

Spectroscopie et dynamique de réactions chimiques préparées dans des complexes de van der Waals Satchin Soorkia

▶ To cite this version:

Satchin Soorkia. Spectroscopie et dynamique de réactions chimiques préparées dans des complexes de van der Waals. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT: . tel-00343531

HAL Id: tel-00343531 https://theses.hal.science/tel-00343531

Submitted on 1 Dec 2008 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés. N° d'Ordre : 9104

UNIVERSITÉ PARIS XI UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

 par

Satchin Soorkia

Sujet :

Spectroscopie et dynamique de réactions chimiques préparées dans des complexes de van der Waals

Soutenue le vendredi 12 septembre 2008 devant la Commission d'examen

Mme.	Hélène Mestdagh	Présidente
MM.	Johannes Orphal	Rapporteur
	Lahouari Krim	Rapporteur
	Jacques Liévin	
	Steven Stolte	
	Benoît Soep	Directeur de thèse

Remerciements

Le travail de thèse présenté ici a été réalisé au sein du groupe Dynamique Réactionnelle (DyR) au Laboratoire Francis Perrin - Service des Photons, Atomes et Molécules au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay.

Tout d'abord, je tiens à adresser mes remerciements à Benoît. Merci pour avoir été un directeur de thèse dévoué, passionné et toujours disponible avec qui j'ai tant appris aussi bien sur le plan scientifique, technique mais également humain. Je tiens simplement à ce que d'autres après moi puissent encore profiter d'un encadrement rare et exemplaire comme ce fut le cas pour moi pendant ces trois ans et demi où j'ai eu le plaisir à côtoyer Benoît.

Je tiens à remercier tous les expérimentateurs du groupe DyR au bâtiment 462 qui m'ont accueilli en thèse. Tout d'abord, Jean-Michel Mestdagh, le chef de groupe, pour sa disponibilité, nos discussions, ses précieux conseils et de m'avoir guidé tout au long de mon parcours au laboratoire. Puis, je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Marc-André Gaveau avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et également pour m'avoir fait profiter de son immense culture durant ces années. Merci également à Lionel Poisson grâce à qui je suis arrivé au LFP et qui a co-encadré mon stage de Master. Je te suis reconnaissant pour ta disponibilité, tes conseils et tes compétences incomparables en tant que *LabVIEWer* entre autres! Je tiens également à remercier Marc Briant, qui est revenu au laboratoire au cours de ma troisième année, pour sa gentillesse et sa disponibilité. Merci également à Christophe Pothier pour son savoir-faire lors de la conception et la réalisation d'un nouveau dispositif d'ablation laser développé au cours de cette thèse. Je remercie également Pierre-Richard Fournier, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ma première année de thèse, et notamment pour sa dextérité avec PACHA.

Au fil du temps, le groupe Dynamique Réactionnelle s'est également enrichi de plusieurs théoriciens : Patrick de Pujo, Jean-Maïk Soudan et Christian Angelié. Je tiens également à les remercier pour leur collaboration. De même, je voudrais remercier les post-doctorants du groupe DyR : Martin Collier avec qui j'ai effectué mon stage de Master et qui m'a fait découvrir l'expérience Edelweiss sur laquelle j'ai travaillé pendant ma thèse, Kevin Raphael et Raman Maksimenka. Puis, je souhaite remercier Bastian Noller de l'université de Wurtzburg qui effectue sa thèse en cotutelle au LFP et avec qui j'ai eu le plaisir de discuter pendant son séjour au laboratoire. Je tiens également à remercier tous les stagiaires que j'ai pu rencontrer : Thibault Jacquemin, Aurélie Lasoroski, Bastien Dassonville et Antoine Masson qui commence sa thèse au laboratoire.

Ma thèse, c'est également de nombreuses collaborations. En effet, j'ai eu l'occasion et l'honneur de travailler avec d'éminents spectroscopistes. Tout d'abord, je tiens à témoigner toute ma gratitude envers Niloufar Shafizadeh au Laboratoire de Photo Physique Moléculaire à Orsay en particulier pour ses compétences en matière de spectroscopie de molécules diatomiques. Merci de m'avoir donné les outils nécessaires, guidé, épaulé et soutenu au cours de ce travail de recherche long et passionnant. Ensuite, je tiens à adresser mes remerciements et toute ma reconnaissance à Robert W. Field au Massachusetts Institute of Technology aux Etats-Unis, tout particulièrement pour l'enthousiasme débordant dont il a fait preuve. Puis, je souhaite remercier Joëlle Rostas pour ses conseils et également d'avoir témoigné un vif intérêt pour le travail expérimental accompli au cours de ma thèse. J'ai également eu l'opportunité de collaborer avec Jacques Liévin, chimiste théoricien, de l'Université Libre de Bruxelles en Belgique. Merci de ton invitation à Bruxelles, de m'avoir fait profiter de ton expertise et ta maîtrise des calculs *ab initio* avec des métaux de transition et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je voudrais remercier les membres du groupe de Michel Mons pour les prêts occasionnels de matériel mais également pour leur accueil et leur bonne humeur : Eric Gloaguen, mon prédécesseur, pour sa disponibilité et ses conseils, François Piuzzi pour les séminaires du laboratoire et Benjamin Tardivel.

Mes sincères remerciements aux personnels techniques du SPAM au bâtiment 522 et du SPCSI au bâtiment 462. Un grand merci à Thierry Bernard pour sa disponibilité, sa dextérité et pour le temps qu'il a accordé à l'usinage d'une grande partie de mes pièces mécaniques. Merci également à André Fillon, Didier Guyader, Eric Caprin, Gilles Le Chevallier, Fabien Lepetit, Aldo Vitiglio et François Thoyer. Un grand merci également aux secrétaires du SPAM et du LFP : Jacqueline Bandura, Véronique Gereczy, Valérie Féragne et Caroline Lebé.

Je remercie également la directrice du laboratoire, Dimitra Markotvitsi, de m'avoir accueilli en thèse au LFP et permis le financement d'une partie des dépenses courantes de l'expérience Edelweiss à travers le budget CNRS. Je souhaite également exprimer ma gratitude envers la chef de service, Cécile Reynaud, pour son accueil chaleureux et le financement de mes missions. Je remercie également l'INSTN pour mon financement à travers un Contrat de Formation par la Recherche.

Pendant mon séjour au CEA, j'ai également eu l'occasion d'être membre du conseil d'unité du LFP et du SPAM en tant que représentant des doctorants. Je tiens à remercier indistinctement tous les membres des deux conseils et également tout le personnel du LFP et du SPAM pour leur confiance.

Je remercie Johannes Orphal et Lahouari Krim d'avoir accepté d'être mes deux rapporteurs. Merci également aux examinateurs Steven Stolte et Jacques Liévin ainsi qu'à Hélène Mestdagh qui a assuré la présidence du jury de thèse.

Je voudrais remercier les personnes qui m'ont donné l'opportunité d'enseigner pendant ces trois années de thèse : Samy Rémita à l'UFR Biomédicales des Saints-Pères à Paris V pour les enseignements dirigés en chimie des solutions et Claude Frappart à l'IUT du Moulon à Paris XI pour les travaux pratiques en mesures physiques.

Mon séjour au CEA a également été marqué par MAIOT (pour Mouvement Associatif pour l'Information et l'Orientation des Thésards du CEA île de France). J'ai eu l'honneur d'en être le webmaster. Merci également pour toutes les soirées au bar historique de l'association, le Piano Vache, que j'ai eu le plaisir d'organiser. De peur d'en oublier certains, je remercie indistinctement tous les emMAIOTés et je souhaite une longue vie à l'association.

Merci à Béatrice, Ophélie, Stéphane Rrrr, Gaëlle, Pierre-Jean, Alessandro, Maud, Niccolo, Robin, Romain, Bertrand, Célia, Clélia, Hélène, Clémence, Pierre, François, Stève, Piétro, Charlotte, Benoît et Aurélien. Un grand merci également à Virginie, Aline, Fanny, Anne-Laure, Coraline, Mathieu, Chrystelle, Clémence, Sébastien, Caroline, Noël, Jean-Christophe et Erwan.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude envers Stéphane O., d'avoir été constamment présente pendant les moments difficiles, de sa compréhension, sa générosité sans faille et de son soutien inconditionnel.

Merci à toute ma famille à l'île Maurice et en France.

Berkeley, *C.*A novembre 2008 Satchin Soorkia

Table des matières

R	Remerciements			3	
Ir	ntrod	uction			17
1	Dis	positif	expérin	nental	23
	1.1	Matér	iel utilisé		23
		1.1.1	Schéma	général	23
		1.1.2	Jet Mol	éculaire	26
			1.1.2.1	Gaz employés	26
			1.1.2.2	Dosage du mélange	26
			1.1.2.3	Acheminement du mélange de gaz	27
			1.1.2.4	Vanne piézo électrique	28
			1.1.2.5	Détente	29
			1.1.2.6	Détente réelle et mécanisme d'ablation las er	31
		1.1.3	Ablation	n laser du métal	35
			1.1.3.1	Laser d'ablation $\ldots \ldots \ldots$	42
		1.1.4	Excitati	on et ionisation des espèces présentes dans le jet	43
			1.1.4.1	Laser YAG	43
			1.1.4.2	Laser à colorant $\ldots \ldots \ldots$	43
			1.1.4.3	Laser à excimère \ldots	46
			1.1.4.4	Parcours optiques	46
			1.1.4.5	Dispositif pompe-sonde pour la spectroscopie REMPI	47
			1.1.4.6	Dispositif pour la mesure de dépopulation du complexe de van	
				der Waals \ldots	50
		1.1.5	Méthod	es de détection \ldots	53
			1.1.5.1	Dispositif Wiley-McLaren et spectrométrie de masse à temps de	
				vol	53
			1.1.5.2	Intensité laser	55
		1.1.6	Chronol	ogie des signaux	57

TABLE DES MATIÈRES

	1.2	Mise e	en oeuvre expérimentale	59
		1.2.1	Considérations énergétiques	59
			1.2.1.1 Etude spectroscopique du fluorure de zirconium ZrF	59
			1.2.1.2 Etude spectroscopique d'absorption du complexe de van der Waals	60
		1.2.2	Configurations expérimentales	61
			1.2.2.1 Spectres rovibrationnels du radical ZrF	61
			1.2.2.2 Spectre d'absorption du complexe de van der Waals ${\rm Zr}{\cdots}{\rm F-CH}_3$	62
2	Etu	de de	l'agrégation du zirconium et de ses composés	69
	2.1	Forma	tion des composés céramiques de type ${\rm Zr_nC_m}$	69
	2.2	Forma	tion de composés d'insertion	79
		2.2.1	Activation des liaisons C - C et C - H par les métaux de transition	79
		2.2.2	Formation des produits de type $\operatorname{ZrC}_m H_n$	84
	2.3	Forma	tion de complexes métal-molécule	88
		2.3.1	Formation du complexe d'association ZrDME	88
		2.3.2	Formation du complexe de van der Waals $\mathrm{Zr} \cdots \mathrm{F-CH}_3$	91
	2.4	Forma	tion du radical ZrF	93
3	Rap	opels d	e spectroscopie de molécules diatomiques	97
	3.1	Le mo	ment angulaire total des électrons	97
	3.2	Rotati	ons et vibrations	99
	3.3	Coupl	age de la rotation et du mouvement éléctronique	02
		3.3.1	Cas de couplage de Hund	02
			3.3.1.1 Cas A de Hund	02
			3.3.1.2 Cas B de Hund $\ldots \ldots \ldots$	04
			3.3.1.3 Cas C de Hund	04
		3.3.2	Dédoublement Λ	06
	3.4	Transi	tions électroniques $\ldots \ldots \ldots$	07
		3.4.1	Règles de sélection rigoureuses	07
		3.4.2	Règles de sélection plus restrictives	08
			3.4.2.1 Règles de sélection dans les cas A et B de Hund	10
			3.4.2.2 Règles de sélection dans le cas A de Hund	11
			3.4.2.3 Règles de sélection dans le cas B de Hund	12
			3.4.2.4 Règles de sélection dans le cas C de Hund	13
4	Les	haloge	énures des métaux de la 2 ^{ème} colonne des éléments de transition 12	15
	4.1	Produ	ction des halogén ures de métaux de transition 1	16
	4.2	Etude	spectroscopique de ZrCl : expériences et calculs théoriques	17

