

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE ÈS SCIENCES (PHYSIQUE)
PAR
GILLES PICARD
B.SP. SCIENCES (PHYSIQUE)

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE ET CINÉTIQUE DES
ÉTATS TRIPLETS PAR PHOTOLYSE ÉCLAIR

MARS 1983

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

A Régine, ma femme et à Ariane, ma fille.

REMERCIEMENTS

Je désire avant tout remercier mon directeur de mémoire Monsieur Roger M. Leblanc qui, en plus de m'avoir fourni un appareillage de photolyse éclair avec tous ses accessoires, et un support financier sous forme de salaire, a fait preuve de beaucoup de patience et de jugement dans les moments difficiles.

J'aimerais remercier de même monsieur Surat Hotchandani pour m'avoir suggéré une méthode efficace pour la détection des impuretés dans les solutions à analyser. Ma gratitude s'adresse également à messieurs Camille Chapados et Jean Béliveau pour leur assistance dans l'utilisation des systèmes informatiques. Le système à vide n'aurait su fonctionner sans l'aide de monsieur Raymond Thibodeau et de ses connaissances pratiques de souffleur de verre: je le remercie chaleureusement.

Le mérite du style littéraire de ce mémoire revient à mon ami, l'écrivain Yvan Lacoursière. Son aide spontanée et efficace m'a grandement secouru.

Enfin, je suis très reconnaissant envers ma femme Régine, pour son encouragement dans les moments ardu, et pour avoir accepté de sacrifier des soirées entières à mon travail intellectuel.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
Remerciements	ii
Table des matières	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	x
 I - Introduction	 2
A - Généralités	2
B - Etude des états triplets par la photolyse éclair	5
C - But du mémoire	8
 II - Théorie en photophysique des états triplets de molécules polyatomiques	 10
A - Niveaux énergétiques	10
1. Rotation	11
2. Vibration	11
3. Electronique	12
B - Cinétique de décroissance de la population des états triplets	 15
1. Interaction triplet-solvant	15
2. Interaction triplet-singlet	16
3. Interaction triplet-triplet	16
4. Interaction triplet-oxygène	17
5. Interaction triplet-impureté	18
6. Formulation	18

	Page
III - Méthodes expérimentales	22
A - Matériel utilisé	22
1. Solvants	22
2. Solutés	23
3. Produits nettoyants	24
4. Filtre chimique	24
B - Description du système à vide	24
1. Diagramme schématique	26
2. Analyse fonctionnelle des composantes	26
3. Mise en marche du système à vide	30
C - Description de l'appareil de photolyse éclair	33
1. Diagramme schématique	33
2. Analyse fonctionnelle des composantes	33
3. Mise en fonction de l'appareil de photolyse éclair	51
D - Manipulations expérimentales	52
1. Préparation des solutions	52
2. Dégazage des solutions	53
3. Mise en place de la cellule optique	54
4. Mesures spectroscopiques	54
5. Mesures cinétiques	56
E - Traitement des données	56
1. Spectroscopie	58
2. Cinétique	58

	Page
IV - Résultats	61
A - Spectroscopie	61
B - Cinétique	62
1. Anthracène	69
2. Chlorophylle <u>a</u>	74
3. Bis-chlorophyllide <u>a</u>	79
V - Discussion	86
Conclusion	95
Bibliographie	97
Appendice I	100
Appendice II	101
Appendice III	102
Appendice IV	103

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1 - Diagramme de Jablonski de molécules organiques à nombre pair d'électrons	7
Figure 2 - Illustration du principe de Frank-Condon	14
Figure 3i - Spectre d'absorption du filtre chimique	25
Figure 3ii - Profil d'émission des lampes photolytiques	25
Figure 4 - Diagramme schématique du système à vide	27
Figure 5 - Diagramme schématique de l'appareil de photolyse éclair (mesure spectroscopique)	34
Figure 6 - Diagramme schématique de l'appareil de photolyse éclair (mesure cinétique)	35
Figure 7 - Profil d'émission de la lampe spectroscopique	41
Figure 8i - Profil d'émission de la lampe K-1	43
Figure 8ii - Réponse spectrale du tube photomultiplicateur	43
Figure 9 - Convertisseur courant-voltage	48
Figure 10 - Ensemble cellule-ballon	50
Figure 11 - Courbe caractéristique de la décroissance des états triplets	57
Figure 12i - Absorptivité de l'anthracène dans le n-hexane	63
Figure 12ii- Lecture au microdensitomètre du spectre d'absorption des états triplets de l'anthracène dans le n-hexane..	63
Figure 13 - Différence des courbes de la figure 12	64
Figure 14 - Quotient des courbes de la figure 12	65
Figure 15i - Absorptivité du naphthalène dans le cyclohexane	66
Figure 15ii- Lecture du microdensitomètre du spectre d'absorption des états triplets du naphthalène dans le cyclohexane	66

	Page
Figure 16 - Différences des courbes de la figure 15	67
Figure 17 - Quotients des courbes de la figure 15	68
Figure 18a- Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de l'anthracène	71
Figure 18b- Cinétiques de l'anthracène	71
Figure 19a- Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de l'anthracène	72
Figure 19b- Cinétiques de l'anthracène	72
Figure 20a- Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de l'anthracène	73
Figure 20b- Cinétiques de l'anthracène	73
Figure 21a- Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la chlorophylle <u>a</u>	75
Figure 21b- Cinétiques de la chlorophylle <u>a</u>	75
Figure 22a- Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la chlorophylle <u>a</u>	76
Figure 22b- Cinétiques de la chlorophylle <u>a</u>	76
Figure 23a- Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la chlorophylle <u>a</u>	77
Figure 23b- Cinétiques de la chlorophylle <u>a</u>	77
Figure 24a- Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la bis-chlorophyllide <u>a</u>	80
Figure 24b- Cinétiques de la bis-chlorophyllide <u>a</u>	80
Figure 25a- Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la bis-chlorophyllide <u>a</u>	81
Figure 25b- Cinétiques de la bis-chlorophyllide <u>a</u>	81
Figure 26a- Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la bis-chlorophyllide <u>a</u>	82
Figure 26b- Cinétiques de la bis-chlorophyllide <u>a</u>	82

	Page
Figure 27i- Absorptivité de la chlorophylle <u>a</u>	90
Figure 27ii- Absorptivité de la bis-(pyrochlorophyllide <u>a</u>) - acide palmitique	90

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1 - Spécifications des lampes de photolyse	37
Tableau 2 - Liste des résultats de la spectroscopie d'absorption des états triplets de l'anthracène	61
Tableau 3 - Résultats de la spectroscopie d'absorption des états triplets du naphtalène	62
Tableau 4 - Conditions expérimentales dans l'analyse de l'anthracène	69
Tableau 5 - Constantes k_1 et k_2 de l'anthracène	70
Tableau 6 - Conditions expérimentales dans l'analyse de la chlorophylle <u>a</u>	74
Tableau 7 - Constantes k_1 et k_2 de la chlorophylle <u>a</u>	78
Tableau 8 - Conditions expérimentales dans l'analyse de la bis-chlorophyllide <u>a</u>	79
Tableau 9 - Constantes k_1 et k_2 de la bis-chlorophyllide <u>a</u>	83
Tableau 10 - Valeurs expérimentales des bandes d'absorption des états triplets de l'anthracène dans le n-hexane	86
Tableau 11 - Valeurs expérimentales des bandes d'absorption des états triplets du naphtalène	87
Tableau 12 - Valeurs expérimentales de k_1 et k_2' pour les états triplets de l'anthracène dans le n-hexane	88
Tableau 13 - Valeurs expérimentales de k_1 et k_2' pour les états triplets de la chlorophylle <u>a</u> dans le benzène	89

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I - INTRODUCTION

A - Généralités

Alors que certains alchimistes cherchaient le moyen de transmuter le mercure en or, Lavoisier, en 1774, obtenait des mesures quantitatives de la réaction de l'étain en présence d'air. Il en déduisit la loi de la "conservation de la matière lors d'une réaction chimique". Cette procédure analytique fut adoptée par plusieurs autres éminents chercheurs.

La chimie connut par la suite un essor considérable qui la conduisit en 1867 à Van't Hoff et à sa formulation des premières bases mathématiques de la cinétique des réactions chimiques, ce qui lui valut d'ailleurs le prix Nobel de chimie en 1901. Cette étape conduisit à une scission entre la chimie expérimentale et la chimie théorique. En effet, certaines réactions chimiques étaient tellement rapides qu'elles échappaient à l'analyse quantitative; c'est ainsi que des modèles mathématiques furent formulés subséquemment. Au cours des ans, un nombre grandissant de réactions rapides étaient délaissées à cause d'instruments de mesure inadéquats. Par exemple, en 1950, 98% des mesures expérimentales étaient obtenues à partir de systèmes réactionnels relativement lents, soit en des temps supérieurs à 100 s (Dubois et al., 1968). A cette date, on connaissait déjà l'importance des phénomènes ultra-brefs par l'identification des réactions chimiques, mais leurs mécanismes étaient inconnus. A titre d'exemple:

- les processus biophysiques
 - la photosynthèse
 - la vision
 - les réactions enzymatiques
 - la contraction musculaire
 - les influx nerveux

- la technique de pointe
 - les réactions chimiques en haute altitude
 - les réactions dans une tuyère de fusée

Afin de surmonter les difficultés de mesure, on inventa de nouvelles méthodes telles que l'asservissement, la compétition, la résonance magnétique nucléaire et la perturbation.

Dans cette dernière méthode, on perturbe quasi-instantanément un système en équilibre et on le laisse revenir à son état initial par relaxation. Le tout est enregistré électroniquement et la valeur de τ (temps de demi-vie) en est déduite.

L'étude des processus photochimiques et photophysiques demande une perturbation lumineuse brève et dans certains cas puissante. C'est en 1949 que Sir George Porter mit au point un appareil tenant compte de ces caractéristiques; on nomma cet instrument: appareil de photolyse éclair (Porter, 1950). Cette invention permit au professeur Porter de partager le prix Nobel de chimie de 1967 avec deux autres éminents chimistes: Eigen et Norrish. L'incidence de cette

invention fut considérable car la chimie théorique put disposer par la suite d'une somme énorme de mesures expérimentales pour des phénomènes ultra-rapides.

L'avènement de la photolyse éclair était dû en partie à une longue recherche composée d'essais et de modifications. En effet, Faraday, Crookes et Thompson avaient au siècle passé, travaillé sur les lampes à décharges, ancêtres du néon et autres lampes commerciales. Ces études devaient mener Becquerel à étudier en 1857, la fluorescence de divers matériaux dans un tube à décharge. Ensuite, en 1931, Edgerton inventa la lampe à décharge électronique. Vingt ans plus tard, l'étude de ces lampes permit à Laporte (Laporte, 1951) de soulever quatre points essentiels sur leurs caractéristiques, soit:

- la durée de l'éclair qui dépend des caractéristiques du circuit RLC relatif aux condensateurs et à la lampe;
- le rayonnement de la lampe au xénon dont la région spectrale s'étend de l'uv à l'infrarouge;
- la répartition spectrale de l'énergie de rayonnement;
- l'énergie électrique mise en jeu lors de l'impulsion lumineuse.

A cette époque, les lampes utilisées dans le commerce possédaient les caractéristiques pour un travail de photolyse éclair (Porter, 1950). Toutefois, la construction de lampes plus performantes facilita

l'étude des phénomènes ultra-rapides de la photophysique des molécules (Charlson et al., 1960).

A la suite de cette jonction entre la technique des impulsions lumineuses et la cinétique chimique, il y eut une évolution rapide de la photolyse éclair qui s'adapta à des conditions particulières, d'une part, en variant la géométrie du montage et d'autre part, en se procurant les accessoires les plus divers de l'électro-optique, ce qui facilita la mise au point, l'alignement et la synchronisation.

Toutefois, l'apparition du laser dans les années '60 bouleversa cette évolution et lui fit prendre un tel saut en avant que l'on parle maintenant de montage classique à lampes et de montage à laser. Fondamentalement, les principes sont les mêmes; la seule différence réside dans le fait que le montage au laser peut mesurer des intervalles de temps aussi courts que la sous-picoseconde ($<10^{-12}$ s) (Shank et al., 1982). Ceci se situe à toute fin pratique à la limite des processus photochimiques et photophysiques.

B - Etude des états triplets par la photolyse éclair

Pour mieux comprendre le principe fondamental qui permet d'étudier les états triplets par la photolyse éclair, examinons le diagramme de Jablonski dessiné à la figure 1. L'orientation relative des spins électroniques, illustrée par les flèches de chaque côté du diagramme, divise en deux familles les niveaux d'énergie: les états singlets et les triplets. La majorité des molécules à la température de la pièce

sont au niveau fondamental S_0 . Si on excite ces molécules par un puissant éclair de une micro-seconde, il y aura un peuplement au niveau S_1 , et vers d'autres niveaux singlets supérieurs S_n . Une partie des molécules excitées aux niveaux S_n peuvent changer de spin électronique ce qui les conduit aux états triplets T_n et par la suite à l'état T_1 . Le temps requis pour cette conversion est très rapide (≈ 10 ns).

La transition $T_1 \rightarrow S_0$, interdite par la mécanique quantique dû au changement de spin, sera beaucoup plus longue (≈ 10 ms). A la fin de l'éclair, on observera une population importante de molécules excitées au niveau T_1 .

En pratique, dans un interval de temps de quelques millisecondes, nous pouvons mesurer les paramètres photophysiques des triplets. Sans entrer dans les détails de ces mesures, notons seulement que les bandes d'absorption seront déduites en soustrayant le spectre d'absorption du spectre de référence. Le temps de demi-vie sera trouvé par la variation de l'absorbance de la solution à une des longueurs d'onde d'absorption $T_1 \rightarrow T_n$. Le traitement mathématique de cette variation nous donnera les vitesses de désactivation $T_1 \rightarrow S_0$.

Il est à souligner que les molécules excitées en S_1 se désactivent suivant deux processus compétitifs, soit la conversion interne et l'émission de lumière (fluorescence). Il en est de même des molécules excitées en T_1 où les processus de désactivation non-radiative et radiative (phosphorescence) peuvent avoir lieu (voir figure 1).

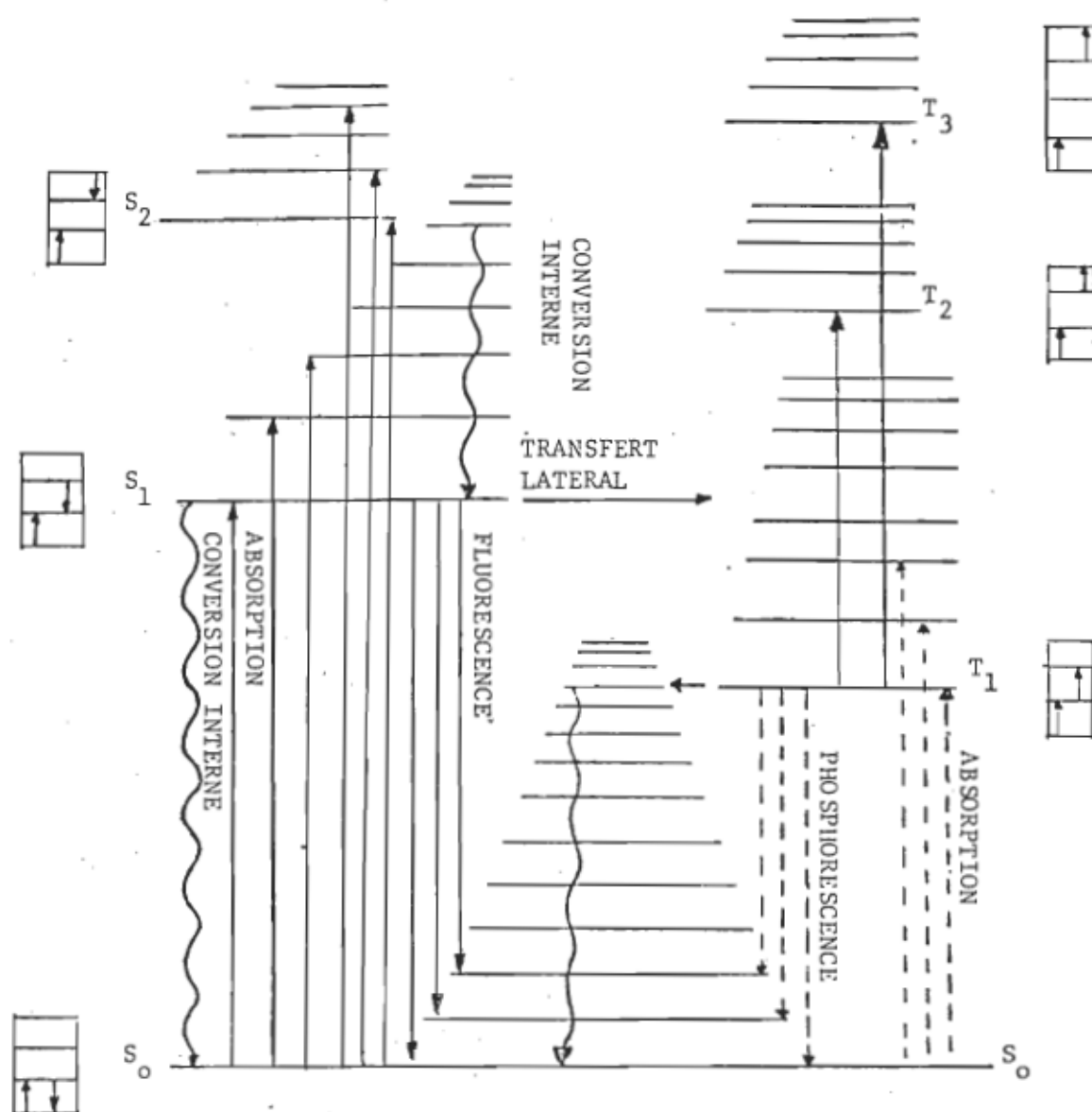


FIGURE 1 - Diagramme de Jablonski de molécules organiques à nombre pair d'électrons.

C - But du mémoire

L'approche que nous avons choisie pour réaliser l'ensemble de notre étude se définit essentiellement comme étant expérimentale; ainsi, en est-il de la nature du présent mémoire.

La méthodologie que nous avons suivie débute par la mise au point de l'appareillage. A cet effet, nous avons mesuré les principales caractéristiques photophysiques des états triplets de molécules connues, soit l'anthracène et le naphthalène. Dans une deuxième étape, nous orientons notre démarche vers l'étude des processus biophysiques en examinant les propriétés optiques de la chlorophylle a. Nous terminons notre étude sur une nouvelle molécule soit un dimère de la chlorophylle a.

CHAPITRE II

THÉORIE EN PHOTOPHYSIQUE

DES ÉTATS TRIPLETS DE MOLÉCULES POLYATOMIQUES

II - THÉORIE EN PHOTOPHYSIQUE DES ÉTATS TRIPLETS DE MOLÉCULES POLYATOMIQUES

Cette partie a comme objectif de relier les quantités mesurables avec les constantes caractérisant les différents aspects du comportement des molécules en interaction avec la lumière.

On proposera des processus justifiés par la théorie quantique et, à partir de ceux-ci, on établira des équations propres à atteindre notre objectif.

A - Niveaux énergétiques

Le passage d'un faisceau de lumière blanche dans une solution amène l'absorption d'une partie de cette radiation; la décomposition de la lumière résultante permet une analyse spectrale. La lumière manquante aura servi au passage des molécules d'un niveau d'énergie à un autre plus élevé. Cette déperdition d'énergie résultera des photons absorbés; en langage d'équation, on obtiendra:

$$E = h\nu$$

où E est l'énergie d'un photon et ν sa fréquence. La durée de son absorption par une molécule dépend de sa propre longueur d'onde:

$$\tau = \lambda/c = 1/\nu.$$

Dans le visible, cette durée est de l'ordre de la femto-seconde (10^{-15} s).

Lors de l'absorption de cette énergie par une molécule, celle-ci peut la convertir selon trois modes: rotation, vibration et électro-nique.

1. Rotation

Les changements de rotation ont lieu sans incidence sur les états vibrationnels et électroniques. Toutefois, les énergies en cause sont relativement faibles car pour les molécules de grandes dimensions, elles sont situées dans la région des ondes radio (Suzuki, 1967).

La présence du solvant constitue un facteur important vis-à-vis ce type d'absorption; son action sur le soluté rend ce processus difficile à observer.

2. Vibration

Les changements dans les états vibroniques se font sans influencer les états électroniques. Toutefois, les énergies employées ne sont pas négligeables car elles sont de l'ordre de $10\text{ }\mu\text{m}$. La théorie quantique stipule (Beiser, 1969) que le nombre de raies d'absorption est égal à celui des degrés de liberté interne de la molécule; ce nombre serait de $3N-6$ ou $3N-5$ où N est le nombre d'atomes dans la molécule.

Toutefois, à température ambiante, la majorité des molécules se situent au mode vibrationnel fondamental, ce qui réduit la largeur du spectre d'absorption vibronique. Le phénomène évoqué plus haut à propos des raies d'absorption joue encore ici.

3. Electronique

Lors des expériences, on s'intéresse aux excitations électroniques des triplets. Les molécules convertissent une grande partie de l'énergie absorbée par le passage du triplet fondamental à un triplet supérieur ($T_1 \rightarrow T_n$) (voir figure 1). Cependant, selon le solvant utilisé, les longueurs d'onde d'absorption peuvent varier de quelques nanomètres; en effet, il a été souligné (Ledger et al., 1967) que le soluté, en fonction du solvant, présente deux caractéristiques principales:

- Dans les solutés non-polaires, la position du maximum d'absorption varie suivant la relation

$$f(n^2) = \frac{2(n^2-1)}{2n^2+1}$$

où n est l'indice de réfraction du solvant.

- Les solutés polaires obéissent à l'expression suivante:

$$f(D) = \frac{2(D-1)}{2(D+1)}$$

où D est la constante diélectrique du solvant.

De plus, la variation de l'énergie d'activation du soluté dans deux différents solvants suit cette équation:

$$\Delta E_{1-2} = \Delta \mu_{g-e} \frac{\mu_g}{a^3} \cdot \Delta f(D)^{1/2}$$

où μ_g correspond au moment dipolaire à l'état fondamental du soluté;

$\Delta\mu_{g-e}$ au changement du moment dipolaire de l'état fondamental à l'état excité et a , au rayon de la cavité dans laquelle se trouve la molécule de soluté.

Bien qu'un déplacement bathochrome par l'accroissement de polarité du solvant ait été observé avec les singlets excités, on a obtenu peu de résultats avec les triplets (Suppan, 1969). Cela signifie que $\Delta\mu_{g-e}$, en fait un transfert de charges à l'intérieur de la molécule, est minime pour $T_1 \rightarrow T_n$.

Durant le processus d'absorption (10^{-15} s) il est généralement considéré que la géométrie moléculaire reste à peu près inchangée. Ceci est le principe de Frank-Condon illustré à la figure 2 (Beiser, 1969). Toutefois, à cause des différents états vibroniques, on a une bande d'absorption dont la largeur est $2(\Delta\lambda)$. L'équation suivante définit $\Delta\lambda$:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_e^2}{\lambda_v}$$

où λ_e est la longueur d'onde d'excitation pour le transfert $T_1 \rightarrow T_n$ et λ_v , la longueur d'onde pour les états vibroniques. (Voir appendice 1).

Selon une longueur d'onde d'absorption des états vibroniques de l'ordre de 10 μm , l'équation précédente nous permet de trouver une variation de 16 nm de chaque côté de la ligne centrale à 400 nm.

