

## PHOTOEXCITATION DE SO<sub>2</sub> ENTRE 180 ET 210 nm: ÉTUDE DE LUMINESCENCES

CHRISTIANE LALO-KOURILSKY et CATHERINE VERMEIL

*Equipe de Recherche du CNRS associée à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle, 75231 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 31 juillet 1981)

### Résumé

La photoexcitation de SO<sub>2</sub> à des énergies correspondant à la deuxième bande d'absorption permise au-dessus du seuil de dissociation est étudiée grâce aux luminescences dans le visible et le proche-UV.

Des réactions chimiluminescentes entre photofragments conduisent à l'émission de SO(A <sup>3</sup>Π → X <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>) et à la fluorescence des états singulets de bas niveaux SO<sub>2</sub> (<sup>1</sup>A<sub>2</sub>, <sup>1</sup>B<sub>1</sub> →  $\tilde{X}$  <sup>1</sup>A<sub>1</sub>).

Le mélange des états de SO<sub>2</sub> atteints par excitation directe permet en outre d'expliquer l'observation simultanée de la fluorescence de SO<sub>2</sub> ( $\tilde{C}$  <sup>1</sup>B<sub>2</sub> →  $\tilde{X}$  <sup>1</sup>A<sub>1</sub>) et de la phosphorescence de SO<sub>2</sub> ( $\tilde{a}$  <sup>3</sup>B<sub>1</sub> →  $\tilde{X}$  <sup>1</sup>A<sub>1</sub>).

Le manifold des états triplets de SO<sub>2</sub> est donc directement accessible par photoexcitation de SO<sub>2</sub> à des énergies supérieures au seuil thermodynamique de dissociation.

### Summary

The photoexcitation of SO<sub>2</sub> was studied in the second allowed absorption band at energies higher than the thermodynamic dissociation threshold. Luminescences in the visible and near-UV regions were observed. Chemiluminescent reactions of photofragments lead to the SO(A <sup>3</sup>Π → X <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>) emission and to the fluorescence of SO<sub>2</sub> low-lying excited singlet states (<sup>1</sup>A<sub>2</sub>, <sup>1</sup>B<sub>1</sub>). The mixing of rovibronic states of SO<sub>2</sub> at these energies results in the observation of the fluorescence of SO<sub>2</sub> ( $\tilde{C}$  <sup>1</sup>B<sub>2</sub> →  $\tilde{X}$  <sup>1</sup>A<sub>1</sub>) together with the phosphorescence of SO<sub>2</sub> ( $\tilde{a}$  <sup>3</sup>B<sub>1</sub> →  $\tilde{X}$  <sup>1</sup>A<sub>1</sub>).

The triplet manifold of SO<sub>2</sub> seems to be easily populated by photoexcitation of SO<sub>2</sub> at energies higher than the thermodynamic dissociation threshold.

## 1. Introduction

Comparée à d'autres molécules triatomiques telles que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  ou  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  a tout à la fois un nombre important d'électrons et un seuil thermodynamique de dissociation élevé. Il s'ensuit que la densité de ses états électroniques est déjà remarquablement forte au-dessous de ce seuil; les émissions de fluorescence et de phosphorescence consécutives à l'excitation optique dans le proche-UV ( $\lambda > 220$  nm) ont fait l'objet d'un grand nombre d'études.

Par absorption dans le domaine 165 - 235 nm,  $\text{SO}_2$  est porté dans l'état  $\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2$  [1 - 3] qui fluoresce avec un rendement voisin de l'unité pour des énergies d'excitation inférieures au seuil de dissociation de  $\text{SO}_2$  (5,5 eV); au-delà de ce seuil, une prédissociation de cet état dans son mode de vibration antisymétrique [4] conduit aux photofragments  $\text{SO}(\text{X}) + \text{O}({}^3\text{P})$  et le rendement de fluorescence de l'état  $\text{SO}_2(\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2)$  décroît rapidement [5, 6]. L'irradiation de  $\text{SO}_2$  dans la même bande d'absorption à des énergies convenables peut également conduire à une dissociation en  $\text{S}({}^3\text{P}) + \text{O}_2(\text{X})$ , les photofragments pouvant en outre être produits dans des états électroniques excités. La photoexcitation de  $\text{SO}_2$  dans ce domaine peut donc conduire à des luminescences provenant soit de la fluorescence de l'état  $\text{SO}_2(\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2)$ , soit de photofragments excités électroniquement ou encore de recombinaisons chimiluminescentes entre espèce atomique ou radicalaire (prédissociation inverse et chocs triples).

Cette variété de phénomènes possibles rend l'analyse des expériences de photodissociation de  $\text{SO}_2$  délicate et le comportement photochimique de  $\text{SO}_2$  dans l'UV à vide reste de ce fait mal connu. Dans nos précédents travaux [7] sur la photodissociation de  $\text{SO}_2$ , nous avons étudié les luminescences provoquées par l'irradiation de cette molécule par des photons de 10 et 8,4 eV. Nous avons repris ici le même type d'étude en excitant cette fois  $\text{SO}_2$  par des photons de 6 - 7 eV.

Avant de décrire nos observations, nous rappelons les connaissances actuelles concernant les états électroniques de  $\text{SO}_2$ .

