

Photoréactivité UV du glycolaldéhyde isolé en matrice cryogénique

Wutharath Chin⁺, Raphaël Thon⁺, Michèle Chevalier⁺,
Justinas Ceponkus[#], Rodolphe Pollet^{*}, Claudine Crépin⁺

⁺ Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS – Univ. Paris-Sud, Orsay

[#] Dept. of General Physics and Spectroscopy, Vilnius University, Vilnius, Lituanie

^{*} Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f, CEA/DSM/IRAMIS SIS2M, Gif sur Yvette



Motivation : Étudier la photochimie du glycolaldéhyde soumis à une excitation électronique (266 nm)

Glycolaldéhyde (HOCH₂COH)

- Intérêt atmosphérique : source de polluants (radicaux OH, etc.), produit de réaction d'alcènes avec l'ozone [1]
- Isomère de l'acide acétique (CH₃COOH) et du méthylformate (HCOOCH₃), observé dans les milieux interstellaires [2]

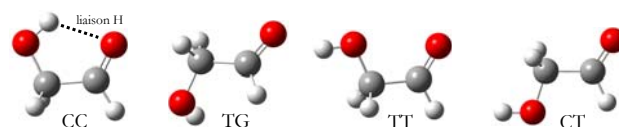
Méthodes

Spectroscopie IR et UV
Isolation en matrices cryogéniques
Irradiation UV (266 nm)

Calculs d'états excités
(Turbomole)

Problématiques

- 4 conformères stables en théorie [3] mais seul CC (forme cis-cis) observé en phase gazeuse + TT en matrice [4].
- Est-il possible de former les autres conformères ?

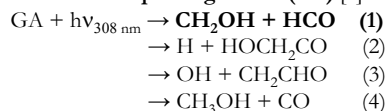


Sous excitation électronique :

- Isomérisation ?
- Fragmentation ?
- Mécanismes ?

Photolyse UV : Isomérisation & Fragmentation

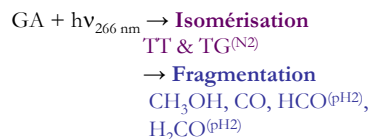
Réactions en phase gazeuse (PG) [5]:



Fragmentation

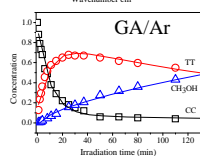
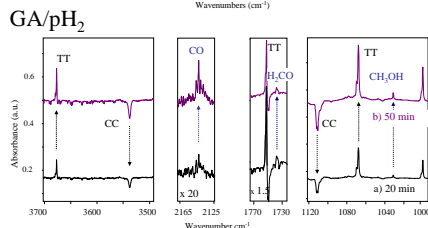
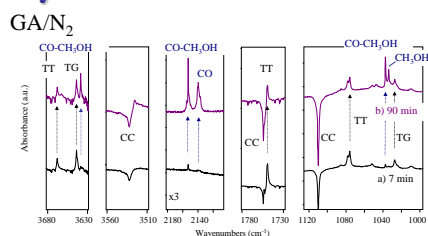
H₂CO (41%), CO (60%), (CHO)₂ (10%), CH₃OH (7%), HCOOH (7%)

En matrices :



Analyse cinétique (constantes de réaction) :

- $k_{CC \rightarrow TT} / k_{TT \rightarrow CC} \gg 1 \Rightarrow CC \rightarrow TT$ dominant
- $k_{\text{Fragm}CC} \sim k_{\text{Fragm}TT} \Rightarrow$ fragmentation à partir de CC et TT dans N₂ et Ar
- Apparition tardive des fragments dans pH₂ \Rightarrow fragmentation à partir de TT



Effets de matrice : pH₂ [6], Ne, Ar, N₂

Produits de photolyse dépendent du milieu

- Ar : TT, CO, CH₃OH et complexes CO-CH₂OH
- N₂ : TT, TG, CO, CH₃OH et complexes
- Ne : TT, complexes uniquement
- pH₂ : TT, CO, CH₃OH, H₂CO, radical HCO

