system", *J. Phys.*, **46**, 867, (1985)
- B.M. Gimarc, "Molecular Structure and Bonding: The qualitative molecular orbital approach", Academic Press (1979)
- E.B. Gordon, A.I. Nadkhin, S.A. Sotnichenko et I.A. Boriev, "Transformation of spin-orbit excited states of halogen atoms in the chemical reactions  $F + Br_2 \rightarrow BrF + Br$ ,  $I^* + Br_2 \rightarrow IBr + Br$  et  $Br + IBr \rightarrow Br_2 + I$ ", *Chem. Phys. Lett.*, **86**, 209 (1982)
- P.A. Gorry et R. Grice, "Microwave discharge source for the production of supersonic atom and free radical beams", *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **12**, 857 (1979)
- S. Goursaud, *Techniques théoriques de la dynamique réactionnelle*, CNRS, 155 (1984)
- C.H. Greene et R.N. Zare, "Photofragment alignment and orientation", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 119 (1982)
- H. Haberland, U. Buck et M. Tolle, "Velocity distribution of supersonic nozzle beams", *Rev. Sci. Instrum.*, **56**, 1712 (1985)
- J.L. Hall et S.A. Lee, "Interferometric real-time display of cw dye laser wavelength with sub-Doppler accuracy", *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 367, (1976)
- J.M. Hammersley et D.C. Handscomb, *Monte-Carlo methods*, John Wiley (1964)
- H.K. Haugen, E. Weitz et S.R. Leone, "Effect of spin-orbit excitation on chemical reactivity: laser transient absorption spectroscopy of  $Br(^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}) + IBr$  reactive dynamics", *Chem. Phys. Lett.*, **119**, 75 (1985)
- A. Henglein et G. A. Muccini, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1048 (1965)
- D.R. Herschbach, "Reactive scattering in molecular beams", *Advances in Chemical Physics.*, **10**, 319 (1966)
- G. Herzberg, "Spectra of Diatomic molecules", Van Nostrand Rheinhold Company (1950)
- H. Heydtmann et J.C. Polanyi, "Energy distribution among reaction products:  $H + SCl_2 \rightarrow HCl + SCl$ ", *Appl. Opt.*, **10**, 1738 (1971)
- S.M.A. Hoffman, D.J. Smith et R. Grice, "Reactive scattering of a supersonic chlorine atom beam  $Cl + I_2$ ", *Mol. Phys.*, **49**, 621, (1983)
- K.O. Huber et G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, IV Constants of diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company, (1979)
- J.W. Hudgens et J.D. McDonald, "Infrared chemiluminescence study of the effects of increased relative translation upon the reaction :  $H + ICl \rightarrow HCl(v', J') + I$ " *J. Chem. Phys.*, **67**, 3401 (1977)
- Janaf, *Thermochemical Tables*, NSRDS-NBS **37**, (1971)
- R.G. Jones et D.L. Perry, "Halogen Adsorption on Fe(100). II. The adsorption of  $I_2$  studied by AES, Leed, Thermal desorption and work

- function change", *Surface Science*, **88**, 331, (1979)
- C.C. Kahler, "Crossed molecular beam studies of chemiluminescent reactions", Ph. D. Thesis, Univ. of California, Berkeley (1980)
- C.C. Kahler et Y.T. Lee, "Crossed molecular beam studies of chemiluminescent reactions :  $F_2 + I_2$ ,  $Br_2$ , and  $ICl$ ", *J. Chem. Phys.*, **73**, 5122 (1980)
- A. Kantrovitz et J. Grey, "A high intensity source for the molecular beam. Part I theoretical", *Rev. Sci. Instr.*, **22**, 328 (1951)
