

Excitant oxygène singulet !

par Jacques RAKOWITZ,
Lycée Pierre-Caraminot, 19300 Egletons.

Résumé.

L'article de G. LÉVY : « Oxygène singulet ou le rouge émis », (B.U.P. n° 644) [1], décrit non seulement une belle expérience, propre à aviver la curiosité des élèves, mais fait également ressortir, avec une touche humoristique, le peu de place qu'occupent, dans l'enseignement de la chimie, les espèces excitées (atomiques et moléculaires) qui sont cependant à l'origine de phénomènes réactionnels bien particuliers.

A) REACTION DE CHIMILUMINESCENCE DE L'OXYGÈNE SINGULET : $O_2 (^1\Delta_g)$.

Le procédé mis en œuvre est bien décrit par G. LÉVY [1], il est donc inutile d'y revenir, cependant j'ai expérimenté un dispositif légèrement modifié qui améliore la « visibilité » du phénomène, pour un plus grand groupe d'élèves.

Au lieu d'opérer l'injection, dans un bécher, de la solution saturée de Cl_2 dans CCl_4 , on peut procéder, au travers d'un bouchon situé à la base d'un tube coudé (fig. 1).

Bien entendu, l'obscurité totale reste nécessaire ; lors du transport, ne pas oublier de boucher la partie supérieure du tube !

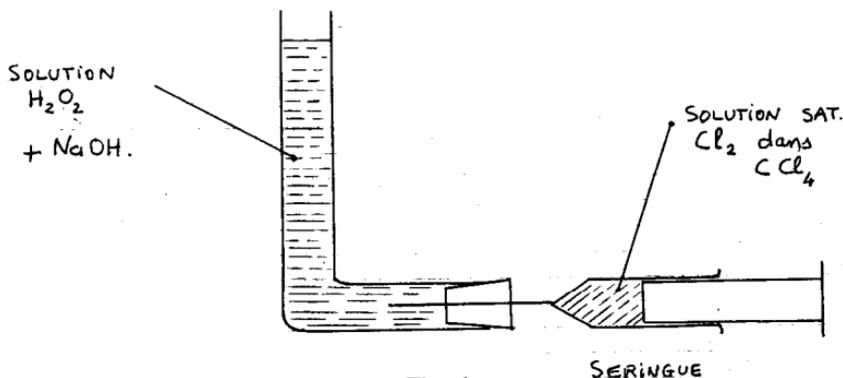


Fig. 1

B) INTERPRETATION.

L'interprétation de cette expérience est donnée par LÉVY [1], elle fait intervenir les deux premiers états métastables de l'oxygène, les états singulets ${}^1\Delta_g$ et ${}^1\Sigma_g^+$ situés, respectivement, à 0,98 et 1,63 eV, au-dessus du niveau fondamental ${}^3\Sigma_g^-$.

Rappelons tout d'abord qu'un état métastable (atomique ou moléculaire), est un état excité dont la désexcitation par émission photonique est « interdite » par diverses règles de sélection. Encore faut-il préciser que l'interdiction dont il est question est toute relative : elle signifie simplement que la probabilité d'émission d'EINSTEIN est dans ce cas très faible (transition quadrupolaires électriques ou dipolaires magnétiques).

Ainsi [2] l'état ${}^1\Delta_g$ a une durée de vie radiative τ_0 de $2,7 \cdot 10^3$ secondes ! la probabilité de transition vers le fondamental

$$A_{{}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Dans le cas de ${}^1\Sigma_g^+$, on observe respectivement $\tau_0 = 12$ s et

$$A_{{}^1\Delta_g \rightarrow {}^3\Sigma_g^-} = 0,08 \text{ s}^{-1}.$$

Ces valeurs sont considérables : les probabilités pour des transitions « permises » se situant autour de 10^{+9} s^{-1} . Ces deux états métastables sont donc d'une stabilité remarquable même si la durée de vie apparente, observée dans les décharges, est très inférieure. Il convient, en effet, de tenir compte des processus de désexcitation collisionnels qui viennent la réduire notablement, tels que :



En effet, on observe :

$$(a) \quad \frac{1}{\tau_{\text{apparent}}} = \frac{1}{\tau_0} + \sum_i k_i N_i$$

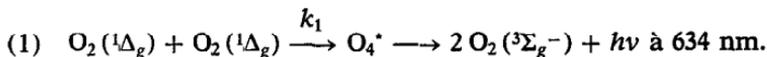
apparent radioactif

où k_i est le coefficient de la réaction de désexcitation en $\text{cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et N_i la concentration de l'espèce entrant en collision en cm^{-3} .

