

Etude de la réaction lumineuse $\text{NO} + \text{O}_3$ dans des rayons moléculaires

par M. ACKERMAN (*)

Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique.

Abstract. — The $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$ reaction has been studied in crossed molecular beams. The glow produced by the radiative decay of the excited NO_2 formed at the beams intersection has been photographed at various wavelengths. The reaction rate constant has been evaluated, some informations have been obtained on the energetic of the process and on the radiative lifetime of NO_2 .

1. INTRODUCTION.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la luminescence de la molécule NO_2 excitée dans un état électronique par différentes méthodes. L'extinction par collision de la fluorescence de NO_2 a fait récemment l'objet d'un travail de Kaufman et coll. [1] dans lequel les résultats obtenus ont conduit à une analyse de données antérieures obtenues dans différents laboratoires. Il ressort de celles-ci que NO_2 a principalement un temps de vie radiatif de $4,4 \times 10^{-5}$ sec, mesuré par Neuberger et Duncan [2], supérieur à la valeur de 3×10^{-7} sec que l'on peut déduire du coefficient d'absorption intégré de NO_2 correspondant à une transition permise. Douglas [3] a présenté des explications possibles d'un temps de vie radiatif aussi anormalement long pour des états moléculaires excités.

Les réactions chimiques entre l'oxyde d'azote et l'oxygène atomique ou l'ozone produisent des molécules NO_2 excitées.

(*) Présenté par M. NICOLET.

Parmi les études récentes de ces réactions, celle de Fontyn et coll. [4] et celles de Thrush et coll. [5, 6] ont conduit à la conclusion de l'existence d'un mécanisme réactionnel faisant intervenir différents états de la molécule NO₂. Levitt [7] a obtenu une valeur de l'ordre de 10⁻⁷ sec pour le temps de vie radiatif de NO₂* en chauffant en tube de choc des mélanges gazeux contenant NO₂. D'autre part, Golomb et coll. [8] ont mesuré une constante de vitesse étonnamment élevée dans le cas de l'émission lumineuse produite dans un tunnel supersonique et dans l'atmosphère [9] où l'oxyde d'azote est injecté dans un courant gazeux contenant de l'oxygène atomique. Ce bref examen de travaux consacrés à la luminescence de NO₂ montre la complexité des phénomènes observés et la variété des problèmes qu'ils posent.

Nous présenterons ici les mesures effectuées sur des photographies à différentes longueurs d'onde de la luminosité produite par NO₂ formé sous vide à l'intersection de rayons moléculaires de NO et O₃ croisés à angle droit. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une réaction chimique luminescente est étudiée par cette méthode qui présente l'avantage d'observer un produit de réaction dans des conditions géométriques favorables à l'étude de l'aspect énergétique de la réaction non perturbée par des effets de parois.

2. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.

Deux canaux de section rectangulaire (0,5 × 5 mm) et de 5 mm de longueur forment un angle de 90° et leurs orifices extérieurs sont parallèles comme le montre la figure 1. Ils sont remplis de feuilles d'or ondulées formant une série de tubes ouverts à l'extérieur pour constituer les orifices d'effusion. Cette méthode bien connue [10, 11] permet d'obtenir des faisceaux moléculaires dont la distribution angulaire d'intensité présente un maximum très prononcé autour de l'axe des canaux. Les deux séries de tubes d'effusion sont reliés séparément à deux rampes à vide en pyrex. Dans l'une de celles-ci, NO est condensé à la température de l'oxygène liquide. Pendant les expériences le flux de gaz est ajusté au moyen d'une vanne micrométrique. Dans la seconde