## 2. Etats électroniques de $\text{SO}_2$

Trois états électroniques singulets et un état triplet ont été mis en évidence expérimentalement par spectroscopie optique d'absorption et d'émission. Si des calculs théoriques *ab initio* sont en relativement bon accord avec l'expérience pour ces trois états singulets, les trois niveaux triplets correspondant sont prévus par le calcul à plus basse énergie que le triplet  ${}^3\text{B}_1$  observé expérimentalement [8, 9]. Nos connaissances sur les grandeurs caractéristiques de ces états sont portées sur la Fig. 1 et dans le Tableau 1.

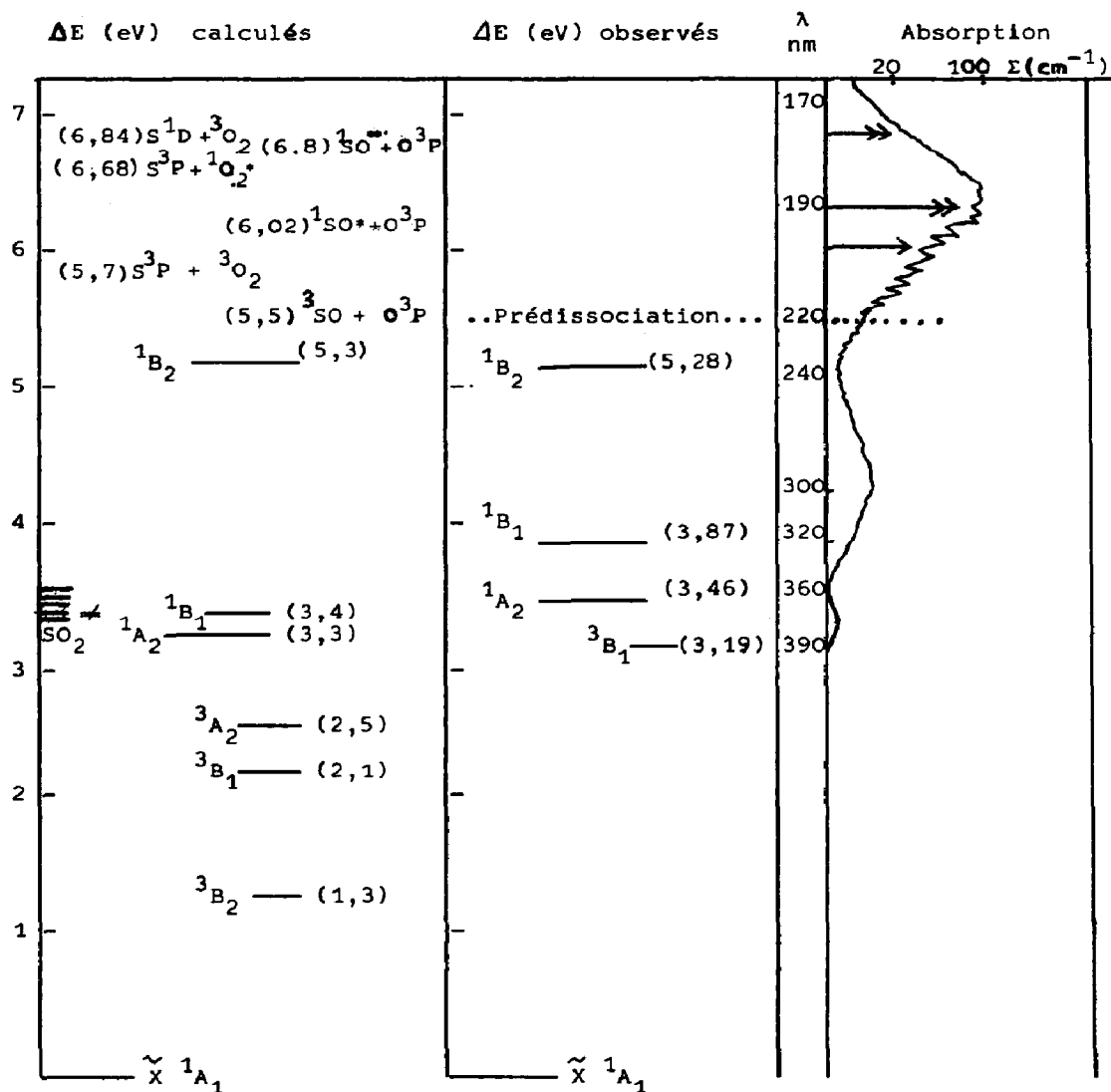


Fig. 1. Spectre d'absorption de  $\text{SO}_2$  [5]: états électroniques de  $\text{SO}_2$  calculés [8, 9] et observés.