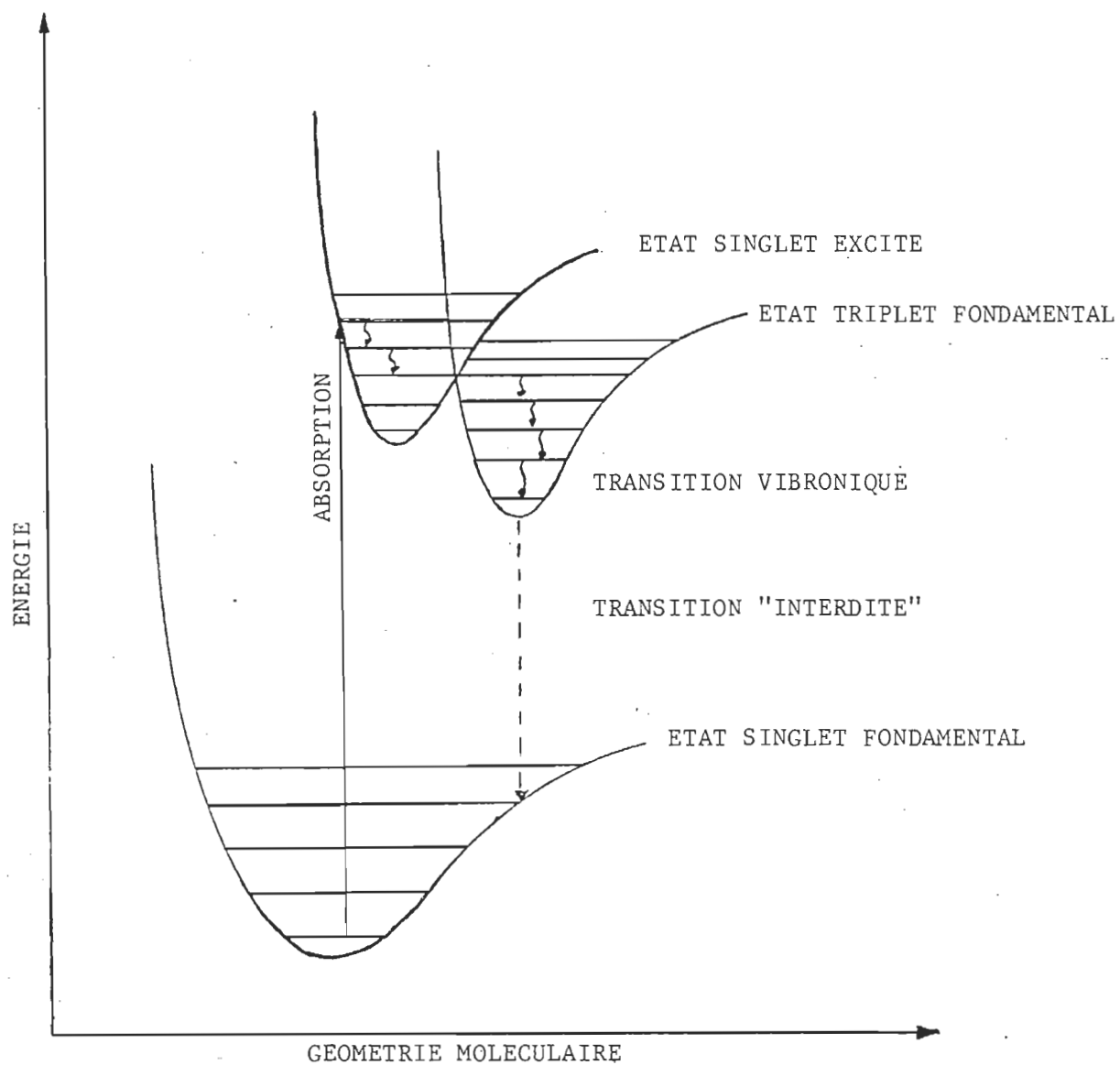


FIGURE 2 - Illustration du principe de Frank-Condon

B - Cinétique de décroissance de la population des états triplets

La mécanique quantique nous enseigne (Beiser, 1969) qu'une molécule excitée de l'état singlet à l'état triplet ne peut revenir spontanément à son état initial. Cependant, cette transition devient possible par des influences extérieures à la molécule, principalement les collisions mécaniques, rencontres avec d'autres triplets et les forces électriques. En ce cas, il n'y a pas d'émission lumineuse; la majorité des transitions s'effectue initialement par un transfert isoénergétique des triplets aux singlets. Puis, il y a désactivation vibronique jusqu'à S_0 .

Nous étudions donc la désactivation intra-moléculaire sans radiation. Dans les solvants très purs, le temps de demi-vie des triplets équivaut à celui mesurable dans un milieu solide. Toutefois, dans des solvants moins purifiés, on note une augmentation considérable de la vitesse de désactivation. Ainsi, il serait intéressant de cataloguer les processus possibles de désactivation, et d'évaluer leur importance.

1. Interaction triplet-solvant

La molécule de soluté à l'état triplet, durant sa période de vie, rencontrera presque toujours les molécules de solvant. Etant donné l'importance numérique de ces collisions, on se demande si elles ne seraient pas la cause d'une bonne partie de la désactivation des triplets. La théorie nous enseigne (Porter et al., 1954) que ce nombre de collisions par seconde est égal à:

$$Z = \frac{3\pi \sigma \cdot \eta}{2m}$$

où σ est le diamètre efficace de collision; η la viscosité du solvant et m , la masse de la molécule de soluté.

Alors, un accroissement de viscosité augmenterait le nombre de collisions par seconde et engendrerait une plus grande désactivation; cependant, l'évidence expérimentale nous indique le contraire. Donc, les interactions entre molécules triplets et solvants ne sont pas assez fortes, et on peut supposer plutôt un processus de diffusion.

2. Interaction triplet-singlet

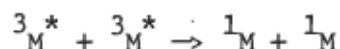
Les singlets du soluté sont deuxième en importance numérique. Ainsi, on doit considérer les réactions ou désactivations possibles par les rencontres triplet-singlet. Ce mécanisme a déjà été étudié (Langelaar et al., 1971) et on conclut que la formation d'excimères triplets, suite à la rencontre entre triplets et singlets, mènerait également à l'extinction des monomères triplets.

3. Interaction triplet-triplet

Ce phénomène vient troisième en importance numérique si toutes les impuretés ont été enlevées. Les rencontres triplet-triplet dépendent de la vitesse de diffusion ($k_{\text{diff.}}$) dans le solvant, et selon la théorie, elle est égale à:

$$k_{\text{diff.}} = \frac{8 RT}{3 \cdot 000 \eta}$$

où η est la viscosité du solvant et T , sa température. Ces rencontres obéissent au processus suivant dans presque tous les cas à cause du paramagnétisme des triplets:



Dans des conditions normales d'expérimentations, ce processus agit beaucoup sur la constante de désactivation du premier ordre (Grellmann et al., 1979). Ceci provient de la difficulté pratique de la discerner des interactions triplet-triplet.

4. Interaction triplet-oxygène

A l'état fondamental, l'oxygène est un triplet: son paramagnétisme aura un effet extincteur sur les triplets du soluté. En plus, il diffusera plus rapidement que les molécules polyatomiques à cause de sa petite taille. Donc, l'oxygène est une impureté très nocive pour les mesures de cinétiques précises.

D'autre part, quand l'oxygène a absorbé l'énergie d'un triplet, il pourrait réagir avec les impuretés. En effet, on a trouvé (Porter et al., 1958a; Hoffman et al., 1962), que la vitesse de désactivation tendait à diminuer selon la quantité d'éclairs et la purification consécutive.

Ainsi, un dégazage poussé est absolument nécessaire pour l'enlever de la solution, mais il en restera quand même des traces difficiles à mesurer. On estime que cette concentration d'oxygène, après plusieurs cycles à 1,3 mPa (10^{-5} Torr), serait de l'ordre de 10^{-10} M (voir appendice 2).

5. Interaction triplet-impureté

Au cours de leurs déplacements, quelques molécules de solutés à l'état triplet rencontrent des impuretés. On a étudié l'effet de ces rencontres avec différents corps étrangers (Porter et al., 1958b) et on en tire les conclusions suivantes:

- L'oxyde nitrique éteint les triplets aussi efficacement que l'oxygène;
- les ions paramagnétiques ont une constante d'extinction cent fois moins grande que l'oxygène.

Pour certaines impuretés, une concentration de 10^{-7} M suffira à changer nos résultats; toutefois, nos instruments ne pourront la détecter. Ceci nous obligera à laisser planer un doute quant à leur présence.

6. Formulation

Suite à tous ces processus, résumons-les avec l'équation suivante:

$$\frac{d[T]}{dt} = Q(t) - k_1[T] - k_2'[T]^2 - k_3[T] \cdot [S] - \sum_{i=1}^n k_i[T][I] - k_0[O_2][T] \quad (2,1)$$

Nous définissons les termes de l'équation comme suit:

[T]: concentration des molécules de soluté à l'état triplet;

[S]: concentration des molécules de soluté à l'état singlet;

[I]: concentration des molécules d'impureté;

$[O_2]$: concentration des molécules d'oxygène;

$Q(t)$: taux de production d'états triplets en fonction du temps;

k_1 : vitesse de désactivation spontanée $T_1 \rightarrow S_0$;

k_2 : vitesse de désactivation $T_1 \rightarrow S_0$ par interaction triplet-triplet;

k_3 : vitesse de désactivation $T_1 \rightarrow S_0$ par interaction triplet-singlet;

k_I : vitesse de désactivation $T_1 \rightarrow S_0$ par interaction triplet-impureté;

k_{O_2} : vitesse de désactivation $T_1 \rightarrow S_0$ par interaction triplet-oxygène.

Cependant, comme nous l'avons expliqué précédemment, on peut négliger certains termes. Par exemple, un bon dégazage diminuerait suffisamment la concentration d'oxygène pour annuler pratiquement son effet extincteur. Une utilisation de solvant et de soluté purifiés méticuleusement minimiserait la concentration d'impureté; la sommation devient ainsi négligeable. L'effet d'extinction du soluté perd également de son importance car k_3 et la concentration de soluté ne sont pas suffisamment grands pour être remarquables.

De plus, on ne considère pas la formation de triplets pendant l'éclair, à cause de la simultanéité de plusieurs événements difficiles à discerner. On préfère observer la courbe de désactivation après l'extinction des lampes à éclair à cause de la brièveté relative de celles-ci.

Donc, on peut ignorer $Q(t)$ et l'équation (2,1) devient alors:

$$\frac{-d[T]}{dt} = k_1[T] + k_2[T]^2 \quad (2,2)$$

Cependant, selon la loi de Lambert-Beer, on établit la relation suivante:

$$A = \log_{10} I_{\infty}/I(t) = (\epsilon_S[S] + \epsilon_T[T])x \quad (2,3)$$

Dans cette équation, nous définissons:

I_{∞} : intensité du faisceau d'analyse à un temps relativement long après l'éclair (≈ 1 seconde);

A : absorbance;

$I(t)$: intensité du faisceau d'analyse après l'éclair;

ϵ_S : coefficient d'extinction des molécules de soluté à l'état singlet;

ϵ_T : coefficient d'extinction des molécules de soluté à l'état triplet;

x : longueur de la cellule d'analyse.

Il a été démontré (Hadley et al., 1969a) qu'à partir de (2,3) on peut obtenir $A = (\epsilon_T - \epsilon_S)C_T^0 d \exp(-t/\tau)$. Dans leur notation, d est égal à x et C_T^0 est la concentration de triplets $[T]$ à $t=0$. Nous obtenons donc l'équation suivante:

$$A = (\epsilon_T - \epsilon_S)[T]x. \quad (2,4)$$

En utilisant (2,4) dans (2,2) on a:

$$\frac{-1}{(\epsilon_T - \epsilon_S)x} \frac{dA}{dt} = \frac{k_1 A}{(\epsilon_T - \epsilon_S)x} + \frac{k_2 A^2}{(\epsilon_T - \epsilon_S)^2 x^2}$$

Après manipulations, on obtient facilement:

$$-\frac{d}{dt} \ln A = k_1 + \frac{k_2 A}{(\epsilon_T - \epsilon_S)x} \quad (2,5)$$

Nous verrons dans la partie expérimentale que l'absorbance est obtenue facilement, et ceci pour tout temps donné.

L'équation (2,5) peut être résolue par ordinateur en approximant la dérivé pour une différence:

$$\frac{-\Delta \ln A}{\Delta t} \approx k_1 + \frac{k_2 A}{(\epsilon_T - \epsilon_S)x}$$

En traçant le graphique de $\frac{-\Delta \ln A}{\Delta t}$ en fonction de A, on obtient la pente $\frac{k_2}{(\epsilon_T - \epsilon_S)x}$; pour simplifier l'écriture, on la nommera k_2 .

Enfin, on déduit l'intercepte k_1 .

CHAPITRE III

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

III - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre vise principalement à décrire l'ensemble des composantes d'appareillage et de leur état au moment d'une expérience de photolyse éclair. En plus, nous décrivons la série de manipulations utiles pour la réunion des données expérimentales. Enfin, on présente le traitement de ces données qui, bien que d'apparence simple, demeure délicat.

A - Matériel utilisé

Dans cette première partie, nous dressons une liste des produits utilisés dans nos expériences, regroupés comme suit: les solvants et les solutés des solutions à étudier, les produits nettoyants et le filtre chimique de la chlorophylle a.

1. Solvants

a) n-hexane

Le n-hexane, fourni par la compagnie BDH pour usage spectroscopique, n'a pas besoin de purification préalable.

b) Benzène

Des tests en monocouche ont démontré que le benzène provenant de Fisher Scientific Co., certifié "A.C.S. spectranalysed" possède une concentration remarquable d'impuretés. Alors, pour éliminer cette présence nuisible, une purification plus poussée devient nécessaire. Nous avons suivi une procédure déjà éprouvée (Tancredi et al., 1981) pour

l'obtention du produit purifié.

2. Solutés

a) Anthracène

Nous avons utilisé l'anthracène pour l'étude des états triplets. Celui de "Aldrich Chemical Company Inc." et de qualité "Gold Label, 99,9%" nous a donné satisfaction. Sa pureté et son utilisation facile nous a procuré de bons résultats. C'est un soluté approprié pour la poursuite de nos recherches.

b) Naphtalène

Ce produit de J.T. Baker Chemical Co., Baker Analysed Reagent, s'apparente au produit précédent mais offre ses propres caractéristiques. Son utilité se résume aux éléments énoncés dans l'article précédent.

c) Chlorophylle a

La chlorophylle a fut extraite et purifiée dans les laboratoires du Centre de recherche en photobiophysique. En effet, monsieur Gaëtan Munger l'a extraite de feuilles d'épinard et purifiée suivant deux méthodes complémentaires déjà décrites (Omata et al., 1980; Shiraki et al., 1978).

d) Bis (pyrochlorophyllide a)- queue acide palmitique

Cette molécule provient des laboratoires "Argonne National Laboratory" (Wasielowski et al., 1980); dans cet article, on la décrit sans la queue acide palmitique. Pour alléger l'écriture, nous la désignons dans ce

mémoire sous le nom de bis-chlorophyllide a.

3. Produits nettoyants

a) Acide sulfurique

L'acide sulfurique fourni par Fisher Scientific Co., "Technical Grade", a servi au lavage de la verrerie et des cellules optiques.

b) Poudre no-chromix

Le mélange de cette poudre avec de l'acide sulfurique donne une solution beaucoup plus efficace, pour l'obtention d'une verrerie plus propre. La poudre provient de Godax Laboratories Inc.

c) Eau déminéralisée

On s'est servi principalement de l'eau déminéralisée dans les étapes de nettoyage de la verrerie et de cellules optiques. L'eau fut filtrée par un système Nanopure (Barnstead, Boston, Mass.).

4. Filtre chimique

Il s'agit ici d'un procédé utile comme préservatif, susceptible d'absorber la lumière qui pourrait dégrader la chlorophylle a. Il est assimilable à tous les filtres d'usage courant. Le spectre d'absorption est présenté à la figure 3.

B - Description du système à vide

Dans la série de manipulations préparatoires de mesures précises du temps de demie-vie des états triplets, le dégazage de

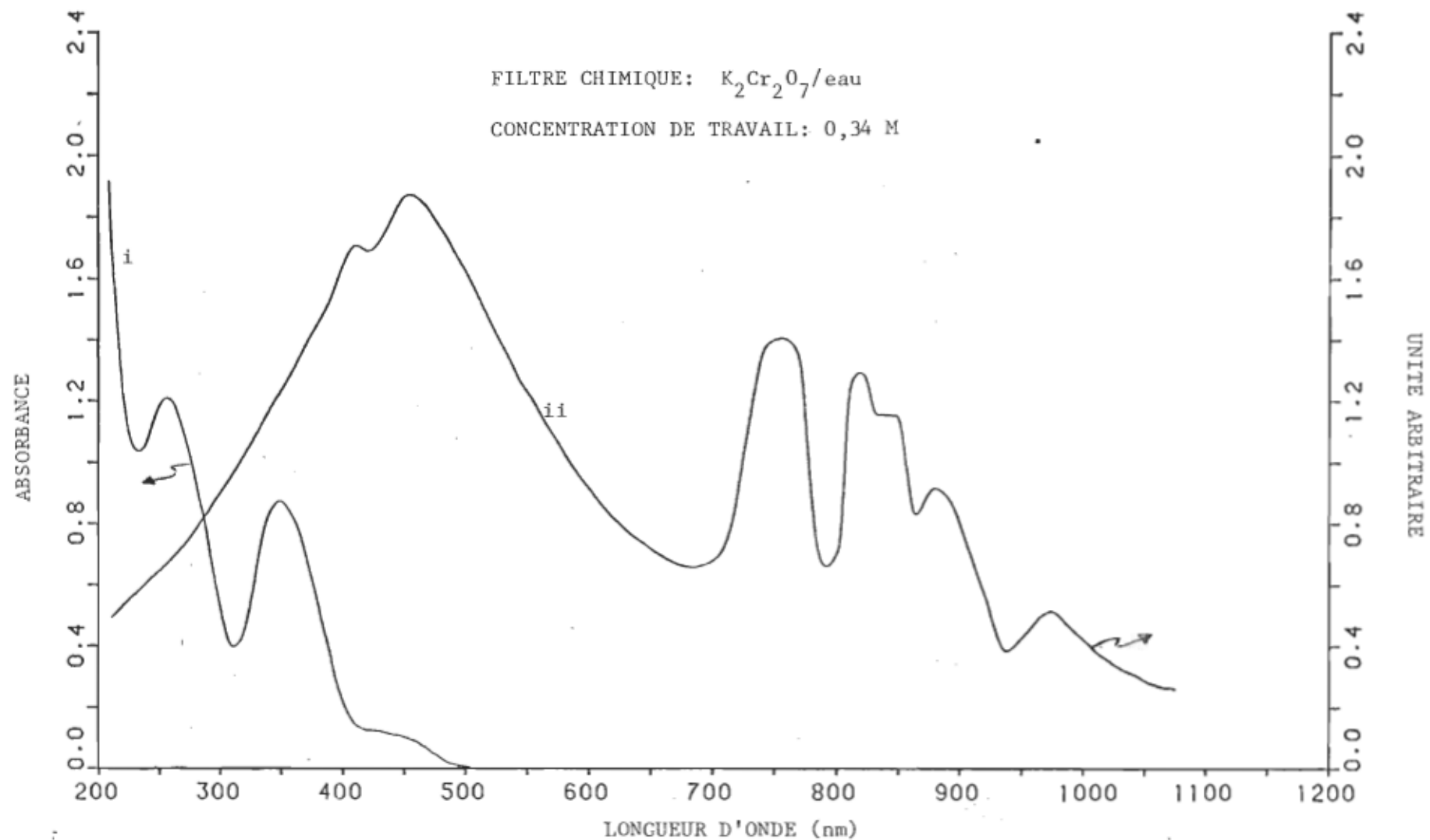


FIGURE 3 - i) Spectre d'absorption du filtre chimique ($1,36 \times 10^{-3} M$)
ii) Profil d'émission des lampes photolytiques.

la solution par le système à vide demeure sans doute l'une des plus importantes étapes expérimentales. Comme on le notait déjà (Linschitz et al., 1958), le résultat final dépend surtout de la qualité de ce processus. Ainsi, le système à vide constitue un outil indispensable.

1. Diagramme schématique

Le système à vide utilisé dans nos dégazages (voir figure 4) produit un vide primaire de 0,133 Pa (10^{-3} Torr). On atteint un vide poussé de 0,133 mPa (10^{-6} Torr) lorsque la pompe à diffusion de mercure fonctionne en série avec la pompe mécanique.

2. Analyse fonctionnelle des composantes

Il faut déterminer l'importance et l'utilisation des composantes de l'appareillage.

a) Pompe mécanique

Nous avons employé une pompe mécanique modèle 150, fabriquée par "Precision Scientific Vacuum Pump". A 600 r/min, elle aspire 150 l/min. Ainsi, la majeure partie de l'air contenue initialement dans le système à vide est rapidement éliminée. D'ailleurs, on atteint 0,133 Pa (10^{-3} Torr) dans l'intervalle de dix minutes.

Le moteur électrique qui entraîne la pompe provient de "General Electric" et développe une puissance de 559,5 W (3/4 hp) à 1 725 r/min.

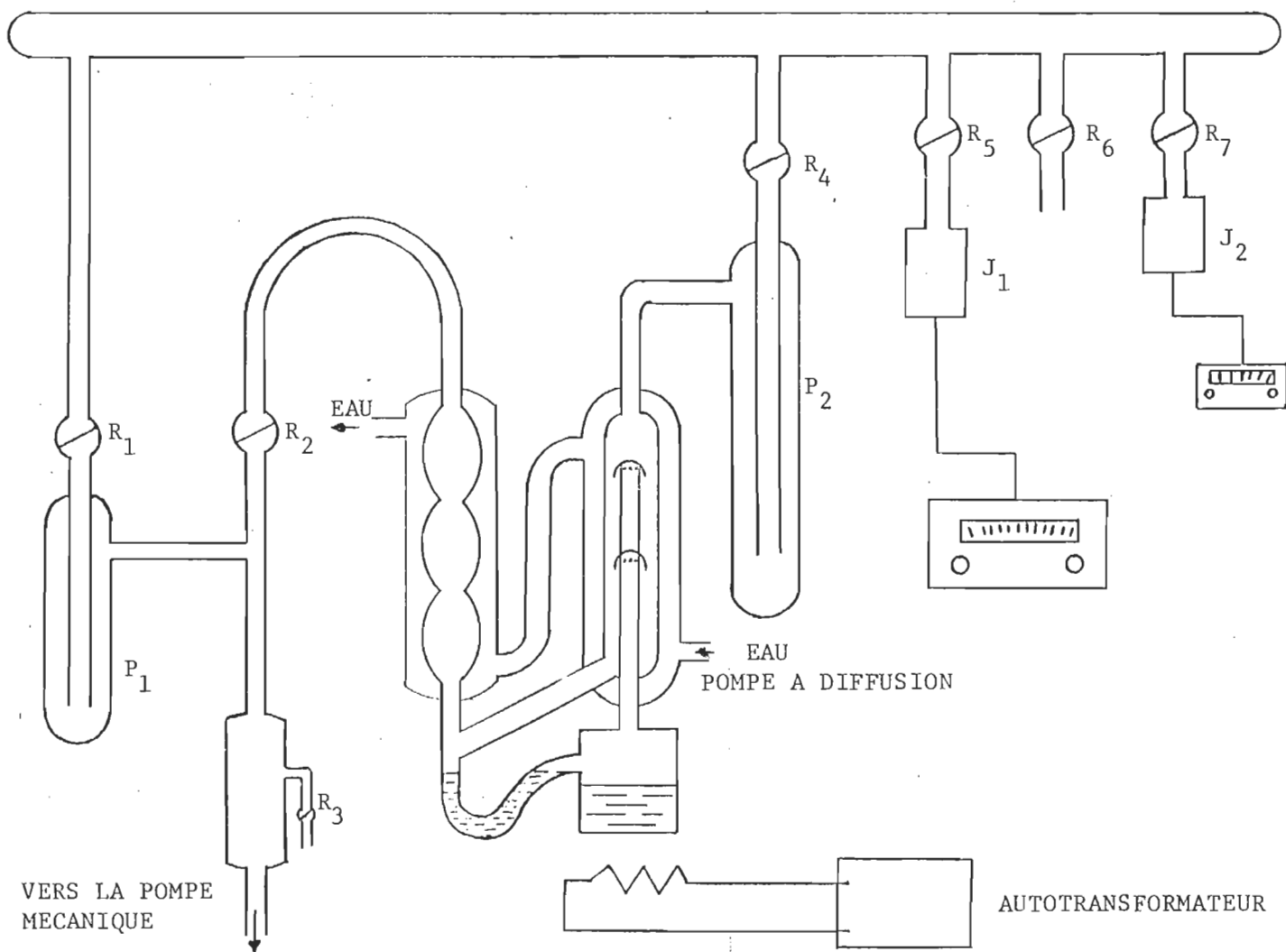


FIGURE 4 - Diagramme schématique du système à vide.

b) Pompe à diffusion de mercure

La pompe à diffusion à deux étages fut acquise de "O.H. John's Scientific Instrument". La compagnie nous renseigne peu sur ses performances, mais effectivement elle atteint un vide de 0,133 mPa (10^{-6} Torr) quand reliée à un piège à vapeur de mercure.

c) Jauge à vide à ionisation

Nous avons utilisé une jauge à vide à ionisation, modèle 1G6G, fabriquée par "Edward's Instrument": son échelle de pressions s'étend de 1,33 Pa (10^{-2} Torr) à 1,331 μ Pa (10^{-8} Torr).

Toutefois, nous avons préféré l'utiliser à des pressions inférieures à 1,3 cPa (10^{-4} Torr), à cause des dangers de contamination des parties métalliques par les solvants gazeux.

d) Contrôle électrique de la jauge à vide à ionisation

Nous nous sommes servi du modèle ion 7 fabriqué par la compagnie "Edward's Instrument".

Ce contrôle, lorsque muni de la jauge appropriée, a une échelle de pressions de 0,133 Pa (10^{-3} Torr) à 0,133 μ Pa (10^{-9} Torr).

e) Jauge à vide thermocouple

La jauge, modèle TC-1 fabriquée par "Edward's Instrument", est raccordée au système à vide par une soudure pour assurer une meilleure étanchéité.

f) Contrôle électrique de la jauge à vide thermocouple

La jauge est reliée à un contrôle modèle "Thermocouple I", fabriqué par "Edward's Instrument". Il possède une échelle de pression de $1,01 \times 10^5$ Pa (760 Torr) à $0,133$ Pa (10^{-3} Torr).

g) Autotransformateur variable

En fournissant une tension de zéro à 120 V et un courant maximum de 10 A, l'autotransformateur variable alimente le filament placé sous le réservoir de mercure. Suite à de nombreuses tentatives, il apparaît que 55 % du voltage maximum de sortie nous procure un rendement satisfaisant de la pompe au mercure. Nous avons utilisé un modèle 2PF 1010 fabriqué par "Staco Inc."

h) Détecteur de fuites

Les soudures poreuses, les joints égratignés et les graisses mal appliquées rendent les vides poussés difficiles à obtenir. Alors, un détecteur de fuites s'avère utile, bien que celui utilisé ne détecte que les fuites relativement importantes. Son principe de fonctionnement consiste à produire un arc électrique; il choisit le parcours le moins résistant à son passage, et nous montre ainsi l'endroit de la fuite. Ce détecteur est un modèle "T-2 HF Tester" fabriqué par "Edward's Instrument".