	4.3	Evolu	tion de la	a structure électronique des chlorures	121
5	\mathbf{Etu}	de spe	ectroscoj	pique du radical ZrF	123
	5.1	Etude	e expérim	entale du radical ZrF à 400 - 470 nm	124
		5.1.1	Procédu	re expérimentale	124
		5.1.2	Procédu	re d'acquisition des donnés	125
	5.2	Identi	fication e	t analyse d'une transition $0 - 0 \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	129
		5.2.1	Analyse	e des bandes vibrationnelles : le décalage isotopique	129
		5.2.2	Identifie	cation des bandes d'origine de transition	132
		5.2.3	Stratégi	ie pour analyser les transitions électroniques observées	133
	5.3	Simul	ation de l	la structure rotationnelle des bandes observées	137
		5.3.1	Hypoth	èses sur l'état fondamental de ZrF	137
			5.3.1.1	Première analyse visuelle de la structure rotationnelle de la	
				bande (J) à 23114 cm^{-1}	137
			5.3.1.2	Comparaison avec le système isovalent ZrCl	138
		5.3.2	Le prog	ramme RLS	141
		5.3.3	Analyse	e de transitions électroniques observées	145
			5.3.3.1	Simulation du contour rotationnel de la bande (J) à 23114 cm^{-1} :	
				Transition de type ${}^{2}\Delta \leftarrow X {}^{2}\Delta$	147
			5.3.3.2	Simulation du contour rotationnel de la bande (U) à 22105 cm^{-1} :	
				Transition de type ${}^{2}\Delta \leftarrow X {}^{2}\Delta$	149
			5.3.3.3	Simulation du contour rotationnel de la bande (N) à 22944 cm^{-1} :	
				Transition de type ${}^{2}\Phi \leftarrow X {}^{2}\Delta$	152
			5.3.3.4	Simulation du contour rotationnel de la bande (A) à 23568 cm^{-1} :	
				Transition de type ${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-} \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	156
			5.3.3.5	Simulation du contour rotationnel de la bande (Y) à 21285 cm ^{-1}	
				et (V) à 21801 cm ⁻¹ : Transition de type ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$	158
			5.3.3.6	Analyse de la bande (R) 0 - 0 à 22347 cm ⁻¹ et la bande (S) 0 - 1	
				à 22335 cm^{-1}	163
			5.3.3.7	Récapitulatif sur la simulation et l'analyse des structures rota-	
				tionnelles	163
	5.4	Interp	rétation	des résultats expérimentaux et discussion	169
		5.4.1	Prédicti	ions du modèle du champ de ligands : ${}^{4}\Sigma^{-} < {}^{4}\Phi$	170
		5.4.2	Caractè	re ionique de la liaison dans ZrF	173
		5.4.3	Configu	rations électroniques à l'état fondamental et des deux premiers	
			états ex	ccités de ZrF	176
		5.4.4	Absence	e de perturbations spin-orbite à l'état fondamental	179
		5.4.5	Effet du	1 couplage spin-orbite dans les états excités	179

	5.5	Calcu	ls <i>ab initio</i> sur le radical ZrF	. 183
		5.5.1	Résultats des calculs <i>ab initio</i>	. 183
6	Réa	ctivité	é et structure électronique du complexe de vdW $\operatorname{ZrF-CH}_3$	187
	6.1	Etude	e de l'énergétique du complexe : Ionisation à un photon	. 187
		6.1.1	Caractérisation des espèces présentes dans le faisceau moléculaire	. 188
		6.1.2	Ionisation du complexe de van der Waals $\mathrm{Zr} \cdots \mathrm{F-CH}_3$. 192
	6.2	Etude	e préliminaire de la photoexcitation du complexe	. 194
		6.2.1	Etude des états excités d'un complexe par la méthode de dépopulation	. 194
		6.2.2	Des transitions optiques de l'atome à celles dans le complexe de vdW $$.	. 195
	6.3	Résult	tats expérimentaux sur les états excités du complexe	. 197
		6.3.1	Mesures ponctuelles de la dépopulation du complexe de vdW en fonction	
			de l'énergie du laser de pompe	. 200
		6.3.2	Mesure de la dépopulation du complexe de van der Waals ${\rm Zr}{\cdots}{\rm F-CH}_3$ en	
			fonction de l'énergie du las er au rouge de la transition $z^3F \leftarrow a^3F$. 204
		6.3.3	Détermination de l'efficacité d'absorption au rouge de la transition $z^3F \leftarrow$	
			$a^{3}F$ du métal	. 209
	6.4	Analy	se des résultats expérimentaux	. 210
		6.4.1	Absorption et action	. 210
		6.4.2	Elargissement des pics de masse de Zr^+ et ZrF^+	. 210
	6.5	L'état	fondamental du complexe et les transitions optiques	. 215
		6.5.1	Couplages électrostatiques à l'état fondamental	. 215
		6.5.2	Fonctions d'ondes des états moléculaires dans la base $\mid {\rm J} \ , \ \Omega \ \rangle \ . \ . \ .$. 216
		6.5.3	Attribution de la transition observée dans le rouge	. 219
C	onclu	ision		221
\mathbf{A}	nnex	e: Spe	ectroscopie du radical ZrF	225

Table des figures

1	Diagramme énergétique de l'étude de la réactivité d'un atome de zirconium avec	
	une molécule de $\rm CH_3F$	20
1.1	Vue d'ensemble du dispositif expérimental	24
1.2	Dispositif d'ablation laser développé au cours de cette thèse	36
1.3	Dispositif d'ablation laser existant	37
1.4	Ensemble translation - rotation pour l'ablation laser du barreau de zirconium	38
1.5	Simulation de l'évaporation laser d'un échantillon solide réalisée par Zhigilei et	
	al. [1]	40
1.6	Schéma et caractéristiques géométriques du dispositif permettant de former le	
	complexe métal-molécule dans la première chambre	42
1.7	Schéma du laser à colorant Lambdaphysik LPD 3000	44
1.8	Enregistrement des transitions du Ne avec une lampe à cathode creuse \ldots .	45
1.9	Parcour optique des lasers dans la deuxième chambre	48
1.10	Recouvrement spatial des faisceaux lasers avec le faisceau moléculaire dans la	
	zone d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol. $\ldots \ldots \ldots \ldots$	49
1.11	Tailles des faisceaux pompe et sonde pour un recouvrement spatial optimal des	
	farme corrée	51
1 10	Dringing de l'américanes de dénormalation du complexe de von der Weels	51
1.12 1.12	Spectromètre de masse à temps de vel	56
1.10	Chronologie des signaux	50
1.14	Lonication régonnente multiphotonique deux photons deux coulours du radicel 7 rE	50 64
1.10	Diagramme énergétique de l'étude du complexe de ven der Weels Zr. F. CH	04 65
1.10	Diagramme energetique de l'étude du complexe de van der Waars $\Sigma 1 \cdots 1 - C \Pi_3$.	00
2.1	Spectre de masse à un et deux photons des espèces présentes dans le jet	71
2.2	Ablation laser et formation des espèces dans le jet libre	72
2.3	Agrandissements de la figure 2.1 page 71	73
2.4	Ablation laser et vaporisation du zirconium dans la détente supersonique	74
2.5	Espèces détectées avec le laser à excimère à 157 nm	78

2.6	Modèle donneur-accepteur pour la liaison dans $M-C_2H_4$
2.7	Stabilisation des organomagnésiens par des molécules d'éther
2.8	Ajustement des pics de masse correspondant aux espèces $ZrC_2H_2^+$, $ZrC_2H_4^+$ et
	$\operatorname{ZrC}_{2}\operatorname{H}_{6}^{+}$
2.9	Identification du complexe Zr…DME à 212,5 nm et 157 nm
3.1	Représentation vectorielle du cas (a) de Hund
3.2	Représentation vectorielle du cas (b) de Hund
5.1	Spectre de masse du radical ZrF et abondance isotopique
5.2	Spectre REMPI ($1 + 1'$) du radical ZrF à 430 - 440 nm $\dots \dots \dots$
5.3	Spectre REMPI (1 + 1') du radical ZrF \cdot entre 400 - 475 nm
5.4	Simulation du décalage isotopique pour les 5 isotopes de ZrF
5.5	Bande origine de transition 0 - 0 à 23114 cm ⁻¹
5.6	Agrandissement de la bande (J) origine de transition 0 - 0 à 23114 $\rm cm^{-1}$ $~$ 136
5.7	Comparaison des bandes (J) et (U) à 23114 et 22104 $\rm cm^{-1}$ respectivement $~$ 138
5.8	Simulation de contours rotationnels avec le programme RLS avec $T_{\rm rot}=20~{\rm K}.~$. 143
5.9	Simulation de contour rotationnel avec le programme RLS avec $T_{\rm rot}=20~{\rm K}.$ 144
5.10	Energies relatives entre les états électroniques excités étudiés
5.11	Attribution de la branche P de la transition 0 - 0 à 23114 cm ⁻¹ - Bande (J) 150
5.12	Ajustement quadratique de la branche P à 23114 cm ⁻¹
5.13	Simulation de la bande (J) à 23114 cm ⁻¹ pour $T_{rot} = 10$ et 20 K (signal de
	l'isotope 94 ZrF)
5.14	Simulation de la bande (J) à 23114 cm ⁻¹ pour $T_{rot} = 30$ et 40 K (signal de
	l'isotope 94 ZrF)
5.15	Bande (U) à 22105 cm ⁻¹ et simulation de la structure rotationnelle avec $T_{rot} = 20 \text{ K}$
	(signal de l'isotope 90 ZrF)
5.16	Bande (N) à 22944 cm ⁻¹ et simulation de la structure rotationnelle à $T_{rot} = 20 \text{ K.157}$
5.17	Transition de type ${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ pour la bande (A) à 23568 cm ⁻¹
5.18	Bandes (Y) à 21285 cm ⁻¹ et (V) à 21801 cm ⁻¹ appartenant à la progression de
	la transition ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$
5.19	Transition de type ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ à 21285 cm ⁻¹ et 21801 cm ⁻¹
5.20	Bande origine de transition 0 - 0 à 22347 cm ⁻¹
5.21	Agrandissement de la bande (R) à 22347 cm ^{-1} du signal de l'isotope ⁹⁰ ZrF de la
	figure 5.20
5.22	Calcul des facteurs de Frank-Condon. Les bâtonnets hachurés en rouge indique
	la position des bandes qui ont été identifiées grâce à la simulation
5.23	Diagramme d'orbitales moléculaire de ZrF