TABLEAU 1

Grandeurs caractéristiques des états excités de  $\text{SO}_2$ : origine des transitions, durée de vie et variation de géométrie lors de la transition

Transition	$\Delta r$ (Å)	$\Delta \theta$ (deg)	$\tau$ (s)	$T_0$ (nm)
$\text{SO}_2(^3\text{B}_1 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$	0,06	6,7	$(8,1 \pm 2,5) \times 10^{-3}$	389
$\text{SO}_2(^1\text{B}_1 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$	0,09	-2	$(1 - 2) \times 10^{-4}$	320
$\text{SO}_2(^1\text{A}_2 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$	0,10	-28	$(1,7 - 4,3) \times 10^{-5}$	358
$\text{SO}_2(^1\text{B}_2 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$	0,16	21	$4 \times 10^{-8}$	234,8

### 2.1. Etat $SO_2(\tilde{a} \ ^3B_1)$

Le premier groupe de bandes d'absorption peu intenses entre 360 et 390 nm correspond à la transition interdite par spin  $SO_2(\tilde{a} \ ^3B_1 \leftarrow \tilde{X} \ ^1A_1)$ . L'origine de cet état a été observée à 3,194 eV (388 nm) [10]. La phosphorescence est composée de plusieurs bandes entre 388 et 490 nm qui correspondent à des transitions vibroniques à partir de l'état  $SO_2(^3B_1)$  relaxé vibrationnellement. On a reporté sur le Tableau 2 la longueur d'onde de quelques unes des bandes les plus intenses; les valeurs retenues proviennent d'observations en matrice de néon [11] et sont comparables à celles observées en phase gazeuse; la durée de vie de cet état est  $8,1 \pm 2,5$  ms et le rendement quantique de phosphorescence à pression nulle est de  $0,95 \pm 0,29$  [13]. Cette détermination qui est voisine de celle calculée par intégration de la bande d'absorption confirme l'importance de la voie de déclin radiatif à très faibles pressions, la collision  $SO_2(\tilde{a} \ ^3B_1) + SO_2(\tilde{X} \ ^1A_1)$  conduisant non seulement au quenching de la phosphorescence mais aussi aux produits  $SO + SO_3$ .

TABLEAU 2

Analyse spectroscopique de diverses transitions radiatives [2, 11, 12]

$SO_2(\tilde{a} \ ^3B_1(v' = 0) \rightarrow \tilde{X} \ ^1A_1(v'' = n))$		$SO_2(\tilde{C} \ ^1B_2(v' = 0) \rightarrow \tilde{X} \ ^1A_1(v'' = n))$		$SO(A \ ^3\Pi_{v'} \rightarrow X \ ^3\Sigma^-_{v''})$	
$v''$	$\lambda$ (nm)	$v''$	$\lambda$ (nm)	$v' - v''$	$\lambda$ (nm)
0-0-0	388	3-0-0	226	0-0	263
0-1-0	396	1-0-2	228,4	3-1	262,2
1-0-0	406	3-1-0	229	4-1	258,9
0-3-0	418	3-2-0	231,7	2-0	258,1
0-4-0	428	4-0-0	232,3	3-0	255,5
0-5-0	434	3-3-0	234,4	6-1	254,8
0-6-0	448	4-0-1	239,6	7-1	251,6
		1-0-4	243,2	5-0	251
				6-0	247,7

La participation des deux autres états triplets de symétrie  $A_2$  et  $B_2$  ainsi que celle de niveaux vibrationnels élevés de l'état fondamental a été proposée pour expliquer la cinétique de réactions de  $SO_2$  du type  $SO_2 + CO + h\nu \rightarrow SO + CO_2$  [14 - 17].

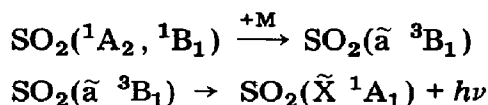
### 2.2. Etats $SO_2(^1A_2)$ et $SO_2(^1B_1)$

Le deuxième groupe de bandes entre 235 et 360 nm est plus intense; deux transitions électroniques y sont impliquées, conduisant aux états singulets de symétrie  $B_1$  et  $A_2$  [18]. Seule la transition  $SO_2(^1B_1 \rightarrow \tilde{X} \ ^1A_1)$  est permise du point de vue symétrie, la seconde  $SO_2(^1A_2 \rightarrow \tilde{X} \ ^1A_1)$  devant être induite vibrationnellement grâce à un couplage de symétrie  $b_2$  (mode de vibration antisymétrique  $\nu_3$ ). Une interaction entre ces deux états rend difficile l'analyse du spectre d'absorption d'autant plus que les niveaux vibroniques

de l'état fondamental ou d'états triplets sont susceptibles d'être couplés avec les états singulets  $^1A_2$  et  $^1B_1$ . Ainsi s'il a été possible d'attribuer les bandes d'absorption dans le domaine 300 - 360 nm à la transition  $SO_2(^1A_2 \rightarrow \tilde{X}^1A_1)$  dont l'origine se situerait près de 358 nm (3,46 eV) aucune structure rotationnelle ou vibrationnelle analysable qui pourrait être attribuée à la transition  $SO_2(^1B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1)$  n'a été observée [19, 20].

Par ailleurs, la photoexcitation de  $SO_2$  dans le domaine situé entre 294 et 327 nm conduit à l'observation d'une fluorescence caractérisée par deux constantes de déclin [21, 22]. L'espèce de courte durée de vie (17 - 43  $\mu s$ ) serait l'état  $^1A_2$ ; l'autre de durée de vie plus longue (100 - 200  $\mu s$ ) serait l'état  $^1B_1$ . L'étude des intensités relatives initiales des deux états en fonction des conditions de pression et de la longueur d'onde d'excitation montre que ces deux états sont en interaction soit par une conversion bimoléculaire efficace ( $^1A_2 \rightarrow ^1B_1$ ), soit par une interconversion bimoléculaire des deux états ( $^1A_2 \rightleftharpoons ^1B_1$ ); l'étude du spectre de la fluorescence résultant de la photoexcitation de  $SO_2$  dans chaque niveau vibronique de la bande d'absorption entre 294 et 327 nm [23] a permis d'identifier de nombreux niveaux vibroniques des deux états et notamment tout récemment l'origine de la transition  $SO_2(^1B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1)$  située à 320 nm.