3. Mise en marche du système à vide

Pour obtenir les conditions optimales de performance d'un système à vide, il faut beaucoup de soins. En premier lieu, on doit se montrer très prudent avec un système délaissé pendant quelques mois, ou qui n'atteint pas son rendement maximum. Dans ce cas, une vérification générale s'impose et la première opération consiste à s'assurer de la propreté de la rampe à vide. Au cas où elle serait visiblement sale, un lavage de tout le système devient nécessaire. Ensuite, pour accroître nos chances de réussite, nous conseillons le regraissage complet de tous les robinets, sans exception. La recette est, pour les joints mâles:

- Enlever avec du papier doux, le maximum de graisse;
- Tremper dans une solution chaude d'hydroxyde de potassium concentrée pendant dix minutes;
- Rincer avec de l'eau distillée;
- Sécher;
- Tremper dans l'acide no-chromix;
- Rincer avec de l'eau distillée;
- Sécher.

Pour la partie femelle, on doit:

- Enlever avec du papier, le maximum de graisse;
- Inhiber du papier doux de méthanol et nettoyer l'intérieur du joint femelle;
- Assécher avec un papier doux;

- Refaire les deux étapes précédentes jusqu'à satisfaction afin d'appareiller la couleur blanchâtre des joints femelles et celle des joints mâles.

La propreté des robinets assurée, on procède à leur graissage. Ceci demande une certaine dextérité. Le graissage des robinets exige une répartition uniforme de la graisse entre les deux parois de verre, sans bulles d'air et avec le minimum de lubrifiant. En pratique, on dépose la graisse par couronnes ou par petites mottes pour rencontrer les exigences d'étanchéité (Gillois, 1960; Barbour, 1978).

Maintenant, il faut choisir la graisse la plus satisfaisante possible. Les robinets exposés à un vide inférieur à 0,133 Pa (10^{-3} Torr) sont lubrifiés avec la "High vacuum grease, Dow Corning corp.". La pression de vapeur de 0,133 mPa (10^{-6} Torr) à la température de la pièce constitue un avantage et elle peut subir un chauffage sans détérioration. Pour les robinets exposés au vide poussé, on choisira la graisse Apiézon N; sa pression de vapeur varie entre 13,3 μ Pa et 1,33 μ Pa (10^{-7} à 10^{-8} Torr).

La dernière vérification porte sur les pièges à vapeur. S'ils sont encrassés, on les détache du système pour les nettoyer et on les graisse comme décrit précédemment. On conseille la graisse Apiézon L, conçue pour les basses températures.

Lors du détachement d'un robinet ou d'un piège, on recommande d'appliquer, avec nos deux mains, des torques en sens opposés pour éviter toute cassure. Si la pièce est grippée, on doit chauffer

uniformément le joint et en même temps, appliquer un léger torque. Inévitablement, la graisse fondra et libérera la pièce.

Une fois tout le système en ordre, procédons à sa mise en marche. Premièrement, on ferme tous les robinets et on démarre la pompe mécanique. Le dégazage primaire terminé, on plonge P_1 (voir figure 4) dans l'azote liquide et on ouvre R_1 , R_4 et R_7 pour créer un vide primaire dans la pompe à diffusion. Lorsque J_2 indique un vide de 1,33 Pa (10^{-2} Torr), on ferme R_1 , on ouvre R_2 , on allume la pompe à diffusion, on plonge P_2 dans l'azote liquide et on fait circuler l'eau dans le condenseur. La pompe demande une trentaine de minutes avant de prendre de la puissance. Pendant ce temps, on passe au dégazage des robinets nettoyés. Si R_7 s'inscrit dans ce lot, on vide préalablement l'enceinte de la jauge à ionisation. En pratique, ce processus, au début intensif, se poursuivra pendant une semaine environ; à la fin, tout l'intérieur de la rampe sera décontaminée. Avant d'utiliser la jauge à ionisation, il faudra la libérer de ses gaz également.

Pour mettre le système à vide en veilleuse durant la nuit, on doit fermer R_2 , enlever le piège à vapeur d'huile, ouvrir R_3 , fermer la pompe mécanique et diminuer la puissance de chauffage si le vide entre R_2 et la pompe à diffusion se maintient. Ceci permet de garder la rampe sous un bon vide et d'empêcher l'usure de la pompe mécanique.

C - Description de l'appareil de photolyse éclair

Le principe général de la photolyse éclair consiste à perturber un système par un éclair lumineux, et à observer son évolution vers un nouvel équilibre. L'observation de cette évolution se fait par la spectroscopie d'absorption. Dans une autre expérience, on y arrive par la mesure de la variation dans le temps de l'absorbance de la solution à une longueur d'onde donnée.

1. Diagramme schématique

Avant d'aborder la description détaillée de l'appareil, soulignons ses trois parties principales:

- La source lumineuse d'excitation
- La source lumineuse d'analyse
- La détection et l'enregistrement.

La première partie constitue le coeur de l'appareillage: elle asservit les deux autres. Ces dernières, toutefois, peuvent être modifiées suivant le type d'expérience. On n'a qu'à se référer aux figures 5 et 6 pour comprendre le schéma du montage.

2. Analyse fonctionnelle des composantes

Dans cette analyse, nous ressortons les caractéristiques importantes ainsi que le rôle de chaque composante du système. En plus, nous décrivons brièvement le fonctionnement et les propriétés des lampes à éclair.

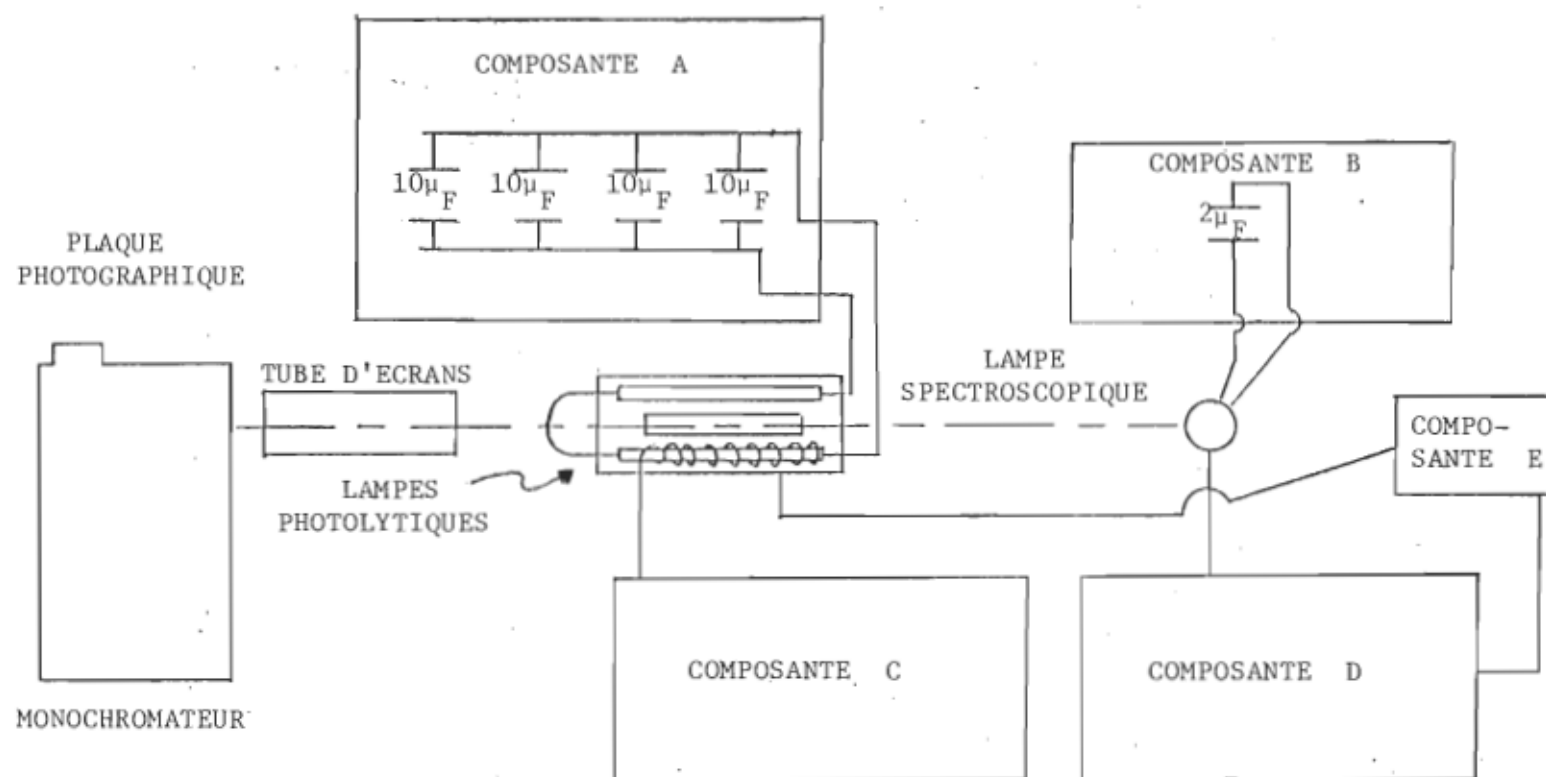


FIGURE 5 - Diagramme schématique de l'appareil de photolyse éclair (mesure spectroscopique).

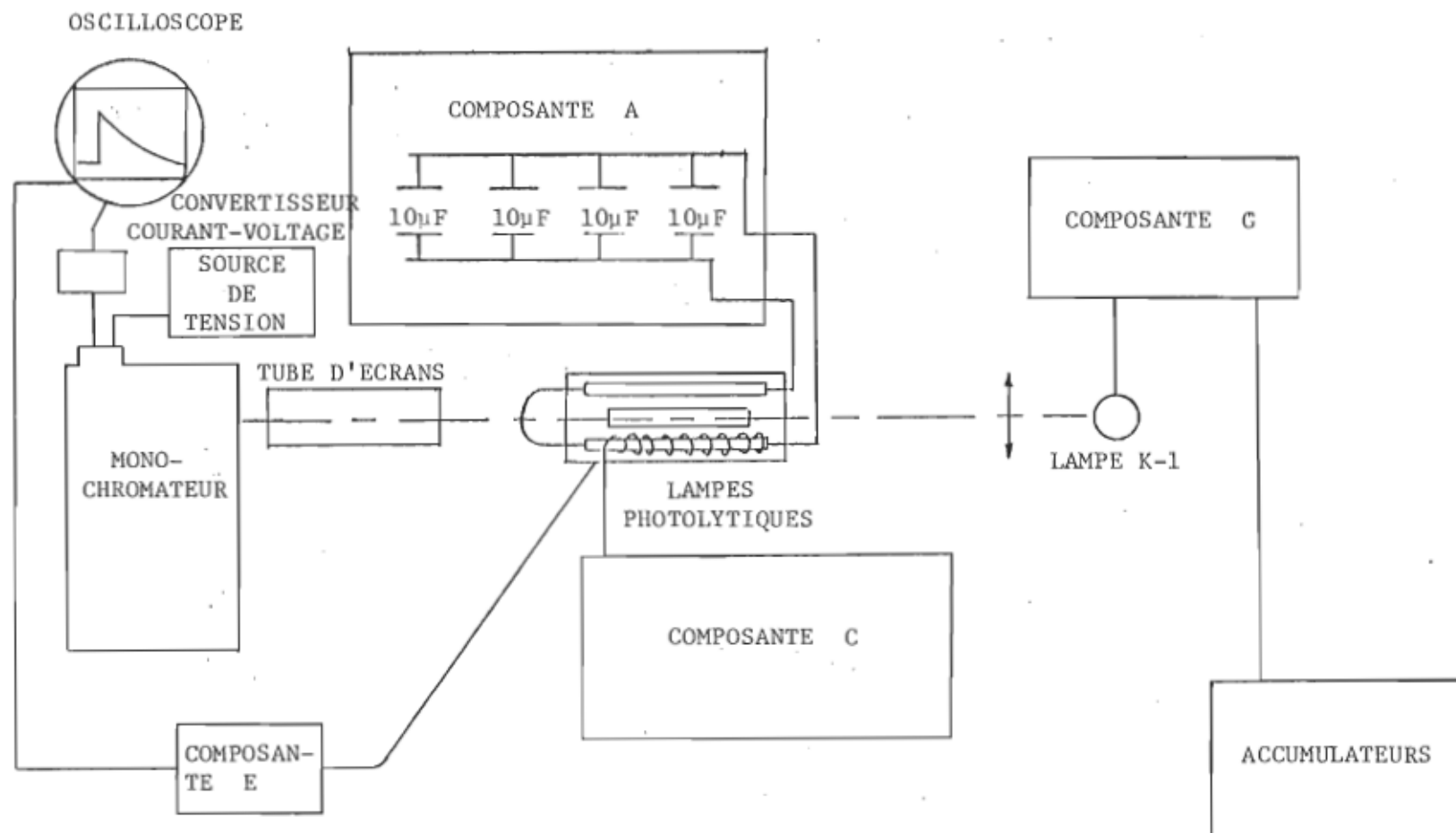


FIGURE 6 - Diagramme schématique de l'appareil de photolyse éclair (mesure cinétique).

a) Banque de condensateurs pour les lampes d'excitation

Cette banque a été fabriquée par la compagnie "Xenon Corporation" et porte le nom "Model A High Energy Photolysing micropulser". Elle donnera aux lampes de photolyse éclair l'énergie nécessaire à la production d'un éclair. Les caractéristiques sont les suivantes:

Energie maximale de sortie : 2 000 V

Tension maximale d'opération : 10 kV

Durée minimale de l'éclair : 10 μ s.

Cette banque contient quatre condensateurs de 10 μ F; pour calculer l'énergie emmagasinée dans ces condensateurs, on se sert de l'équation suivante:

$$E = 1/2 CV^2$$

où C est la capacité de l'ensemble des condensateurs et V, la tension aux bornes de ceux-ci.

La valeur de C dépend de la connection des condensateurs. Pour n condensateurs connectés en parallèle, on a:

$$C = C_1 + C_2 + \dots + C_n, \text{ et pour une connection en } \\ \text{série, on a: } 1/C = 1/C_1 + 1/C_2 + \dots + 1/C_n.$$

b) Lampes de photolyse

Dans nos expériences, on a utilisé seulement deux types de lampes soit FP-5-100 C et FPA-5-100 C. Leurs caractéristiques sont présentées

dans le tableau 1.

TABLEAU 1
Spécifications des lampes de photolyse

	FP-5-100C	FPA-5-100C
Matériel	Quartz	Quartz
Diamètre	7 mm	13 mm
Energie max.	1 000 J	2 000 J
Voltage	10 000 V	10 000 V
Abri	FH-1275	FH-1275
Déclencheur	Composante C	Composante C

Le profil de l'intensité relative en fonction de la longueur d'onde est tracé à la figure 3. On constate que la majeure partie de la lumière émise par les lampes se situe dans le visible. Plus précisément la densité d'énergie maximum est à 450 nm. Si on évalue à 20% l'efficacité des lampes, le nombre de quanta émis dans un éclair se traduit par l'expression:

$$N = \frac{(1/2 CV^2) \lambda_{\max}}{5 hc}$$

où h est la constante de Plank et c, la vitesse de la lumière.

Ainsi, une dissipation d'énergie de 2 000 J produit 10^{21} photons. Comme la durée d'émission de la lumière se situe dans un temps de 20 μ s, son intensité atteint 5×10^{25} quanta/s, soit 100 einsteins/s.

Un einstein équivaut à une mole de photons.

La puissance maximale dissipée par les lampes devient:

$$P = E/\Delta t \approx 0,1 \text{ GW.}$$

Une puissance électrique de 20 MW sera transformée en rayonnement lumineux.

Enfin, on a trouvé (Leblanc et al., 1972) une formule empirique pour évaluer l'endurance maximale des lampes. Cette formule est la suivante:

$$E = 12 \text{ L.T.D.}$$

Dans cette équation, L est la longueur de la lampe en cm; T, la période de l'éclair à mi-hauteur en μs ; D, le diamètre intérieur en cm et E, l'énergie dissipée en J.

Ici, le produit nous donne 2 133 J; ceci indique la limite de résistance mécanique des lampes.

c) Circuit condensateur-lampe

Celui-ci possède les caractéristiques d'un circuit RLC. Les différentes composantes (lampes, condensateurs, câblage) ont été choisies par le fabriquant pour obtenir l'amortissement critique.

L'équation du courant dans le circuit est la suivante (Valloton et al., 1971).

$$V_o = L \frac{di}{dt} + R(i) \cdot i + \frac{1}{C} \int i(t) dt$$

Ici, L est l'impédance du circuit; R , la résistance du plasma dans les lampes; V_0 , la tension initiale et i , le courant dans le circuit.

Dans un récent article (Marotta et al., 1978), on a étudié le comportement d'une lampe très semblable à celle utilisée dans notre montage. L'équation déduite pour relier la tension et le courant est la suivante:

$$V = K_0 i^{11/13} \text{ où } K_0 = 2,9 \Omega A^{0,15}.$$

Avec la dernière équation, on obtient un courant maximal de 15 kA pour une tension initiale de 10 kV.

d) Banque de condensateurs pour la lampe spectroscopique

Cette banque fabriquée par "Xenon Corporation" et nommée "Model-B Spectroscopic Micropulser" donne l'impulsion d'énergie à la lampe spectroscopique.

Ses caractéristiques sont les suivantes:

Energie de sortie	:	10-100 J
Tension maximale d'opération	:	10 kV
Durée de l'impulsion d'énergie:		5 μ s
Capacité	:	2 μ F

e) Lampe spectroscopique

Dans nos expériences, seulement une sorte de lampe a été utilisée, soit la Suntron-6C. Voici ses principales caractéristiques:

Energie maximale de l'impulsion :	100 J
Abri :	FH-1282
Tension d'opération recommandée :	10 kV
Déclencheur requis :	Composante C ou D

Le profil d'amplitude en fonction de la longueur d'onde de l'éclair spectroscopique se retrouve à la figure 7. On remarque que son profil ressemble à celui de l'éclair photolytique; au moyen de l'équation appropriée, le nombre de quanta émis devient approximativement égal à:

$$N = 5 \times 10^{19} \text{ quanta/éclair.}$$

Si on estime la période de l'éclair à 7 μ s, on calcule une moyenne de:

$$D = 10^{25} \text{ quanta/s.}$$

La puissance électrique dissipée par la lampe peut être évaluée à 10 MW. Un vingtième de cette puissance se transforme en lumière.

f) Source de puissance pour la lampe à éclairage continu

Cette source de puissance fabriquée par "Xénon Corporation" alimente la lampe à éclairage continu. La source porte le nom de "Model-G Kinetic Analysing Power System" et ses caractéristiques sont les suivantes:

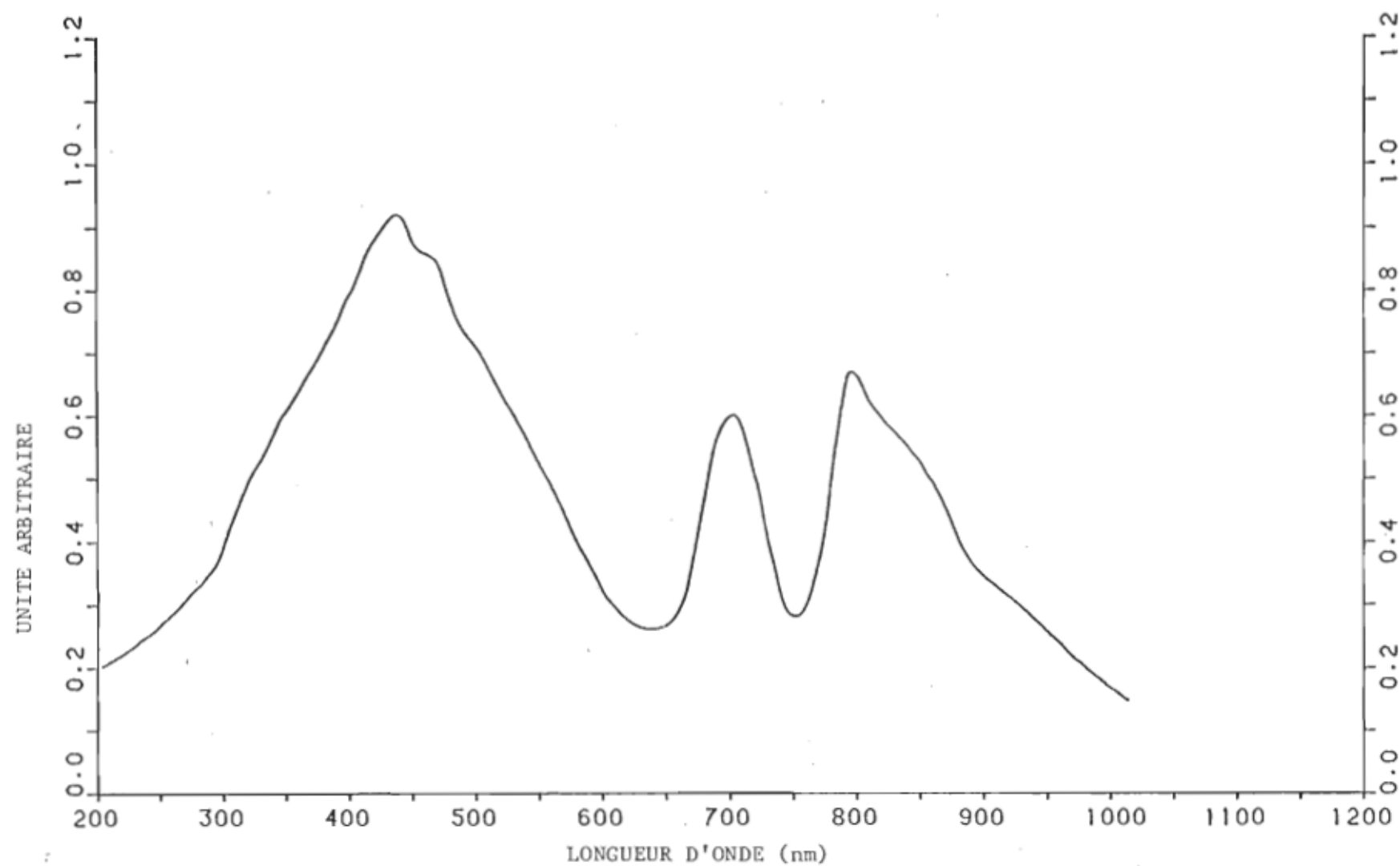


FIGURE 7 - Profil d'émission de la lampe spectroscopique.

Puissance maximale de sortie : 75 W
 Variation du courant de sortie : $< 0,001 \%$.

Voici le principe de fonctionnement de la composante G: une étincelle jaillit dans la lampe K-1 et ionise le gaz entre les deux électrodes. Cette présence d'ions abaisse la résistance et permet au courant de circuler. L'utilisation de deux accumulateurs de 12 V nous assure un débit régulier.

g) Lampe à éclairage continu

Cette lampe appelée "Continuous short arc, kinetic analysing" est alimentée en courant continu et permet l'étude de la cinétique de décroissance de populations d'états métastables. Ses caractéristiques sont les suivantes:

Puissance dissipée	:	75 W
Courant	:	6,2 A
Voltage	:	12 V
Abris	:	FH-1288

Son profil d'émission est présenté à la figure 8. Nous voyons qu'il est prononcé dans l'infrarouge, soit de 800 à 1 000 nm; cependant l'intensité lumineuse dans le visible, utile à nos analyses, reste à peu près constante. D'autre part, la chaleur dégagée par la lampe nous oblige à la ventiler constamment pour éviter des dommages à ses électrodes; en plus, la ventilation enlèvera l'ozone de l'abri.