- J.V.V. Kasper et G.C. Pimentel, "Atomic Iodine Photodissociation Laser", *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 931 (1964)
- D.K. Killinger, C.C. Wang et M. Hanabusa, "Intensity and pressure dependence of resonance fluorescence of OH induced by a tunable uv laser", *Phys. Rev. A.*, **13**, 2145 (1976)
- D.L. King, D.A. Dixon et D.R. Herschbach, "Molecular beam chemistry. Facile six-center reactions of dimeric chlorine with bromine and hydrogen iodide", *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 3328 (1975)
- J.L. Kinsey, "Laser-induced fluorescence", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 349 (1977a)
- J.L. Kinsey, "Fourier transform Doppler spectroscopy : A new means of obtaining velocity-angle distributions in scattering experiments" *J. Chem. Phys.*, **66**, 2560 (1977b)
- M. Kitamura, T. Kondow et K. Kuchitsu, "Fluorescence lifetimes and spontaneous predissociation of  $I^{35}Cl(BO^+, v'=1$  and  $2)$  as studied by laser excited fluorescence", *J. Chem. Phys.*, **82**, 4986 (1985)
- M. Koshi, H. Ito et H. Matsui, "A Dim calculation of three-dimensional potential-energy surfaces for  $X_3$  systems ( $X = F, Br, I$ )", *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 180 (1983)
- F.V. Kowalski, R.T. Hawkins et A.L. Schawlow, "Digital wavemeter for cw lasers", *J. Opt. Soc. Am.*, **66**, 965 (1976)
- H.L. Kramer et D.R. Herschbach, "Combination Rules for van der Waals Force Constants", *J. Chem. Phys.*, **53**, 2792 (1970)
- P.J. Kuntz, E.M. Nemeth, J.C. Polanyi, S.D. Rosner et C.E. Young, "Energy Distribution Among Products of Exothermic Reactions. II Repulsive, Mixed, and Attractive Energy Release", *J. Chem. Phys.*, **44**, 1168 (1966)
- P.J. Kuntz, "Interaction potentials II: Semi-empirical Atom-Molecule Potentials for Collision Theory", *Atom-Molecule Collision Theory, a guide for the experimentalist*, R.B. Bernstein ed., Plenum Press (1979)
- L. Landau, E. Lifchitz, *Mécanique*, Editions Mir, Moscou (1969)
- Y.T. Lee, J.D. McDonald, P.R. LeBreton et D.R. Herschbach, "Molecular-Beam Kinetics : Evidence for Short-Range Attraction in Halogen Atom-Molecule Exchange Reactions", *J. Chem. Phys.*, **49**, 2447 (1968)
- Y.T. Lee, P.R. LeBreton, J.D. McDonald et D.R. Herschbach, "Molecular Beam Kinetics : Evidence for preferred Geometry in Interhalogen Exchange Reactions", *J. Chem. Phys.*, **51**, 455, (1969)
- R.D. Levine, B.R. Johnson et R.B. Bernstein, "On the product rotational

- state distribution in exoergic atom-diatomic molecule reactions", *Chem. Phys. Lett.*, 19, 1 (1973)
- R.D. Levine et R.B. Bernstein, "Energy Diposal and Energy Requirements for Elementary Chemical Reactions", *Disc. Faraday. Soc.*, 55, 100 (1973)
- R.D. Levine, "Information theory approach to molecular reaction dynamics", *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29, 59 (1978)
- R.D. Levine et J.L. Kinsey, "Information-Theoretic Approach : Application to Molecular Collisions", in "Atom-Molecule Collision theory, a guide for the experimentalist", R.B. Bernstein editor, Plenum Press, New York (1979)