Cette émission est un continuum s'étendant de 294 nm à 450 nm avec un maximum à 340 nm [24]. On observe par ailleurs, pour une fréquence de collision supérieure à  $10^6 s^{-1}$ , la phosphorescence de l'état  $SO_2(\tilde{a}^3B_1)$  qui est superposée à la fluorescence [24]. Un processus de passage intersystème induit par collision rend compte de cette observation:



### 2.3. Etat $SO_2(\tilde{C}^1B_2)$

On atteint l'état  $SO_2(\tilde{C}^1B_2)$  par absorption entre 235 et 165 nm. Le changement de géométrie est important lors de la transition  $^1B_2 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$ ; la distance de la liaison S—O croît de 1,432 à 1,560 Å et l'angle OSO de 119,5° à 140° [3]. Ce changement de géométrie beaucoup plus important que dans le cas des transitions  $^1B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$  et  $^1A_2 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$  explique l'étendue du domaine spectral de la fluorescence de cet état: le spectre d'émission observé par photoexcitation de  $SO_2$  à 210 nm [2] s'étend de 210 nm au-delà de 400 nm. Sa durée de vie brève (approximativement 40 ns) montre qu'il est probablement peu couplé avec les états singulets de plus bas niveaux.

La fluorescence de cet état consiste en un système de raies discrètes avec des intervalles correspondant à des transitions vibrationnelles de l'état fondamental. L'analyse vibrationnelle de cette émission montre que les bandes forment des progressions d'environ cinq membres où  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$  figurent individuellement ou en combinaison. Une analyse spectroscopique partielle de la fluorescence est donnée sur le Tableau 2.

Si les progressions selon les trois modes de vibration sont bien distinctes dans le spectre de fluorescence, ce n'est pas le cas dans le spectre d'absorption qui témoigne d'un couplage important des modes de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique [3]. Des calculs théoriques [4] permettent d'expliquer cette observation. En effet, il a été montré que la structure d'équilibre de l'état  $\text{SO}_2(\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2)$  présente un double puits de potentiel avec un maximum selon la coordonnée de vibration antisymétrique. L'existence de cette barrière expliquerait les différences présentées par les spectres d'émission et d'absorption; elle explique en outre que si on a pu mesurer par analyse du spectre d'absorption l'énergie correspondant au niveau fondamental des modes de vibration de flexion ( $377 \text{ cm}^{-1}$ ) et d'élongation symétrique ( $960 \text{ cm}^{-1}$ ) de l'état  $\text{SO}_2(\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2)$ , celle correspondant au mode de vibration d'élongation antisymétrique a dû être déduite d'un calcul ( $\nu_3 \approx 220 \text{ cm}^{-1}$ ).

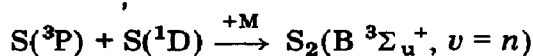
Le rendement de fluorescence  $\text{SO}_2(\text{C} \rightarrow \text{X})$  est voisin de l'unité pour des énergies d'excitation inférieures au seuil de dissociation de  $\text{SO}_2$  (5,5 eV); il décroît rapidement au-delà de ce seuil, comme la durée de vie qui passe de 40 à 8 ns par suite de la prédissociation de l'état  $^1\text{B}_2$  par un état répulsif conduisant aux photofragments  $\text{SO} + \text{O}$  [3, 8, 9].

### 3. Photodissociation de $\text{SO}_2$

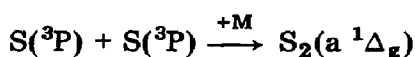
Nous avons reporté sur la Fig. 1 les processus primaires de photodécomposition qui sont possibles pour des énergies comprises entre 5,5 et 7 eV. On constate que dans ce domaine d'énergie,  $\text{SO}_2$  peut être décomposé en fragments excités électroniquement, atomique  $\text{S}(^1\text{D})$  ou radicalaires  $\text{SO}(\text{a } ^1\Delta)$ ,  $\text{SO}(\text{b } ^1\Sigma^+)$  et  $\text{O}_2(\text{a } ^1\Delta_g)$ . Les transitions radiatives à partir de ces états  $\text{S}(^1\text{D} \rightarrow ^3\text{P})$ ,  $\text{SO}(\text{a } ^1\Delta \rightarrow \text{X } ^3\Sigma^-)$ ,  $\text{SO}(\text{b } ^1\Sigma^+ \rightarrow \text{X } ^3\Sigma^-)$  et  $\text{O}_2(\text{a } ^1\Delta_g \rightarrow \text{X } ^3\Sigma^-)$  possédant au moins une interdiction de spin sont difficiles à observer du fait de la réactivité de ces états dont les émissions se situent dans le proche-IR; il n'a pas été possible de les observer dans le cadre de cette étude.

Des réactions entre photofragments peuvent conduire à des chimiluminescences dans le visible et l'UV.