TABLE DES FIGURES

5.24	Levée de dégénéres cence de l'orbitale 4d de Zr en présence du champ du ligand F^-
5.25	Evolution de l'énergie moyenne des configurations $(n + 1)s nd^2$, $(n + 1)s^2 nd$ et nd^3 le long de la séquence Ti ⁺ \rightarrow Zr ⁺ \rightarrow Hf ⁺
5.26	Energies relatives entre les états vibroniques identifiés
5.27	Comparaison des calculs <i>ab initio</i> entre ZrF et ZrCl
6.1	Spectre de masse obtenu après optimisation des conditions pour la formation du complexe de van der Waals $ZrF-CH_3$ et détection à un photon de 212,5 nm . 190
6.2	Spectres de masses caractérisant les espèces détectées dans le faisceau moléculaire à un photon de 212,5 nm en fonction de la concentration de CH_3F dans le mélange
	de gaz à 1 photon de 212,5 nm
6.3	Diagramme énergétique du complexe $Zr \cdots F - CH_3$
6.4	Etude de la dépopulation du complexe par spectrométrie de masse à temps de vol201
6.5	Mesure de l'absorption du complexe de van der Waals $Zr \cdots F - CH_3$ à 532 nm
	pour une énergie moyenne de la pompe de 2,2 mJ
6.6	Mesures ponctuelles de $\sigma_{\rm abs}$ dans le rouge pour les longueurs d'onde 532 nm 6.6(a)
	et 680 nm 6.6(b)
6.7	Mesures ponctuelles de $\sigma_{\rm abs}$ dans le bleu à 325 nm 6.7(a) et 355 nm 6.7(b) $~$ 206
6.8	Signal de dépopulation en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe 208
6.9	Variation de l'efficacité relative d'absorption en fonction de la longueur d'onde
	au rouge de la transition $z^3 F^{\circ} \leftarrow a^3 F$ du métal
6.10	Dépopulation du complexe à 282 nm $\hfill \ldots 211$
6.11	Espèces détectées en fonction de l'énergie de L_{pompe}
6.12	Elargissement du pic de masse de Zr^+ et $\operatorname{Zr}F^+$ en fonction de l'énergie du laser
	de pompe à 565 nm
6.13	Corrélation des états moléculaires du complexe avec les états atomiques du métal 216
6.14	Interaction entre la molécule de $\rm CH_3F$ et les orbitales $4d$ et $5s$ de l'atome de Zr
	à l'état fondamental du complexe de van der Waals
15	Bande (A) à 23568 cm ⁻¹ \dots 226
16	Bande (B) à 23543 cm ⁻¹ $\dots \dots \dots$
17	Bande (C) à 23503 cm ⁻¹ $\dots \dots \dots$
18	Bande (I) à 23160 cm ⁻¹ $\dots \dots \dots$
19	Bande (J) à 23114 cm ⁻¹ $\dots \dots \dots$
20	Bandes (K) à 23030 et (L) 23028 cm ⁻¹
21	Bande (M) à 22987 cm^{-1}
22	Bande (N) à 22944 cm ⁻¹ \dots 233
23	Bandes (P) à 22884 et (O) à 22894 cm ⁻¹ $\dots \dots \dots$

24	Bande (Q) à 22513 cm ⁻¹	235
25	Bandes (R) à 22345 cm ⁻¹ et (S) à 22335 cm ⁻¹ $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	236
26	Bande (T) à 22171 cm ⁻¹	237
27	Bande (U) à 22105 cm ⁻¹	238
28	Bande (V) à 21801 cm ⁻¹	239
29	Bande (W) à 21745 cm^{-1}	240
30	Bande (X) à 21292 cm ⁻¹ , (Y) à 21285 cm ⁻¹ et (Z) à 21268 cm ⁻¹	241
31	Bande (AA) à 21187 cm^{-1}	242

Liste des tableaux

1.1	Données nécessaires au calcul du nombre total d'atomes évaporé par tir laser 32
1.2	Caractéristiques du laser excimère EX5
1.3	Caractéristiques du dispositif Wiley - McLaren
1.4	Configurations des voies pour le générateur d'impulsions GINI
1.5	Etats électroniques du zirconium [2]
1.6	Colorants et domaines de longueurs d'onde associés
2.1	Donnés thermodynamiques pour les éléments Ca, Mg et Zr
2.2	Potentiel d'ionisation des espèces détectées présentes dans le faisceau moléculaire 87
3.1	Table des caractères pour le groupe $C_{\infty v}$
4.1	Configurations électroniques des éléments de la deuxième colonne des métaux de transition
4.2	Classification des bandes observées faisant intervenir différentes transitions élec-
	troniques par Carroll et Daly [3] en 1961 pour le radical ZrCl [•]
4.3	Configurations électroniques décrivant les états de plus basses énergie pour ZrCl
	$[4]. \ldots \ldots$
5.1	Valeurs de masse réduite pour les isotopes de ZrF
5.2	Analyse δ_{iso}
5.3	Transitions électroniques à partir d'un état ${}^{2}\Delta$ et ${}^{4}\Sigma^{-}$
5.4	Termes électroniques et multiplets
5.5	Attribution de la branche P de la bande à 23114 cm ⁻¹
5.6	Tableau récapitulatif des différentes constantes rotationnelles obtenues pour les
	transitions simulées à partir de l'état fondament al $^2\Delta$ pour l'isotope $^{90}{\rm ZrF^{1}}$ 167
5.7	Tableau récapitulatif des différentes constantes rotationnelles obtenues pour les
	transitions simulées à partir de l'état fondament al $^4\Sigma^-$ pour l'isotope $^{90}{\rm ZrF^{1}}$ 167
5.8	Décompte, symétrie des orbitales moléculaires et corrélation avec les orbitales
	atomiques de Zr et F

LISTE DES TABLEAUX

5.9	Comparaison des distances d'équilibre $\rm R_{e}$ (Å) pour les états X $^{2}\Delta$ et $^{4}\Sigma^{-}$ de ZrF
	et ZrCl
5.10	Configurations électroniques des trois premiers états de ZrF 176
5.11	Configurations électroniques décrivant les états de plus basses énergie pour ZrF
	[4]
5.12	Energies relatives des bandes de transitions électroniques identifiées
5.13	Résultats du calcul MRCI pour le radical ZrF avec 11 électrons dans 10 orbitales
	moléculaires
5.14	Résultats du calcul MRCI pour le radical ZrF avec 19 électrons dans 14 orbitales
	moléculaires
6.1	Etats électroniques du zirconium [2]
$6.1 \\ 6.2$	Etats électroniques du zirconium [2]
6.1 6.2 6.3	Etats électroniques du zirconium [2] $\dots \dots \dots$
6.16.26.3	Etats électroniques du zirconium [2] $\dots \dots \dots$
6.16.26.36.4	Etats électroniques du zirconium [2]
6.16.26.36.4	Etats électroniques du zirconium [2]
 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5 	Etats électroniques du zirconium [2]
 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5 	Etats électroniques du zirconium [2]
 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5 6.6 	Etats électroniques du zirconium [2]
 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5 6.6 	Etats électroniques du zirconium [2]

Introduction

Comprendre la réactivité des métaux de transition

L ES métaux de transition jouent un rôle essentiel en chimie comme catalyseurs, comme agents de synthèse par formation de composés d'insertion organométalliques, ou enfin comme agents de coordination. Toutes ces propriétés dérivent de la structure électronique de ces métaux possédant des sous-couches d'orbitales atomiques (n-1)d vides. Ceux de la deuxième rangée (de Y à Cd) ont la particularité de posséder des orbitales 4d de taille et d'énergie voisines des couches 5s supérieures. Le métal peut aussi aisément accepter des électrons dans la couche d qu'en donner. Ce jeu de configurations électroniques confère des propriétés d'oxydo-réduction exceptionnelles. En même temps la réactivité des métaux est complexe ainsi que la structure électronique qui est à l'origine de ces propriétés.

Un exemple frappant concerne le procédé de polymérisation de Ziegler-Natta où le catalyseur utilisé est à base de métaux de transition. Ce catalyseur (par exemple TiCl₃) est important parce qu'il est impliqué dans la synthèse du polyéthylène [6]. Ce procédé entre dans la fabrication industrielle en masse de produits synthétiques utilisés dans la vie courante. Néanmoins, le mécanisme microscopique d'action du catalyseur n'est pas connu, il impliquerait des réactions d'addition. D'autre part, dans les réactifs de Grignard très répandus en synthèse de chimie organique [7], le métal est inséré dans une liaison carbone - halogène. Cette situation crée ce carbone nucléophile si important en synthèse organique. Cependant, le mécanisme détaillé d'insertion n'est pas connu à ce jour. Même si l'on sait que ce mécanisme implique des mouvements de charge dans le métal, les effets d'agrégation du métal sont mal compris. Des mesures faites en matrice de gaz [8] rare ont cependant permis de caractériser (difficilement) des composés d'insertion tels que $F-Zr-CH_3$. La solvatation de ces espèces réactives chargées est essentielle pour les stabiliser; cependant au niveau microscopique, elle n'a pas été étudiée.

L'une des étapes clefs de l'utilisation des catalyseurs de type Ziegler-Natta implique néces-

sairement la formation de liaisons carbone - métal et carbone - halogène. Nous retrouvons ces mêmes liaisons dans les composés d'insertion de type Grignard sous la forme C-M-X (où M représente l'atome métallique et X l'halogénure). Les propriétés des composés d'insertion ne correspondent pas à la somme des propriétés ioniques distinctes de chacune de ces liaisons, mais elles sont fortement influencées par chacune de celles-ci. Une étude des métaux de transitions a permis de mettre en évidence certaines des propriétés (électroniques) des liaisons M-C, M-Het M-Hal (avec Hal = F, Cl, Br et I). Cette approche consiste à étudier la liaison et la réactivité de ces atomes le long d'une rangée d'éléments de transition dans le tableau périodique.

Ainsi, Siegbahn [9] a étudié de manière comparative les énergies de liaison des hydrures et halogénures de métaux de transition de la deuxième rangée [10, 11]. Les études menées ont montré que celles-ci varient plus fortement pour les halogénures que les hydrures correspondants, depuis Y à Cd. Deux raisons principales et d'égale importance sont évoquées pour expliquer cette différence marquée :

- 1. La liaison dans les halogénures est plus ionique : le potentiel d'ionisation de l'atome métallique est un facteur énergétique déterminant pour la formation de la liaison.
- 2. L'orbitale 4d du métal est en interaction directe avec les doublets de l'halogène : celle-ci donne lieu à un équilibre entre les forces attractives et répulsives. D'une part les métaux présentant des orbitales vacantes (pour les métaux situés à gauche de la rangée) peuvent accepter des électrons des doublets non liants de halogène. D'autre part, quand ces orbitales sont occupées (pour les métaux situés à droite de la rangée), la répulsion est plus importante entre les électrons 4d du métal et ceux de l'halogène.