- H.V. Lilienfeld et G.R. Bradburn, "Observation of atomic iodine formed during the room-temperature reaction between  $F_2$  and  $I_2$ ", *Chem. Phys. Lett.*, 131, 276 (1986)
- F. London, "Quantenmechanische Deitung des Vorgangs der Aktivierung", *Z. Elektrochem.*, 35, 552 (1929)
- A.C. Luntz, R. Schinke, W.A. Lester, Hs.H. Günthard, "Product state distributions in the reaction  $O(^1D_2) + H_2 \rightarrow OH + H$ : Comparison of experiment with theory", *J. Chem. Phys.*, 70, 5908 (1979)
- R.A. Marcus, "On the Theory of Chemical-Reaction Cross Sections. I.A. Statistical-Dynamical model", *J. Chem. Phys.*, 45, 2630 (1966)
- W.J. Marinelli et L.G. Piper, "Franck-Condon Factors and Absolute Transition probabilities for the  $IF(B^3\Pi_{0+} - X^1\Sigma^+)$  Transition", *J. Quant. Spec. Radiat. Transf.*, 34, 321 (1985)
- W.E. McDermott, N.R. Pchelkin, D.J. Benard et R.R. Bousek, "An electronic transition chemical laser", *Appl. Phys. Lett.*, 32, 469 (1978)
- J.D. McDonald, P.R. Lebreton, Y.T. Lee et D.R. Herschbach, "Molecular Beam Kinetics : Reactions of Deuterium Atoms with Halogen Molecules", *J. Chem. Phys.*, 56, 769 (1972)
- J.D. McDonald, "Classical trajectory studies of angular distributions of reactions of deuterium atoms with iodine molecules", *J. Chem. Phys.*, 60, 2040, (1974)
- J.D. McKinley, "Mass-Spectrometric Investigation of the Nickel-Fluorine Surface Reaction", *J. Chem. Phys.*, 45, 1690 (1966)
- C.C. Mei et C.B. Moore, "Temperature dependence of the total reaction rates for  $Cl+HI$  and  $Cl+HBr$ ", *J. Chem. Phys.*, 67, 3936, (1977)
- J.M. Mestdagh, P. de Pujo, J. Pascale, J. Cuvellier et J. Berlande, "Differential cross sections of fine-structure transitions in  $K(4P)-He$  and  $-Ar$  collisions", *Phys. Rev. A.*, 35, 1043 (1987)
- H.D. Meyer, "Bildung von Dimeren in Edelgas - Düsenstrahlen", *Bericht 5/1978, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen.*
- W.H. Miller, "Unified statistical model for "complex" and "direct" reaction mechanisms", *J. Chem. Phys.*, 65, 2216 (1976)
- M.H. Mok et J.C. Polanyi, "Location of Energy Barriers. II. Correlation with Barrier Height", *J. Chem. Phys.*, 51, 1451 (1969)

- J.R. Morris et B.W. Shore, "Reduction of degenerate two-level excitation to independent two-state systems", *Phys. Rev. A*, **27**, 906 (1983)
- Ed.J. Murphy, J.H. Brophy, G.S. Arnold, W.L. Dimpfl et J.L. Kinsey, "Velocity and angular distributions of reactive collisions from Fourier transform Doppler spectroscopy : First experimental results", *J. Chem. Phys.*, **70**, 5910 (1979)
- Ed. J. Murphy, J.H. Brophy et J.L. Kinsey, "Velocity distribution as a function of the internal state of reactively scattered species from Fourier transform Doppler spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, **74**, 331 (1981)
- M.A. Nazar, J.C. Polanyi et W.J. Skrlac, "Energy distribution among reaction products. H + NOCl, H+ICl", *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 473 (1974)
- D.K. Neumann, S.R. Czyzak, C.H. Muller II et D.J. Stech, "IF(B<sup>3</sup>Π) chemiluminescence resulting from laser photolysis of mixtures of O<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I", *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 14, (1986)