rampe, l'ozone préparé dans un ozoniseur à décharge à partir d'oxygène de haute pureté est distillé sous vide et condensé dans un thermostat. Celui-ci consiste en un piège enveloppé d'amiante, entouré d'un enroulement chauffant et d'un tube de pyrex plongé dans l'oxygène liquide. Un thermomètre à résistance permet de stabiliser la température à quelques dixièmes de degré près quoique la valeur absolue de la température ne puisse pas être déterminée avec cette précision. Le système d'effusion est placé dans une enceinte munie d'une pompe à diffusion d'huile de $300 \text{ litre}\cdot\text{sec}^{-1}$, d'une jauge à ionisation et d'un hublot. La chambre peut être évacuée rapidement à une pression de $5 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$. La pression pendant les expériences était au maximum de $2 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$. La mesure de la pression stationnaire au début et à la fin des expériences permet de s'assurer de la stabilité des débits gazeux. Une caméra 16 mm équipée d'un objectif de 25 mm de distance focale et ouvert à $f/1,4$ est montée devant le hublot à 50 cm du système d'effusion. Son axe optique est représenté à la figure 1. Elle peut être équipée de filtres interférentiels dont la transmission est représentée à la figure 2 en fonction de la longueur d'onde. Deux types de films ont été utilisés : Kodak 2475 Recording et Kodak Infrared High Speed. L'ensemble (optique et films) a été étalonné en photographiant d'une part un coin optique et d'autre part un disque de MgO éclairé au moyen d'une lampe standard Philips à filament de tungstène. La calibration de cette lampe à température de couleur de 1400°K a été ajustée sur l'Échelle Pyrhéliométrique Internationale 1956. Cette méthode a permis de transformer directement les densités photographiques en vitesse d'émission globale. Cette grandeur fréquemment employée dans les études de la lumière du ciel nocturne est par exemple définie sous le nom de « volume emission rate » par Chamberlain [12]. Les mesures densitométrique des photographies ont été effectuées au moyen d'un microdensitomètre enregistreur Jarrel-Ash JA-2300. Les temps de pose des étalonnages étaient du même ordre de grandeur que ceux des expériences afin d'éviter des erreurs dues aux écarts aux propriétés de réciprocité des films. Ils étaient compris entre 15 minutes et 5 heures.

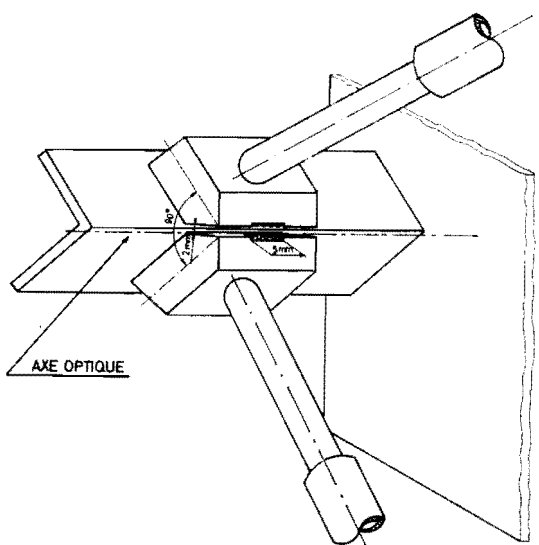


FIG. 1. — Représentation du système d'effusion. Deux raccords covar servent de tube d'amenée des gaz réactifs aux blocs métalliques contenant les feuilles d'or, ondulées qui forment les tubes d'effusion dont on a représenté les orifices s'étendant sur une longueur de 5 mm parallèlement à l'axe optique. Les tubes sont perpendiculaires à celui-ci et forment entre eux un angle de 90° . La plaque recouverte de noir de carbone est représentée à droite de la figure.

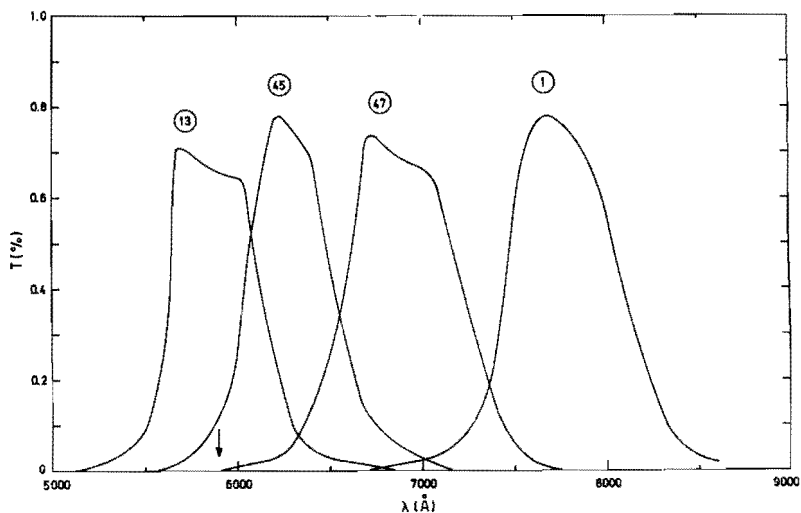


FIG. 2. — Transmission (T) des filtres interférentiels en fonction de la longueur d'onde. Les numéros de série des filtres sont indiqués au-dessus de chaque courbe et la flèche indique le seuil de l'émission lumineuse (6).