Quant aux liaisons C-C et C-H, leur activation par des métaux de transitions a été étudiée notamment par Weisshaar [12] et Armentrout [13]. La réactivité est déterminée essentiellement par les états de plus basse énergie. Ainsi, l'état fondamental dans le complexe Ni…C₂H₄, où la double liaison C=C est ouverte, corrèle avec le premier état à couche ouverte (de configuration électronique $3d^9 \ 4s^1$) situé au dessus de l'état fondamental (de configuration électronique $3d^8 \ 4s^2$) du métal [12]. Ces études montrent que les métaux de transition situés à gauche (orbitales (n-1)d vides) sont plus réactifs que ceux situés à droite, mais sont très peu réactifs vis-à-vis des liaisons C-C et C-H. Les états excités de ces systèmes ont été peu étudiés.

Nous avons choisi d'étudier la réactivité des états excités d'un métal de transition, le zirconium - Zr, associé à une molécule peu réactive, le monofluorométhane - CH_3F , en complexe de van der Waals [14] pour avoir accès à la réactivité de ces états excités. Nous avons également étudié de façon spectroscopique ZrF afin d'obtenir des informations sur les surfaces de potentiel impliquées dans la réaction.

Systèmes étudiés

A une molécule de fluorométhane CH_3F dans un jet moléculaire supersonique pulsé. Sur le schéma de la figure 1 page suivante sont représentées les différentes voies que peut emprunter le système réactionnel. Quand l'atome métallique s'approche de la molécule de fluorométhane, le dipôle de ce dernier va interagir avec l'atome pour donner lieu à la formation du complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$. Si le zirconium s'approche le long de l'axe C_3 de la molécule, l'insertion de l'atome métallique dans la liaison C-F ne peut se faire directement. La seule possibilité de réaction est alors l'ablation de l'atome de fluor par le métal pour donner les radicaux ZrF et CH_3 . Lorsque l'atome de zirconium se retrouve au dessus de la liaison, c'est-à-dire en configuration T, cette situation est favorable à l'insertion par rapport à la position axiale. Cependant, elle nécessite un apport d'énergie pour franchir cette barrière de potentiel en voie d'entrée [15].

La réaction peut être photoinduite à partir du complexe à l'état fondamental. Néanmoins, en phase gazeuse, elle évolue vers une étape supplémentaire qui est la formation des radicaux ZrF et CH_3 . En effet, le puits correspondant à la formation du produit d'insertion étant très profond, il est nécessaire d'évacuer l'énergie qui est libérée au cours de l'insertion afin d'amener le système sous la limite de dissociation comme indiqué sur le schéma de la figure 1. Une autre approche consiste à diminuer la barrière par la présence d'un solvant fortement polaire qui de plus, permettrait d'évacuer l'énergie en excès.

Nous nous sommes tout d'abord fixés comme objectif d'obtenir des données spectroscopiques sur le radical ZrF, qui n'a jamais été étudié auparavant (chapitres 4 et 5). Cette étude permet non seulement de disposer des informations sur les états spectroscopiques du radical ZrF, mais aussi d'obtenir des informations sur la structure électronique de la liaison Zr-F. En effet, l'atome de Zr est lié au fluor dans les deux autres espèces qui nous intéressent au cours de cette étude, c'est-à-dire le complexe de van der Waals Zr…F-CH₃ et le produit d'insertion $F-Zr-CH_3$. Donc, la spectroscopie du radical doit permettre de nous renseigner sur la nature de cette liaison.

Cette étude spectroscopique préliminaire sur le radical ZrF est essentielle car nous pouvons nous attendre à ce que la réaction photoinduite dans le complexe $\text{Zr} \cdots \text{F} - \text{CH}_3$ produise du ZrF^{*}, c'est-à-dire le radical ZrF dans un état électronique, vibrationnel et rotationnel excité comme indiqué dans l'équation 1. L'état fondamental de ZrF n'étant pas connu, il était nécessaire de déterminer les états spectroscopiques de ZrF avant de pouvoir entreprendre l'étude de la



FIGURE 1 – Diagramme énergétique de l'étude de la réactivité d'un atome de zirconium avec une molécule de $\rm CH_3F.$

réaction à partir de l'état fondamental du complexe.

$$\operatorname{Zr} \cdots \operatorname{F-CH}_{3} \longrightarrow \operatorname{Zr} \operatorname{F}^{*} + \operatorname{CH}_{3}$$
 (1)

Le deuxième objectif de cette thèse consiste à obtenir le spectre d'absorption du complexe de van der Waals $\text{Zr} \cdots \text{F} - \text{CH}_3$ après excitation autour des transitions électroniques permises dans le métal (chapitre 6). Cette étude permet d'obtenir des sections efficaces d'absorption en fonction de la longueur d'onde d'excitation, σ_{λ} . Nous nous intéresserons tout particulièrement à la dépopulation induite avec une technique de type pompe-sonde. Celle-ci consiste à déterminer la quantité de complexes restant dans le faisceau moléculaire après photoexcitation par un premier laser par rapport à la quantité de complexes initialement présente. Ceci nous donne accès à l'absorption du complexe, c'est-à-dire aux voies d'entrée de la réaction $\text{Zr}^* + \text{CH}_3\text{F}$.

Le dispositif expérimental utilisé sera décrit au chapitre 1 dans le cadre de l'étude de la réaction entre un atome de zirconium et une molécule de CH_3F . La formation du complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$ sera détaillée au chapitre 2 de même que celle du radical ZrF.

Le chapitre 3 sera consacré à des rappels de spectroscopie de molécules diatomiques. Nous effectuerons l'état de l'art en ce qui concerne la spectroscopie des halogénures des métaux de la deuxième colonne des éléments de transition au chapitre 4. L'étude spectroscopique du radical ZrF sera détaillée au chapitre 5. Au chapitre 6, nous nous intéresserons à la réactivité et la structure électronique du complexe de van der Waals $Zr \cdots F - CH_3$.

Chapitre 1

Dispositif expérimental

L édispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse permet d'obtenir un jet moléculaire supersonique. Les complexes métal - -molécule sont formés par ablation laser dans une détente pulsée. Le zirconium étant un matériau réfractaire, celui-ci nécessite une énergie déposée par impulsion nettement supérieure à d'autres métaux comme le calcium ou le magnésium. Par conséquent, la formation de complexe requiert beaucoup d'optimisation de façon à obtenir une source stable. De plus, ce dispositif permet également de produire des radicaux suffisament froids pour une étude spectroscopique.

1.1 Matériel utilisé

1.1.1 Schéma général

Le dispositif expérimental doit permettre d'effectuer des mesures spectrométriques sur le radical ZrF et le complexe de van der Waals métal-molécule $\text{Zr} \cdots \text{F} - \text{CH}_3$. L'ensemble fonctionne à 10 Hz et il est constitué principalement de deux chambres comme indiqué sur le schéma de la figure 1.1 :

- 1. **Chambre 1** : C'est dans cette chambre où s'effectue la détente supersonique. Les espèces moléculaires sont formées et refroidies dans le jet libre pulsé.
- 2. Chambre 2 : Ces espèces sont ensuite photoionisées pour être détectées par spectrométrie de masse à temps de vol



Pour former les espèces qui nous intéressent, il faut mettre en contact une molécule de fluorométhane avec un atome de zirconium. Dans les conditions standard de température et de pression, d'une part le fluorométhane est un gaz. Celui-ci est mélangé à un gaz porteur, l'hélium avec pour objectif de controler sa concentration dans le jet libre. D'autre part, le zirconium est un solide. Afin d'obtenir des atomes métalliques, nous utilisons la technique d'ablation laser qui consiste à focaliser un laser impulsionnel sur la surface d'un barreau métallique de zirconium. C'est ainsi que nous vaporisons du zirconium dans la détente du mélange de gaz. Celle-ci s'effectue avec une vanne piézo électrique pulsée (voir la figure 1.1). L'ouverture de la vanne est optimisée par rapport à l'injection du métal par le laser d'ablation.

Le faisceau moléculaire est extrait du jet libre par un écorceur de diamètre $\phi = 2$ mm. Les espèces sont ensuite excitées et/ou ionisées dans la zone d'extraction d'un dispositif Wiley-McLaren du spectromètre de masse à temps de vol. Elles sont ensuite détectées par des galettes de microcanaux. La visualisation et l'acquisition du signal provenant des galettes, de la photodiode ou du détecteur pyroélectique se fait à l'aide d'un oscilloscope numérique LeCroy 9410 Dual 150 MHz. Un programme LabVIEW¹ permet d'automatiser le balayage en longueur d'onde des deux lasers à colorant et l'enregistrement des donnés acquis à l'oscilloscope.

Pour l'étude spectroscopique du radical ZrF, nous avons réalisé des mesures d'ionisation résonante multiphotonique à deux photons de deux couleurs différentes, REMPI(1 + 1'). Afin de choisir les longueurs d'onde des faisceaux lasers pompe et sonde, deux lasers à colorant pompés par un même laser NdYAG sont disponibles, l'un pompé avec le deuxième harmonique à 532 nm, l'autre avec le troisième harmonique à 355 nm. Ces lasers sont accordables en longueur d'onde, et leur fréquence peut également être doublée à l'aide de cristaux appropriés. Une photodiode ou un détecteur pyroélectrique placé en aval de l'expérience permet de mesurer la puissance du laser balayé pour s'affranchir des variations d'intensité en fonction de la longueur d'onde liées aux colorants. Par ailleurs, notons que la longueur d'onde d'ionisation (1 ') est choisie de sorte qu'elle ne puisse pas ioniser ZrF à deux photons résonants suivant un schéma (1 ' +1 ').

Cependant pour l'étude spectroscopique d'absorption du complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$, nous avons utilisé uniquement le laser pompé à 532 nm. En effet, le laser servant à sonder (212,5 nm) la quantité de complexes de van der Waals est obtenu en doublant la fréquence du faisceau à 425 nm issu du laser à colorant pompé à 355 nm. Nous n'avons donc pas pu étudier l'absorption du complexe entre 400 à 550 nm. En ce qui concerne les composés d'insertion, les espèces présentes dans le jet ont été caractérisées avec deux lasers : un laser à colorant pompé à 355 nm.

^{1.} LabVIEW est un logiciel de développement d'applications de la société américaine National Instruments basé sur un langage de programmation graphique appelé langage G

excimère à 157 nm et le précédent laser à 212,5 nm.

La formation de toutes ces espèces requiert une excellente optimisation pour que l'évaporation du zirconium et la condensation se fassent dans les meilleures conditions. Examinons les différents éléments de ce dispositif avec plus de détails.

1.1.2 Jet Moléculaire

1.1.2.1 Gaz employés

Le fluorométhane possède une pression de vapeur saturante de 33 bar à 293 K. Le moment dipolaire de la molécule est de 1,86 debye [16]. Celui que nous utilisons est commercialisé dans une bouteille de gaz comprimé sous la pression de vapeur saturante. Son degré de pureté est de 99 %.

Si nous utilisons le fluorométhane pur, nous obtenons des agrégats $(CH_3F)_n$ dans la détente supersonique. C'est pourquoi, nous devons au préalable diluer le fluorométhane dans un autre gaz de façon à limiter la formation de ces agrégats. Le choix du gaz s'est porté sur l'hélium car il présente l'avantage d'être extrêmement peu réactif, peu condensable, et permet également de refroidir les molécules de fluorométhane dans la détente. L'hélium utilisé pour réaliser le mélange gazeux a quant à lui un degré de pureté de 99,995 %.