- J.Ph. Nicolai et M.C. Heaven, "Laser excitation spectra for matrix isolated IF : Observation of new low-lying electronic states", *J. Chem. Phys.*, **87**, 3304, (1987)
- G. Nienhuis, "Natural Basis of magnetic substates for a radiative transition with arbitrary polarization", *Opt. Comm.* **59**, 353 (1986)
- J.C. Owens, "Optical Refractive Index of Air : Dependence on Pressure Temperature and Composition", *Appl. Opt.*, **6**, 51 (1967)
- P.D. Pacey et J.C. Polanyi, "Energy distribution among reaction products. III : The method of measured relaxation applied to H + Cl<sub>2</sub>", *Appl. Optics*, **10**, 1725 (1971)
- C.A. Parr et D.G. Truhlar, "Potential Energy Surfaces for Atom Transfer Reactions Involving Hydrogens and Halogens", *J. Phys. Chem.*, **75**, 1844 (1971)
- P. Pechukas, J.C. Light et C. Rankin, "Statistical Theory of Chemical Kinetics : Application to Neutral-Atom-Molecule Reactions", *J. Chem. Phys.*, **44**, 794 (1966)
- P. Pechukas, "Transition State Theory", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, 159 (1981)
- M. Péliissier et J.P. Malrieu, Communication privée (1987)
- Pelzer et Wigner, *Z. Physikal. Chem.*, **B15**, 445 (1932)
- S.D. Peyerimhoff et R.J. Buenker, "Theoretical Study of the Geometry and Spectrum of Nitrous Oxide", *J. Chem. Phys.*, **49**, 2473, (1968)
- W.D. Phillips, J.A. Serri, D.J. Ely, D.E. Pritchard, K.R. Way et J.L. Kinsey, "Angular Scattering Distribution by Doppler Spectroscopy : Na(3P<sub>1/2</sub><sup>-</sup>)+Ar Na(3P<sub>3/2</sub><sup>-</sup>)+Ar", *Phys. Rev. Lett.* **41**, 937, (1978)
- L.G. Piper, W.J. Marinelli, W.T. Rawlins et B.D. Green, "The Excitation of IF(B<sup>3</sup>Π<sub>0+</sub>) by N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)", *J. Chem. Phys.*, **83**, 5602, (1985)
- J.C. Polanyi, "Dynamics of Chemical Reactions", *Disc. Faraday. Soc.*, **44**,

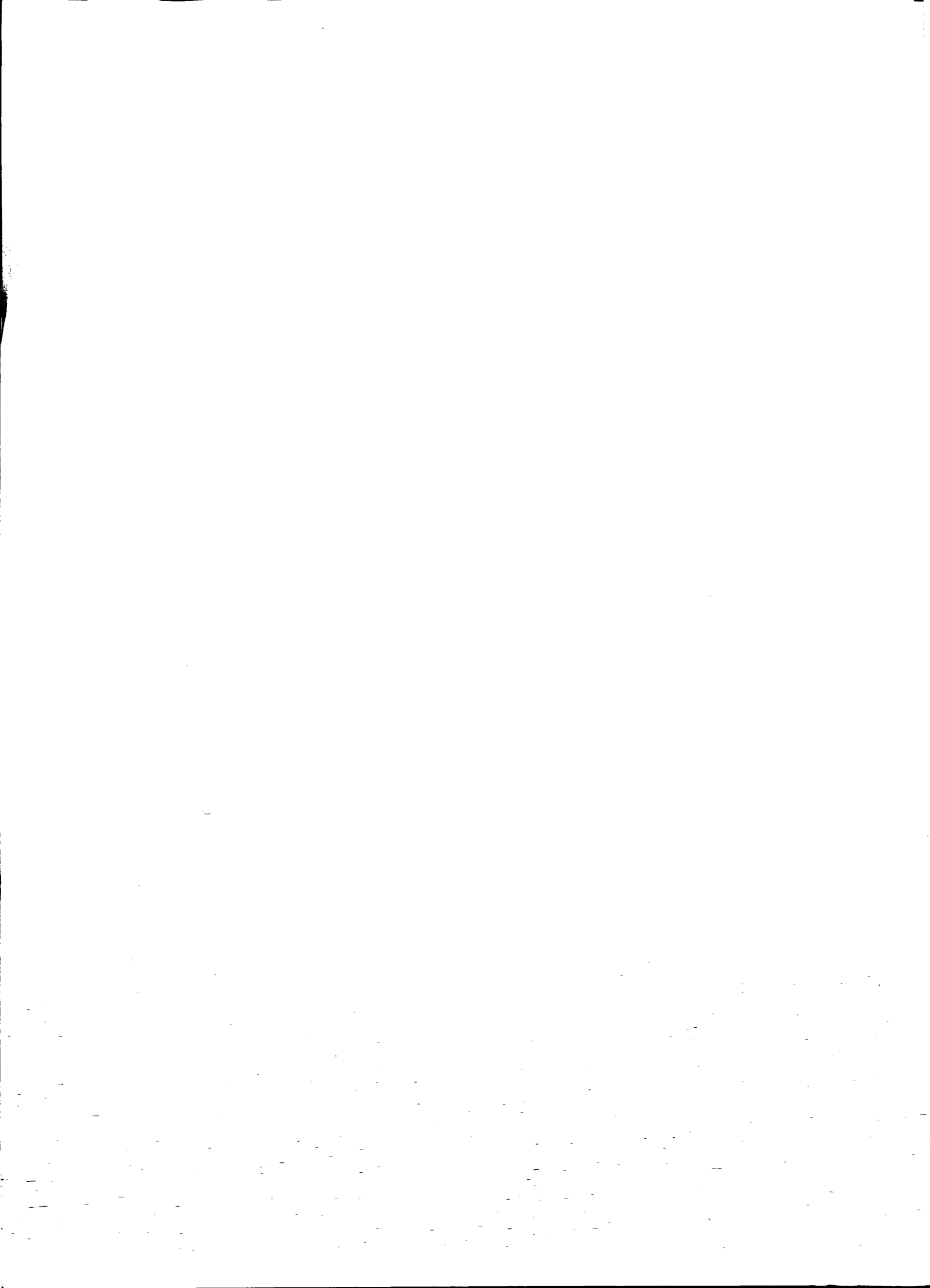
- 293 (1967)
- J.C. Polanyi et W.H. Wong, "Location of Energy Barriers. I. Effect on the Dynamics of Reactions  $A + BC$ ", *J. Chem. Phys.*, **51**, 1439 (1969)
- J.C. Polanyi et J.J. Sloan, "Energy Distribution among Reaction Products. VII.  $H + F_2$ ", *J. Chem. Phys.*, **57**, 4988 (1972)
- J.C. Polanyi, "Some Concepts in Reaction Dynamics", *Accounts of Chemical Research.*, **5**, 161 (1972)
- J.C. Polanyi et J.L. Schreiber, "The dynamics of bimolecular reactions", in *Physical Chemistry, an advanced treatise, Vol VI A*, Academic Press (1974)
- J.C. Polanyi et W.J. Skrlac, "Energy Distribution Among Reaction Products. X.  $H + ICl \rightarrow HCl + I$ ,  $H + ClBr \rightarrow HCl + Br$ ,  $HBr + Cl$ ", *Chem. Phys.*, **23**, 167 (1977)
- J.C. Polanyi, J.L. Schreiber et W.J. Skrlac, "Distribution of Reaction Products (Theory) Part 12. Microscopic Branching in  $H + XY \rightarrow HX + Y$ ,  $HY + X$ ", *Disc. Faraday. Soc.*, **67**, 66 (1979)
- M. Polanyi, *Atomic Reactions*, William and Norgate, London (1929)
- E.S. Prochaska, L. Andrews, N.R. N.R.Smyrl et G. Mamantov, "Matrix Reaction of Fluorine with Chlorine, Bromine and Iodine. Infrared Detection of the  $XF_2$ ,  $X_2F_2$ , and  $X_2F$  Species", *Inorganic Chemistry*, **17**, 970, (1978)