(1) La recombinaison de fragments atomiques  $\text{S}(^3\text{P})$  et  $\text{S}(^1\text{D})$  conduit à l'état  $\text{S}_2(\text{B } ^3\Sigma_u^+)$  de durée de vie brève (16,9 ns) [25]. L'émission correspondant à la transition radiative  $\text{S}_2(\text{B } ^3\Sigma_u^+ \rightarrow \text{X } ^3\Sigma^-)$  s'étend de 230 à 600 nm [12, 26] et a été observée lors de l'étude de la photodissociation de  $\text{SO}_2$  dans l'UV-lointain [7].

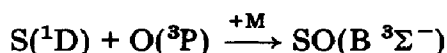
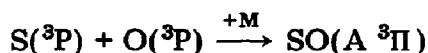


La recombinaison des atomes de soufre dans leur état fondamental conduit à la formation de l'état  $\text{S}_2(\text{a } ^1\Delta_g)$ :



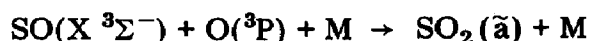
La transition  $S_2(a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  possédant à la fois une interdiction de spin et de symétrie, l'état  $S_2(a^1\Delta_g)$  est métastable et la transition  $a \rightarrow X$ , située dans le proche-IR, n'est pas observable dans nos conditions expérimentales.

(2) La formation des états triplets excités de SO est également possible par chocs triples entre atomes de soufre et d'oxygène. La recombinaison des fragments  $S(^3P)$  et  $O(^3P)$  corrèle avec l'état  $SO(A^3\Pi)$  dont la durée de vie est  $14 \mu s$  [27]. Dans le cas où l'un des deux atomes est dans l'état singulet  $^1D$ , la recombinaison conduit à l'état  $SO(B^3\Sigma^-)$  de durée de vie plus brève (16 ns) [25].

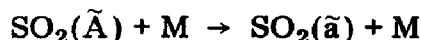


Les émissions correspondant aux transitions radiatives  $SO(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$  et  $SO(B^3\Sigma^- \rightarrow X^3\Sigma^-)$  font partie des chimiluminescences observées lors de la photolyse de  $SO_2$  à 10 eV [7]. Nous donnons dans le Tableau 2 le spectre d'émission à partir de l'état  $SO(A^3\Pi)$  [12].

(3) La réaction entre les atomes d'oxygène et le radical  $SO(X)$  en présence d'un troisième corps conduit à la fluorescence des états  $^1A_2$  et  $^1B_1$  de  $SO_2$ :



Un processus de passage intersystème induit par collision conduit en outre dans ces conditions à l'état triplet  $SO_2(\tilde{a}^3B_1)$  dont on observe la phosphorescence



(4) La réaction bimoléculaire entre le soufre et l'oxygène moléculaire est relativement rapide ( $k = (2,6 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) à 298 K) [28]. Elle conduit aux photofragments  $SO + O$



et peut alors précéder des recombinaisons chimiluminescentes avec troisième corps comme celles décrites précédemment.

La photoexcitation de  $SO_2$  dans la deuxième bande d'absorption permise apparaît donc susceptible de conduire à des luminescences d'origines diverses mais qui sont situées dans le même domaine spectral. Le travail présenté ici concerne l'analyse spectrale et l'attribution des émissions observées.

#### 4. Partie expérimentale

$SO_2$  pur ou en mélange dans l'argon est admis continuellement dans la cellule de photolyse avec un temps de résidence voisin de 1 s.  $SO_2$  provient de Air gaz; sa pureté est de 99,995%.

Les sources d'irradiation sont de deux types. L'une est une lampe scellée contenant 1 Torr de mélange iode-argon. Elle possède une raie d'émission intense à  $\lambda = 206,2$  nm (6,01 eV). Elle est fermée par une fenêtre de quartz Suprasil ( $\lambda > 165$  nm) et son intensité est de l'ordre de  $10^{17}$  quanta  $s^{-1}$  à 206,2 nm [29]. L'autre est un tube à décharge micro-onde dans lequel circule un mélange 0.1%SH<sub>2</sub>-hélium à faible pression ( $P \approx 1$  Torr) et dont l'émission est constituée de cinq raies dont les plus intenses sont situées à 182,6 nm (6,80 eV) et 190 nm (6,52 eV); ces raies correspondent à la transition S(<sup>3</sup>S → <sup>3</sup>P) [30]. L'intensité de cette lampe est du même ordre de grandeur que celle de la précédente.

Les émissions sont observées à angle droit de l'excitation par l'intermédiaire d'un monochromateur (Jobin et Yvon HRP) équipé d'un réseau blazé à 250 nm. Un photomultiplicateur Hamamatsu (R 212 UHS) sensible dans le domaine 250 - 600 nm est relié à un picoampèremètre Lemouzy PA 15 T et à un enregistreur Sefram (Graphirac). L'analyse spectroscopique a été réalisée avec des fentes de 0,5 mm et 1 mm correspondant respectivement à une résolution de 0,7 nm et 1,5 nm.

## 5. Observations

Ces résultats obtenus par photoexcitation de SO<sub>2</sub> avec les deux sources lumineuses sont comparables. On observe dans les deux cas les mêmes émissions à des pressions d'étude voisines. Nous les décrivons dans le cas d'irradiations avec la lampe à iode où les luminescences sont les plus intenses.