1.1.2.2 Dosage du mélange

La pression partielle du fluorométhane dans le mélange de gaz a une importance capitale dans la formation des espèces qui nous intéressent. Effectivement, il faut trouver le bon compromis au niveau de la densité de molécules de fluorométhane présentes dans le jet de façon à favoriser la complexation avec le métal au dépens de la formation de gros agrégats du type $(CH_3F)_n$ et $Zr...(CH_3F)_n$. Ces espèces peuvent ensuite se dissocier et ainsi gêner l'étude spécifique du complexe $Zr...F-CH_3$. Par ailleurs, le rapport des pressions partielles des deux gaz dépend aussi de la pression génératrice en amont de la vanne piézo électrique P_0 : plus la pression totale sera élevée, plus la concentration optimale de fluorométhane dans le mélange devra être faible.

1.1 Matériel utilisé

Toutefois, nous souhaitons travailler à des pression résiduelles basses de l'ordre de 10^{-5} mbar dans la première chambre : il faut donc minimiser le débit volumique du jet à chaque ouverture de la vanne. Avec les caractéristiques du dispositif expérimental permettant la formation de complexe de van der Waals, la pression génératrice optimale se situe autour de 2 bar. Alors,

complexe de van der Waals, la pression generatrice optimale se situe autour de 2 bar. Alors, nous avons testé plusieurs mélanges de gaz avec des rapports de pression partielles de CH_3F compris entre 0,01 - 0,15 de façon à optimiser la formation du complexe $Zr \cdots F - CH_3$ par rapport aux autres espèces présentes, et en particulier les espèces ayant pour formule générale $ZrF(CH_3 - F)_n$. Comme il sera détaillé dans le chapitre 2 au paragraphe 2.3.2 page 91, nous avons ainsi pu déterminer la composition optimale du mélange favorisant la formation de complexe $Zr \cdots F - CH_3$. Ce rapport est de 3 % de fluorométhane dans de l'hélium pour une pression génératrice totale de 2 bar.

1.1.2.3 Acheminement du mélange de gaz

Le mélange gazeux est contenu dans une bouteille de gaz muni d'un manomètre qui permet l'ajustement de la pression génératrice. La bouteille est reliée par un conduit en Téflon à la vanne piézo électrique qui se trouve en toute fin de la ligne de gaz. Un débitmètre à bille (de la marque Brooks) placé en ligne permet de vérifier l'étanchéité de la tuyère en l'absence de tension d'ouverture de la vanne. Dans le cas contraire, cela signifie que la vanne piézo électrique est mal ajustée par rapport à la tuyère². Le jet n'a donc plus un fonctionnement pulsé correct. Ceci affecte la condensation en son sein et par conséquent la formation de complexes.

Ce mélange gazeux est séché à l'aide d'un gel de silice contenant du chlorure de cobalt $(CoCl_2)$ comme agent hygroscopique. Nous faisons passer le mélange de gaz dans une colonne à l'intérieur de laquelle est placé l'absorbeur en amont de la vanne piézo électrique. Toutefois, il n'est pas toujours évident de s'affranchir des molécules d'eau présentes dans les lignes en Téflon que nous utilisons pour acheminer le mélange de gaz. Ces molécules réagissent alors avec les atomes de zirconium pour former de l'oxyde de ZrO que nous détectons après chaque remise à l'air du barreau de zirconium et des lignes en Téflon.

^{2.} Un joint torique monté sur l'extrémité du *plongeur* qui est lui même solidaire de la membrane piézo électrique vient se fixer sur l'orifice du canal comme indiqué sur la figure 1.2. Cela permet de maintenir l'étanchéité de l'ensemble. Sous l'application d'une haute tension le *plongeur* se rétracte et libère ensuite le gaz dans le canal où s'effectue la prédétente.

1.1.2.4 Vanne piézo électrique

L'ensemble que nous utilisons et appelons vanne piézo électrique a été développé par Trickl et al. [17]. Cet ensemble est constitué principalement de deux pièces :

- 1. Un translateur circulaire haute tension commercialisé chez **Polytec Pi**. Ce translateur est composé d'une membrane piézo électrique qui se contracte sous l'application d'une tension négative comprise entre 0 à -1000 V.
- 2. Une tige filetée en Dural[®], ou plus communément appelée *plongeur*, avec un joint torique à une extrémité.

Le plongeur est fixé au centre de la membrane piézo électrique au moyen d'un écrou. L'étanchéité est ensuite réalisée en ajustant l'extrémité du plongeur avec le joint torique par rapport à l'ouverture de la tuyère. Un contre-écrou permet de bloquer la tige filetée une fois que sa position a été optimisée. Le principe de fonctionnement de cette vanne piézo est le suivant : sous l'application d'une haute tension, la membrane piézo se contracte. Le plongeur étant solidaire de celle-ci, recule, libère l'orifice et laisse ainsi passer le gaz dans la tuyère. Etant donné que la course du plongeur est de l'ordre de la centaine de μ m, l'ajustement requiert pas mal d'optimisation.

Les trois paramètres qui gouvernent la détente sont :

- 1. La pression du mélange de gaz en amont de la vanne pulsée, notée P_0 . La pression absolue pour la formation de complexe se situe ~ 2 bar.
- 2. La tension appliquée à la vanne piézo électrique. Celle-ci est comprise entre 300 à -600 V en fonctionnement.
- 3. La durée d'ouverture de la vanne. Elle comprend l'inertie de la membrane piézo à se déformer et la durée pendant laquelle, la tension est appliquée ($\tau = 150 \ \mu s$).

Par ailleurs, nous pouvons relier la tension appliquée à la pression qui règne dans la première chambre, P₁. Ainsi, il est possible de contrôler la formation du complexe en optimisant l'ouverture de la vanne en se basant sur la pression résiduelle dans la première chambre. La durée d'ouverture optimale correspond à une *bouffée* de gaz d'une durée d'environ 200 μ s pour une tension voisine de -400 V.

Le gaz se détend dans la première chambre qui est pompée par un ensemble de trois pompes montées en série : une pompe primaire Leybold Trivac D25B, une pompe turbo Leybold Tur-

 $\mathbf{29}$

bovac 1000C et une pompe turbo Boc Edwards Exc 120. Cet ensemble de pompage permet de maintenir une pression P_1 dans la première chambre de $(5 \pm 5) * 10^{-5}$ mbar suivant les tensions d'ouverture de vanne appliquées.

1.1.2.5 Détente

La détente s'effectue par l'intermédiaire d'une tuyère de diamètre 0,5 mm prolongée par un cylindre de longueur l = 10 mm et de diamètre $\Phi = 1$ mm. La pression du mélange gazeux en amont de la tuyère P₀ est égale à 2 bar et sa température T₀ vaut 295 ± 5 K. La pression résiduelle qui règne dans la chambre 1, P₁, est de $(5 \pm 5) * 10^{-5}$ mbar en présence du jet moléculaire. Cette détente présente plusieurs avantages que nous pouvons détailler ci-dessous.

La détente permet d'abord de diminuer la température des molécules et atomes présents dans le jet. En effet, en supposant que la détente soit une transformation isentropique sans condensation et que le gaz se détende à une pression inférieure à P₁, la température T₁ du jet en fin de détente est donnée par l'équation 1.1 où γ est le rapport des capacités calorifiques à pression constante et à volume constant respectivement. Pour un gaz monoatomique tel que le gaz porteur (He ou Ar, $\gamma = \frac{5}{3}$).

$$T_1 = T_0 \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$
(1.1)

Nous obtenons alors une température T_1 du jet de l'ordre de 0,3 K. Ce refroidissement a pu se réaliser grâce aux collisions entre atomes et molécules qui permettent de transformer l'enthalpie (U + pV) en énergie cinétique macroscopique au cours de la détente. Nous pouvons ainsi déterminer la vitesse v_1 du jet en fin de la détente en supposant que les caractéristiques du mélange de gaz sont proches de celles de l'hélium, son constituant majoritaire : cette vitesse est déterminée grâce à l'équation 1.2 où k est la constante de Boltzmann, **m** la masse d'un atome d'hélium et v_1 la vitesse moyenne des atomes dans l'axe du jet. Nous obtenons ainsi une vitesse de 1,74 × 10³ m.s⁻¹. Par la suite, nous admettrons que les collisions entre les atomes d'hélium et les molécules de fluorométhane entraîneront les molécules à une vitesse voisine de celle-ci.

$$\frac{5}{2}k(T_0 - T_1) = \frac{1}{2}mv_1^2$$
(1.2)

Par ailleurs, ces conditions de détente permettent de former un jet supersonique. La condition que doivent alors respecter les pressions P_0 et P_1 pour former un jet supersonique dans une détente isentropique idéale est la suivante 1.3 :

$$\frac{\mathbf{P}_0}{\mathbf{P}_1} \geq \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \tag{1.3}$$

Avec $\gamma = \frac{5}{3}$, la condition 1.3 devient alors $P_0 \ge 2, 1 \times P_1$, ce qui est largement vérifié dans les conditions décrites précédemment. Le cylindre de diamètre $\Phi = 1$ mm placé en aval de la tuyère de diamètre 0,5 mm permet d'imposer une pression moyenne P'_1 dans le volume délimité par le cylindre, telle que $P_0 > P'_1 > 0, 1 \times P_0 \gg P_1$. Il s'ensuit que l'essentiel de la détente assurant le refroidissement se fera à la sortie du cylindre.

Le jet étant supersonique, les molécules sont accélérées et par conséquent refroidies dans la détente divergente. Au cours de celle-ci, les collisions, qui permettent le refroidissement du jet, entraînent également la relaxation des molécules, c'est-à-dire la conversion de leur énergie interne en énergie cinétique macroscopique. La détente réalise donc simultanément une diminution de la densité, un refroidissement du jet, une accélération et une relaxation des particules.

Les jets supersoniques présentent l'avantage d'avoir dans la détente un volume, appelé zone de silence [18] à l'abri des perturbations extérieures dues au gaz résiduel. Cette zone de silence est bornée en aval par le disque de Mach à une distance d_M de l'ordre de 1 m (pour notre dispositif expérimental) qui est estimée par la formule 1.4 :

$$d_{\rm M} = \frac{2\Phi}{3} \sqrt{\frac{{\rm P}_1'}{{\rm P}_1}}$$
(1.4)

1.1.2.6 Détente réelle et mécanisme d'ablation laser

Cette détente modèle qui vient d'être présentée permet de décrire le jet moléculaire supersonique à l'intérieur duquel se forment les espèces qui nous intéressent. L'ablation laser du métal va venir perturber cette détente au moment de l'injection du métal dans la *bouffée* de gaz. Nous nous intéresserons en détail au chapitre 2 à la complexation du métal avec les molécules du mélange gazeux dans la détente. Mais nous pouvons dès à présent dire que le complexe de van der Waals $Zr\cdots F-CH_3$ est l'espèce la plus difficile à former dans la détente supersonique.