- N.F. Ramsey, "Molecular beams", Clarendon Press (New-York) (1956)
- D. Raybone, T.M. Watkinson et J.C. Whitehead "On the role of iodine atoms in the production of  $IF(B^3\Pi)$  in fluorine atom/iodide flames" *Chem. Phys. Lett.* **135**, 170 (1987)
- J.C. Rayez, P. Halvick, M.T. Rayez et B. Duguay, "Three-Atom indirect exchange reactions. I. ID QCT study of the topological factors influencing the energetic distribution on the products", *Chem. Phys.*, **101**, 401 (1986)
- C.T. Rettner, J.F. Cordova et J.L. Kinsey, "Energy disposal in the reaction  $O(^1D_2) + NH_3 \rightarrow OH(v,N) + NH_2$ : Observation of a bimodal rotational OH distribution", *J. Chem. Phys.*, **72**, 5280 (1980)
- S. Ron, Z. B. Alfassi et M. Baer, "Dynamics of Gaseous  $I_2$  on an iron surface: A study of adsorption and exchange processes at room temperature", *Chem. Phys.*, **117**, 39, (1987)
- K. Rynefors et P.A. Elofson, "Total angular momentum conservation in statistical unimolecular theory should be represented in energy space", *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 343, (1981)
- K. Rynefors, "The transition state as position of the bottleneck in the number of microstates. Properties for centrifugal barrier complexes", *Chem. Phys.*, **81**, 349 (1983)
- S.A. Safron, N.D. Weinstein, D.R. Herschbach et J.C. Tully, *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 564 (1972)
- M. Sandfuchs, thèse, Hannover (1983)

- A.B. Sannigrahi et S.D. Peyerimhoff, "Ab initio SCF CI study of the electronic structure and spectrum of the chlorine difluoride radical" *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 6, (1985)
- A. Schadee, "Unique definitions for the band strength and the electronic-vibrational dipole moment of diatomic molecular radiative transitions", *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, **19**, 451 (1978)
- R. Schinke et W.A. Lester, "Trajectory studies of  $O + H_2$  reactions on fitted ab initio surfaces. II. Singlet case", *J. Chem. Phys.*, **72**, 3754 (1980)
- A. Schultz, H.W. Cruse et R.N. Zare, "Laser-Induced Fluorescence : A method to Measure the Internal State Distribution of Reaction Products", *J. Chem. Phys.*, **57**, 1354, (1972)
- W.R. Sears, "General theory of high speed aerodynamics", Princeton University Press (1954)
- J.A. Serri, J.L. Kinsey et D.E. Pritchard, "Measuring differential cross sections using the Doppler shift", *J. Chem. Phys.*, **75**, 663 (1981)
- J.A. Serri, A. Morales, W. Moskowitz, D.E. Pritchard, C.H. Becker et J.L. Kinsey, "Observation of halos in rotationally inelastic scattering of  $Na_2$  from Ar", *J. Chem. Phys.* **72**, 6304 (1980)
- P.E. Siska, "Iterative unfolding of intensity data, with application to molecular beam scattering", *J. Chem. Phys.*, **59**, 6052, (1973)
- F.T. Smith, "Participation of Vibration in Exchange Reactions", *J. Chem. Phys.*, **31**, 1352 (1959)
- L. Stein et J. Wanner, "laser induced fluorescence study of the reaction of F atoms with  $CH_3I$  and  $CF_3I$ ", *J. Chem. Phys.*, **72**, 1128 (1980)
- L. Stein, "Internal product state distribution of IF formed in the reactions of F atoms with  $CH_3I$ ,  $CF_3I$  et  $ICl$ ", Ph. D. Thesis, Garching (1978)