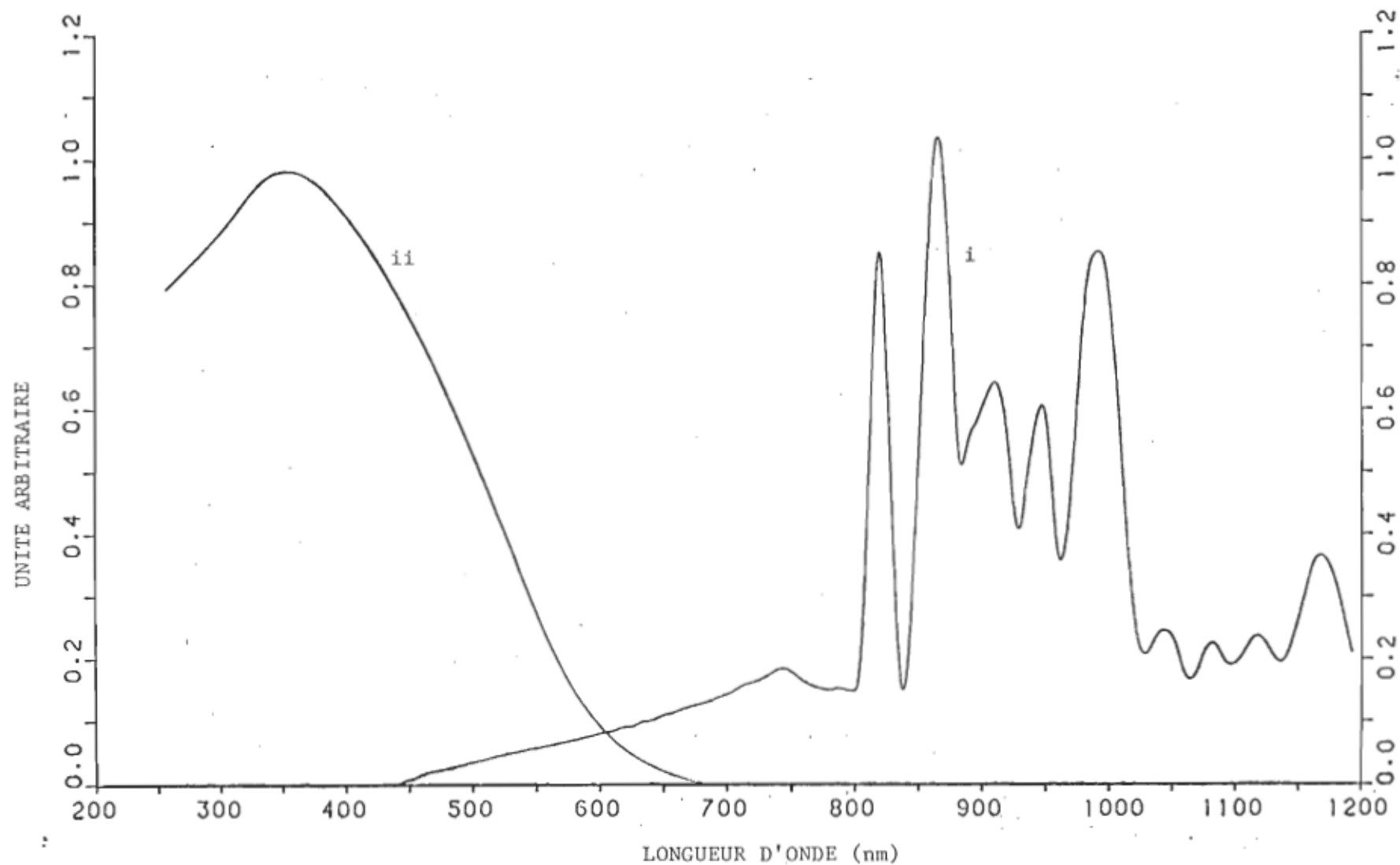


FIGURE 8 - i. Profil d'émission de la lampe K-1
 ii. Réponse spectrale du tube photomultiplicateur.

Nous devons la laisser fonctionner pendant vingt minutes après son allumage pour stabiliser son intensité.

h) Déclencheur

Dans notre montage, nous avons utilisé deux déclencheurs: le "Model-C Trigger Module" et le "Model-D Spectroscopic Delay Trigger System".

La composante C sert à démarrer les lampes photolytiques. En effet, lorsque nous appliquons une tension de 10 kV aux bornes des lampes, nous sommes près du voltage de rupture. Cependant, rien ne se produira avant l'ionisation du gaz par la composante C. Cette impulsion crée une étincelle entre les deux électrodes, et ainsi, permet aux charges électriques de traverser le gaz.

On utilise la composante D comme la composante C pour déclencher la lampe spectroscopique. Toutefois, le système qui retarde l'impulsion d'un intervalle de temps préalablement sélectionné le rend plus versatile. L'activation de la composante D se fait manuellement au moyen du bouton de départ comme pour la composante C. On peut y arriver aussi par la réception d'une impulsion extérieure de 10 V, produite par un détecteur optique.

Voici les caractéristiques des deux composantes:

Voltage de sortie : 40 kV

Temps de réponse : 0,3 μ s.

i) Détecteur optique

Celui-ci transforme un signal lumineux en impulsion électrique. Ainsi, on l'utilise pour déclencher le balayage horizontal de l'oscilloscope ou la composante D. Nous avons amélioré la qualité du signal en l'éloignant des lampes; nous l'avons relié à ces dernières par une fibre optique pour augmenter le signal lumineux.

j) Tube à écrans

Le tube utilisé a été fabriqué par la compagnie "Xenon Corporation". Il élimine efficacement la lumière étrangère à notre expérience, ou non parallèle à l'axe principal de l'appareil. L'une de ses extrémités doit toucher à l'entrée du monochromateur pour favoriser un influx de lumière parallèle.

k) Monochromateur

Cet ensemble constitue la dernière composante avant le détecteur. Il décompose la lumière du faisceau d'analyse en ses couleurs spectrales. Nous avons utilisé un appareil de la compagnie Spex Ind. Inc., dont voici les caractéristiques:

Lignes/mm	:	1 200
Largeur	:	64 mm
Longueur	:	64 mm
Rayon du réseau	:	∞
Angle des échelettes inclinées	:	$10^{\circ}22'$

Efficacité de retransmission à 300 nm :	71%
à 320 nm :	73%
à 400 nm :	70%
Dispersion à la sortie :	1,48 nm/mm
Intensité de la raie fantôme du premier ordre de 546,1 nm.	Nulle
Résolution :	0,05 nm
Longueur d'onde dans le blaze :	300 nm
Fabriquant :	"Bausch and Lomb".

2) Détecteurs

A la sortie du monochromateur, on dispose de deux types de détecteurs, soit:

- un appareil photographique
- un tube photomultiplicateur

Le premier détecteur nécessite l'usage d'un adaptateur et d'un support. Cet ensemble, ajustable verticalement, permet d'enregistrer quatre spectres disposés en bandes horizontales. Le choix d'un appareil photographique dépend du produit désiré. Par exemple, le "Polaroid 545" chargé avec un "Polaroid 4X5 Land Film, type 55, blanc et noir, 50ASA" nous procure rapidement le positif et le négatif. D'autre part, le "4X5 Fidelity", chargé avec un "Kodak 4X5 Tri-X, 25, blanc et noir, 400ASA" permet la photographie de spectres moins lumineux. Toutefois, le développement de ce dernier se fait en chambre noire.

Pour étudier la cinétique de la décroissance des états métastables, on choisit le tube photomultiplicateur. L'appareil utilisé, un 1P28, fut sous une tension DC par un "Model ABC 1500 M" de Kepco inc. La figure 8 nous permet de voir la réponse spectrale du tube photomultiplicateur. Un convertisseur courant-voltage, fabriqué au Centre de recherche en photobiophysique, traduit en voltage le courant produit par celui-ci. Son facteur de conversion est de 10^5 V/A, et le schéma du circuit électrique se retrouve dessiné à la figure 9. On a mesuré et enregistré cette tension avec un oscilloscope à mémoire Tektronix, no. 7514. Sa résolution horizontale est de 0,05 μ s par division et verticalement 5 mV par division.

L'oscilloscope doit se situer à au moins un mètre des lampes pour éviter toute influence parasite lors d'un éclair.

m) Ensemble cellule-ballon

Dans notre montage, nous avons utilisé deux types de cellules optiques, soit la CQ-104 et la CQ-107. Les caractéristiques suivantes sont identiques pour les deux cellules optiques:

Diamètre	:	10 mm
Longueur	:	12 cm
Matériel	:	Quartz

De plus, une chemise de refroidissement recouvre la CQ-107. Pour dégazer, on doit souder ces cellules à un ballon; on effectue les cycles

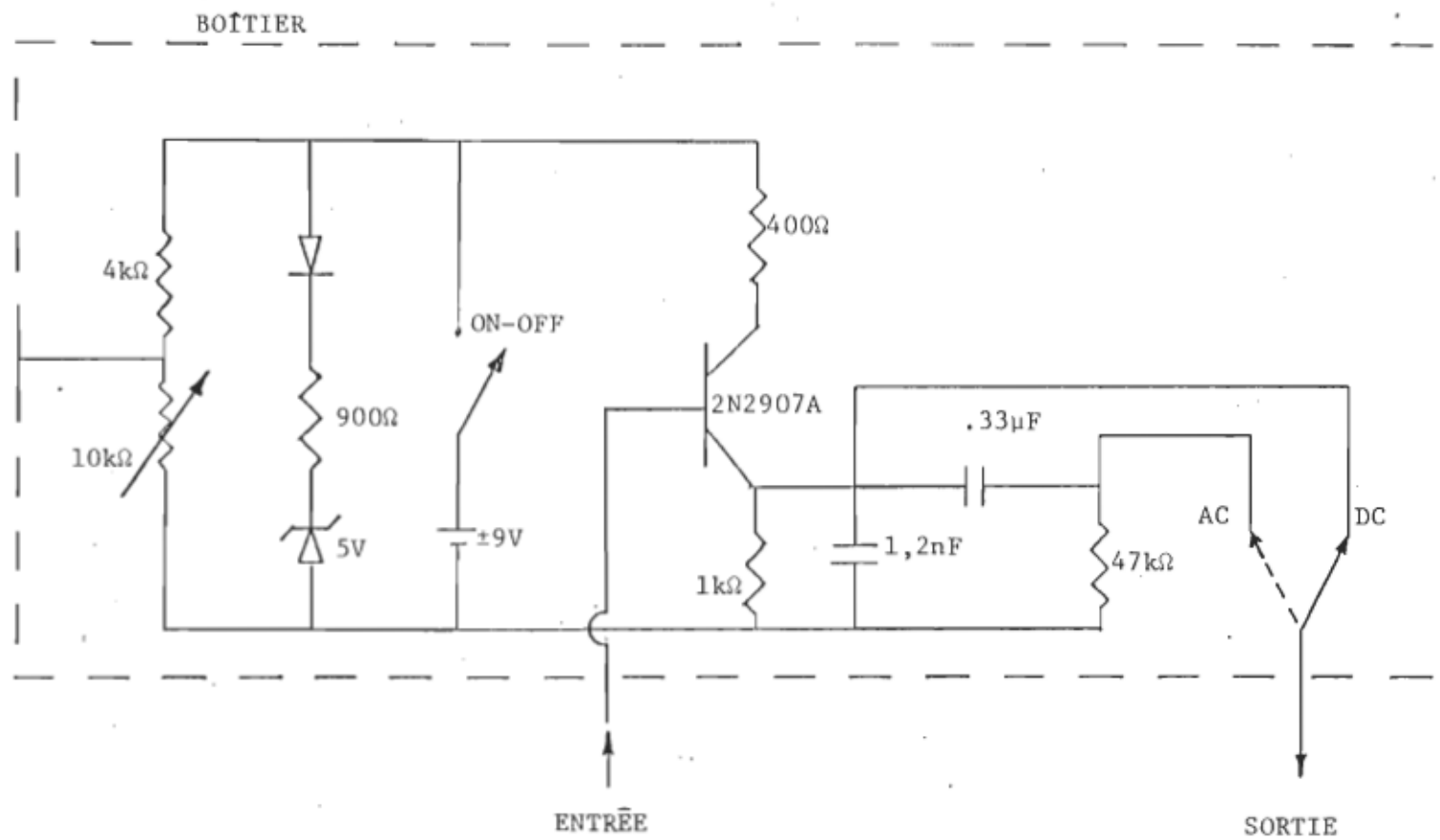


FIGURE 9 - Convertisseur courant-voltage

gel-dégel dans ce dernier (voir figure 10). Le tout constitue l'ensemble cellule-ballon.

n) Accessoires utiles

Pour rendre efficace une expérience de photolyse éclair, certains accessoires sont relativement utiles. D'une importance moindre, ces instruments jouent quand même un certain rôle; ils nous assurent une juste évaluation. Ces instruments sont:

i. Lampe à vapeur de mercure

Les raies d'émission de la lampe à vapeur de mercure, connues avec précision, s'enregistrent facilement sur une plaque photographique. Ainsi, on dispose d'une échelle de longueur d'onde assez précise pour interpréter quantitativement le spectre d'absorption.

ii. Bain thermostaté

L'usage de la cellule CQ-107 nous permet de faire circuler un liquide dans la chemise de refroidissement. Il vaut mieux conserver dans le liquide une température constante. Ainsi, on comprend facilement la grande utilité d'un bain thermostaté.

Par exemple, avec le n-hexane comme solvant, la solution entraine facilement en ébullition, et ce immédiatement après l'éclair photolytique. Donc, pour contrer ce problème, on faisait circuler de l'eau à 15°C dans la chemise de refroidissement.

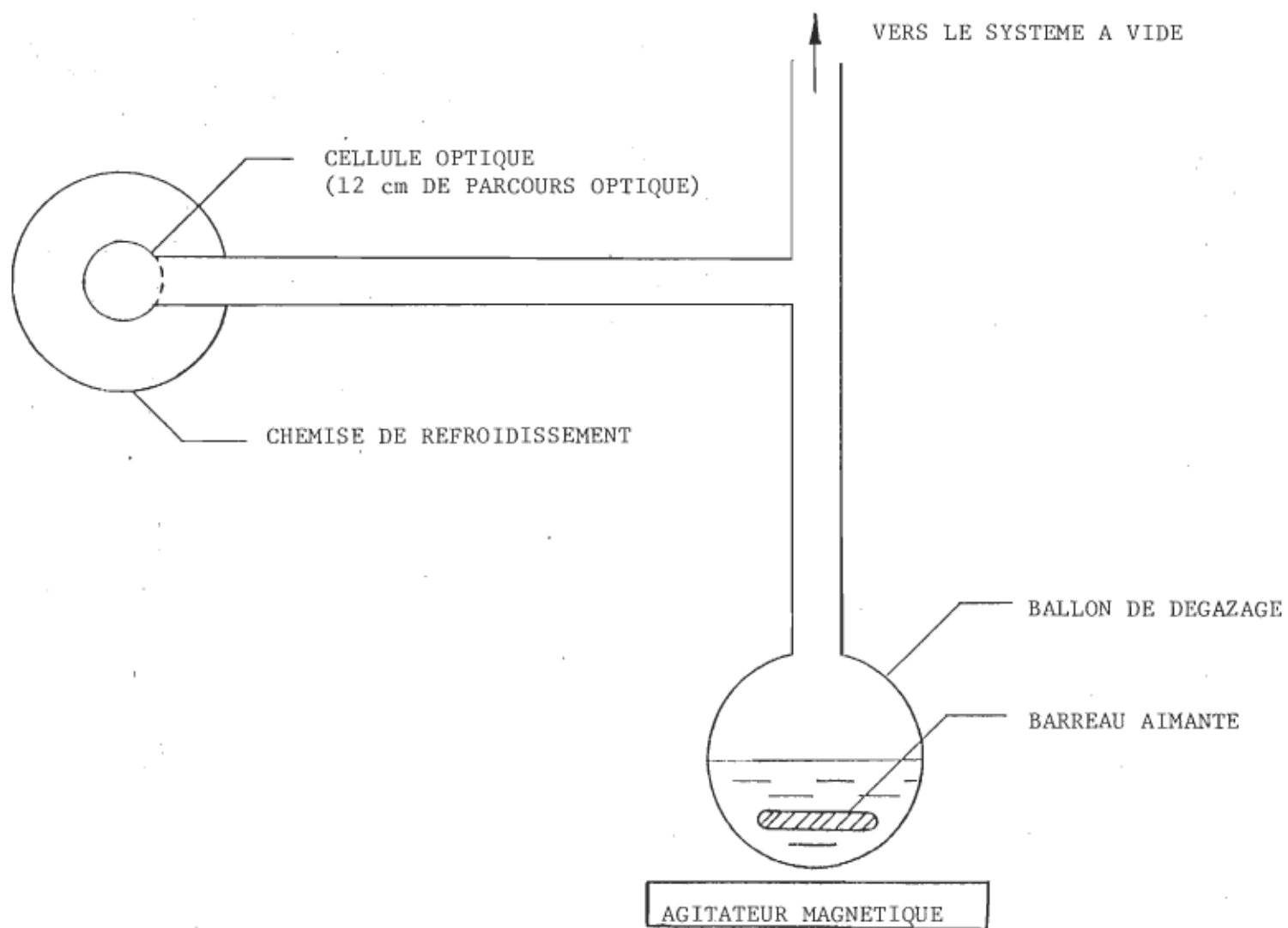


FIGURE 10 - Ensemble cellule-ballon.

Nous avons utilisé le bain thermostaté "MGW Lauda de la compagnie Brinkmann Circulator, K4R".

Ses caractéristiques sont les suivantes:

Echelle de température	: -35 à 150°C
Sensibilité	: $\pm 0,01^\circ\text{C}$
Fiabilité	: $\pm 0,01$ à $0,02^\circ\text{C}$

3. Mise en fonction de l'appareil de photolyse éclair

L'alignement des composantes optiques constitue une phase essentielle dans la mise en fonction de l'appareillage. On place d'abord un laser à l'extrémité du rail la plus éloignée du monochromateur, et nous faisons en sorte, au moyen de pointeurs, que le rayon soit parallèle au rail. De plus, nous dirigeons perpendiculairement le rayon au centre de l'entrée du monochromateur.

Après, on installe sur le rail le tube d'écrans et on s'assure que le rayon passe au centre de ses extrémités; puis, on le place à l'entrée du monochromateur. Ensuite, on installe l'abris FH-1275 sur le montage et on refait les mêmes opérations pour l'alignement. Pour tirer plus de lumière de la source d'analyse, on installe une lentille sur le montage, et on fait passer le rayon au centre de celle-ci. Enfin, on installe une cellule et on s'assure de l'ajustement de son support pour que le faisceau traverse perpendiculairement ses fenêtres.

Nous procédons à la dernière étape par l'installation d'une des sources d'analyse. Si nous débutons avec la source à éclairage continue, on allume en premier lieu la lampe K-1, puis la source de tension du tube photomultiplicateur, le convertisseur courant-voltage et l'oscilloscope. Ensuite, on déplace la source d'analyse jusqu'à l'obtention d'une tension maximale.

Quelquefois, certains problèmes proviennent de la lampe K-1 dans son abri; en effet, lorsqu'on la pousse trop profondément dans sa borne négative, l'arc électrique peut être trop bas par rapport à la sortie de l'abri; de là, une perte de lumière et certains troubles d'ajustement peuvent résulter. L'arc doit être vis-à-vis le centre de la sortie.

D - Manipulations expérimentales

Dans cette partie, nous décrivons la procédure à suivre avec l'appareillage de photolyse éclair et les éléments auxiliaires. Nous pourrions ainsi obtenir la photographie du spectre d'absorption, ou l'enregistrement de la courbe de décroissance.

1. Préparation des solutions

La qualité de la solution à étudier repose en grande partie sur la propreté de la verrerie utilisée. Pour atteindre un niveau de propreté acceptable, nous procédons comme suit:

- Tremper toute la verrerie dans l'acide no-chromix;
- Rincer cinq fois à l'eau du robinet et cinq fois à l'eau déminéralisée;
- Tremper dans l'hydroxyde de sodium 0,01 N;
- Rincer vingt fois à l'eau déminéralisée;
- Sécher le tout dans une étuve à 100°C.

La préparation de la solution d'anthracène ou de naphthalène se fait en déposant le soluté dans un ballon de 25 ml, que l'on remplit pour obtenir la concentration désirée. Ensuite, on transfère 15 ml de cette solution dans un ballon de dégazage, et on garde le reste pour le spectre d'absorption singlet-singlet.

La solution de chlorophylle a a été préparée par monsieur Gaétan Munger.

2. Dégazage des solutions

Cette étape constitue la démarche finale dans la purification de la solution. Elle débute avec un prélèvement de 15 ml de solution, ensuite déposé dans le ballon. Puis, on attache l'ensemble cellule-ballon au système à vide, et on plonge le ballon dans l'azote liquide. Lorsque le solvant est gelé, on ouvre R6 (voir figure 4) pour faire le vide dans l'ensemble. Quand la pression est suffisamment basse, on ferme R6. Puis on dégèle le solvant et on installe l'agitateur magnétique. Cette agitation permettra à l'oxygène de se dégager du solvant. Après, on recommence le cycle gel-dégel pour obtenir une pression inférieure à 0,133 mPa (10^{-6} Torr). Une fois l'objectif atteint, on

scelle au chalumeau l'ensemble cellule-ballon par un chauffage uniforme de la constriction: durant cette opération, on doit prendre garde aux gaz émis par la paroi du tube.

Quand on a coupé la constriction, on dégèle la solution et on la transvide partiellement dans la cellule.

3. Mise en place de la cellule optique

Une fois la solution dégazée dans la cellule, nous plaçons le réceptacle dans l'abri FH-1275. Après, s'il s'agit de la cellule CQ-107 et qu'on veuille y faire passer un liquide à température constante, on rattache les boyaux du bain thermostaté aux sorties de la chemise. Si la température du liquide enregistre un différence de plusieurs degrés avec la solution, on compte dix à quinze minutes pour permettre à la solution d'atteindre la température désirée; de plus, durant le réajustement du solvant à la nouvelle température, des courants de convections se font dans la cellule. Ces mouvements de liquide provoquent un déplacement du faisceau lumineux.

4. Mesures spectroscopiques

Les mesures spectroscopiques qui ont été prises dès 1949 furent précises à quelques dixièmes de nanomètres près (Porter, 1950) et en fait, aucun problème quant à la spectroscopie moléculaire des états triplets n'a été rapporté depuis ce temps.

Pour commencer, nous installons la lampe spectroscopique sur le montage, et nous vissons à la sortie du monochromateur les éléments nécessaires à la photographie. La fente d'entrée doit correspondre aux dimensions de 2 mm par 100 μ m.

Si l'on utilise le porte-plaque et le film Kodak, il s'agit d'aller en chambre noire et d'y charger le porte-plaque. Une fois les poses prises, le développement des films en chambre noire se fait de la façon habituelle des pellicules de ce type.

Le film installé sur le monochromateur, nous allumons les composantes A, B, C, D et E. Puis, on sélectionne sur la composante D le délai entre les deux éclairs, on charge les condensateurs des composantes A et B, et on déclenche l'éclair photolytique. Nous avons ainsi sélectionné un spectre d'absorption. Ensuite on photographie le spectre de référence, c'est-à-dire l'éclair spectroscopique seul. Enfin, on termine avec le spectre d'émission du mercure pour calibrer la photo. Dans ce dernier cas, on ouvre la fente à 10 μ m et on expose la photo pendant une seconde (Polaroid, type 55).

Après le développement et le séchage du négatif, on analyse chaque photographie au microdensitomètre pour rapporter sur un graphique l'absorbance mesurée.

On a utilisé un appareil "Clifford Densicomp Model 445" intégré avec un "Pentaflow Model 8500P". Cet ensemble est vendu par la compagnie "Clifford Instruments".

5. Mesures cinétiques

Il est plus difficile de procéder aux manipulations préparatoires à une mesure de la cinétique de décroissance qu'à celle de spectroscopie. Toutefois, son avantage réside dans la visualisation immédiate du résultat sur l'écran de l'oscilloscope.

La première étape consiste à activer les unités et les appareils concernés dans la mesure. Plus exactement, on désigne les unités A, C, E, G, la source de tension, le convertisseur courant-voltage et l'oscilloscope. Ensuite, on procède à l'ajustement de l'intensité du faisceau d'analyse pour obtenir la tension de base désirée. Après, on sélectionne une échelle horizontale et verticale sur l'oscilloscope, et enfin on choisit l'énergie qui sera dissipée par les lampes photolytiques.

La dernière étape concerne la photographie de la courbe de décroissance. On débute avec le déclenchement des lampes photolytiques. De ceci résulte l'enregistrement de la courbe de décroissance par l'oscilloscope. A la figure 11, on peut voir une courbe caractéristique de la décroissance des états triplets. Enfin, on la photographie avec un appareil photo 35 mm.