(a) Aux pressions de SO<sub>2</sub> les plus faibles de l'étude ( $P = 0,15$  Torr), le spectre des luminescences se présente (Fig. 2(a)) comme un continuum d'émissions entre 215 et 430 nm avec un maximum d'intensité vers 320 nm. Une structure de bandes peut être analysée entre 255 et 295 nm (Tableau 3); elles présentent un écartement important ( $\Delta\nu \approx 550$  cm<sup>-1</sup>) qui est sensiblement égal à la fréquence de vibration de flexion [31] de l'état fondamental de SO<sub>2</sub> ( $\nu_2 = 520$  cm<sup>-1</sup>). Il s'agit probablement d'une émission à partir d'un état excité de SO<sub>2</sub>, soit la fluorescence de l'état SO<sub>2</sub>( $\tilde{C}^1B_2$ ) relaxé vibrationnellement qui a été particulièrement étudiée [2] entre 220 et 240 nm.

A ce continuum se superposent en outre six bandes situées à 388, 396, 406, 418, 425 et 435 nm qui correspondent sans ambiguïté au spectre connu de la phosphorescence de SO<sub>2</sub>( $\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1$ ).

(b) Pour des pressions de SO<sub>2</sub> plus importantes ( $P = 1,5$  Torr), la phosphorescence de SO<sub>2</sub>( $\tilde{a}^3B_1$ ) n'apparaît pas plus intense. Par contre, l'intensité du continuum d'émission augmente relativement plus dans deux domaines distincts, l'un situé entre 240 et 280 nm et l'autre entre 290 et 370 nm (Fig. 2(b)). Deux nouvelles émissions semblent donc se superposer aux luminescences observées à basses pressions.

(c) Ces deux nouvelles émissions sont les plus intenses des luminescences observées à pression élevée ( $P_{SO_2} = 10$  Torr). Le spectre comporte



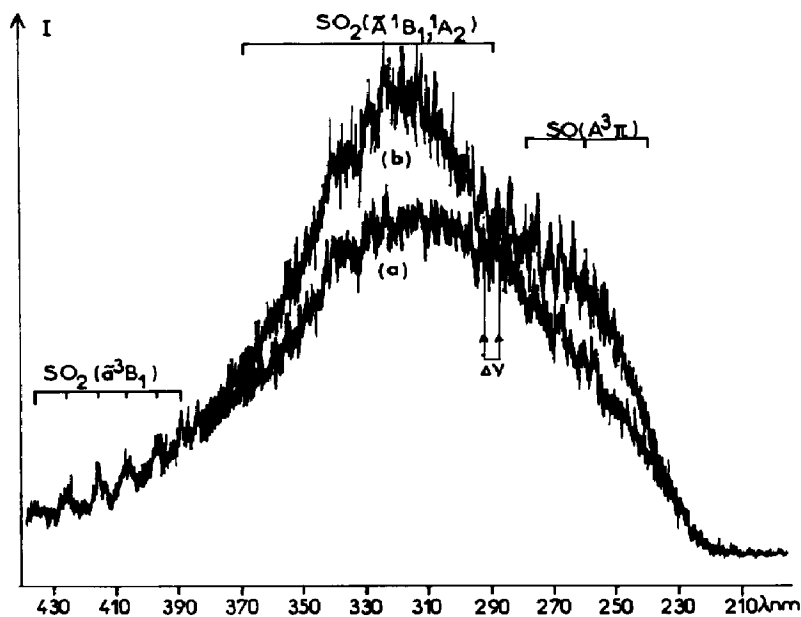


Fig. 2. Luminescences induites par photolyse de  $\text{SO}_2$  à 206,2 nm (raie de l'iode): (a)  $P_{\text{SO}_2} = 0,1$  Torr; (b)  $P_{\text{SO}_2} = 1,5$  Torr.

TABLEAU 3

Analyse des structures de bandes observées

$0,15 \text{ Torr} \leq P_{\text{SO}_2} < 15 \text{ Torr}$			$P_{\text{SO}_2} > 5 \text{ Torr}$		
$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\nu'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
259,5	38535		292	34246	
		585			233
263,5	37950	497	294	34013	230
267	37453	553	296	33783	226
271	36900	537	298	33557	224
275	36363	521	300	33333	211
279	35842	569	302	33112	218
283,5	35273	551	304	32894	215
288	34722	576	306	32679	212
292	34246		308	32467	

en effet dans ces conditions (Fig. 3(a)) deux bandes de grande largeur spectrale: la première entre 230 et 280 nm présente un maximum à 255 nm et la seconde entre 295 et 390 nm est la plus intense vers 325 nm.

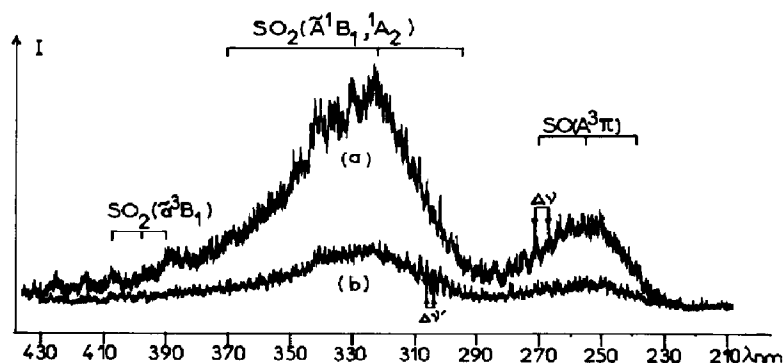


Fig. 3. Luminescences induites par photolyse de  $\text{SO}_2$  à 206,2 nm à une pression  $P_{\text{SO}_2} = 10$  Torr: (a) résolution de 1,5 nm; (b) résolution de 0,7 nm.