- J.P. Sung et D.W. Setser, "Comparisons of energy disposal by the reactions of H atoms with  $Cl_2$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $SOCl_2$  and  $SO_2Cl_2$  from observation of HCl infrared chemiluminescence", *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 98 (1978)
- Y. Surrel, "Stabilisation en frequence d'un laser à 2 modes sans fenêtrés de Brewster", Rapport de stage de DEA, (Université Paris XI) (1979)
- J. Tellinghuisen et D.L. Albritton, "Predissociation of the  $C^2\Sigma_u^+$  state of  $N_2^+$ ", *Chem. Phys. Lett.*, **31**, 91 (1975)
- J.P. Toennies, "On the validity of a modified Buckingham potential for the rare gas dimers at intermediate distances", *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 238 (1973)
- J.P. Toennies et K. Winkelmann, "Theoretical studies of highly expanded free jets: influence of quantum effects and a realistic intermolecular potential", *J. Chem. Phys.*, **66**, 3965 (1977)
- C.H. Townes, "The Ammonia Spectrum and Line Shapes Near 1.25-cm Wave-length", *Phys. Rev.*, **70**, 665 (1946)
- M. Trautmann, "Dynamik selektierter Quantenzustände an zwei Beispielen: 1)



- Strahlungszzerfall von B-Zuständen von IF. 2) Dynamik der Reaktionen des Typs  $F+RI \rightarrow IF+R$  in Abhängigkeit der Exoergizität", Ph. D. Thesis, Garching (1984)
- M. Trautmann, J. Wanner, S.K. Zhou et C.R. Vidal, "Dynamics of selected rovibronic  $B^3\Pi(0^+)$  states of IF : Variation of the electronic transition moment with internuclear distance", *J. Chem. Phys.*, **82**, 693 (1985)
- G.W. Tregay, J.W. Raymond, H.M. Thompson et T.E. Furner, "Production of electronically excited iodine monofluorine by energy transfer from vibrationally excited hydrogen fluoride", *Chem. Phys. Lett.*, **123**, 458, (1986)
- T. Trickl et J. Wanner, "IF ( $A \rightarrow X$ ,  $B \rightarrow X$ ) chemiluminescence from the  $F + I_2F$  reaction", *J. Chem. Phys.*, **74**, 6508 (1981)
- T. Trickl et J. Wanner, "The dynamics of the reactions  $F + IX \rightarrow IF + X$  ( $X=Cl, Br, I$ ): a laser-induced fluorescence study", *J. Chem. Phys.*, **78**, 6091 (1983)
- T. Trickl, "Laserspektroskopische Untersuchungen an Jodmonofluorid, gebildet in den Reaktionen von Fluoratomen mit  $ICl$ ,  $IBr$  und  $I_2$  in gekreuzten Molekularstrahlen", Ph. D. Thesis, Garching (1983)
- T. Trickl et J. Wanner, "High resolution, laser-induced fluorescence spectroscopy of nascent IF: determination of X- and B-state molecular constants", *J. Mol. Spectrosc.*, **104**, 174 (1984)
- T. Trickl, communication privée (1985)
- T. Trickl, communication privée (1987)
- D.G. Truhlar, C.A. Mead et A. Brandt, "Time-reversal invariance, representations for scattering wavefunctions, symmetry of the scattering matrix and differential cross-sections", *Adv. Chem. Phys.*, **33**, 295 (1975)
- S.R. Ungemach et H.F. Schaefer III "Molecular structure of the  $ClF_2$  and  $ClF_4$  Radicals. A theoretical study", *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 1658 (1976)