E - Traitement des données

Dans cette dernière phase, nous déduisons, à partir du spectre d'absorption, les longueurs d'onde des transitions $T_1 \rightarrow T_n$. Ensuite,

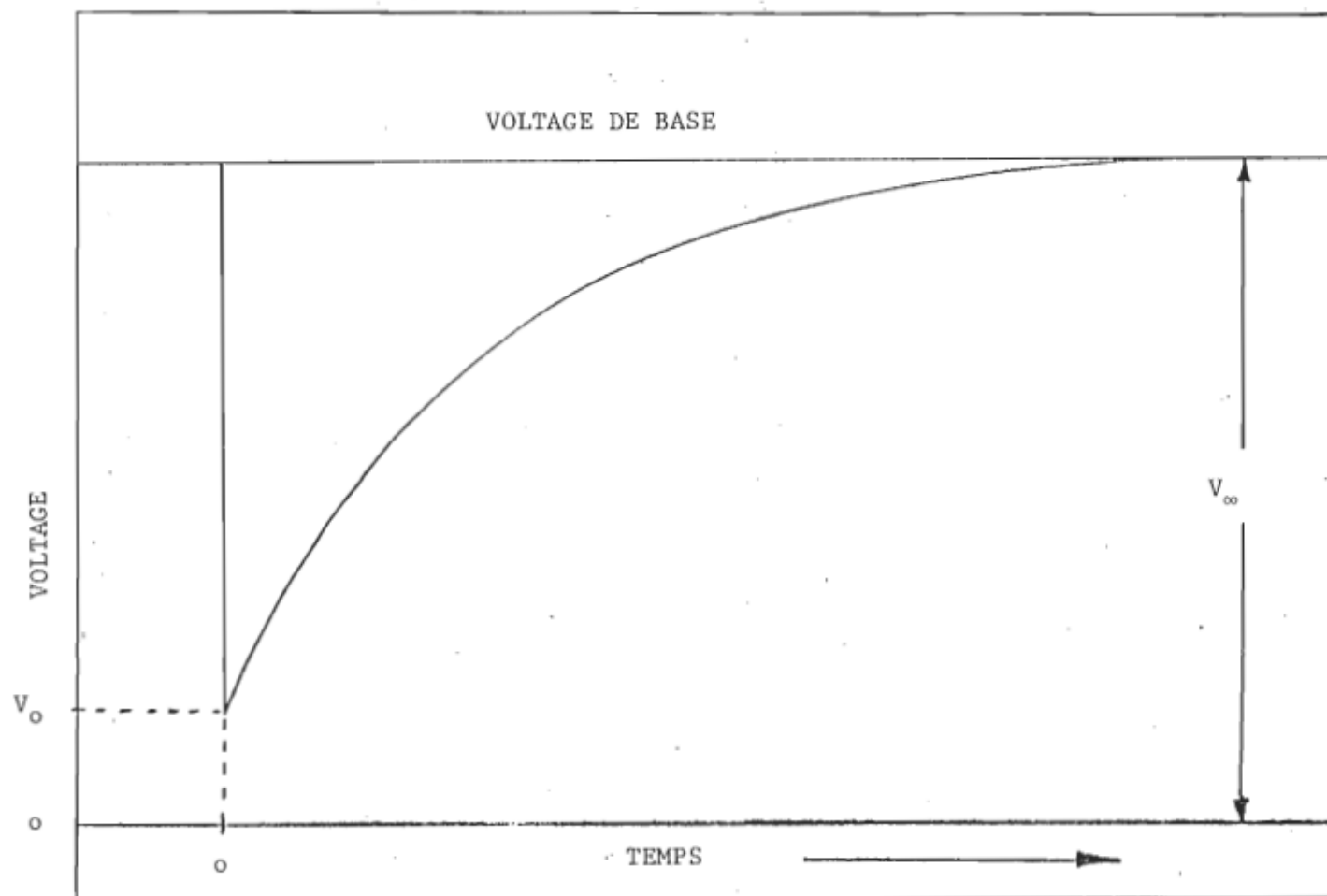


FIGURE 11 - Courbe caractéristique de la décroissance des états triplets.

nous trouvons l'équation de l'absorbance de la solution. Nous procédons à partir du tracé sur l'écran de l'oscilloscope.

1. Spectroscopie

Nous considérons d'abord le graphique du microdensitomètre; on y retrouve les courbes d'absorbance de l'état métastable. La soustraction et la division de ces courbes avec le spectre référentiel fait ressortir les bandes désirées. Le programme SPECTR effectue ces opérations à partir du lecteur optique et du programme PROG 01 (Béliveau et al., 1981). Le lecteur optique se situe au Centre de calcul de l'U.Q.T.R.

On connaît la quasi-linéarité de l'étalement des longueurs d'ondes sur la plaque photographique. Ceci nous permet de procéder à une interpolation linéaire à partir des raies d'émission du mercure.

2. Cinétique

La projection du tracé de l'oscilloscope sur un graphique nous permet de prélever les coordonnées de la courbe de décroissance; nous avons procédé de la façon suivante:

- Tracer fidèlement la courbe projetée;
- Lisser la courbe expérimentale;
- Lire la courbe lissée au moyen du lecteur optique.

Ensuite, les coordonnées brutes sont traitées par le programme PROG 01. Celui-ci réajustera les axes, classera les coordonnées, les

calibrera et les interpolera. Après, le programme RELI les transformera d'abord en absorbance, puis en $\frac{\Delta \ln A}{\Delta t}$ en fonction de A.

Enfin, le programme REG (Baillargeon et al., 1977) effectuera la régression linéaire de ces dernières coordonnées; il trouvera la pente, l'intercepte et l'incertitude sur chacune de ces valeurs.

Pour trouver l'absorbance, on se sert de l'équation suivante:

$$A = \log V_{\infty} / V_{(t)}$$

où V_{∞} est la tension de base et $V_{(t)}$, la tension à un temps donné (voir figure 11).

Enfin, à partir des valeurs calculées de k_1 et k_2 , on en dégagera une valeur moyenne et un écart statistique.

CHAPITRE IV

RESULTATS

IV - RÉSULTATS

Dans cette partie, il s'agit de mettre en tableaux les résultats expérimentaux, ainsi que les conditions préalables aux mesures. Les noms des expériences proviennent des cahiers de laboratoire.

A - Spectroscopie

Pour les mesures spectroscopiques de l'anthracène, nous avons opéré à la température de la pièce. Nous avons utilisé le n-hexane comme solvant. Les résultats sont présentés au tableau 2.

TABLEAU 2

Liste des résultats de la spectroscopie d'absorption des états triplets de l'anthracène

	V _{SP} kV	V _{PH} kV	C μF	Fente mm	λ _{T1} nm	λ _{T2} nm	[S] x10 ⁻⁴ M	Δt μs
AH-6	9.0	7.5	20	.5	419.4	-	.28	85
AH-10	9.4	8.4	20	.4	419.5	-	1	85
AH-15	10.0	9	20	.4	419.7	-	2	85
AH-16	10.0	9	20	.4	419.5	397.4	2	35
AH-19	8.0	8.0	20	.15	419.6	398.3	.5	35
AH-23	8.0	7.5	20	.15	420.0	398.4	.5	35

où Δt = intervalle de temps entre l'éclair de photolyse et l'éclair spectroscopique.

Une compilation de ces résultats nous donne:

$$\lambda_{T1} = 420 \pm 2 \text{ nm}$$

$$\lambda_{T2} = 398 \pm 4 \text{ nm.}$$

Dans le tableau 2, V_{SP} est le voltage spectroscopique et V_{PH} , le voltage photolytique. L'étude du naphthalène dans le cyclohexane fut plus brève; elle confirma le bon fonctionnement de l'appareillage. On présente les résultats au tableau 3.

TABLEAU 3

Résultats de la spectroscopie d'absorption des états triplets du naphthalène

	V_{SP} kV	V_{PH} kV	C μF	Fente mm	λ_{T1} nm	λ_{T2} nm	λ_{T3} nm	[S] $10^{-4}M$	Δt μs
NH-1	10	9	20	,4	411.1	388.4	369.0	1	35

La température était celle de la pièce et le solvant, le cyclohexane. On donne un exemple de lecture au microdensitomètre à la figure 12 pour AH-19, et à la figure 15 pour NH-1. A ces lectures, on ajoute les spectres de différence et de division aux figures 13, 14, 16 et 17.

B - Cinétique

Cette section est divisée en trois parties: elles portent sur l'analyse de l'anthracène, de la chlorophylle a et de la bis-chlorophyllide a.

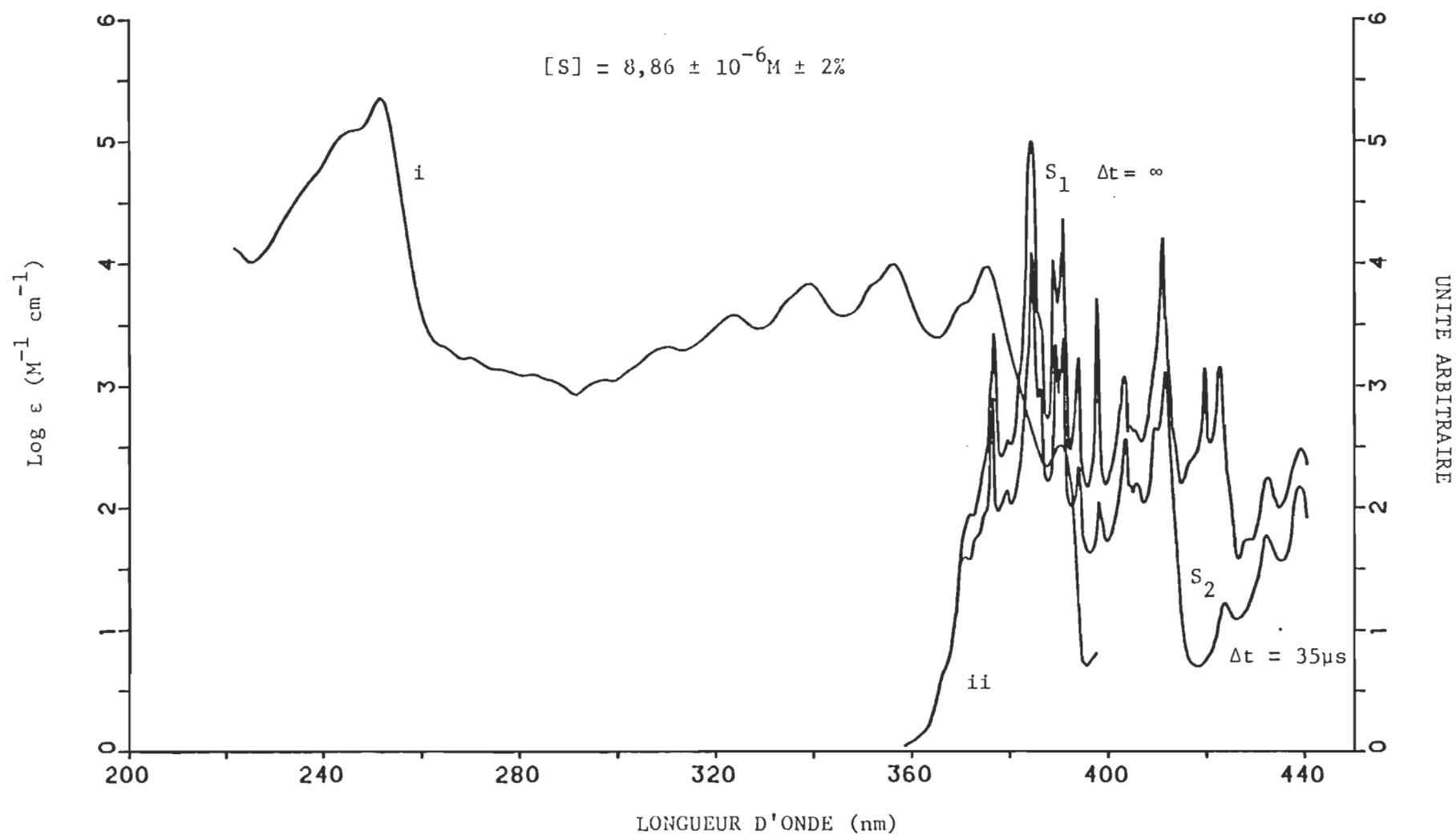


FIGURE 12 - i) Absorptivité de l'anthracène dans le n-hexane

ii) Lecture au microdensitomètre du spectre d'absorption des états triplets de l'anthracène dans le n-hexane.

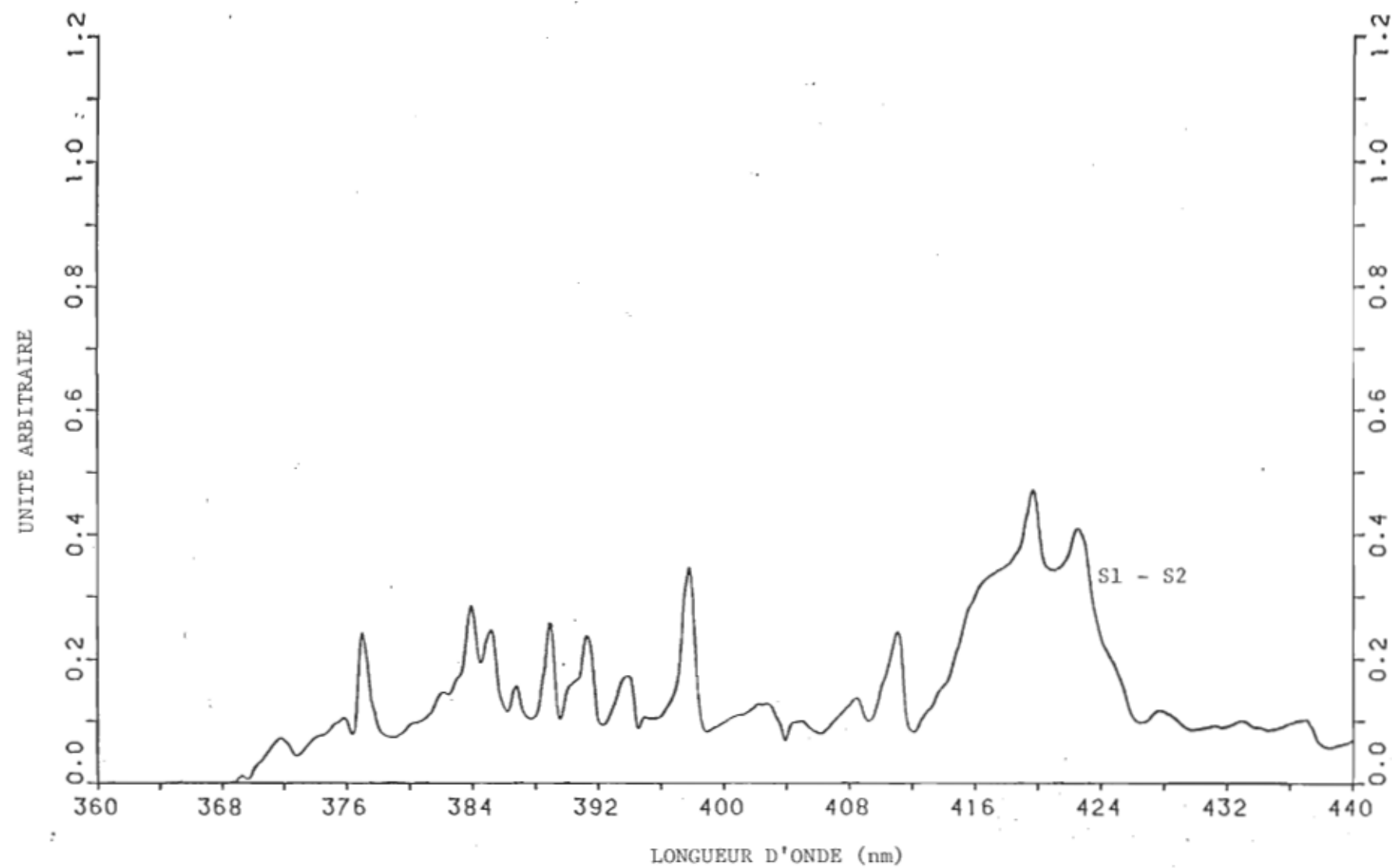


FIGURE 13 - Différence des courbes de la figure 12.

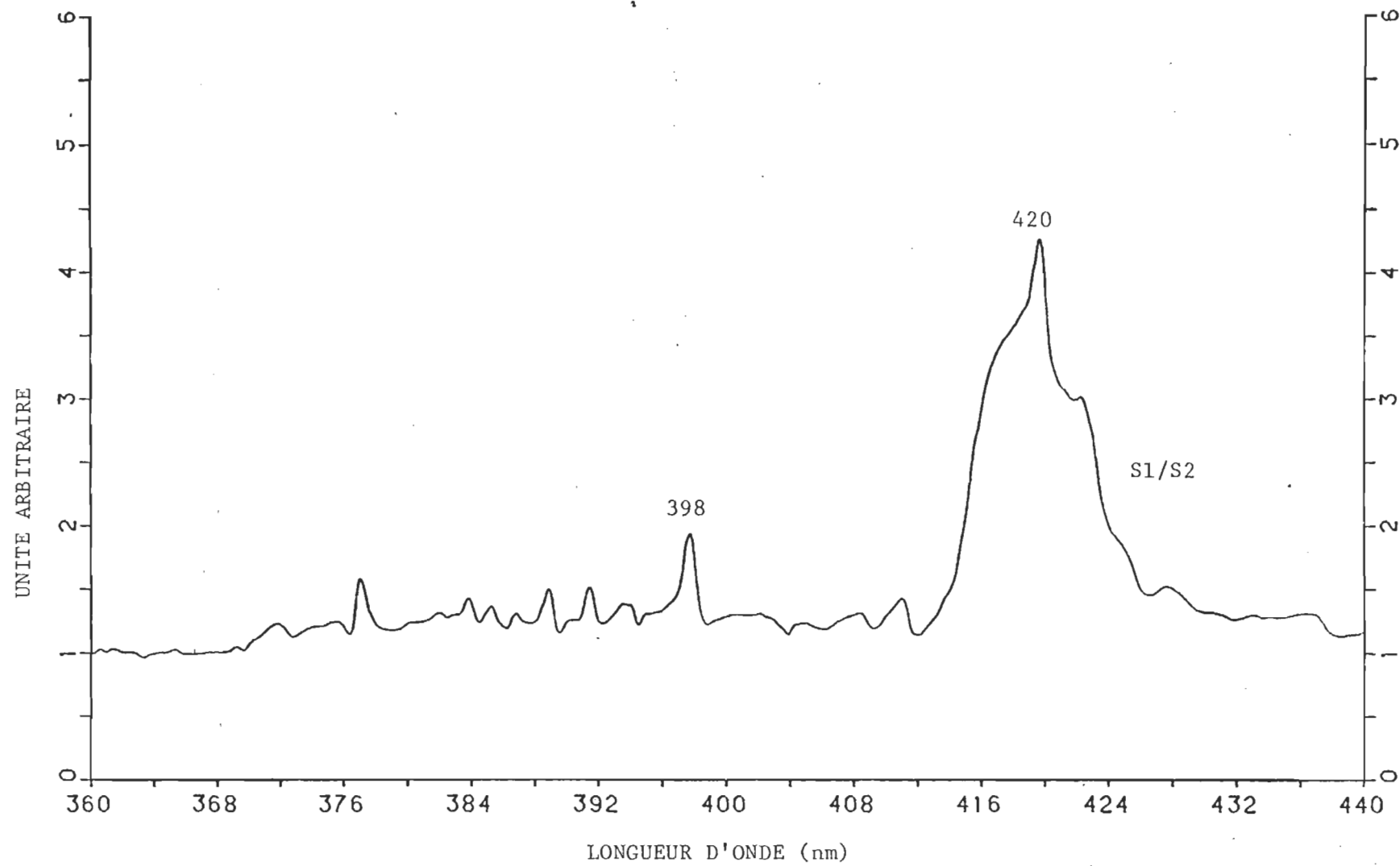


FIGURE 14 - Quotient des courbes de la figure 12.

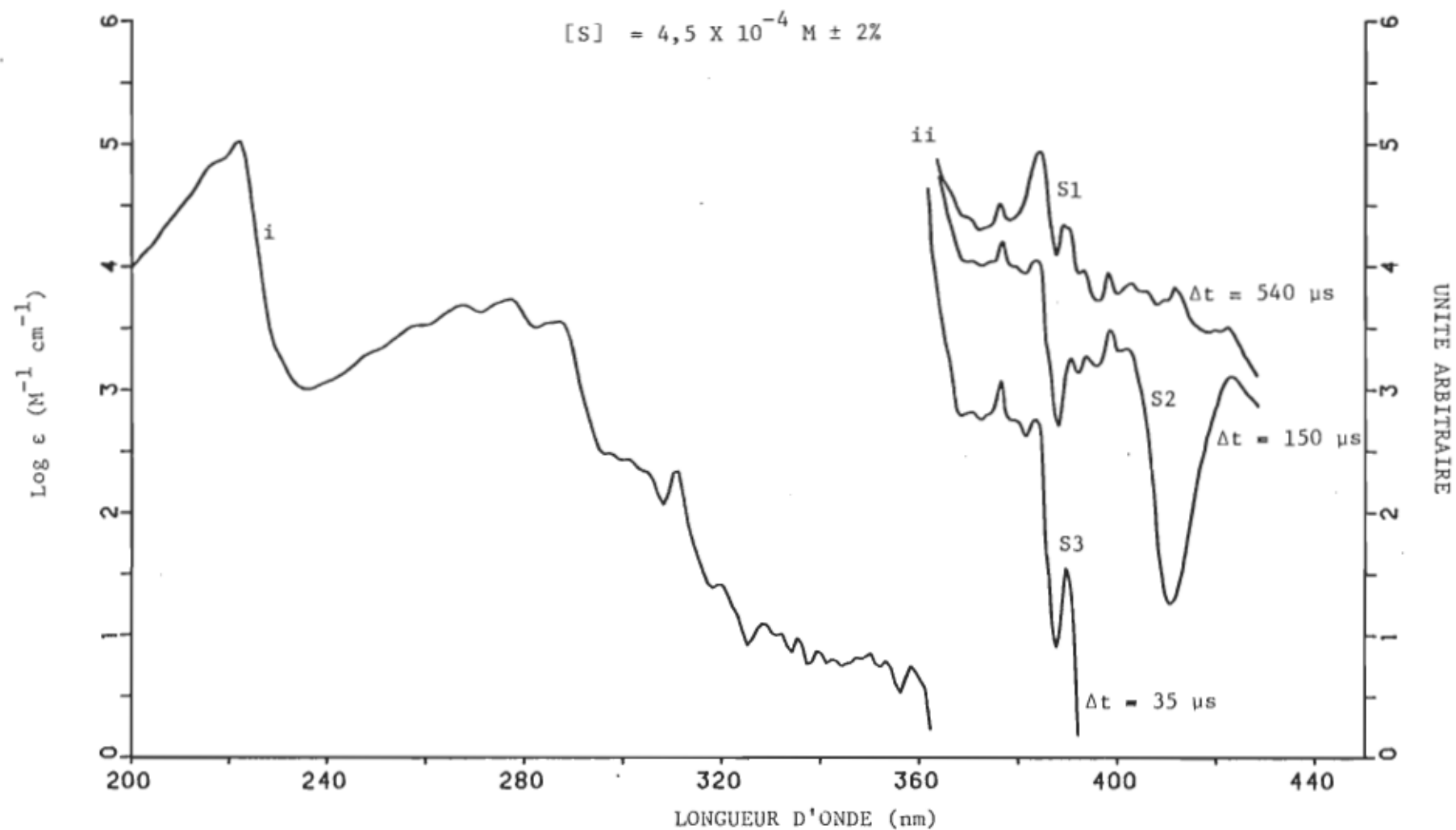


FIGURE 15 - i) Absorptivité du naphthalène dans le cyclohexane.

ii) Lecture au microdensitomètre du spectre d'absorption des états triplets du naphthalène dans le cyclohexane.

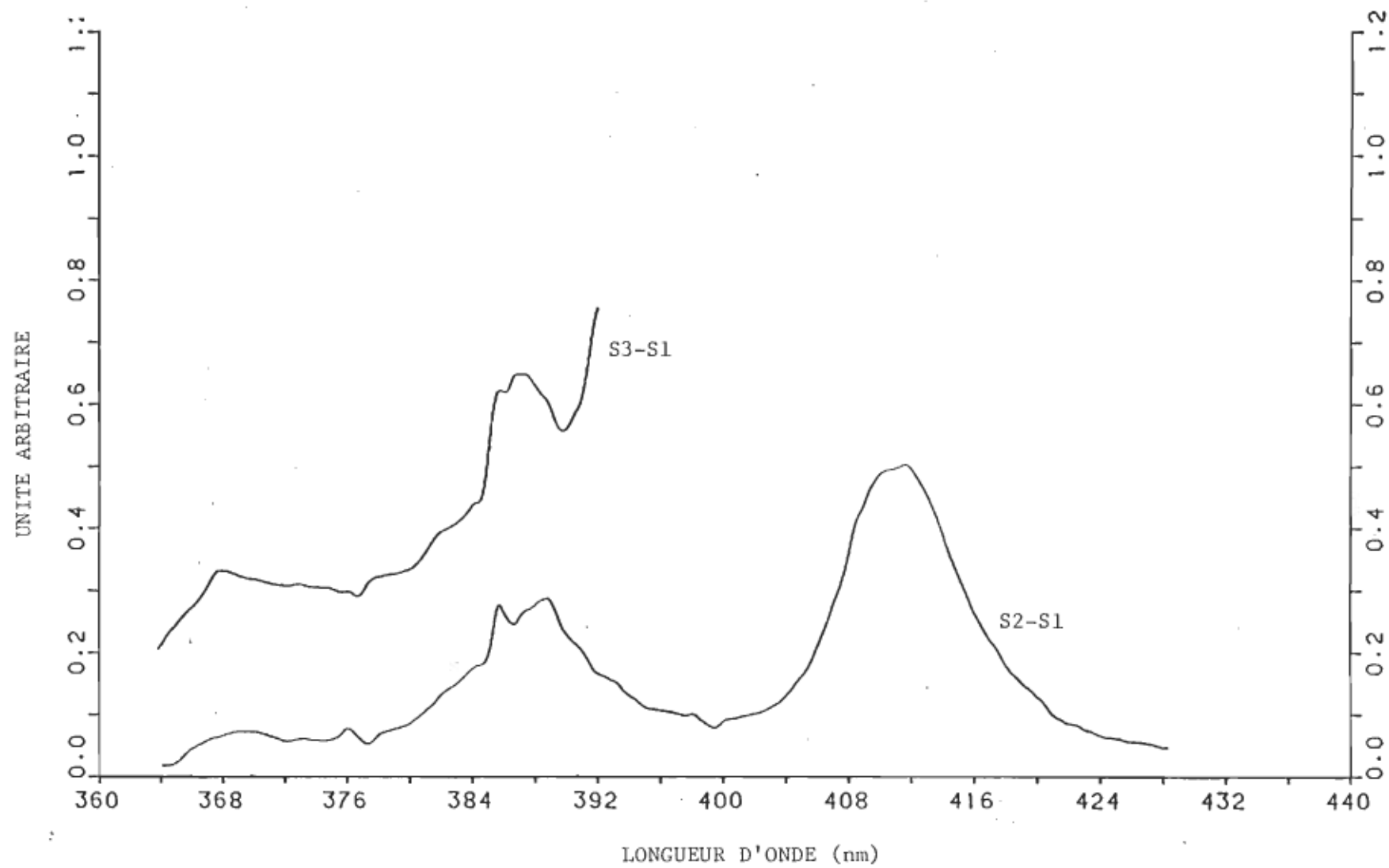


FIGURE 16 - Différences des courbes de la figure 15.