Similitudes :

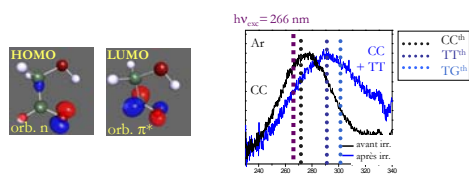
- Conformère CC majoritaire avant irradiation
- Isomérisation CC \rightarrow TT prédominante
- Fragments CH₃OH, CO

MAIS, spécificités :

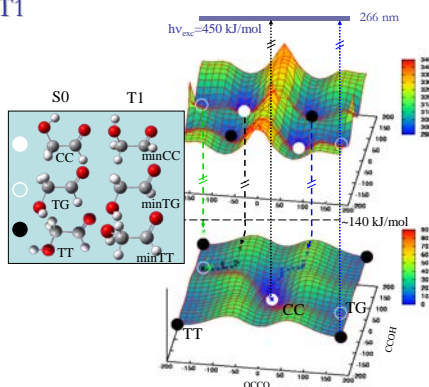
- N₂ : conformère TG stabilisé
- Ne : isomérisation inverse TT \rightarrow CC efficace, peu de fragments
- pH₂ : H₂CO et radical HCO, peu de complexes

Calculs TDDFT B3LYP/def2-TZVPP

Surfaces d'énergie potentielle de S₀, S₁ et T₁



- Transition S₀ \rightarrow S₁ n π^*
- Très bon accord exp. vs. théorie
- * pour l'absorption UV : CC 277nm^{exp} vs. 271nmth
- TT+TG 300nm^{exp} vs. 291nm^{TT-th}, 303nm^{TG-th}
- * pour l'émission : 412nm^{CC-th} vs. 415nm^{exp} en solution [7]
- Surfaces S₁ et T₁ quasi parallèles
- Relaxation via l'état T₁ (croisement intersystème [8])
- CC \rightarrow S₁/T₁-minCC \rightarrow TG
- TT \rightarrow S₁/T₁-minTT \rightarrow CC
- TG \rightarrow S₁/T₁-minTG \rightarrow TG



- Géométries tordues sur S₁ et T₁
- Relaxation vers 2 minima CC et TG sur S₀
- TG \rightarrow TT : barrière 2 kJ/mol

Références :

- [1] Zhou et al., Envir. Sci. Technol. 43, 2753 (2009). [2] Bennett & Kaiser, Ap. J. 661, 899 (2007). [3] M. Senent, J. Phys. Chem. A 108, 6286 (2004). [4] Aspiala et al., Chem. Phys. 106, 399 (1986). [5] Zhu & Zhu, J. Phys. Chem. A 114, 8384 (2010). [6] Ceponkus et al., J. Chem. Phys. 133, 094502 (2010). [7] Beeby et al., J. Am. Chem. Soc. 109, 857 (1987). [8] Cui & Fang, ChemPhysChem 12, 1351 (2011)

Conclusions

Processus d'isomérisation prédominant en matrice

Fragmentation

- Abondance des fragments différente de la PG
- Matrice de pH₂ plus proche de la PG \rightarrow HCO et H₂CO
- 2 voies de fragmentation :
 - Moléculaire : GA + hv \rightarrow CH₃OH + CO
 - Radicalaire (Norrish type I) \rightarrow CH₂OH + HCO^(pH₂)
- Moléculaire \Rightarrow même canal qu'en PG

Isomérisation

- Trois isomères observés : CC, TG et TT
- Isomérisation CC \rightarrow TT (et TG^{N₂}) prédominant à 266 nm; TT \rightarrow CC moins efficace
- Isomérisation directe possible via l'état excité, ou
- Issue de la recombinaison des fragments

Effets de matrice

- Isomérisation (couplage avec les phonons)
- Effet de cage : complexes moléculaires CO-CH₃OH
- pH₂ : HCO et H₂CO
- N₂ : stabilisation du conformère TG (1^{ère} observation)