Les études menées avec le même dispositif d'ablation laser avec le calcium [19] et le magnésium [20] ont nécessité une l'énergie d'ablation par impulsion de l'ordre de 1 mJ. Pour le zirconium, nous avons utilisé une énergie moyenne de ~ 6 mJ. La quantité de matière éjectée est donc importante à chaque impact du laser sur le métal. Par conséquent le cylindre de diamètre de 1 mm se bouche plus facilement. Pour le nettoyer, il est nécessaire de remettre à l'air la chambre 1 où se trouve le barreau de zirconium. Cette remise à l'air entraîne l'oxydation de la surface du métal. Nous devons donc ensuite décaper, au moyen du laser d'ablation, cette couche d'oxyde avant de pouvoir introduire une quantité d'atomes de zirconium suffisante pour favoriser la complexation dans le jet . Néanmoins, les fluctuations d'intensité du complexe liées au mécanisme d'entraînement du barreau étaient trop importantes. Comme nous le discuterons également au chapitre 2, cette instabilité modifie la nature des espèces qui sont formées dans la détente supersonique au détriment de la formation de complexes. D'autre part, la quantité de complexes détectées avec le dispositif existant (voir la figure 1.2) était insuffisante pour avoir un rapport signal sur bruit important pour entreprendre l'étude du complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$.

C'est pourquoi dans un premier temps, nous avons amélioré la pièce déjà existante en apportant plusieurs modifications :

1. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à la coaxialité du barreau de zirconium avec l'axe de rotation du moteur. Le zirconium utilisé était sous la forme d'un tube qui était emmanché dans une tige. Celle-ci était reliée à une extrémité à l'axe du moteur et de l'autre vissée dans un écrou. Ce dernier permettait le mouvement hélicoïdal avec la rotation imprimée par le moteur. Etant donné que la tige avait un diamètre différent de celui du tube de zirconium, ces deux éléments n'étaient pas concentriques. Par conséquent, l'axe du barreau n'était pas confondu avec l'axe de rotation. Ceci était la source du problème lié à la rotation du barreau. Pour remédier à ce problème, nous avons opté pour un barreau de zirconium plein dans lequel vient se fixer la tige filetée qui est ensuite vissée dans l'écrou. Cet assemblage est réalisé au tour ce qui permet de respecter la contrainte de coaxialité des deux éléments. L'autre extrémité est quant à elle fixée à l'axe du moteur.

2. Afin de rapprocher au maximum la surface du métal de l'orifice d'injection dans le cylindre comme indiqué sur la coupe A-A de la figure 1.2, nous avons optimisé le diamètre du barreau utilisé. Le diamètre idéal du barreau est alors de 6,12 ± 0,03 mm pour un guide de diamètre φ = 6,20 mm. Etant donné que le mouvement du barreau est guidé par l'écrou et la tige filetée de diamètre M6 et que le diamètre de la tache focale du laser d'ablation est de ~ 0,5 mm, ce dernier creuse un sillon hélicoïdal d'une largeur de ~ 0,5 mm à la surface du barreau. Quand ce sillon atteint une profondeur de 0,2 mm, la quantité de complexe détecté diminue fortement et il devient alors nécessaire de changer de barreau. Cette profondeur est atteinte sur une longueur totale de 1,5 cm au bout de 60 heures cumulées d'ablation à 6 mJ par impulsion à une fréquence de 10 Hz.

En se basant sur les mesures géométriques d'un barreau usé par le laser, nous pouvons calculer approximativement le nombre d'atomes de zirconium évaporés. Le zirconium évaporé se retrouve sous forme atomique et bien évidemment sous forme d'agrégats métalliques, Zr_n avec $n \geq 1$, en phase gazeuse. Ce nombre d'atomes est de 6×10^{14} par impulsion laser en moyenne (voir tableau 1.1).

TABLE 1.1 – Données nécessaires au calcul du nombre total d'atomes évaporé par tir laser

Donnée	Valeur
$Densité/kg.m^{-3}$	6511
Nombre de coups lasers	$2,16\times 10^6$
Volume évaporée/m ³	3×10^{-8}
Masse atomique/g.mol ^{-1}	91,224

En parallèle, nous avons développé un deuxième dispositif qui est présenté sous sa forme originale sur la figure 1.3. Pour pallier aux problèmes que nous avions avec le dispositif déjà existant, le cahier des charges de la nouvelle source présentait trois objectifs principaux :

- 1. Premièrement, augmenter la condensation dans la détente de façon à favoriser la formation du complexe de van der Waals $Zr \cdots F CH_3$
- 2. Deuxièmement, une motorisation du barreau tangentielle à l'orifice d'injection dans le cylindre de façon à obtenir un signal le plus stable possible pour le complexe.

3. Troisièmement, augmenter la surface évaporée par le laser de façon à optimiser l'utilisation d'un barreau de zirconium.

Pour répondre au premier objectif, nous avons prolongé le cylindre en sortie de cylindre par un cône de 13 mm avec un angle d'ouverture de 20° comme indiqué sur la figure 1.3. Avec ce nouveau dispositif, l'ablation laser s'effectue juste à l'ouverture du cône ce qui présente l'avantage de ne pas l'obstruer. En effet, l'orifice en forme de cône ne favorise pas l'accumululation de particules de métaux éjectées au cours de l'ablation laser. Deuxièmement, la géométrie en forme de cône permet d'entretenir les collisions tout le long de celui-ci au cours de la détente du gaz de façon à favoriser l'agrégation du métal avec des molécules de CH_3F .

Ensuite nous avons essayé ce nouveau dispositif dans le but d'augmenter la production de complexes par rapport au dispositif déjà existant. Néanmoins, nous n'avons pas réussi à atteindre notre premier objectif car nous obtenions moins de complexes de van der Waals $Zr\cdots F-CH_3$ avec ce cône en ayant par ailleurs optimisé de la même façon les autres paramètres.

Nous pouvons expliquer cette différence en considérant que le cône s'apparente à la partie divergente d'une tuyère de Laval [21]. Par conséquent, cette détente est plus lente qu'en jet libre, comme c'était le cas avec le dispositif existant (voir figure 1.2). Ce dernier est composé d'une tuyère de diamètre $\phi = 0.5$ mm qui s'ouvre dans un cylindre de diamètre $\phi = 1$ mm, donc un profil de section constant. A l'inverse, le cône avec un angle d'ouverture de 20° et une longueur de 13 mm a un profil divergent relativement long ce qui permet d'entretenir ces collisions pendant suffisament longtemps.

Si le nombre de collisions est insuffisant, la formation de complexes n'a pas lieu. D'autre part, si le nombre de collisions est trop important, c'est la formation de gros agrégats qui est favorisée. Le métal sur ces agrégats peut éventuellement réagir pour donner d'autres produits de réaction. Etant donné que nous avons observé très peu de complexes au dépens de produits de réactions de type $\operatorname{ZrF}_3(\operatorname{CH}_3\mathrm{F})_n$, l'optimum de collision pour la formation de complexe correspondait donc à une longueur de cône intermédiaire.

L'étape suivante de la conception du nouveau dispositif d'ablation a été de raccourcir la longueur du cône à 3,5 mm. Par conséquent, nous augmentons les collsions sur un laps de temps plus court ce qui implique moins d'aggrégation. Ensuite, nous l'avons testé et nous augmentons la quantité de complexes de façon significative dans le jet moléculaire.

Pour répondre au deuxième objectif du cahier des charges, nous avons conçu un nouveau système de motorisation du barreau qui est présenté sur la figure 1.4. Les principaux éléments

de ce nouveau système sont :

- 1. Deux moteurs pas à pas
- 2. La vis mère
- 3. Un chariot
- 4. Un rail avec un système de roulement à bille

L'ensemble un fois monté comme indiqué sur le schéma de la figure 1.3 permet de déplacer le barreau de zirconium, avec un minimum de frottement, de façon tangentielle à l'orifice d'injection. Ceci représente la deuxième amélioration par rapport à la version précédente.

La particularité des moteurs pas à pas est d'offrir un mouvement incrémental. Le moteur pas à pas est actionné, c'est-à-dire l'axe du moteur tourne, en fonction du nombre d'impulsions qu'il reçoit, chaque impulsion correspondant à un pas moteur. Les deux moteurs pas à pas que nous utilisons sont des moteurs à 120 pas par tour, ce qui veut dire que l'axe du moteur tourne d'un angle de 3° à chaque impulsion. Par ailleurs, nous avons équipé le moteur de rotation d'un réducteur ce qui permet de réduire la vitesse de rotation par un facteur 4 et ainsi offre un meilleur contrôle de la rotation du barreau.

Nous avons également réalisé un programme sous LabVIEW qui permet de communiquer avec les cartes de commande des moteurs pas à pas au moyen d'un module NI USB 6501. Le principe de fonctionnement de ce programme est le suivant :

- 1. En premier lieu, il faut définir la course du barreau. D'une part, nous avons le choix de délimiter celle-ci avec un fonctionnement type butées, c'est-à-dire que le chariot de translation verticale change de sens en arrivant sur les deux microrupteurs amovibles (butée du haut et butée du bas) situés sur le rail. D'autre part, nous pouvons également déterminer un nombre total de pas moteur à réaliser avant que le chariot ne change de sens de translation.
- 2. Deuxièmement, il faut repérer la position d'origine du barreau. Ceci est réalisé en positionnant le chariot tout près d'une des deux butées. Puis, le compteur qui permet de calculer la position du barreau en fonction du nombre de pas moteur transmis est initialisé.
- 3. Troisièmement, il est nécessaire de définir le nombre d'impulsions pour les séquences succesives de rotation et de translation du barreau. Celui-ci tourne sur lui-même avec une vitesse de 3 pas moteur par impulsion à 10 Hz. Une fois que le moteur de rotation équipé du réducteur a accompli un nombre total de 480 pas, l'ordre est envoyé au moteur de translation pour décaler la position verticale du barreau par rapport au faisceau laser.

Le diamètre de la tache laser étant de 0,5 mm, nous avons donc choisi de faire tourner la vis mère de 6 pas par déplacement pour le moteur de translation : ceci correspond à faire avancer le barreau de 0,05 mm. Ainsi le laser vaporise le zirconium en décrivant des cercles qui se chevauchent sur le barreau, permettant ainsi de parcourir toute la surface du cylindre sur toute la longueur de la course. Ceci représente un gain supérieur à 50 % par rapport au premier dispositif pour une tache laser ayant un diamètre de 0,5 mm.

En conclusion, nous avons noté au cours de l'amélioration et de la conception d'un nouveau dispositif permettant d'effectuer l'ablation laser du métal dans la détente de gaz que le complexe de van der Waals $Zr\cdots F-CH_3$ est une espèce difficile à former dans la détente. En effet, sa formation dépend sensiblement de la quantité d'atomes de zirconium refroidis introduits dans la détente de gaz. Nous avons également vu que la taille et la nature des espèces détectées évoluent avec le nombre de collisions qui ont lieu dans la détente. Plus celui-ci est important, plus les espèces détectées ont une masse importante et plus la réaction des atomes ou agrégats métalliques est favorisée vis-à-vis des agrégats de $(CH_3F)_n$. En diminuant la longueur du cône, nous avons effectivement réduit ce nombre de collisions dans la détente. Celle-ci est plus rapide et favorable à la formation de complexes de van der Waals. Ce dispositif permet d'obtenir une quantité de complexe stable au cours du temps grâce notamment à la motorisation et le positionnement du barreau par rapport au trou d'injection dans le cylindre.