- M.I. Urrecha, F. Castaño et J. Iturbe. "Quasiclassical Trajectory Studies of the Dynamics of the  $F + I_2 \rightarrow IF + I$  Reaction", *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **82**, 1077 (1986)
- J.J. Valentini, M.J. Coggiola et Y.T. Lee, "Iodine Fluorine bond strength in  $I_2F$ ,  $ClIF$  and  $HIF$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 853 (1976)
- J.J. Valentini, M.J. Coggiola et Y.T. Lee, *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 605 (1976)
- J.J. Valentini, M.J. Coggiola et Y.T. Lee, "Crossed beam studies of endoergic bimolecular reactions: production of stable trihalogen radicals", *Disc. Faraday Soc.*, **62**, 232 (1977a)
- J.J. Valentini, Y.T. Lee et D.J. Auerbach, "A crossed molecular beam study of the translational energy dependence of  $Cl + Br_2 \rightarrow BrCl + Br$  reaction", *J. Chem. Phys.*, **67**, 4866 (1977b)
- R.A. Van Calcar, M.J.M. Van De Ven, B.K. Van Uitert, K.J. Biewenga, T. Hollander et C.Th.J. Alkemade, "Saturation of Sodium Fluorescence in a

- Flame Irradiated with a pulsed tunable dye laser", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 21, 11 (1979)
- R.A. Van Calcar, M.J.G. Heuts, B.K. Van Uitert, H.A.J. Meijer, Tj. Hollander et C.Th.J. Alkemade, "Power Broadening of the Na-D lines in a Flame-I. Time-dependent spectral and spatial properties of a flashlamp pumped dye laser", *J. Quant. Spect. Radiat. Transfer.*, 26, 495 (1981)
- J. Vigué et B. Girard, "A systematic error of Michelson's type lambdometers", *Revue Phys. Appl.*, 21, 463 (1986)
- J. Vigué, "Application des méthodes du pompage optique aux molécules diatomiques, mise en évidence des effets d'interférence entre predissociations", *Thèse, Paris* (1978)
- J. Vigué, M. Sauté, M. Aubert-Frécon, "Estimation of some matrix elements of the dynamical dipolar polarizability of iodine atom from long-range dispersion energy terms for molecular iodine", *J. Chem. Phys.*, 78, 4544, (1983)
- A.D. Walsh, "The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. Part I.  $AH_2$  Molecules", *J. Chem. Soc.*, 2260 (1953a)
- A.D. Walsh, "The Electronic Orbitals, Shapes, and Spectra of Polyatomic Molecules. Part II. Non-hydride  $AB_2$  and BAC Molecules", *J. Chem. Soc.*, 2266 (1953b)
- J.R. Wheeler, "Energy disposal in the reaction of fluorine atoms with iodine", Ph. D. Thesis, Edinburgh (1982)
- P.D. Whitefield et S.J. Davis, "Rate of the reaction  $I_2 + F_2 \rightarrow$  products", *Chem. Phys. Lett.*, 83, 44 (1981)
- P.D. Whitefield, R.F. Shea, et S.J. Davis, "Singlet molecular oxygen pumping of  $IF B^3\Pi(0^+)$ ", *J. Chem. Phys.*, 78, 6793 (1983)
- P. Willems, H. Hulsman et F. Aerts, "Laser induced fluorescence study of free jet expansions", *Rarefied Gas Dynamics 1982*, 951, Plenum Press, New York (1985)
- J.R. Wiesenfeld et G.L. Wolk, "Kinetics of deactivation of  $I(5^2P_{1/2})$  by  $Br_2$ . II Production of electronically excited bromine atoms,  $Br(4^2P_{1/2})$  by chemical reaction", *J. Chem. Phys.*, 69, 1805 (1978)
- P.J. Wolf et S.J. Davis, "Collisional dynamics of the  $IF B^3\Pi(0^+)$  state. III. Vibrational and rotational energy transfer", *J. Chem. Phys.*, 87, 3492 (1987)
- U. Wolf et E. Tiemann, "Predissociation of  $TlF$  by tunneling", *Chem. Phys. Lett.*, 133, 116 (1987)