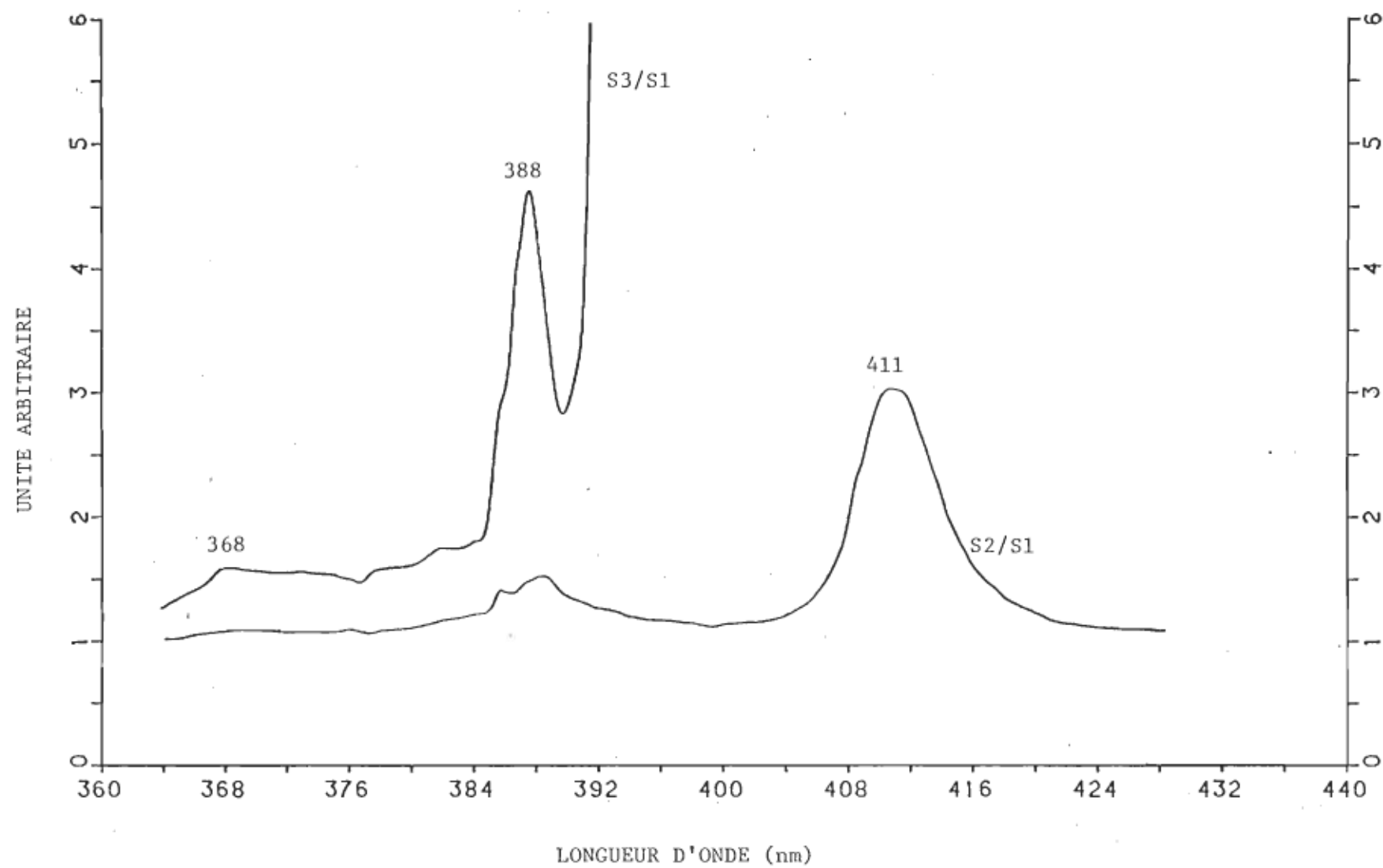


FIGURE 17 - Quotients des courbes de la figure 15.

Nous entamons chaque partie avec un tableau descriptif des conditions expérimentales des analyses. Ensuite, nous enchaînons avec trois exemples de résultats; chacun de ces exemples est composé de deux graphiques. Le premier reproduit la courbe de décroissance de la population des molécules excitées à l'état triplet. Le second traduit cette décroissance en coordonnées de $-\Delta \ln A / \Delta t$ et d'absorbance. A ceci, on ajoute la droite calculée par le programme REG. Enfin, chaque partie est complétée avec un tableau de résultats.

1. Anthracène

Nous présentons pour commencer les conditions expérimentales au tableau 4.

TABLEAU 4

Conditions expérimentales dans l'analyse de l'anthracène

	AH-47C	AH-50A	AH-51A
V_{PH} (kV)	2	2	2
C (μF)	5	5	5
V_{PM} (V)	750	750	750
Fentes (μm)	600x600	600x600	600x600
λ analyse (nm)	420	420	420
Solvant	n-hexane	n-hexane	n-hexane
Concentration (M)	$1,29 \times 10^{-5}$	$2,64 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$

où V_{PM} est le voltage du tube photomultiplicateur.

Aux figures 18, 19 et 20, nous présentons des exemples de courbes de décroissance; nous établissons aussi des coordonnées sur un graphique de $-\Delta \ln A / \Delta t$ en fonction de A . Ce dernier résulte du traitement mathématique de la courbe de décroissance.

Au tableau 5, on a les valeurs de k_1 et k_2 calculées par la régression linéaire.

TABLEAU 5
Constantes k_1 et k_2 de l'anthracène

	$k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	# éclair
AH-47C5	130 ± 20	$8\,300 \pm 300$	9
AH-50A5	140 ± 40	$7\,100 \pm 400$	15
AH-50A6	170 ± 40	$7\,800 \pm 400$	20
AH-51A7	150 ± 20	$7\,500 \pm 400$	30
AH-51A9	160 ± 20	$9\,000 \pm 600$	51

Les valeurs moyennes de ces deux colonnes de résultats sont les suivantes:

$$k_1 = 150 \pm 20 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 8\,000 \pm 1\,000 \text{ s}^{-1}.$$

Toutefois, on a vu que: $k_2 = k_2' / (\epsilon_t - \epsilon_s) x$.

AM-47C5 ECLAIR NO. 9

* COURBE CAPACITATIVE.

* POTASE DE BASE

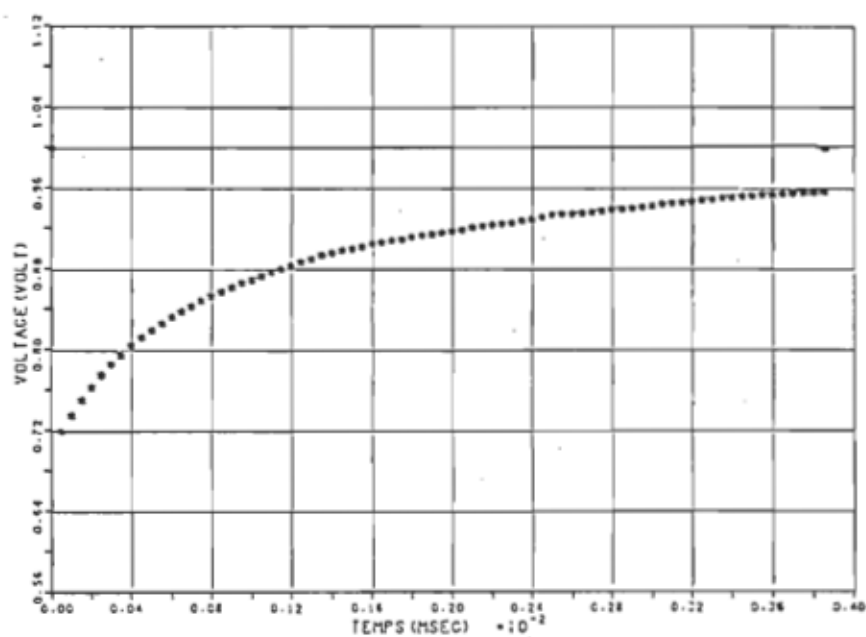


FIGURE 18a - Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de l'anthracène.

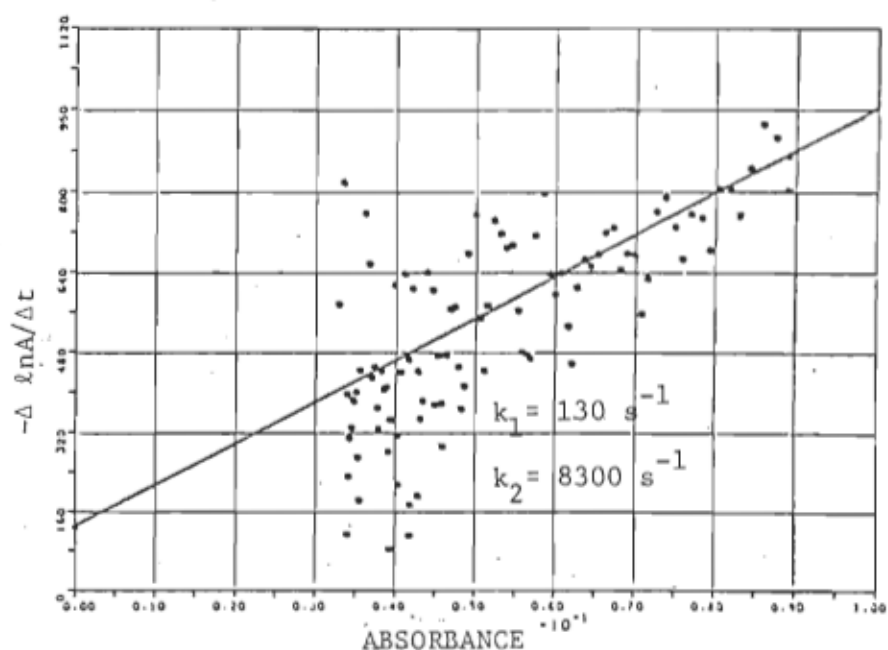


FIGURE 18b - Cinétiques de l'anthracène.

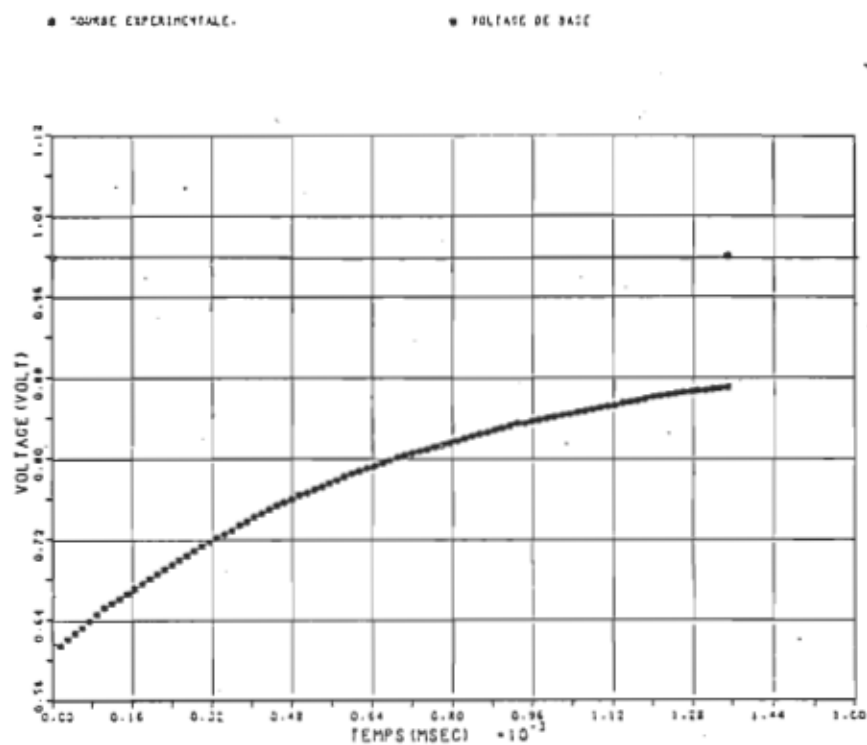


FIGURE 19a - Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de l'anthracène.

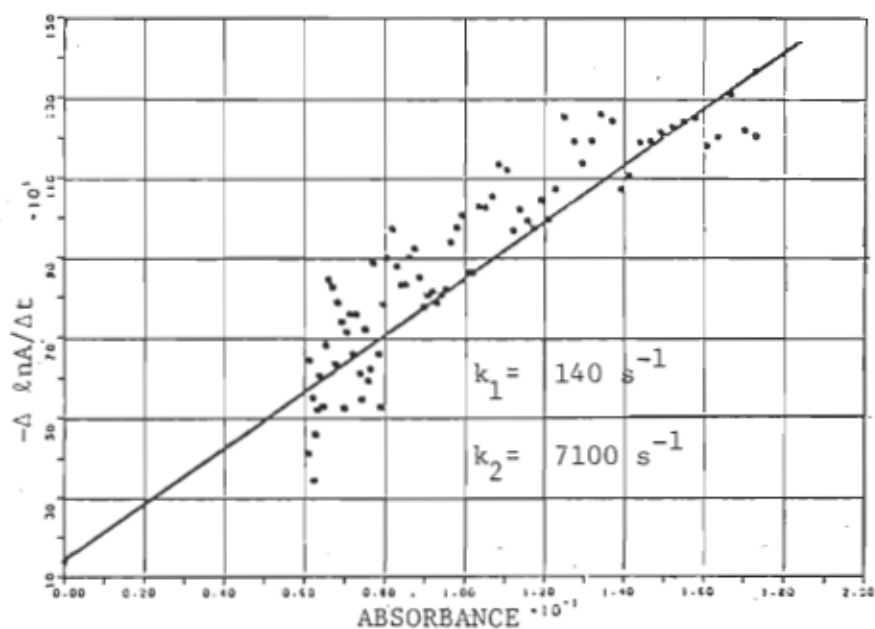


FIGURE 19b - Cinétiques de l'anthracène

AM-51A7 ECLAIR NO. 30

* COURBE EXPERIMENTALE.

* TOUTAGE DE BASE

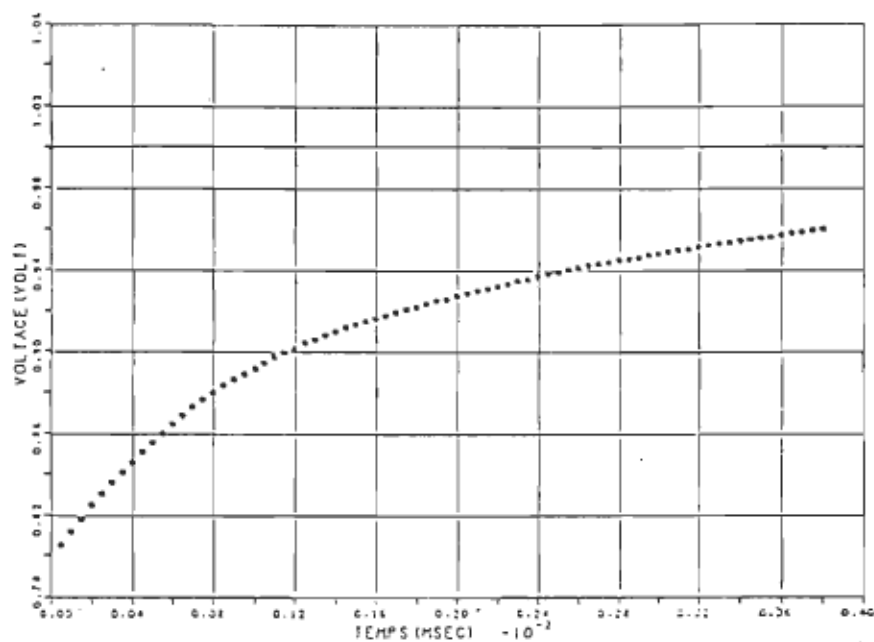


FIGURE 20a - Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de l'anthracène

* COURBE EXPERIMENTALE.

* COURBE CALCULEE.

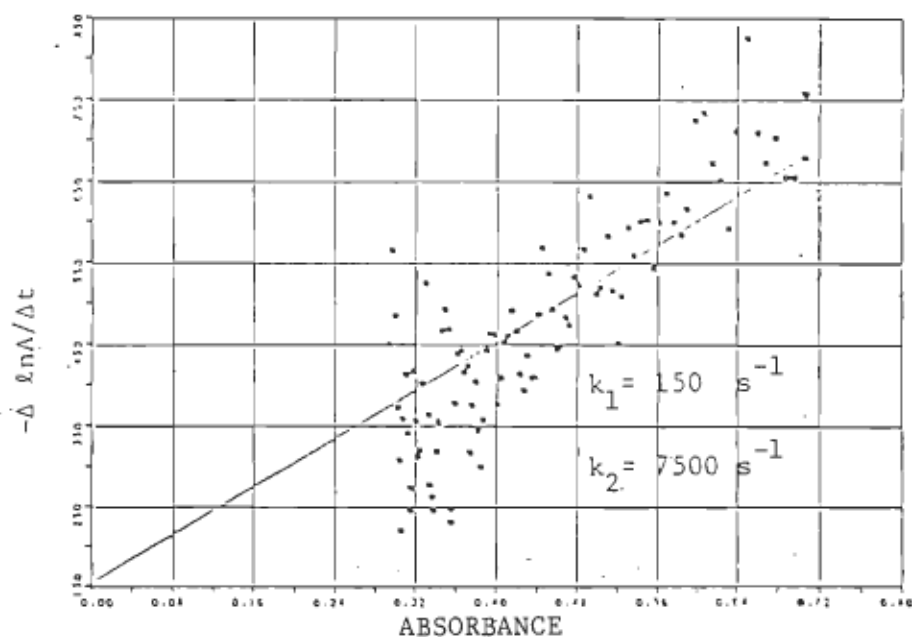


FIGURE 20b - Cinétiques de l'anthracène

En sachant que $x = 12$ cm,
 et que $(\varepsilon_t - \varepsilon_s) = 4,6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Jackson et al., 1960),
 on a: $k'_2 = (4,4 \pm 0,6) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Donc les constantes de désactivation pour l'anthracène dans le n-hexane sont les suivantes:

$$k_1 = 150 \pm 20 \text{ s}^{-1}$$

$$k'_2 = (4 \pm 1) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2. Chlorophylle a

Débutons avec les conditions expérimentales présentées au tableau 6.

TABEAU 6

Conditions expérimentales dans l'analyse de la chlorophylle a

	Série 1	Série 2	Série 3
V_{PH} (kV)	3	3	3
C (μF)	40	40	5
V_{PM} (V)	750	750	750
Fentes (μm)	500x500	500x500	500x500
λ analyse (nm)	462	462	462
Solvant	Benzène	Benzène	Benzène
Concentration(M)	$3,12 \times 10^{-6}$	$2,79 \times 10^{-6}$	$2,27 \times 10^{-6}$

Les figures 21, 22 et 23 représentent les mêmes types de courbes que les trois figures précédentes.

FHL-A/SCHIZENT 3-2 ECLAIR NO. 6

* SOURCE EXPERIMENTALE

* VOLTAGE DE BASE

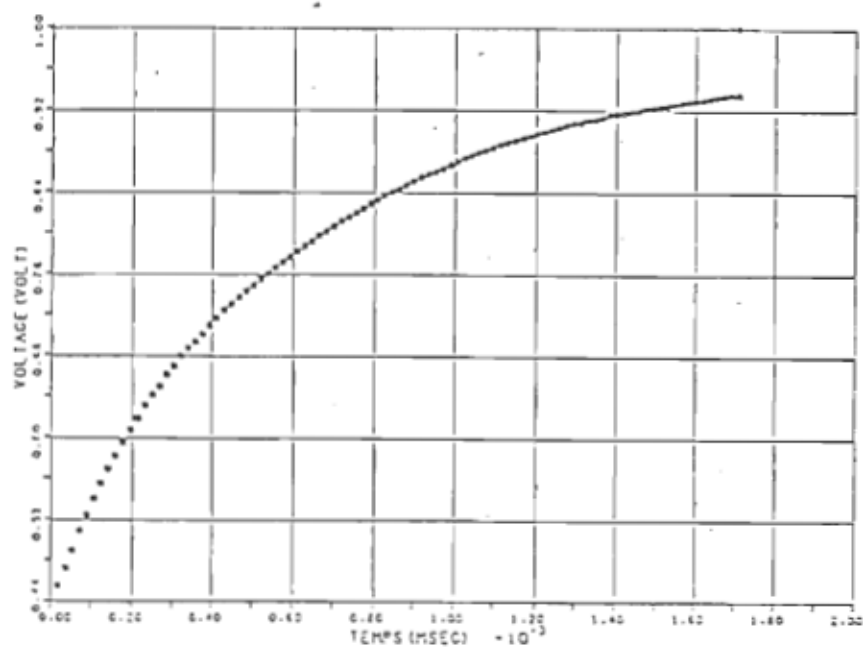


FIGURE 21a - Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la chlorophylle a

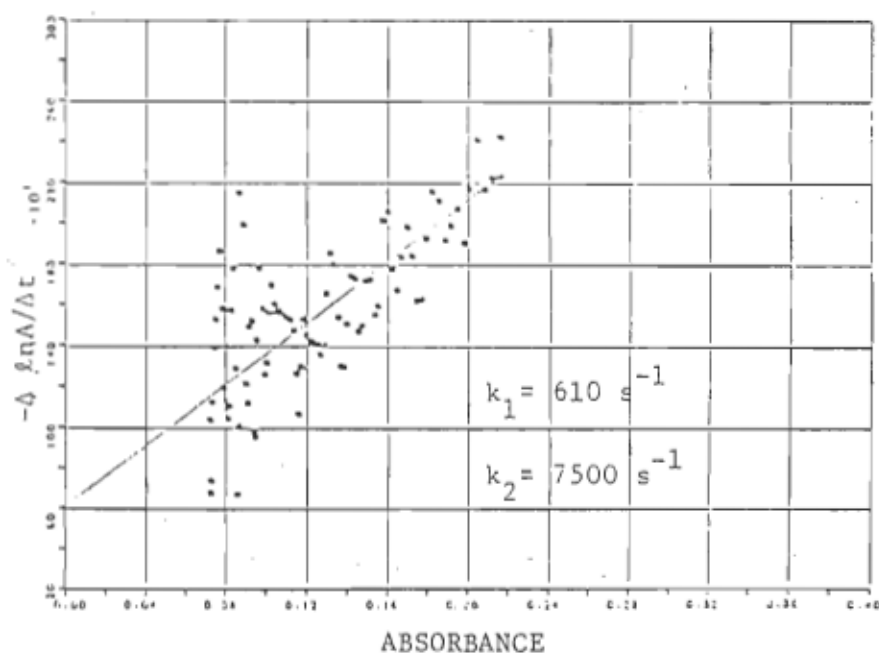


FIGURE 21b - Cinétiques de la chlorophylle a

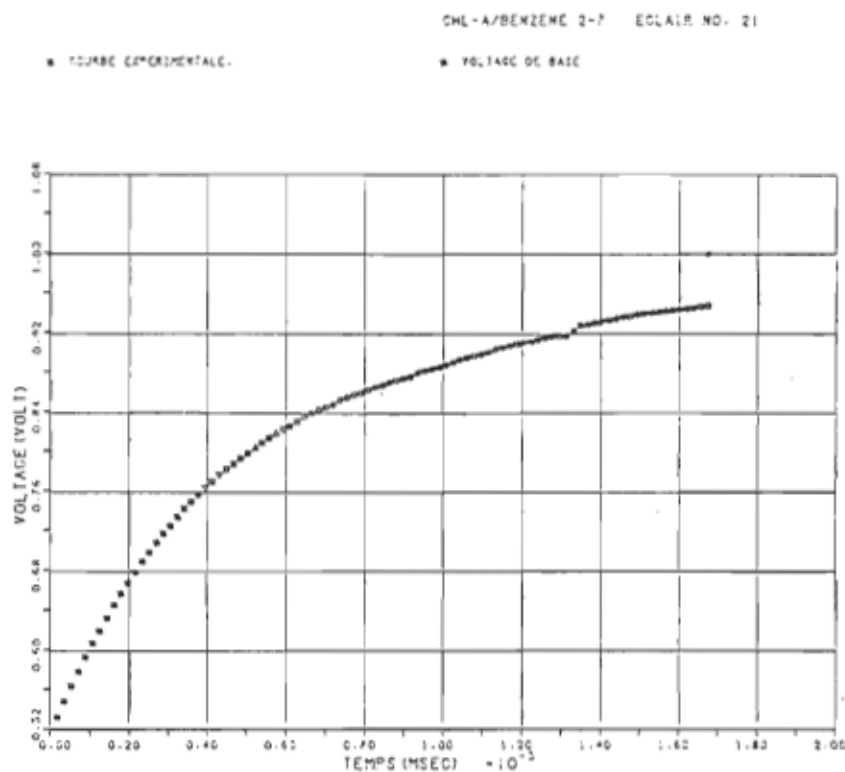


FIGURE 22a - Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la chlorophylle a

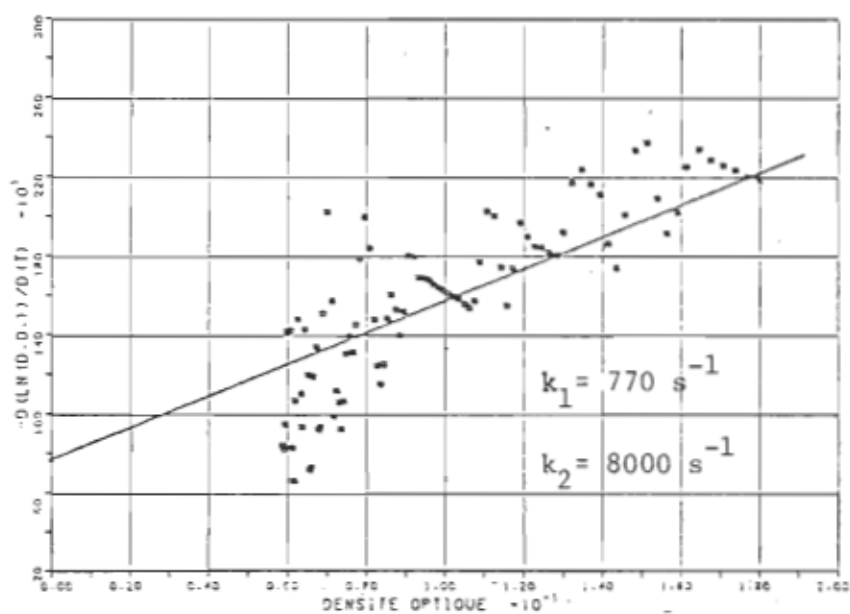


FIGURE 22b - Cinétiques de la chlorophylle a

CHL-A/BENZENE 3-2 ECLAIR NO. 5

* COURBE EXPERIMENTALE.