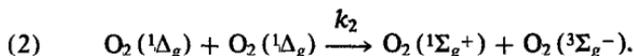
Ainsi, dans le cas du niveau ${}^1\Delta_g$, par exemple, et en prenant un coefficient de réaction « moyen » de l'ordre de $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$, la désexcitation collisionnelle deviendra le processus majoritaire dès que la concentration de l'espèce entrant en collision B atteindra $10^8 \text{ moléc. cm}^{-3}$. Dans le cas de l'état

$^1\Sigma_g^+$, cela nécessitera une concentration très supérieure : 10^{11} moléc. cm^{-3} . Ces valeurs sont très facilement atteintes, rappelons que le 1/1000 de la pression atmosphérique correspond à 10^{16} moléc. cm^{-3} dans les conditions normales.

Ces considérations ne sont pas sans incidence sur l'interprétation à donner à l'expérience de chimiluminescence observée. En effet, si la réaction décrite est bien :



ce n'est pas la seule possible.

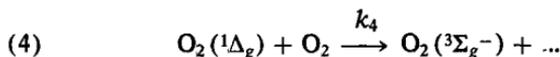
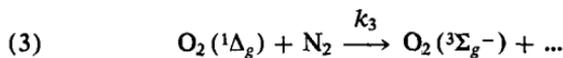


Pour ces deux réactions, on a :

$$k_1 = 5 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [4]$$

$$k_2 = 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [6].$$

Ces valeurs, déjà bien différentes, sont à rapprocher des coefficients de réaction de destruction (quenching) de ces états (tous mécanismes confondus).

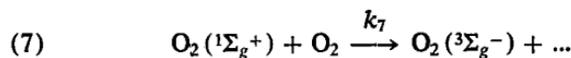
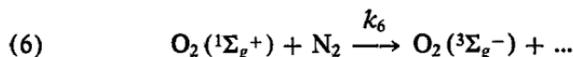
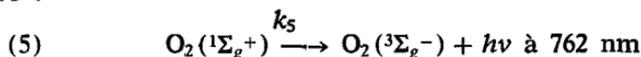


$$\text{avec :} \quad k_3 \leq 3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [3]$$

$$k_4 = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [3].$$

Il apparaît donc bien que la réaction (2) est le mécanisme le plus important, ce qui devrait rendre possible l'observation d'une bande à 762 nm qui correspond à une désexcitation (interdite = transition dipolaire magnétique) du second métastable : $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$.

Toutefois, dans le cas de $^1\Sigma_g^+$, il peut y avoir compétition entre :



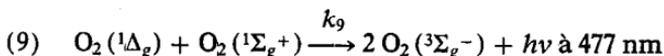
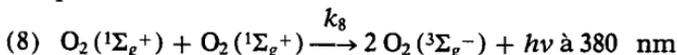
$$\text{avec :} \quad k_5 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_6 = 3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [3]$$

$$k_7 = 1,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [3].$$

D'après la relation (a), il suffit donc d'une concentration, par exemple, de 10^{11} moléc. cm^{-3} d'azote ou de 10^{13} moléc. cm^3 d'oxygène pour que les collisions l'emportent sur l'émission de lumière. Cependant, la simple comparaison des ordres de grandeur, pour ${}^1\Delta_g$ et pour ${}^1\Sigma_g^+$, conduit à penser que, dans cette expérience, l'émission de la bande atmosphérique à 762 nm doit probablement être observée, comme c'est d'ailleurs le cas dans les décharges électriques.

Il faut ajouter enfin, que les réactions suivantes sont également possibles :



cette dernière bande (de Noxon) correspondant à une transition quadrupolaire donc « interdite ».

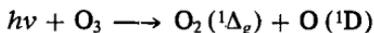
La simple confrontation de k , k_8 et k_9 conduit à penser que le spectre produit est d'une richesse bien supérieure à celle que l'on pouvait envisager au départ, même si, expérimentalement, la détection risque de poser quelques problèmes...

C) QUELQUES PROPRIETES DES METASTABLES SINGULETS DE O_2 .

Outre ce qui précède, ces états ont des propriétés fort intéressantes :

C.1. La présence de ces états de basse énergie et à longue durée de vie, dans l'air atmosphérique, va leur confier un rôle de « relais » dans les mécanismes d'ionisation par collision électronique, ce qui aura pour conséquence de faciliter grandement l'allumage des arcs électriques.