3. RÉSULTATS.

La conductance des orifices d'effusion de NO a été mesurée pour déterminer le courant d'oxyde d'azote à partir de la tension de vapeur dans l'oxygène liquide. Ce courant était de $8,5 \times 10^{17}$ molécules par seconde pendant les expériences. La valeur de $4,0 \times 10^{17}$ molécules par seconde a été déduite pour le courant d'ozone à partir des mesures effectuées au moyen de la jauge à ionisation pour O_3 et NO et d'un rapport de sensibilité $S(O_3) / S(NO) = 1.1$ en tenant compte des travaux de Otvos et Stevenson [13] et de Lampe et coll. [14]. Les vitesses d'émission globale observées dans ces conditions expérimentales sont représentées à la figure 3 pour les différents filtres à des distances croissantes de l'intersection des rayons moléculaires le long du vecteur vitesse du système NO — O_3 . Le système d'effusion a été conçu de manière à éviter que des pièces mécaniques gênent les observations ou interceptent les molécules 45° de part et d'autre de cette direction. Les valeurs ont été obtenues après soustraction de l'émission due aux réactifs en concentration stationnaire dans l'enceinte. Cette émission a été réduite autant que possible en plaçant une plaque recouverte de poudre de carbone en arrière du système d'effusion et en plaçant celui-ci aussi près que possible du hublot dans le but de limiter le champ de la caméra en profondeur.

4. TRAITEMENT DES DONNÉES.

Dans le but de déterminer la quantité totale de photons émis, nous avons fait l'hypothèse d'une symétrie circulaire de la vitesse d'émission globale autour de l'axe optique le long duquel les faisceaux moléculaires sont croisés. Dans les limites où elle peut être observée, cette symétrie apparaît d'ailleurs nettement sur les clichés obtenus aux grandes longueurs d'onde. Ainsi on peut représenter la quantité de photons émis dans toutes les directions à partir d'une surface cylindrique parallèle à l'axe optique et située à une distance d de celui-ci. Les valeurs représentées à la figure 3 ont été multipliées par $2\pi d$ en vue d'obtenir les données

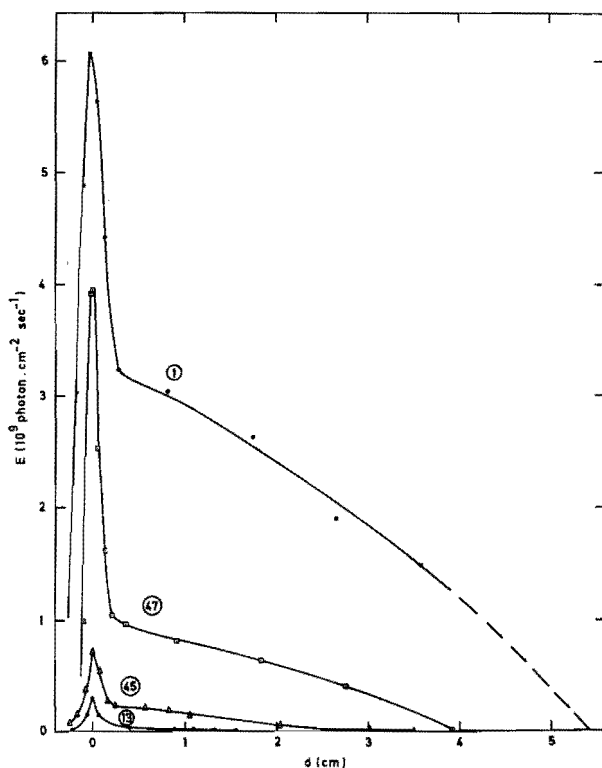


FIG. 3. — Vitesse d'émission globale (E) en fonction de la distance (d) à partir de l'axe optique.

de la figure 4. Les quantités totales de photons produits ont été obtenues par intégration graphique des courbes de cette figure, pour chaque filtre. Les valeurs obtenues sont données au tableau I et sont représentées en fonction de la longueur d'onde à la figure 5 où la courbe représente les résultats de Clough et Thrush [6] ajustés à la valeur obtenue avec le filtre 1. En effet, c'est pour ce filtre que l'intensité lumineuse observée est la plus forte et que l'hypothèse de symétrie adoptée est probablement la plus valable ainsi que nous l'indiquons plus loin.

