

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 Éléments f, CEA/DSM/IRAMIS SIS2M, Gif sur Yvette



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

Glycolaldéhyde (HOCH_2COH)

■ Intérêt atmosphérique : source de polluants (radicaux OH, etc.), produit de

réaction d'alcènes avec l'ozone [1]

■ Isomère de l'acide acétique (CH_3COOH) et du méthylformate (HCOOCH_3), observé dans les milieux interstellaires [2]

Méthodes

Spectroscopie IR et UV

Isolation en matrices cryogéniques

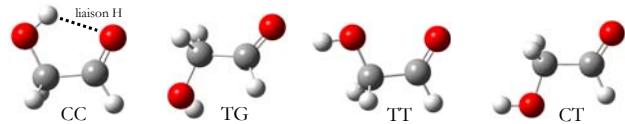
Irradiation UV (266 nm)

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 :

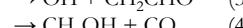
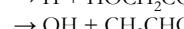
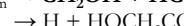
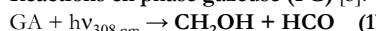
■ Isomérisation ?

■ Fragmentation ?

■ Mécanismes ?

Photolyse UV : Isomérisation & Fragmentation

Réactions en phase gazeuse (PG) [5]:



Fragmentation

H_2CO (41%), CO (60%), $(\text{CHO})_2$ (10%), CH_3OH (7%), HCOOH (7%)

En matrices :

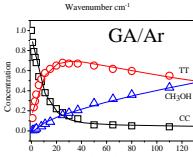
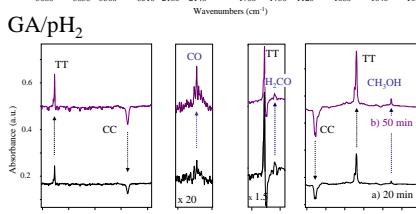
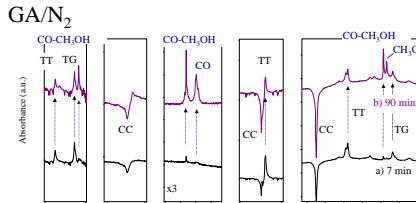


→ Fragmentation



Analyse cinétique (constantes de réaction) :

- $k_{\text{CC} \rightarrow \text{TT}}/k_{\text{TT} \rightarrow \text{CC}} \gg 1 \Rightarrow \text{CC} \rightarrow \text{TT}$ dominant
- $k_{\text{FragmCC}} \sim k_{\text{FragmTT}} \Rightarrow$ fragmentation à partir de CC et TT dans N_2 et Ar
- Apparition tardive des fragments dans $\text{pH}_2 \Rightarrow$ fragmentation à partir de TT



Effets de matrice : pH_2 [6], Ne , Ar , N_2

Produits de photolyse dépendent du milieu

• Ar : TT, CO, CH_3OH et complexes $\text{CO-CH}_3\text{OH}$

• N_2 : TT, TG, CO, CH_3OH et complexes

• Ne : TT, complexes uniquement

• pH_2 : TT, CO, CH_3OH , H_2CO , radical HCO

Similitudes :

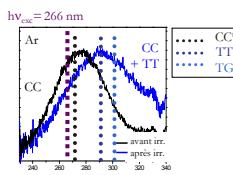
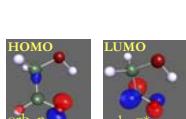
- Conformère CC majoritaire avant irradiation
- Isomérisation CC \rightarrow TT prédominante
- Fragments CH_3OH , CO

MAIS, spécificités :

- N_2 : conformère TG stabilisé
- Ne : isomérisation inverse TT \rightarrow CC efficace, peu de fragments
- pH_2 : H_2CO et radical HCO, peu de complexes

Calculs TDDFT B3LYP/def2-TZVPP

Surfaces d'énergie potentielle de S0, S1 et T1

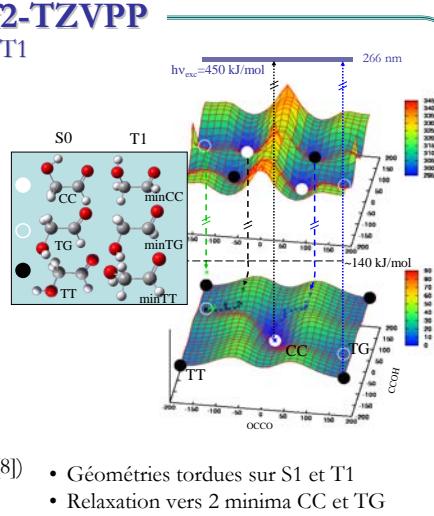


- Transition S0 \rightarrow S1 $n\pi^*$
- Très bon accord exp. vs. théorie

* pour l'absorption UV : CC 277 nm^{exp} vs. 271 nmth
TT+TG 300 nm^{exp} vs. 291 nm^{TT-th}, 303 nm^{TG-th}

* pour l'émission : 412 nm CCth vs. 415 nm^{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

Conclusions

Processus d'isomérisation prédominant en matrice

• Fragmentation

– Abondance des fragments différente de la PG

– Matrice de pH_2 plus proche de la PG \rightarrow HCO et H_2CO

– 2 voies de fragmentation :

- Moléculaire : GA + hν \rightarrow $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$
- Radicalaire (Norrish type I) $\rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO}^{(\text{pH}_2)}$

– Moléculaire \Rightarrow même canal qu'en PG

• Isomérisation

– Trois isomères observés : CC, TG et TT

– Isomérisation CC \rightarrow TT (et $\text{TG}^{(\text{N}_2)}$) 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 $\text{CO-CH}_3\text{OH}$

– pH_2 : HCO et H_2CO

– N_2 : stabilisation du conformère TG (1^{re} observation)

Références :

- [1] Zhou et al., Environ. 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)