* VOLTAGE DE BASE

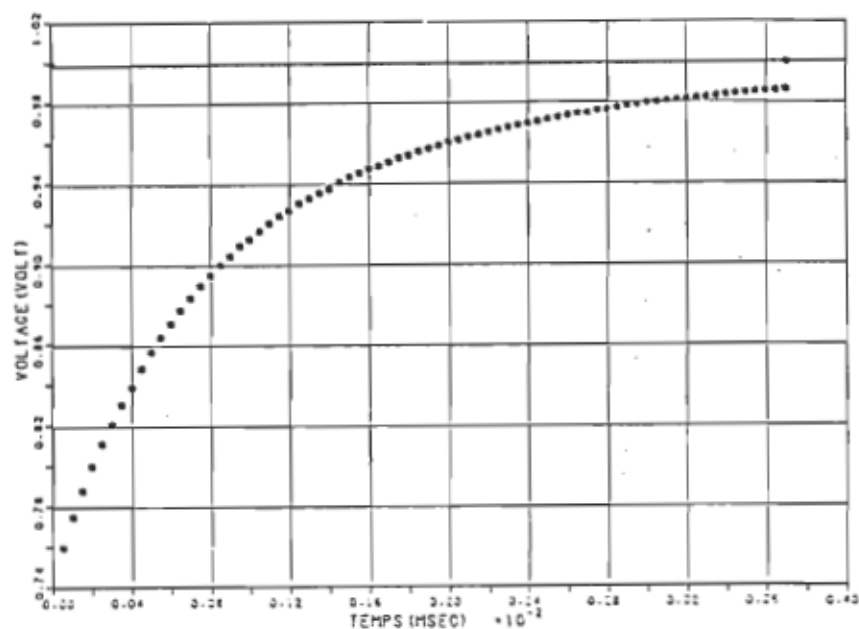


FIGURE 23a - Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la chlorophylle a.

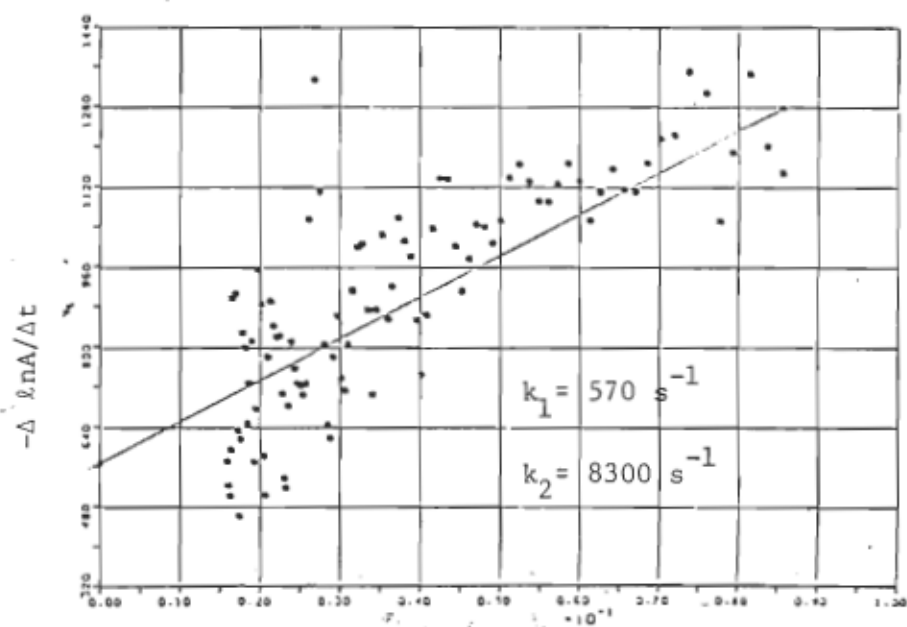


FIGURE 23b - Cinétiques de la chlorophylle a.

Au tableau 7, on voit les résultats de la régression linéaire des courbes expérimentales.

TABLEAU 7
Constantes k_1 et k_2 de la chlorophylle a

	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	# éclair
1-2	610 ± 50	$7\ 500 \pm 400$	6
1-4	680 ± 20	$8\ 700 \pm 200$	15
2-7	770 ± 80	$8\ 000 \pm 1\ 000$	21
2-8	740 ± 20	$8\ 300 \pm 300$	23
3-2	570 ± 20	$8\ 300 \pm 500$	5
3-4	670 ± 20	$7\ 400 \pm 500$	13
3-5	690 ± 20	$8\ 400 \pm 800$	22

Les valeurs moyennes de ces deux colonnes de résultats sont les suivantes:

$$k_1 = 660 \pm 50\ s^{-1}$$

$$\text{et } k_2 = 8\ 000 \pm 500\ s^{-1}$$

Toutefois, on a trouvé que $\epsilon_T = 3,2 \times 10^4\ \text{cm}^{-2}$ (Linschitz et al., 1958); ainsi, nous calculons la valeur suivante pour k'_2 :

$$k'_2 = (3,1 \pm 0,2) \times 10^9\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}.$$

3. Bis-chlorophyllide a

Voici les conditions expérimentales présentées au tableau 8.

TABLEAU 8

Conditions expérimentales dans l'analyse de la bis-chlorophyllide a.*

V_{PH} (kV)	3
C (μ F)	5
V_{PM} (V)	750
Fentes (μ m)	500x500
Solvant	Benzène
Concentration	$3 \times 10^{-6} M$

* Les conditions expérimentales s'appliquent aux séries 2, 3 et 4.

Les figures 21, 22 et 23 représentent les mêmes types de courbes que les trois figures précédentes.

Nous présentons les résultats de la régression linéaire de courbes expérimentales au tableau 9.

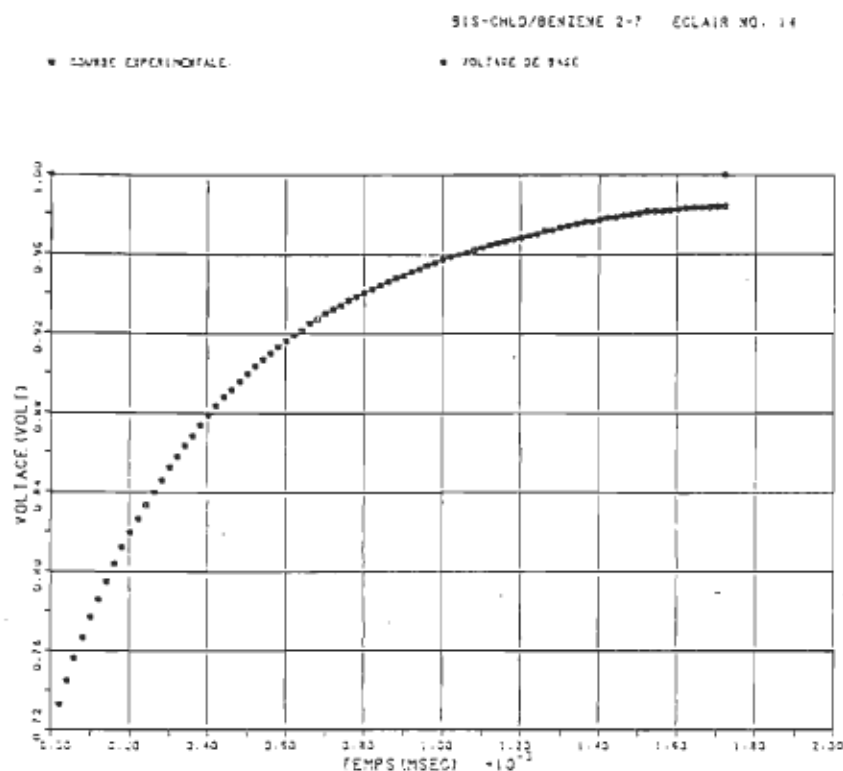


FIGURE 24a - Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la bis-chlorophyllide a

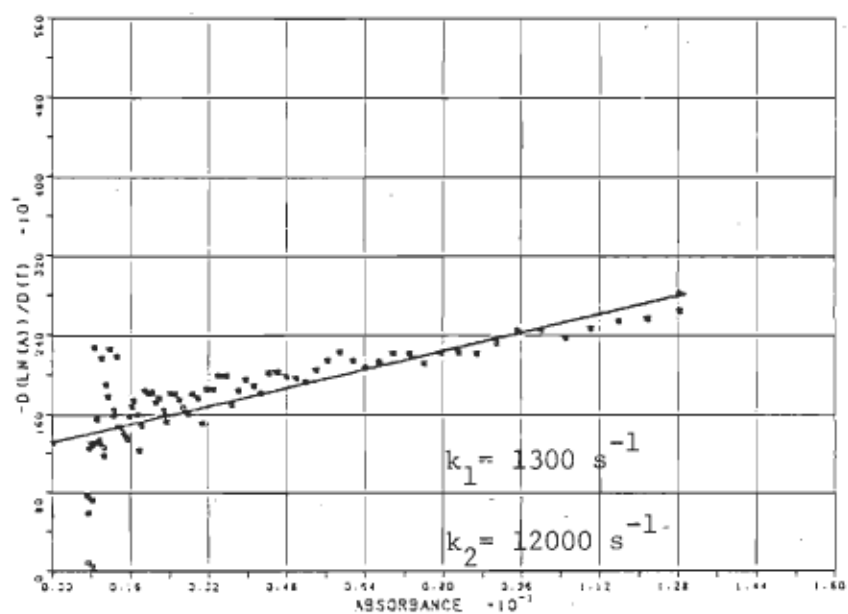


FIGURE 24b - Cinétiques de la bis-chlorophyllide a

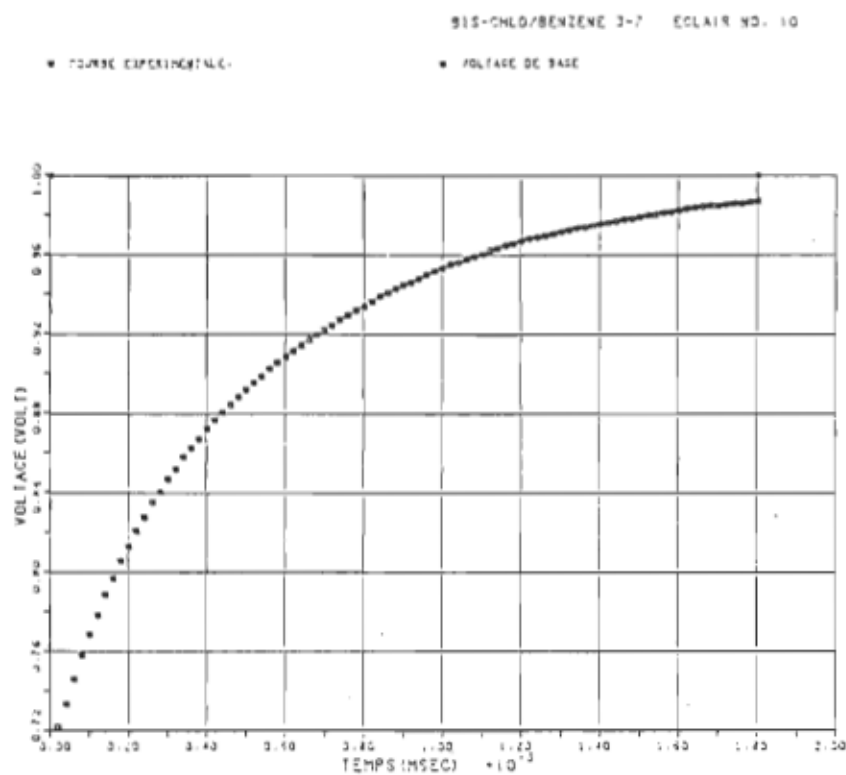


FIGURE 25a - Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la bis-chlorophyllide a

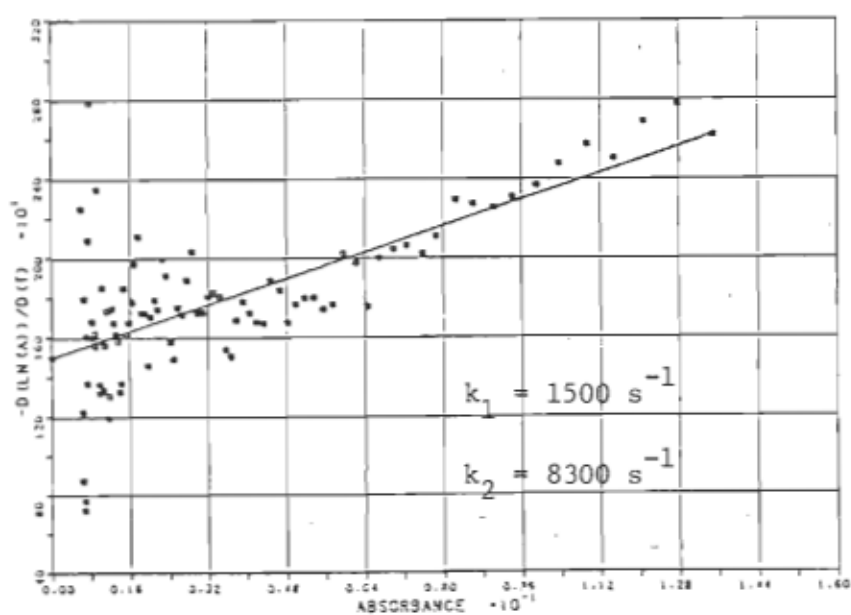


FIGURE 25b - Cinétiques de la bis-chlorophyllide a

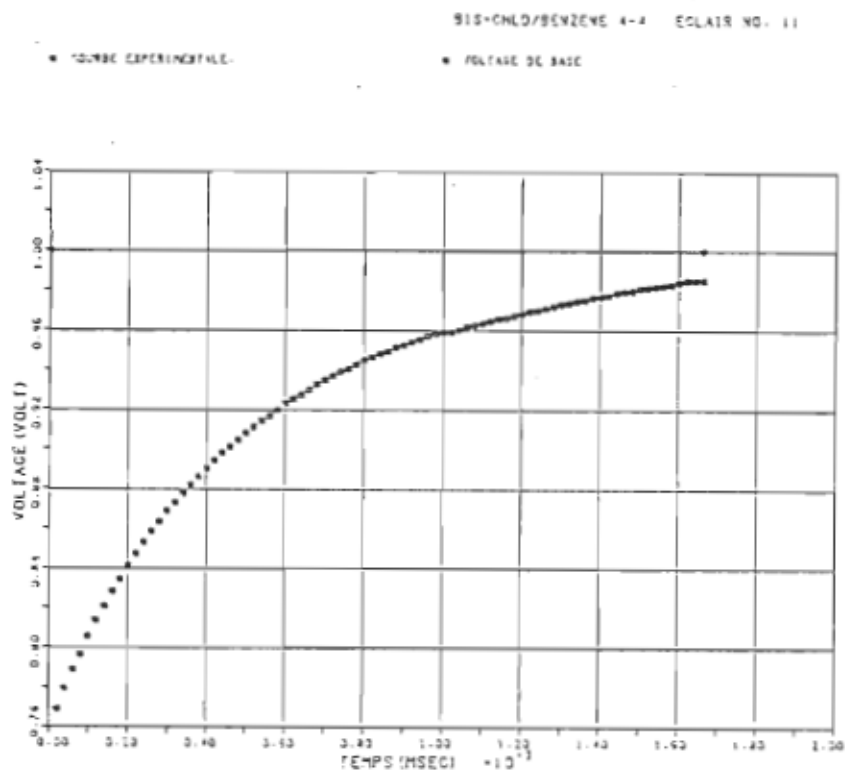


FIGURE 26a - Courbe lissée de la décroissance de la population des états triplets de la bis-chlorophyllide a

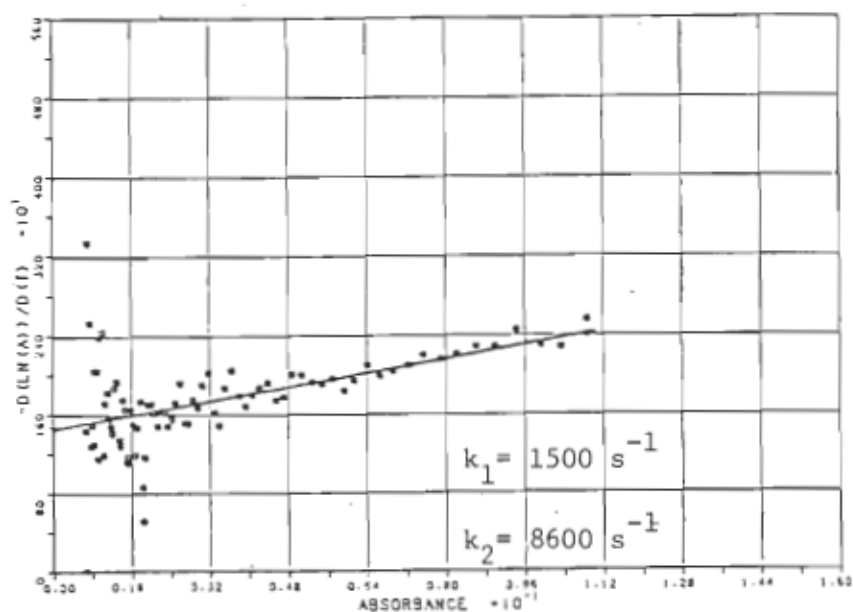


FIGURE 26b - Cinétiques de la bis-chlorophyllide a

TABLEAU 9

Constantes k_1 et k_2 de la bis-chlorophyllide a

	$k_1 \times 10^{-3} \text{ s}$	$k_2 \times 10^{-3} \text{ s}$	λ (nm)	# éclair
2-7	$1,3 \pm 0,1$	12 ± 1	485	14
2-8	$1,3 \pm 0,1$	7 ± 1	475	16
2-9	$1,7 \pm 0,1$	10 ± 1	465	17
3-3	$1,2 \pm 0,1$	11 ± 1	480	5
3-4	$1,3 \pm 0,1$	17 ± 4	490	6
3-5	$1,8 \pm 0,1$	5 ± 3	500	7
3-6	$1,7 \pm 0,1$	8 ± 2	495	9
3-7	$1,5 \pm 0,1$	8 ± 1	485	10
3-8	$1,4 \pm 0,1$	7 ± 1	475	14
3-9	$1,7 \pm 0,1$	6 ± 1	465	15
4-2	$1,5 \pm 0,1$	5 ± 1	470	6
4-3	$1,8 \pm 0,1$	3 ± 1	480	9
4-4	$1,5 \pm 0,1$	9 ± 2	490	14
4-8	$0,9 \pm 0,1$	10 ± 1	475	17
4-9	$1,3 \pm 0,1$	8 ± 1	465	18

La valeur moyenne de la première colonne de résultats est:

$$k_1 = (1,5 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

On ne peut calculer la moyenne des valeurs de k_2 ; les mesures ont été effectuées à plusieurs longueurs d'onde. D'autre part, notre

ignorance des coefficients d'extinction des états triplets nous empêche d'évaluer k_2' . Toutefois, nous tenterons de la déduire au chapitre suivant, pour la longueur d'onde de 465nm.

CHAPITRE V

DICUSSION

V - DISCUSSION

Les principaux objectifs du mémoire ont été atteints. Nous avons effectivement mis en opération le système de photolyse éclair avec succès. De plus, nos études des états triplets nous ont procuré des résultats acceptables. En effet, nos recherches du point de vue spectroscopie et cinétique de l'anthracène, du naphthalène, de la chlorophylle a ont produit des résultats satisfaisants.

Nous avons trouvé la plus grande satisfaction au niveau de la spectroscopie. Les résultats obtenus dans nos expériences concordent avec ceux de la littérature (voir les tableaux 10 et 11).

TABLEAU 10

Valeurs expérimentales des bandes d'absorption des états triplets de l'anthracène dans le n-hexane

λ_{T1} (nm)	λ_{T2} (nm)	Références
420 \pm 2	398 \pm 2	Nos résultats
420,3	397,9	Porter et al, 1954
420		Jackson et al, 1960

TABLEAU 11

Valeurs expérimentales des bandes d'absorption des états triplets du naphthalène

λ_{T1} (nm)	λ_{T2} (nm)	λ_{T3} (nm)	Références
411 \pm 2	388 \pm 2	369 \pm 2	Nos résultats
413	390		Porter et al., 1954 [*]
415	392	372	Porter et al., 1958a ^{**}

* Solvant: n-hexane

** Solvant: paraffine liquide

Nous remarquons l'obtention de mesures valables très tôt dans l'histoire de la photolyse éclair: la spectroscopie des états triplets est en pratique insensible aux traces d'impuretés. De plus, la photographie de ces bandes d'absorption ne requiert aucun élément électronique. La technique demeure donc simple.

Il en va tout autrement de la mesure du temps de vie de ces mêmes états triplets. En effet, la précision exige en même temps une pureté élevée des solutés et du solvant, un bon dégazage et une électronique sûre. Ainsi, on ne peut se surprendre des énormes différences dans les valeurs expérimentales de k_1 et k_2 obtenues dans le passé. Au tableau 12, l'anthracène dissout dans le n-hexane nous fournit un exemple d'évaluation imprécise.

TABLEAU 12

Valeurs expérimentales de k_1 et k'_2 pour les états triplets de l'anthracène dans le n-hexane

k_1 (s^{-1})	k'_2 ($M^{-1}s^{-1}$) ($\times 10^{+9}$)	Références
150 ± 20	4 ± 1	Nos résultats
13 250	-	Porter et al., 1954
75 ± 75	8	Linschitz et al., 1962
1 300	16	Porter et al., 1960
340	10,5	Jackson et al., 1960
160	300	Jackson et al., 1961
≤ 100	-	Meyer et al., 1980
130	-	Livingston et al., 1963
1020	5	Watkins, 1975

La littérature au sujet de la cinétique de la chlorophylle a dans le benzène est peu abondante. Pratiquement, une seule expérience peut servir directement de référence. On le voit dans le tableau suivant:

TABLEAU 13

Valeurs expérimentales de k_1 et k'_2 pour les états triplets de la chlorophylle a dans le benzène

k_1 (s^{-1})	k'_2 ($\times 10^9 M^{-1} s^{-1}$)	Références
660 ± 50	$3 \pm 0,4$	Nos résultats
440 ± 90	$2 \pm 0,2$	Linschitz et al., 1958
635 *	$2 \pm 0,2$	Ichimura, 1972

* Le solvant est le toluène

La troisième expérience corrobore les deux premières (Linschitz et al., 1962; Linschitz et al., 1960).