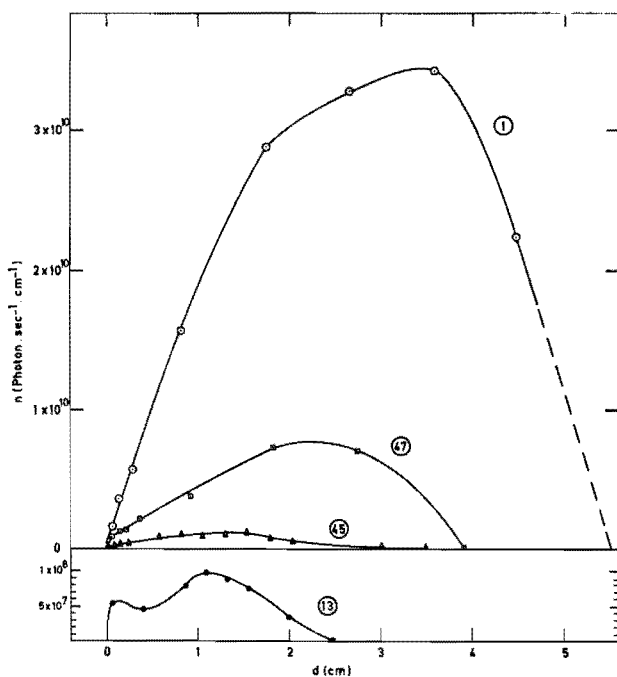


FIG. 4. — Nombre de photons (n) émis dans les conditions expérimentales décrites en fonction de d .

TABLEAU I. — Nombre total de photons n émis par unité de longueur d'onde pour les différents filtres.

Filtre n°	Demi-largeur (micron)	n ($\text{photon. sec}^{-1} \text{ micron}^{-1}$)
13	0.025	5.1×10^7
45	0.050	3.8×10^8
47	0.070	2.7×10^9
1	0.065	1.9×10^{10}

5. INTERPRÉTATION.

La nature des réactifs, le seuil de longueur d'onde de la lumière émise et l'augmentation abrupte d'intensité apparaissant à la figure 5 indiquent que la réaction

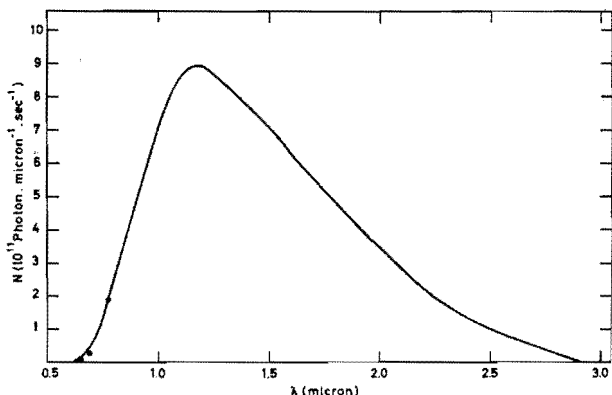
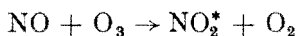


FIG. 5. — Intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Les points représentent nos mesures. La courbe en trait plein a été reprise de Clough et Thrush (6).

a lieu à l'intersection des faisceaux moléculaires. Le mouvement des molécules formées associé à leur temps de vie radiatif engendre les distributions de luminosité observées. Le NO_2 formé quitte la région d'intersection des faisceaux avec une vitesse au moins égale à la vitesse du centre de masse du système. Un temps de vie radiatif de $4,4 \times 10^{-5}$ sec pour l'état excité dans lequel NO_2 est formé, associé à une vitesse moyenne du centre de masse égale à $2,8 \times 10^4$ cm. sec⁻¹, déduite des vitesses moyennes des réactifs à 300°K est compatible avec une extension de l'émission lumineuse jusqu'à une distance de l'ordre du centimètre de l'intersection des faisceaux, comme on l'observe avec le filtre 13. Dans le cas de ce filtre en effet où la longueur d'onde étudiée est la plus courte, les photons emportent le maximum d'énergie lumineuse prélevée sur l'exothermicité de la réaction chimique et NO_2 ne dispose pas d'énergie de translation par rapport au centre de

masse du système. Dans ces conditions, l'hypothèse de la symétrie circulaire autour de l'axe optique ne permet pas de rendre compte complètement de la dilution des molécules autour de leur zone de formation.