La première bande correspond au domaine spectral d'émission du radical SO dans l'état  $A^3\Pi$  et la seconde présente les caractéristiques spectrales de la fluorescence des premiers états singulets de  $\text{SO}_2$  ( $^1A_2$ ,  $^1B_1$ ).

### 5.1. Remarque

L'analyse spectrale des émissions avec une résolution de 0,7 nm (Fig. 3(b)) met en évidence aux pressions les plus élevées ( $P_{\text{SO}_2} \geq 1,5$  Torr) entre 295 et 320 nm une série de dix bandes présentant un écartement faible ( $\Delta\nu' \approx 220 \text{ cm}^{-1}$ ) (Tableau 3).

Cette observation met en évidence une difficulté de cette étude. En effet, dans le domaine spectral où le coefficient d'absorption de  $\text{SO}_2$  devient notable ( $\epsilon \approx 10 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ), on peut observer une réabsorption des luminescences par la molécule non excitée. Cette structure de bandes existe en effet dans le spectre d'absorption de  $\text{SO}_2$  entre 295 et 315 nm [23].

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le Tableau 4.

TABLEAU 4

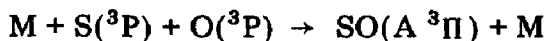
Sommaire des résultats expérimentaux

Transition	$P_{\text{SO}_2}$ (Torr)	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)
$\text{SO}_2(\tilde{C}^1B_2 \rightarrow \tilde{X}^1A_1)$	0,15 - 15	206,2
	0,10 - 11	182,6 - 190
$\text{SO}_2(\tilde{a}^3B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1)$	0,15 - 15	206,2
	0,10 - 11	182,6 - 190
$\text{SO}_2(\tilde{A}^1B_1 \rightarrow \tilde{X}^1A_1)$	1,5 - 15	206,2
	3 - 11	182,6 - 190
$\text{SO}(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$	1,5 - 15	206,2
	3 - 11	182,6 - 190

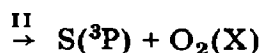
## 6. Discussion

### 6.1. Chimiluminescences

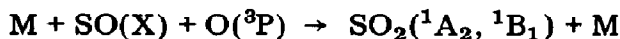
Parmi les luminescences observées, l'émission à partir de  $\text{SO}(A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-)$  apparaît être une chimiluminescence. En effet, l'énergie d'excitation dans le cas des deux sources lumineuses n'est pas suffisante pour conduire à la formation du radical  $\text{SO}(A^3\Pi)$  par un processus primaire de photodissociation; il faudrait en effet [7] 10,26 eV pour produire cet état comme photofragment. Sa formation résulte ici d'un choc triple entre photofragments atomiques non excités électroniquement favorisé par les conditions de pression élevées:



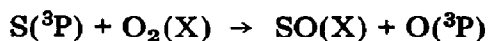
Ce résultat confirme que deux processus primaires de dissociation sont possibles à ces énergies (6,02 et 6,80 eV):



De la même façon, la fluorescence des états singulets de plus bas niveau de  $\text{SO}_2$  ( $^1\text{A}_2$ ,  $^1\text{B}_1$ ), qui ne peut être identifiée sans ambiguïté qu'à partir de  $P_{\text{SO}_2} = 1,5$  Torr, peut s'expliquer par une réaction de recombinaison avec troisième corps entre photofragments dans leur état fondamental:



Celle-ci peut être précédée d'une réaction bimoléculaire entre photofragments provenant du deuxième canal de photodissociation:



Il semble donc que la photoexcitation de  $\text{SO}_2$  dans la deuxième bande d'absorption permise conduise à des états répulsifs conduisant soit aux fragments  $\text{SO} + \text{O}$ , soit aux fragments  $\text{S} + \text{O}_2$ .

### 6.2. Fluorescence de $\text{SO}_2(\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$

Le continuum d'émission observé aux pressions les plus faibles à partir de 215 nm apparaît correspondre à la fluorescence de  $\text{SO}_2(\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$ . Il semblerait donc qu'on atteigne par absorption photonique des niveaux rovibroniques de l'état  $\text{SO}_2(\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2)$  qui ne soient pas totalement prédissociés par les états répulsifs conduisant aux canaux de dissociation  $\text{S} + \text{O}_2$  et  $\text{SO} + \text{O}$  et qui sont susceptibles de relaxation vibrationnelle vers le niveau (0,0,0) de l'état de  $\text{SO}_2(\tilde{\text{C}}^1\text{B}_2)$ .

### 6.3. Phosphorescence de $\text{SO}_2(\tilde{\text{a}}^3\text{B}_1 \rightarrow \tilde{\text{X}}^1\text{A}_1)$

L'ensemble de ces observations met en évidence le mélange des états rovibroniques concernés par l'absorption photonique. La question se pose

alors de savoir si l'on n'atteint pas aussi par absorption le manifold triplet puisqu'on observe aux plus basses pressions la phosphorescence de  $\text{SO}_2(\tilde{a}^3\text{B}_1 \rightarrow \tilde{X}^1\text{A}_1)$ .