1.1.3 Ablation laser du métal

En phase gazeuse, la technique d'ablation laser est utilisée pour produire une vapeur de l'espèce à étudier à partir d'une phase solide. Lorsqu'il s'agit de molécules d'intérêt biologique (des protéines par exemple), celles-ci sont généralement condensées dans une matrice (par exemple des molécules présentant des liaisons O-H) qui est éventuellement déposée sur un substrat [22]. Un laser impulsionnel (IR pour des matrices contenant ce type de liaison) est ensuite focalisé sur l'échantillon, ce qui permet la mise en phase gazeuse de ces espèces par évaporation de la matrice après absorption de plusieurs photons. Dans ce cas, le processus photothermique est prédominant. Par conséquent, cette technique de désorption par laser offre l'avantage majeur d'être une technique douce qui ne dégrade pas l'espèce par fragmentation (cas des protéines par exemple).

A l'inverse, quand le rayonnement utilisé est à une longueur d'onde inférieure à 200 nm, c'est-à-dire à une énergie supérieure à l'énergie de liaison dans les molécules, les processus photochimiques sont en grande partie responsables de l'évaporation [23]. Dans le domaine UV, ces


Echelle 1:1

FIGURE 1.2 – Dispositif d'ablation las er développé au cours de cette thèse. Ce nouveau dispositif permet d'une part d'obtenir une quantité stable de complexe de van der Waals $\rm Zr\cdots F-CH_3$ et d'autre part optimise l'utilisation du barreau de Zr.



Echelle 1:1

FIGURE 1.3 – Dispositif d'ablation las er existant. Nous avons amélioré ce dispositif de façon à réduire les fluctuations d'intensité du signal du complexe $Zr \cdots F - CH_3$, qui est très sensible aux variations de la quantité de métal introduite dans le jet moléculaire.



FIGURE 1.4 – Ensemble translation - rotation pour l'ablation laser du barreau de zirconium.

processus photochimiques et photochermiques sont couplés d'où la difficulté à pouvoir distinguer la contribution des deux phénomènes [24].

Dans le cas d'un métal, l'ablation laser est une technique qui permet d'obtenir des atomes ou bien des agrégats métalliques en phase gazeuse à partir d'un échantillon solide [25]. A température ambiante $T_0 = 295 \pm 5$ K, le zirconium se trouve à l'état solide. Pour le mettre en phase gazeuse, nous utilisons un faisceau provenant d'un laser NdYAG pulsé à 10 Hz qui dispose d'un cristal doubleur KDP permettant d'obtenir à partir de la longueur d'onde fondamentale de 1064 nm la deuxième harmonique à 532 nm. La technique consiste à focaliser le faisceau laser sur le métal. Cela a pour effet d'extraire des électrons de celui-ci; la liaison métallique étant rompue, les ions Zr⁺ mais aussi des agrégats métalliques Zr⁺_n passent en phase gazeuse et peuvent se recombiner avec les électrons créés dans le plasma qui se forme au dessus de la zone d'impact. L'échauffement induit par l'absorption du faisceau laser favorise également la vaporisation du zirconium. Pour mieux visualiser ce processus complexe, nous pouvons nous inspirer de la simulation réalisée par Zhigilei et al. [1] qui est représentée sur la figure 1.5 page suivante.

Les quantités de métal et les espèces métalliques qui seront vaporisées dans le flux de gaz vont dépendre de deux facteurs :

- 1. L'énergie d'ablation apportée par le laser, que nous pouvons contrôler à l'aide d'un polariseur placé juste avant l'entrée du faisceau laser dans la première chambre.
- 2. La focalisation du laser NdYAG sur le barreau de zirconium qui est réalisée avec une lentille convergente (f = 500 mm) placée juste après le polariseur. Le diamètre optimal de la tâche laser sur le barreau est de l'ordre de ~ 100 μ m pour une énergie d'évaporation de 6 mJ.

Avec une énergie comprise entre 2 et 4 mJ, nous extrayons très peu de métal et la densité d'atome de zirconium dans le jet n'est pas suffisante pour former des complexes $\text{Zr} \cdots \text{F} - \text{CH}_3$. Pour une énergie supérieure à 6 mJ, on forme des agrégats Zr_n^+ qui peuvent aussi se recombiner avec des électrons dans le plasma. Ainsi, se forment Zr_2 et Zr_3 qui sont détectés à 5,9 eV.

En variant l'énergie et la focalisation du laser d'ablation, nous arrivons à produire un ensemble d'atomes et d'agrégats de zirconium. A l'instant où ces espèces se retrouvent entraînées par le flux de gaz, elles peuvent être sous forme d'ions, de neutres, dans un état excité ou à l'état fondamental. Toutes les espèces autres que l'atome et les espèces neutres à l'état fondamental peuvent réagir avec les molécules de fluorométhane.



FIGURE 1.5 – Simulation de l'évaporation laser d'un échantillon solide réalisée par Zhigilei et al. [1]. Ces images de simulation montrent l'évolution du nuage de matière, sur une échelle de 1000 ps, émis après éclairement d'un matériau par un laser d'une durée d'impulsion de 150 ps avec une profondeur de pénétration de 50 nm. Pour t < 200 ps, la surface du matériau explose avec la formation d'un nuage moléculaire au dessus de la cible. Ces molécules se condensent ensuite pour former des agrégats moléculaires qui sont éjectés en même temps que des espèces moléculaires pour t > 500 ps.

1.1 Matériel utilisé

Rappelons que notre but est quand même de former le complexe à l'état fondamental pour ensuite le détecter. C'est pourquoi il est nécessaire que le plasma créé soit refroidi, ce qui conditionne en grande partie le positionnement de la source de zirconium par rapport à la détente supersonique. L'énergie optimale du laser pour vaporiser des atomes de zirconium est comprise entre 4 et 6 mJ ce qui est dans la gamme d'énergie utilisé par Doverstål et al. [26].

Le positionnement du faisceau laser sur le barreau de zirconium est également un point critique pour la formation du complexe. L'impact laser sur le barreau qui crée un plasma vient en effet perturber le flux de gaz qui se détend dans le cylindre comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1.2.6. En déplaçant la zone d'ablation sur le barreau, nous modifions l'endroit et l'instant où les atomes de zirconium sont introduits dans le jet. L'optimisation du signal du complexe $Zr \cdots F - CH_3$ nous a amené à positionner le faisceau laser au plus près de la buse dans la direction du jet moléculaire. L'optimum de pression génératrice est aussi recherché. La plus grande pression offre le meilleur refroidissement mais rend cependant la pénétration de la vapeur de zirconium dans le gaz plus difficile. La valeur optimale de P_0 se situe vers 2 bar (pression absolue).

Le zirconium que nous utilisons se présente sous la forme d'un barreau cylindrique d'une longueur l = 20 cm et d'un diamètre $\phi = 9$ mm avec une pureté de 99,8 % de pureté (Goodfellow). Le hafnium est l'impureté majoritaire mais comme nous le verrons, ceci n'est pas un problème car nous ne le détectons pas bien que son potentiel d'ionisation (6,45 eV) soit voisin de celui du zirconium (6,63 eV). De même, nous ne voyons pas de composés contenant du hafnium. Il faut également souligner que le zirconium est un métal extrêmement résistant à l'oxydation du fait de la formation d'un film d'oxyde stable à sa surface. Effectivement, l'oxyde de zirconium ZrO est l'impureté principalement détectée. Cette couche protectrice nécessite quelques passages du laser d'ablation pour être enlevée après chaque remise à l'atmosphère du barreau de zirconium.



FIGURE 1.6 – Schéma et caractéristiques géométriques du dispositif permettant de former le complexe métal-molécule dans la première chambre.

1.1.3.1 Laser d'ablation

Le laser d'ablation est un laser NdYAG Quantel YG 585 compact, pulsé à 10 Hz. Ce laser dispose d'un cristal doubleur KDP permettant d'obtenir à partir de la longueur d'onde fondamentale 1064 nm, la deuxième harmonique à 532 nm qui est utilisée pour l'évaporation du zirconium. Chaque impulsion à cette longueur d'onde peut atteindre une énergie voisine de 50 mJ sur une durée de 3 ns. Etant donné que nous travaillons avec des énergies d'ablation de l'ordre de 6 mJ, nous avons réduit à ~ 10 mJ le maximum d'énergie par impulsion en sortie de ce laser à 532 nm.

Le seul paramètre permettant de contrôler l'énergie d'évaporation sera l'intensité du faisceau laser. Celle-ci sera optimisée en modifiant l'angle du cristal doubleur du laser par rapport à l'angle permettant un doublage de fréquence optimal. La mesure de l'intensité est vérifiée et ajustée à 6 mJ avant chaque expérience en envoyant le faisceau sur une photodiode reliée à un multimètre. Puis, les conditions de focalisation ne seront jamais changées au cours des expériences.

1.1.4 Excitation et ionisation des espèces présentes dans le jet

Ce paragraphe a pour but de décrire les lasers employés pour l'excitation et l'ionisation du complexe $Zr \cdots F - CH_3$ et le radical ZrF ainsi que l'ionisation directe des autres espèces de type insérées qui sont présentes dans le faisceau moléculaire, les caractéristiques des parcours optiques et le dispositif pompe-sonde utilisé.

1.1.4.1 Laser YAG

Les harmoniques d'un deuxième laser NdYAG sont utilisés pour pomper les deux lasers à colorant. Ce laser NdYAG Quantel YG 581C pulsé à 10 Hz dispose de deux cristaux KDP permettant d'obtenir la deuxième harmonique à 532 nm et la troisième harmonique à 355 nm. Les impulsions délivrées ont une durée de 3 ns et une énergie de 250 mJ pour le faisceau à 532 nm et 150 mJ pour le faisceau à 355 nm. Ces deux faisceaux ne peuvent pas être utilisés simultanément à leur énergie maximum, mais lorsque l'énergie du faisceau à 355 nm est optimisée, le faisceau à 532 nm conserve une énergie suffisante, de l'ordre de 100 mJ par impulsion, dans les conditions expérimentales habituelles.

1.1.4.2 Laser à colorant

Nous disposons de deux lasers à colorants Lambdaphysik LPD 3000. L'un, noté laser₅₃₂, est pompé par le faisceau à 532 nm du laser NdYAG décrit précédemment, et l'autre est pompé par le faisceau à 355 nm et sera noté laser₃₅₅. Le schéma de principe de ces deux lasers est présenté sur la figure 1.7. Ces deux lasers sont accordables et peuvent être balayés en longueur d'onde : les colorants qui peuvent effectivement été utilisés avec le laser₅₃₂ peuvent couvrir le domaine 560-830 nm, tandis que le laser₃₅₅ peut être balayé entre 412 nm et 535 nm. Tous les colorants ont toujours été utilisés dilués dans l'éthanol de manière à obtenir une solution d'absorbance 2 pour la solution destinée à l'oscillateur, et d'absorbance 1 pour la solution destinée à l'amplificateur.

Le laser₅₃₂ dispose d'un cristal doubleur asservi KDP et d'un compensateur qui permettent un balayage en longueur d'onde entre 348 et 415 nm. L'ensemble du faisceau est focalisé à l'aide d'une lentille de distance focale de 2 m sur la zone d'excitation et d'ionisation dans la chambre de détection; à cet endroit la section du faisceau laser est alors de l'ordre de 7 mm². L'énergie par impulsion dépend fortement du colorant utilisé et de la gamme dans laquelle on l'utilise,



FIGURE 1.7 – Schéma du laser à colorant Lambdaphysik LPD 3000

ce qui nous amènera à travailler avec des impulsions dont l'énergie est comprise entre 10 μJ à 5 mJ.