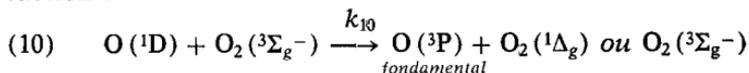
C.2. Dans la haute atmosphère, l'état excité ${}^1\Delta_g$ est le plus abondant parmi toutes les espèces excitées. Autour de 100 km d'altitude, sa concentration atteint $5 \cdot 10^9$ moléc. cm^{-3} [3], ce qui représente environ 5‰ de la concentration totale en oxygène (*). L'état métastable est formé, non à partir de l'état fondamental mais principalement par photodissociation de l'ozone :



entre 200 et 320 nm.

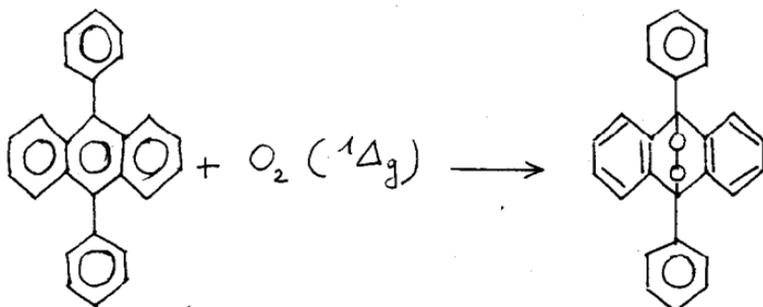
(*) Une répartition normale du type de BOLTZMANN à 100 km d'altitude et 250 K, donnerait seulement 10^{-6} moléc. cm^{-3} de $\text{O}_2 ({}^1\Delta_g)$.

L'état O (1D) est un état métastable atomique lui-même susceptible de redonner, par collision un métastable moléculaire, selon la réaction :



k_{10} est important, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléc}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette réaction produit, approximativement, deux fois plus d'état fondamental que d'état excité $^1\Delta_g$.

C.3. La structure électronique de l'état métastable $^1\Delta_g$, peut être à l'origine de réactions intéressantes dans des synthèses organiques. Ainsi, DUMAS [5] signale un bon rendement d'oxydation du diphenylantracène (en solution dans l'orthodichlorobenzène) en endoperoxyde. L'oxygène singulet est produit initialement dans une décharge H.F.



L'endoperoxyde ainsi formé est susceptible de restituer l'oxygène dans son état singulet ($^1\Delta_g$) par simple chauffage !

C.4. Signalons enfin, sans entrer dans les détails, le très récent développement des lasers, pompés chimiquement, à l'Iode. Le mélange actif est composé de $O_2 + I_2$, le métastable $O_2(^1\Sigma_g^+)$ jouant un rôle essentiel [6].

D) CONCLUSION.

Partant de l'expérience décrite de chimiluminescence, LÉVY [1] écrit : « Il est curieux de constater qu'une expérience si facile à réaliser (...) a mis si longtemps à pénétrer nos laboratoires. Il est vrai que les êtres excités ne sont guère tolérés dans nos établissements même s'il s'agit d'électrons ! »

Le divorce constant et très ancré dans les esprits entre « la physique » et « la chimie » n'est probablement pas étranger à cette situation. Nos élèves, fascinés par les éclats laser du moindre

spectacle Rock subissent, eux aussi, un transfert d'excitation, d'un autre genre, il est vrai !

P.S. — Je remercie vivement M. André RICARD, maître de recherches au C.N.R.S. (Paris-Orsay), pour les nombreuses remarques qu'il m'a adressées lors de la correction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. LÉVY. — B.U.P. n° 644, p. 909 (mai 1982).
- [2] J.-L. DELCROIX, C. FERREIRA, A. RICARD. — *Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés*. Ed. C.N.R.S. Paris (1975).
- [3] Mac EWAN, L. PHILLIPS. — *Chemistry of the atmosphere*. Ed. Arnold (1975).
- [4] J.-L. DUMAS. — *J. de chimie physique*. V. 72, n° 9 (1975).
- [5] J.-L. DUMAS. — *Etude de la réactivité chimique de O₂ (¹Δ)*. Bulletin Soc. Chim. de France, p. 661 (1976).
- [6] G.-A. FISK et G.-N. HAYS. — *J. Chem. phys.* 77, p. 4965 (1982).

Ouvrages généraux :

- [2] ci-dessus.
 - Mc GOWAN. — *The excited states in chemical physics*. Ed. John Wiley (1975).
 - R. DONOVAN, D. HUSAIN. — *Recent advances in the chem. of Electronically excited atoms*. Chem. Rev. 70, n° 4, p. 489.
-