On ne peut en effet pas expliquer cette observation par un mécanisme dans lequel l'état  $\text{SO}_2(\tilde{C}^1\text{B}_2)$  serait un précurseur de l'état triplet émetteur. En effet, la durée de vie particulièrement brève de cet état singulet permet de considérer comme improbable le couplage avec les états singulets de plus bas niveaux ( $^1\text{A}_2, ^1\text{B}_1$ ) qui seraient alors susceptibles de participer à un processus de passage intersystème induit par collision. Il est par ailleurs peu probable, dans des conditions où la fréquence de collision est faible, que les états  $\text{SO}_2(^1\text{A}_2, ^1\text{B}_1)$  soient peuplés par une réaction chimiluminescente entre photofragments. En effet, s'il est difficile d'affirmer que la fluorescence de ces états n'apparaît pas dans le continuum d'émission observé à basses pressions, on constate cependant que la phosphorescence de  $\text{SO}_2(\tilde{a}^3\text{B}_1)$  n'est pas favorisée par effet de pression. Il reste donc à envisager un mécanisme comprenant l'excitation directe d'un niveau du manifold triplet, favorisée par le fort couplage spin-orbite et suivie d'une relaxation vibrationnelle de 3 eV conduisant au niveau (0,0,0) de l'état ( $\tilde{a}^3\text{B}_1$ ). Rappelons qu'un tel processus a déjà été observé lors d'irradiations à 10 eV [7].

Cette étude confirme qu'on accède facilement au manifold triplet par photoexcitation de  $\text{SO}_2$  à des énergies supérieures au seuil de dissociation de la molécule.

Une étude par spectroscopie résolue dans le temps permettrait sans doute de vérifier les mécanismes proposés.

## Références

- 1 J. C. Brand et K. Srikamesivaran, *Chem. Phys. Lett.*, **15** (1972) 130.
- 2 J. C. Brand, D. R. Humphrey, A. E. Douglas et I. Zanon, *Can. J. Phys.*, **51** (1975) 530.
- 3 J. C. Brand, P. H. Chiu, A. R. Hoy et H. D. Bist, *J. Mol. Spectrosc.*, **60** (1976) 43.
- 4 A. R. Hoy et J. C. D. Brand, *Mol. Phys.*, **36** (1978) 1409.
- 5 H. Okabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 7095.
- 6 M. H. Hui et S. A. Rice, *Chem. Phys. Lett.*, **17** (1972) 474.
- 7 C. Lalo et C. Vermeil, *J. Photochem.*, **3** (1975) 441.
- 8 I. H. Hilliers et V. R. Saunders, *Mol. Phys.*, **22** (1971) 193.
- 9 D. D. Lindley, *Ab initio* SCF studies on the ground and excited states of sulfur dioxide, *Master's Thesis*, Ohio State University, 1976.
- 10 J. C. Brand, V. T. Jones et C. Di Lauro, *J. Mol. Spectrosc.*, **40** (1971) 616.
- 11 C. Lalo, L. Hellner, J. Deson et C. Vermeil, *J. Chim. Phys.*, **3** (1976) 237.
- 12 A. Fowler et W. M. Vaidya, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **132** (1931) 310.
- 13 Fu Su, J. W. Bottenheim, D. L. Thorsell, J. G. Calvert et E. K. Damon, *Chem. Phys. Lett.*, **49** (1975) 305.
- 14 E. Cehelnik, C. W. Spicer et J. Heicklen, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 5371.
- 15 L. Stockburger III, S. Braslavsky et J. Heicklen, *J. Photochem.*, **2** (1973) 15.
- 16 E. Cehelnik, J. Heicklen, S. Braslavsky, L. Stockburger III et E. Mathias, *J. Photochem.*, **2** (1973) 31.

- 17 A. M. Fatta, E. Mathias, J. Heicklen, L. Stockburger III et S. Braslavsky, *J. Photochem.*, 2 (1973) 119.
- 18 R. N. Dixon et M. Halle, *Chem. Phys. Lett.*, 22 (1973) 450.
- 19 Y. Yamada et A. J. Merer, *Can. J. Phys.*, 52 (1974) 1443.
- 20 Y. Yamada et A. J. Merer, *Can. J. Phys.*, 53 (1975) 2555.
- 21 L. E. Brus et J. R. McDonald, *J. Chem. Phys.*, 61 (1974) 97.
- 22 Fu Su, J. W. Bottenheim, D. L. Thorsell, J. G. Calvert et E. K. Damon, *Int. J. Chem. Kinet.*, 10 (1978) 125.
- 23 R. J. Shaw, J. E. Kent et M. F. O'Dwyer, *J. Mol. Spectrosc.*, 82 (1980) 1 - 26.
- 24 S. J. Strickler et D. B. Howell, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 1947.
- 25 W. H. Smith, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 9 (1969) 1191.
- 26 A. G. Gaydon et E. Whittingham, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 189 (1947) 313.
- 27 M. A. A. Clyne et J. S. McDermid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 75 (1979) 905.
- 28 M. A. A. Clyne et P. D. Whitefield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 75 (1979) 1327.
- 29 L. Hellner, *Thèse*, Paris, 1976.
- 30 D. D. Davis et W. Braun, *Appl. Opt.*, 7 (1968) 207.
- 31 K. F. Greenough et A. B. F. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1981) 555.