L'étude des cinétiques de la bis-chlorophyllide a nous aide à comprendre davantage le comportement de ce micro-système face à un influx lumineux. Premièrement, nous obtenons la même cinétique de deuxième ordre pour l'excimère et le monomère dans la région de 465 nm; dans les deux cas, $k_2 = 8\,000 s^{-1}$. Ainsi, la comparaison des spectres d'absorption singlet-singlet (voir figure 27) nous amène à la conclusion suivante: l'absorptivité des triplets à 465 nm est semblable pour les deux espèces (voir appendice III).

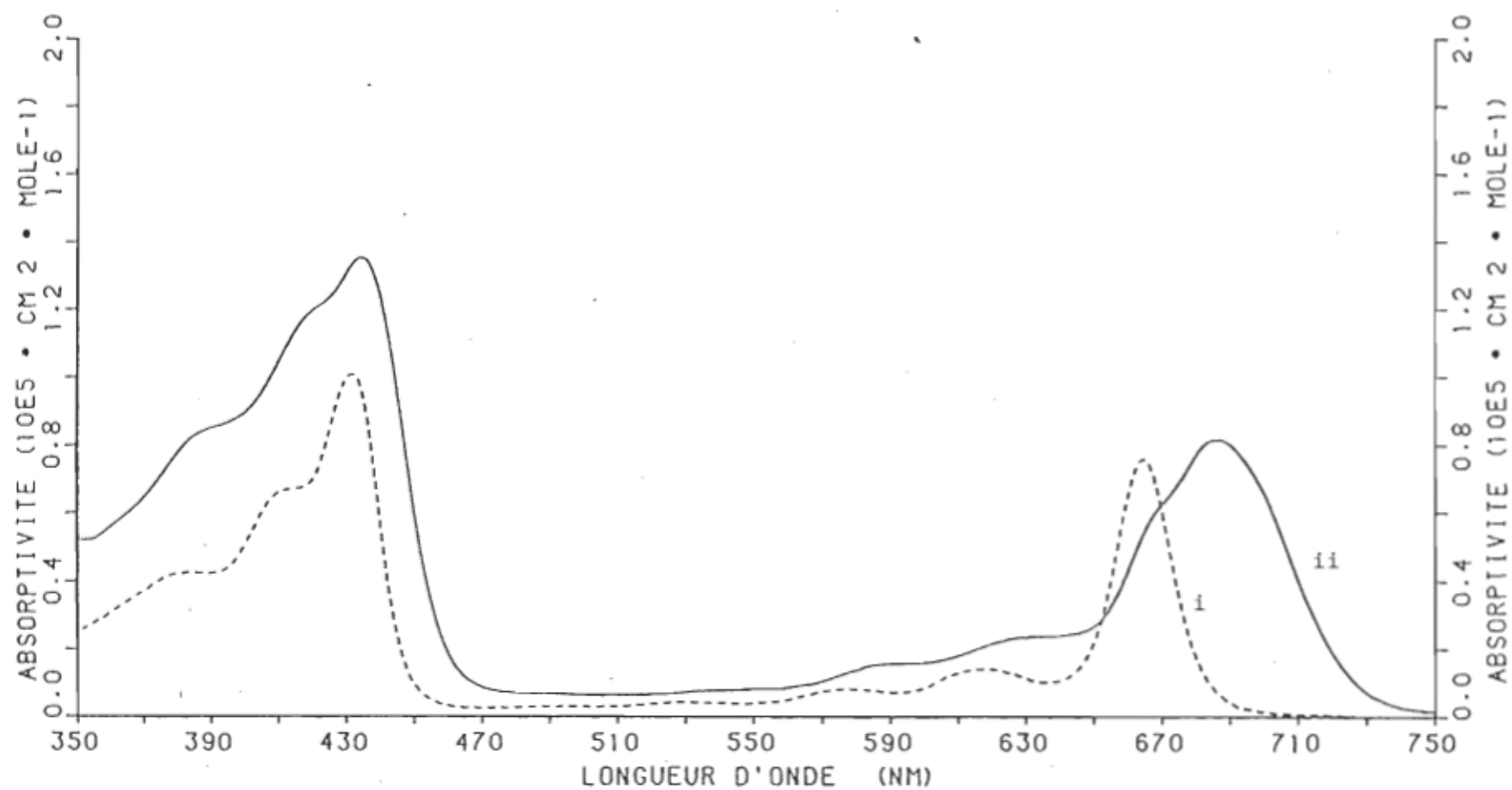


FIGURE 27 : i) Absorptivité de la chlorophylle a
 ii) Absorptivité de la bis-(pyrochlorophyllide a) - acide palmitique

Donc, une seule partie de l'excimère est à l'état triplet. De plus, nous pouvons supposer que son spectre d'absorption doit se rapprocher de la somme des spectres du monomère à l'état fondamental et à l'état triplet. Deuxièmement, la valeur de k_1 de l'excimère agit sur l'autre à la façon d'une rencontre singlet-triplet. Alors, l'existence d'un excimère avec les deux parties à l'état triplet est peu probable. En effet, la proximité mutuelle de celles-ci provoquerait leur désactivation quasi-instantanée, comme une rencontre triplet-triplet.

Les écarts observés entre nos valeurs de k_1 et k'_2 et celles de la littérature peuvent résulter des qualités différentes de produits et de dégazage. Par exemple, nos solvants sont restés en contact assez longtemps avec l'air avant leur utilisation. Or, ceci favorise l'introduction d'impuretés. Ainsi, dans de futures expériences, il serait souhaitable d'enlever les traces d'eau par chromatographie et de distiller le produit obtenu; ensuite on déposerait le distillat directement dans le ballon de dégazage. Tout le processus devrait se faire sous vide; ceci assurerait un niveau constant et élevé de pureté. De plus, on pourrait contrôler, avec plus de rigueur, la pureté des solutions. Jusqu'à maintenant, on utilisait la spectroscopie par absorption et la spectrofluorométrie. Pour détecter des concentrations d'impuretés plus faibles, il faudrait utiliser par exemple la chromatographie liquide à haute pression (HPLC).

D'autre part, les expériences de cinétique les plus réussies correspondent aux dégazages les plus absolus: ceci confirme l'importance de cette étape préparatoire. Pour la contrôler, on devrait éviter l'usage de la jauge ionique. Cet instrument exige un vide poussé et stable; on se situe

alors à l'opposé des cycles gel-dégel. Son remplacement par une jauge à cathode froide ou par un modèle McLeod constituerait un net avantage.

Un système à vide plus efficace raccourcirait les cycles gel-dégel. De plus, cela encouragerait l'expérimentateur à ajouter quelques cycles de sécurité. Enfin, l'addition d'une valve magnétique entre la constriction et la solution gelée dans l'ensemble cellule-ballon jouerait en notre faveur. Cela éviterait qu'une partie des gaz émis par la paroi chauffée au rouge n'aille se condenser sur la solution. On a déjà utilisé cette technique (Meyer et al., 1980).

Le traitement des données exige plusieurs tentatives pour accroître la vitesse et la précision de lecture des coordonnées de la courbe de décroissance. La première tentative opérait comme au début de la photolyse éclair. Un article (Ichimura, 1970) en fournit un bel exemple. Nous avons employé cette méthode: elle s'est avérée très lente et subjective. De plus, on n'obtient pas de résultats très fiables.

Dans une deuxième tentative, nous avons utilisé le programme N.L. WOOD. Celui-ci a pour but de trouver une courbe représentative de l'expérience, par la méthode des moindres carrés. Ainsi, on introduit dans le programme la forme générale de l'équation avec les paramètres à fixer. Dans notre cas, les paramètres représentaient l'absorbance initiale, k_1 et k_2 .

L'avantage de cette méthode réside dans l'absence de lissage manuel. Le programme effectue cette opération et en assure l'objectivité. Toutefois, il s'est avéré très sensible aux bruits de l'électronique. Son analyse de deux tracés consécutifs, sur deux échelles différentes, a abouti à des résul-

tats incohérents. Alors, on ne peut employer ce programme pour trouver k_1 et k_2' .

Dans une troisième tentative, nous avons utilisé un moyennneur de signal afin d'éliminer le maximum de bruits. Ceci minimise l'approximation lors du lissage manuel de la courbe de décroissance. Toutefois, le résultat ne nous a pas satisfait à cause de la variation dans l'intensité des éclairs. De la moyenne des signaux résulte une courbe: elle ne contient plus les valeurs réelles de k_1 et k_2' de l'expérience. On peut vérifier ceci numériquement (voir appendice IV).

Enfin, dans une quatrième et dernière tentative, la méthode actuelle a été retenue. Elle ne peut éliminer la partie subjective du lissage manuel, mais elle permet néanmoins d'acquérir rapidement les coordonnées. Toutefois, son désavantage réside dans la dérivation numérique; celle-ci génère un bruit et les graphiques de $d \ln(A)/dt$ en fonction de A le prouvent. On a déjà employé une méthode semblable (West, 1968) où on utilisait un microscope mobile sur X et Y. Celui-ci permettait de lire précisément les coordonnées.

On atteindrait la performance maximale du système avec un lecteur de données relié à un ordinateur. La rapidité et la précision du traitement de données seraient énormément accrues. Ceci permettrait même le calcul complet et l'apparition des valeurs de k_1 et k_2 quelques secondes après l'éclair.

CONCLUSION

Dans nos travaux, nous nous sommes restreints à la mesure du temps de demi-vie des états triplets et à la détermination de leurs bandes d'absorption. Mais, comme l'appareillage est maintenant fonctionnel, une extension de ce mémoire vers une thèse de doctorat nous donnerait l'opportunité de mesurer d'autres paramètres photophysiques.

Par exemple, on déterminerait l'absorptivité des triplets à différentes longueurs d'onde par les variations d'absorbance (Dempster et al., 1973). Dans ce cas, un autre programme d'ordinateur traduirait ces variations d'absorptivité. De ces valeurs, on calculerait facilement la force de l'oscillateur avec l'équation $f = 4,319 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu} d\nu$: on résoudreait l'intégrale numériquement.

Enfin, l'efficacité quantique de transfert iso-énergétique ainsi que celle de fluorescence, seraient deux paramètres accessibles. Toutefois, on devrait modifier le montage et y ajouter une lampe appropriée (Hadley et al., 1969b).

L'obtention de ces paramètres permettrait de mieux cerner les phénomènes photophysiques. En effet, des études futures devraient porter sur des systèmes de molécules qui, à partir de leur simplicité initiale, se compliqueraient de plus en plus pour se rapprocher ainsi de la réalité des systèmes vitaux. Par exemple, l'examen des dimères et des trimères de la chlorophylle a constituerait une première démarche dans ce sens. Elle serait efficacement secondée par les programmes d'analyse spectrale du Dr Chapados. Ceux-ci nous permettraient d'évaluer les changements d'ordre spectroscopique d'un système.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Baillargeon, G., Rainville, J. (1979) Statistique appliquée (Tome 2). Trois-Rivières; Les Editions SMG,

Barbour, R. (1978) Glassblowing for Laboratory Technicians. Toronto; Pergamon Press.

Beiser, A. (1969) Perspective of Modern Physics. New-York; Mc Graw-Hill Book Company.

Béliveau J., Chapados, C. (1981) Traitement Informatique des Spectres Infrarouges (Bulletin no. 2). Laboratoire de spectroscopie moléculaire, U.Q.T.R., Trois-Rivières.

Charlson, R.J., Harrison, H. (1960) Efficient Flash Photolysis System. Rev. Sci. Inst., 31, (1), 46-48.

Dempster, D.N., Morrow, T., Quinn, M.F. (1973-74) Extinction coefficients for triplet-triplet absorption in ethanol solutions of anthracene, naphthalene, 2,5-diphenyloxazole, 7-diethylamino-4-methyl coumarin and 4-methyl-7-aminocarbostyryl. J. Photochem., 2, 329-341.

Dubois, J.E., Alcais, P. (1968) Connaître l'acte élémentaire par la voie des cinétiques rapides. Nucleus, 9, (1), 1-6.

Gillois, M. (1960) Le soufflage de verre au laboratoire. Paris; Dunod.

Grellmann, K.H., Scholz, H.G. (1979) Determination of decay constants with a sampling flash apparatus the triplet state lifetimes of anthracene and pyrene in fluid solutions. Chem. Phys. Let., 62 (1), 64-71.

Hadley, S.G., Keller, R.A. (1969a) Direct determination of the extinction coefficients for triplet-triplet transitions in naphthalene, phenanthrene and triphenylene. J. Phys. Chem., 73, (12), 4351-4355.

Hadley, S.G., Keller, R.A. (1969b) Direct determination of the singlet-triplet intersystem crossing quantum yield in naphthalene, phenanthrene and triphenylene. J. Phys. Chem., 73, (2), 4356-4359.

Hoffman, M.Z., Porter, G. (1962) Radiationless conversion from the triplet state. Proc. Roy. Soc., A 268, 46-56.

Ichimura, S. (1972) The decay kinetics of the ground triplet state of chlorophyll. The bulletin of aichi univ. of education, 21, 35-45.

Jackson, G., Livingston, R., Pugh, A.C. (1960) Experimental study of the triplet state of anthracene in fluid solutions. Trans. Faraday Soc., 56, 1635-1639.

- Langelaar, J., Lansen, G., Rettschnick, R.P.H., Hoytink, G.J. (1971) Studies on triplet radiative lifetimes, phosphorescence and delayed fluorescence yields of aromatic hydrocarbons in liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, 54, (1), 1-7.
- Laporte, M. (1951) Les lampes à éclair "lumière blanche" de grande puissance. *Le vide*, 31, 927-135.
- Leblanc, J.C., Herbert, M.A., William, D.W., Johns, H.E. (1972) Intense microsecond flash lamp. *Rev. Sci. Instr.*, 43, (12), 1814-1818.
- Ledger, M.B., Suppan, P. (1967) Spectroscopic studies of electron distribution. *Spectrochim. Acta*, 23A, 641-653.
- Linschitz, H., Sarkanen, K. (1958) The absorption spectra and decay kinetics of the metastable states of chlorophyll A and B. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4826-4832.
- Linschitz, H., Pekkarinen, L. (1960) The quenching of triplet states of anthracene and porphyrins by heavy metal ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2411-2416.
- Linschitz, H., Steel, C., Bell, J.A. (1962) The uncatalyzed decay of anthracene and porphyrin triplets in fluid solvents. *J. Phys. Chem.*, 66, 2574-2576.
- Livingston, R., Ware, W.R. (1963) Viscosity dependence of the first-order decay of the triplet state of anthracene and related molecules. *J. Chem. Phys.*, 39, (10), 2593-2598.
- Marotta, A., Galvão, R.M.O. (1978) Anomalous plasma resistivity in prepulsed flashlamp discharges. *Appl. Phys. Lett.*, 33, (4), 280-281.
- Meyer, E.G., Nickel, B. (1980) Diffusion coefficients of aromatic hydrocarbons in their lowest triplet state: Anthracene in hexane, octane, hexadecane, perfluorohexane and methylcyclohexane; pyrene and 9, 10-diphenylanthracene in hexane. *Z. Naturforsch.*, 35a, 503-520.
- Omata, T., Murata, N.A.R. (1980) Rapid and efficient method to prepare chlorophyll A et B from leaves. *Photochem. Photobiol.*, 31, (2), 183-185.
- Porter, G. (1950) Flash photolysis and spectroscopy: a new method for the study of free radical reactions. *Proc. Roy. Soc.*, A200, 284-300.
- Porter, G., Windsor, M.W. (1954) Studies of the triplet state in fluid solvents. *Discussions Faraday Soc.*, 17, 178-186.
- Porter, G., Windsor, M.W. (1958a) The triplet state in fluid media. *Proc. Roy. Soc.*, A245, 238-258.

Porter, G., Wright, M.R. (1958a) Transfert d'énergie de l'état de triplet en solution. *J. Chim. Physique*, 55, 705-712.

Shank, C.V., Greene, B.I. (1982) Subpicosecond ultrafast laser technique-Application and design. Dans R.R. Alfano, Biological events probed by ultrafast laser spectroscopy. New-York; Academic Press, 417-427.

Shiraki, M., Yoshiura, M., Irigama, K. (1978) Rapid and easy separation of chlorophylls, their derivatives and plant yellow pigments by thin layer chromatography. *Chem. Lett.*, no. 1, 103-104.

Suppan, P. (1969) Charge-transfer states in aromatic molecules: $\pi\pi^*$ states. *J. Mol. Spectr.*, 30, 17-28.

Suzuki, H. (1967) Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules. An application of molecular orbital theory. New-York; Academic Press.

Tancrède, P., Chauvette, G. et Leblanc, R.M. (1981) General method for the purification of lipids for surface pressure studies; application to monogalactosyldiglyceride. *J. Chromatog.*, 207, 387-393.

Valloton, M., Wild, V.P. (1971) Design of a flash photolysis apparatus. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 4, 417-420.

Wasielewski, M.R., Svec, W.A. (1980) Synthesis of covalently linked dimetric derivatives of chlorophyll a, pyrochlorophyll a, chlorophyll b and bacteriochlorophyll a. *J. Org. Chem.*, 45, 1969-1974.

Watkins, A.R. (1975) The quantitative analysis of transient formation by flash photolysis methods. *Z. Phys. Chem. Frankfurtan Main*, 96, 125-138.

West, M.A. (1969) Decay kinetics of triplet excited states. Thèse de doctorat, Univ. de Saskatchewan.

APPENDICE I

Largeur de la bande

Supposons une bande d'absorption $T_1 \rightarrow T_n$ centrée à λ_e . Si elle s'étend de λ_1 à λ_2 , alors

$$E_e - E_2 = \frac{hc}{\lambda_e} - \frac{hc}{\lambda_2} = hc \left(\frac{\lambda_2 - \lambda_e}{\lambda_2 \cdot \lambda_e} \right) .$$

Après manipulations, on obtient:

$$\Delta E = \frac{hc \cdot \Delta \lambda}{\lambda_e (\lambda_e + \Delta \lambda)} \quad \text{ou} \quad \Delta \lambda = \lambda_2 - \lambda_e \quad (1)$$

Cependant, on sait que la différence d'énergie provient du passage à un niveau vibronique plus élevé. Si on exprime cette différence en longueur d'onde (λ_V), on a:

$$\Delta E = hc / \lambda_V \quad (2)$$

Avec les équations (1) et (2), on trouve:

$$1/\lambda_V = \Delta \lambda / \lambda_e (\lambda_e + \Delta \lambda) \quad (3)$$

Si on isole $\Delta \lambda$ dans (3) on a:

$$\Delta \lambda = \lambda_e^2 / (\lambda_V - \lambda_e) .$$

Comme $\lambda_V \gg \lambda_e$, on obtient finalement:

$$\Delta \lambda \approx \lambda_e^2 / \lambda_V .$$

APPENDICE II

Concentration d'oxygène

Définissons $[O_2]_S$ comme la concentration d'oxygène dans le solvant à saturation. La diminution de pression au-dessus du liquide le forcera à émettre l'oxygène et d'autres gaz. Pour de faibles pressions, la concentration d'oxygène à l'équilibre est proportionnelle à la pression partielle du même gaz, alors:

$$\frac{[O_2]_S}{[O_2]} = \frac{P_S}{P}$$

où P_S est la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère, P la pression d'oxygène au nouvel équilibre et $[O_2]$, la concentration d'oxygène correspondante.

$$\text{Ainsi, } [O_2] = [O_2]_S \frac{P}{P_S}.$$

Pour donner un exemple de calcul, supposons que la pression mesurée au dessus du n-hexane solide, après un certain nombre de cycles reste inférieure à 0,133 cPa (10^{-5} Torr). La pression partielle de l'oxygène est donc inférieure à cette mesure. Comme la concentration d'oxygène à saturation dans le n-hexane est de 3×10^{-3} M (Porter et al., 1958a) on a:

$$[O_2] \leq \frac{3 \times 10^{-3} \text{ M} \times 0,133 \text{ cPa}}{1,01 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0,21} \leq 2 \times 10^{-10} \text{ M}.$$

Dans cette équation, 0,21 représente le rapport des pressions partielles d'oxygène et d'azote dans l'atmosphère.

APPENDICE III

Nous avons vu au chapitre II que la constante de désactivation de deuxième ordre est égale à:

$$k_2 = \frac{k'_2}{(\epsilon_T - \epsilon_s) \times}$$

Toutefois, cette constante est la même pour la chlorophylle a et la bis-chlorophyllide a. De plus, nous avons utilisé la même cellule. Donc, nous obtenons:

$$\frac{(k'_2)_c}{(\epsilon_T - \epsilon_s)_c} = \frac{(k'_2)_b}{(\epsilon_T - \epsilon_s)_b} \quad \text{où indice c pour chlorophylle-a et indice b pour l'autre espèce}$$

La figure 27 nous indique que les ϵ_s s'équivalent à 465 nm; la dernière équation devient:

$$\frac{(k'_2)_c}{(\epsilon_T)_c - \epsilon_s} = \frac{(k'_2)_b}{(\epsilon_T)_b - \epsilon_s}$$

Nous savons que k'_2 dépend essentiellement de la fluidité du solvant. Or, dans les deux cas, nous avons utilisé le même solvant. Ainsi, ces deux valeurs doivent se rapprocher. Il en découle que les deux espèces à l'état triplet ont environ la même absorptivité à 465 nm.

APPENDICE IV

Nous avons vu l'équation de base de la cinétique des états triplets:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C + k_2' C^2 \quad (1)$$

où k_1 et k_2' sont des constantes.

Pour résoudre cette équation différentielle du premier ordre et du second degré, nous devons la transformer en une équation linéaire du premier ordre. Posons $C = 1/u$; l'équation (1) devient:

$$\frac{u'}{u^2} - \frac{k_1}{u} = \frac{k_2'}{u^2} \quad (2)$$

où $u' = \frac{du}{dt}$.

Si on fait (2) $\times u^2$, nous obtenons:

$$u' - k_1 u = k_2' \quad (3)$$

On trouve la solution de cette équation linéaire du premier ordre par la méthode de la variation des paramètres. On démontre facilement que la solution de l'équation (3) est:

$$u = e^{k_1 t} \left(\int \frac{k_2' dt}{e^{k_1 t}} + \gamma \right) \quad (4)$$

où γ est une constante à déterminer. Par manipulation et substitution de u par $1/\gamma$, on réduit (4) à l'équation suivante:

$$1/C = \frac{-k_2'}{k_1} + \gamma e^{k_1 t} \quad (5)$$

Cette équation doit respecter la condition initiale, $C_{(t=0)} = C_o$.
Donc, à $t=0$, on a:

$$\frac{1}{C_o} = \frac{-k'_2}{k_1} + \gamma, \text{ d'où } \gamma = \frac{k'_2}{k_1} + \frac{1}{C_o}$$

La substitution de γ dans (5) nous donne:

$$C = \left[\left(\frac{k'_2}{k_1} + \frac{1}{C_o} \right) e^{k_1 t} - \frac{k'_2}{k_1} \right]^{-1} \quad (6)$$

Nous retrouvons cette solution de l'équation (1) dans la littérature (Watkins, A.R., 1975).

Pour se rapprocher davantage des conditions expérimentales, nous préférons exprimer l'équation (6) en terme d'absorbance. Pour ce faire, on multiplie les deux côtés de cette équation par $\epsilon_T \ell$. On trouve alors:

$$A_{(t)} = \left[\left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{A_o} \right) \cdot e^{k_1 t} - \frac{k_2}{k_1} \right]^{-1} \quad (7)$$

Maintenant, si on pose que $V_{(t)}$ est une courbe sur l'oscilloscope représentant la désexcitation, on veut démontrer que la moyenne de deux courbes de tension différentes n'ont plus les mêmes constantes qu'une courbe de tension possédant la même valeur initiale de V . Mathématiquement, le problème devient:

$$\text{est-ce que } \frac{V_1(t) + V_2(t)}{2} = V_{(t)} \quad (8)$$

$$\text{si } \frac{V_1(t=0) + V_2(t=0)}{2} = V_{(t=0)} \quad (9)$$

$V_1(t)$, $V_2(t)$ et $V_3(t)$ ont les mêmes cinétiques.

Pour se rapprocher davantage des conditions d'expérimentation, on transforme la courbe de tension $V_{(t)}$ en absorbance. En sachant que $A = \log (V_{\infty}/V_{(t)})$, on a:

$$V_{(t)} = V_{\infty}/10^{A(t)}.$$

Par substitution dans l'équation (8), on obtient:

$$\frac{10^{-A_1(t)} + 10^{-A_2(t)}}{2} = 10^{-A(t)} \quad (10)$$

Pour tester cette égalité, nous fixons des valeurs aux cinétiques et nous choisissons une absorbance initiale A_0 . Ces valeurs représentent bien les conditions expérimentales habituelles. Avec les équations $V_1(t)$ et $V_2(t)$ ainsi trouvées, nous calculons $V_{(t=0)}$ par l'équation (9) et de là, $A_{(t)}$ est déduit. Ensuite, nous substituons les absorbances de l'équation (10) par leur équivalence de l'équation (7). Nous pouvons maintenant procéder à une simulation numérique en faisant varier t .

Après vérification, nous concluons à l'inégalité de l'équation (3) pour tout $V_1(t)$ et $V_2(t)$, sauf quand $V_1(t) = V_2(t)$.

Ceci signifie que faire la moyenne sur plusieurs courbes pour améliorer le rapport signal sur bruit est inacceptable si les courbes ne sont pas reproductibles. Bien entendu, cette conclusion porte sur les processus de désactivation du second degré.