- Y.C. Wong et Y.T. Lee, *Disc. Faraday Soc.*, 55, 383 (1973)
- R.B. Woodward et R. Hoffman, "The conservation of orbital symmetry", Verlag Chemie Academic Press, Weinheim (1970)
- R.N. Zare et P.J. Dagdigian, "Tunable Laser Fluorescence Method for Product State Analysis", *Science*, 185, 739, (1974)





## RESUME

Les collisions réactives entre un atome et une molécule représentent l'acte chimique élémentaire le plus simple. C'est donc à travers l'étude de ces collisions que l'on peut atteindre une compréhension fondamentale de la réaction chimique.

Une technique particulièrement efficace pour ces études est la détection par fluorescence induite par laser des produits moléculaires de réaction. Cette technique de détection, sélective en état interne, permet de connaître la distribution du produit moléculaire sur les états internes, et même de mesurer pour chacun de ces états la section efficace différentielle, la vitesse étant déterminée par effet Doppler.

Nous nous sommes intéressé à la collision  $F + I_2 \rightarrow IF + I$  que nous avons étudiée dans une expérience de jets croisés. La section efficace de réaction est importante et la molécule IF est facilement détectable par fluorescence induite par laser grâce à la transition (B+X) qui est intense et située dans le visible. Nous avons ainsi pu travailler avec des lasers à colorants continus monomodes. La saturation du processus d'excitation laser de cette transition a été soigneusement étudiée, de manière théorique et expérimentale. Cette étude, ainsi qu'une analyse détaillée de la spectroscopie de la transition (B+X) nous a permis de déduire des intensités des raies de fluorescence les populations des différents niveaux rovibrationnels peuplés de l'état X, avec la plus grande cohérence interne possible.

D'une part nous avons ainsi pu établir une cartographie détaillée de la distribution rotationnelle des niveaux vibrationnels  $v = 8$  à 20 de l'état X de IF. Celle-ci s'étend jusqu'à la limite d'énergie disponible dans tous ces niveaux. Ces distributions rotationnelles présentent un aspect bimodal qui implique la coexistence de deux chemins réactionnels microscopiques différents. Cette bimodalité a été observée récemment dans une autre étude expérimentale de cette réaction (où IF est détecté de manière non sélective, mais où sa vitesse de recul est mesurée) et prévue dans une simulation numérique de la réaction. D'autre part, nous avons montré que l'important signal observé dans des expériences antérieures sur le niveau  $v=0$  était un artefact provoqué par des réactions de surface. Enfin, des mesures préliminaires par effet Doppler de la section efficace différentielle sont présentées.

En conclusion, de nombreux résultats nouveaux ont été obtenus sur cette collision réactive. Nous avons montré, par exemple, que l'utilisation soignée de la fluorescence induite par laser mène à des mesures précises de la distribution des molécules sur leurs états internes. La connaissance de cette réaction a ainsi pu être considérablement approfondie: celle-ci est sans doute actuellement l'une des collisions réactives les mieux décrites expérimentalement.