Les résultats obtenus au moyen des autres filtres montrent que, si le temps de vie radiatif est le même à toutes les longueurs d'onde, NO_2 emporte de plus en plus d'énergie de translation lorsque les photons émis sont de plus grande longueur d'onde puisqu'alors la luminosité s'étend de plus en plus loin. Dans ces conditions, la vitesse du centre de masse du système devient petite vis-à-vis de la vitesse des molécules qui le quittent en tous sens après la réaction et l'hypothèse de symétrie adoptée peut être admise en première approximation. L'accroissement de vitesse paraît relativement faible lorsqu'on passe du filtre 13 au filtre 1. On peut admettre qu'aux grandes longueurs d'onde une importante partie de l'énergie reste sous forme d'énergie interne après émission de la lumière observée même si on n'a pu effectuer jusqu'ici qu'une analyse qualitative des phénomènes observés.

Un volume de réaction effectif, V , a été évalué en utilisant une distribution angulaire d'intensité en $\cos^2\theta$ pour les faisceaux moléculaires [11]. Sa valeur : $1,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$, associée aux concentrations déduites des courants de molécules des réactifs et des vitesses moléculaires moyennes à 300°K a permis la détermination de la constante de vitesse d'émission lumineuse, k , à cette température en appliquant la relation :

$$k = \mathcal{N}/n(\text{O}_3) \times n(\text{NO}) \times V.$$

Une valeur de $\mathcal{N} = 9,0 \times 10^{10} \text{ photons sec}^{-1}$ a été obtenue de la figure 5 par intégration graphique pour les concentrations $n(\text{O}_3) = 1,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $n(\text{NO}) = 1,9 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$. Ceci conduit à une valeur de $k = 2,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, 0,25 fois la valeur donnée par Clough et Thrush [6].

6. CONCLUSION.

Nous avons présenté les premiers résultats d'une nouvelle méthode d'étude de réactions luminescentes en phase gazeuse. L'amélioration de la technique expérimentale devrait nous

permettre de développer prochainement ce type d'étude qui, malgré son caractère sommaire, permet déjà d'atteindre des aspects qui sont hors de portée des méthodes conventionnelles.

Nous remercions le Professeur Marcel NICOLET pour son aide et ses encouragements. Le Docteur R. PASTIELS nous a aidé lors des étalonnages d'intensité lumineuse. Monsieur J. CALLEWIER a participé aux expériences et aux mesures densitométriques.

REFERENCES

- [1] G.H. MYERS, D.M. SILVER and F. KAUFMAN, *J. Chem. Phys.* **27**, 718 (1966).
- [2] D. NEUBERGER and A.B.F. DUNCAN, *J. Chem. Phys.* **22**, 1693 (1954).
- [3] A.E. DOUGLAS, *J. Chem. Phys.* **45**, 1007 (1966).
- [4] A. FONTYN, C.B. MEYER and H.I. SCHIFF, *J. Chem. Phys.* **40**, 64 (1964).
- [5] M.A.A. CLYNE, B.A. THRUSH and R.P. WAYNE, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 359 (1964).
- [6] P.N. CLOUGH and B.A. THRUSH, *Chem. Communications* (1966) (p. 793).
- [7] B.P. LEVITT, *J. Chem. Phys.* **42**, 1038 (1965).
- [8] F.P. DEL GRECO and D. GOLOMB, *J. Chem. Phys.* **44**, 4349 (1966).
- [9] D. GOLOMB and R.E. GOOD, *J. Geophys. Res.* **71**, 5753 (1966).
- [10] J.G. KING and J.R. ZACHARIAS, *Advances in Electronics and Electron Physics*, Academic Press Inc., New York (1956) vol. VII.
- [11] M. ACKERMAN, E.F. GREENE, A.L. MOURNSUND and J. ROSS, *Ninth International Symposium on Combustion*, Academic Press Inc., New York (1963) p. 669.
- [12] J.W. CHAMBERLAIN, *Physics of the Aurora and Airglow*, Academic Press, New York (1961) p. 569.
- [13] J.W. OTVOS and D.P. STEVENSON, *J.A.C.S.*, **78**, 546 (1956).
- [14] F.W. LAMPE, J.L. FRANKLIN and F.H. FIELD, *J.A.C.S.*, **79**, 6129 (1957).