Le laser₃₅₅ ne dispose pas de cristal asservi. En revanche, en plaçant un cristal BBO en aval de ce laser, il est possible d'obtenir ponctuellement les longueurs d'onde comprises entre 207 et 240 nm avec une énergie par impulsion de quelques microjoules. Le doublage est plus délicat puisqu'il est plus difficile de propager les faisceaux de longueur d'onde inférieure à 250 nm sans pertes significatives. Il est donc effectué au plus près possible de la chambre de détection. La tâche du faisceau doublé est de 4 mm² au niveau de la zone d'ionisation dans la chambre 2.

Le laser à colorant LambdaPhysik LPD3000 utilisé pour les spectres REMPI présente un décalage en longueur d'onde. Celui-ci peut être mesuré grâce à l'effet optogalvanique avec l'utilisation d'une lampe à cathode creuse. Nous avons utilisé une lampe à néon pour repérer les transitions vers 420 - 440 nm comme indiqué sur la figure 1.8. En comparant les longueurs d'ondes que nous obtenons avec le réseau du laser à colorant à celles mesurées dans l'air [27, 28], nous obtenons ainsi une différence du laser qui est de 0,065 nm. Par ailleurs, nous avons également vérifié que ce décalage est bien constant sur la gamme 420 - 470 nm.

Nous avons ainsi retranché systématiquement cette valeur à toutes les longueurs d'onde que nous avons mesurées de façon à exprimer celle-ci mesurée dans l'air, λ^{a} .

Afin d'analyser les spectres REMPI en cm^{-1} , il convient d'exprimer la longueur d'onde dans le vide. Le passage de la valeur dans l'air, où nous effectuons la mesure, à celle dans le vide se fait suivant la relation :



FIGURE 1.8 – Enregistrement des transitions du Ne avec une lampe à cathode creuse. Les longueurs d'onde mesurées (en noir) ont un décalage par rapport aux longueurs d'onde dans l'air [27, 28] (en gris) de $0,065 \text{ cm}^{-1}$

$$\lambda^{\nu} = \lambda^{a} \times \eta \tag{1.5}$$

où η est l'indice de la réfraction de l'air à cette longueur d'onde.

Cette indice est exprimée selon la relation d'Edlén [29, 30] :

$$\eta = 1 + 10^{-7} \times \left[642, 28 + \frac{294981}{146 - \left(\frac{10^3}{\lambda^{\nu}}\right)^2} + \frac{2554}{41 - \left(\frac{10^3}{\lambda^{\nu}}\right)^2} \right]$$
(1.6)

où λ^{ν} et λ^{a} sont les longueurs d'onde dans le vide et dans l'air respectivement. Sur le domaine des longueurs d'onde étudiées, cette correction air-vide est de l'ordre de ~ 6 cm⁻¹.

1.1.4.3 Laser à excimère

Nous disposons également d'un laser Excimère EX5 de chez GAM Laser. C'est un laser ultracompact fonctionnant en mode pulsé qui délivre des impulsions de 8 ns à des longueurs d'onde précises en fonction du mélange de gaz dans la cavité laser (voir le tableau 1.2).

Comme nous l'avons vu précédemment pour les lasers à colorant, en doublant la fréquence d'un laser à 425 nm, nous pouvons obtenir un laser à 212,5 nm. Ce laser doublé est utilisé pour ioniser les espèces présentes dans le jet avec un seul photon, c'est-à-dire uniquement les espèces ayant un potentiel d'ionisation inférieur à 5,9 eV. L'énergie d'un photon à 193 nm étant seulement de 6,4 eV ce qui représente un gain modeste en énergie de 0,5 eV par rapport au laser à 212,5 nm, c'est pourquoi nous avons opté pour un laser à 157 nm ce qui représente une énergie de 7,9 eV par photon. Le mélange correspondant est un mélange de gaz type F_2 , c'est-à-dire un mélange composé de 0,1% de fluor dans de l'hélium ayant une pureté de 99,996 %. Ce mélange permet également d'obtenir un laser de plus faible intensité dans le rouge que nous utilisons uniquement pour l'alignement du laser.

TABLE 1.2 – Caracteristiques du laser excimere EX5	TABLE $1.2 -$	Caractéristiques	du	laser	excimère	EX5
--	---------------	------------------	----	-------	----------	-----

Paramètre	\mathbf{F}_2	ArF	KrF	XeCl	XeF
Longueur d'onde (nm)	157	193	248	308	351
Energie max (mJ)	2	12	20	8	6
Durée d'impulsion (ns)			3		
Taille du faisceau		6	5 x 3 n	nm	

1.1.4.4 Parcours optiques

La propagation du faisceau de fréquence doublée issu du laser pompé à 532 nm s'effectue à l'aide de filtres permettant d'éliminer la majeure partie du faisceau de longueur d'onde fondamentale. L'ensemble du faisceau est focalisé à l'aide d'une lentille de distance focale de 2 m sur la zone d'excitation et d'ionisation dans la chambre de détection. A cet endroit le diamètre de la tâche laser est de l'ordre de 3 mm.

Le doublage du laser pompé à 355 nm s'effectue au plus près de la chambre de détection. Pour se faire, le faisceau de longueur d'onde fondamentale est focalisé à l'aide d'une lentille de distance focale de 1 m sur un cristal doubleur. Après passage dans le cristal, le faisceau doublé est séparé du faisceau fondamental par un prisme de Pellin-Broca et l'ajustement du prisme permet d'envoyer uniquement le faisceau doublé dans la chambre de détection.

Le faisceau laser VUV à 157 nm en sortie de cavité est totalement absorbé par les molécules d'oxygène présentes dans l'air après un trajet de 0,1 mm. C'est pourquoi il est propagé dans une boîte à l'intérieur de laquelle circule un flux d'azote (voir figure 1.9). Cette boîte relie la sortie du laser au hublot d'entrée de la chambre de détection. A l'intérieur de celle-ci est placé un miroir dichroïque qui permet la réflexion de la totalité du faisceau à 90° à 157 nm avant l'injection dans la chambre de détection. Le faisceau rouge est en partie non réfléchi et arrive sur une photodiode P2 qui sert à synchroniser le laser excimère lors de son utilisation. Quant au faisceau à 157 nm, il passe à traver un hublot en fluorine (CaF₂) induisant très peu de perte. La tache du faisceau laser est ~ 10 mm² (en utilisant un diaphragme) au niveau de la zone d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol.

Les faisceaux provenant des deux lasers à colorant entrent dans la chambre 2 à travers un hublot de quartz suprasil situé sur l'autre face de la chambre par rapport au hublot d'entrée du laser à 157 nm (voir figure 1.9). Le quartz suprasil est un matériau qui présente l'avantage d'être transparent dans le visible mais qui dans l'UV absorbe significativement les longueurs d'onde inférieures à 200 nm. C'est pourquoi, il est impossible d'injecter le laser à 157 nm par le même hublot que les lasers à colorant.

En plus des deux faisceaux doublés ou non, issus des deux lasers à colorant, nous pouvons prélever indépendamment environ 5% du faisceau à 355 nm et 3% du faisceau à 532 nm délivrés par le laser YAG pour les acheminer directement vers la zone d'ionisation par un ensemble de lentilles de longue focale et de miroirs dichroïques. Le faisceau est simplement diaphragmé avant d'entrer dans la chambre de détection de manière à obtenir une tache de 3 mm de diamètre au niveau de la zone d'extraction.

1.1.4.5 Dispositif pompe-sonde pour la spectroscopie REMPI

Dans le cadre de l'étude spectroscopique du radical ZrF, nous avons effectué des mesures d'ionisation résonnante multiphotonique à deux photons à deux couleurs différentes REMPI (1 + 1') pour Resonance-Enhanced Multi Photon Ionisation en anglais) (voir paragraphe 1.2.2.1). Ceci revient à réaliser une expérience pompe-sonde. Pour effectuer ces expériences, il est nécessaire que les faisceaux pompe et sonde se recouvrent spatialement au niveau de l'intersection des lasers avec le faisceau moléculaire. Pour ce faire, un dispositif comprenant



FIGURE 1.9 – Parcour optique des lasers dans la deuxième chambre. Le faisceau laser issu d'un laser à colorant est focalisé au niveau de la zone d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol et arrive sur la photodiode P1 pour la mesure de l'intensité laser. Transmission du faisceau laser à 157 nm sous atmosphère d'azote, passant par le hublot en fluorine et arrivant dans la deuxième chambre. Le miroir dichroïque filtre le laser rouge provenant du laser excimère et qui arrive sur la photodiode P2.



FIGURE 1.10 - Recouvrement spatial des faisceaux lasers avec le faisceau moléculaire dans la zone d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol.

un miroir amovible placé juste avant l'entrée des deux lasers dans la chambre 2 nous permet de contrôler le recouvrement des deux faisceaux à l'intérieur de l'ensemble sous vide. Ce miroir permet de dévier les deux lasers sur un écran en carton pour réaliser l'image de la zone d'ionisation comme indiqué sur la figure 1.10. La taille des deux taches des deux faisceaux pompe et sonde est également contrôlée par ce moyen pour que celles-ci soient de l'ordre de 3 mm.

De plus, il faut que l'impulsion du laser pompe arrive avant celle du laser sonde pour que cette dernière puisse ioniser les espèces excitées par la première et éviter la situation inverse. Etant donné que les deux lasers à colorant sont pompés par un même laser NdYAG avec une durée d'impulsion de 3 ns, il faut que le décalage temporel de ces deux faisceaux lasers soit au moins égal à deux fois la largeur de ces impulsions, c'est-à-dire 6 ns pour qu'il n'y ait pas de recouvrement temporel. Les chemins optiques initiaux de ces deux lasers étant peu différents, le trajet optique du laser sonde doit être rallongé de deux mètres pour induire ce décalage temporel.

1.1.4.6 Dispositif pour la mesure de dépopulation du complexe de van der Waals

Le principe de la dépopulation du complexe consiste à mesurer la quantité de celui-ci avant et après le passage d'une excitation lumineuse au voisinage d'une transition dans ce complexe. Comme nous le verrons au chapitre 6, la condition nécessaire pour réaliser cette mesure est que l'évolution temporelle de l'état excité soit beaucoup plus rapide que la désexcitation vers l'état fondamental du complexe. Alors seulement, nous pouvons caractériser l'absorption du rayonnement d'une fluence donnée à une longueur d'onde λ déterminée par une mesure de dépopulation du complexe. Celle-ci est reliée à la fluence du laser par la loi de Beer-Lambert suivante :

$$\ln \frac{N_0}{N} = \sigma_\lambda \times F \tag{1.7}$$

où N₀ est la quantité de complexes initiale dans le faisceau moléculaire, N la quantité de complexes après passage du laser de dépopulation (noté L_{depop}), σ_{λ} la section efficace d'absorption du complexe à la longueur d'onde donnée et F la fluence de L_{depop} . Nous verrons en détail au chapitre 6 dans quelles conditions nous pouvons admettre que cette équation permet en effet d'avoir accès à la valeur de σ_{λ} . L'équation 1.7 indique que nous pouvons caractériser cette dépopulation en déterminant le coefficient d'absorption σ_{λ} à partir des quantités accessibles expérimentalement c'est-à-dire N₀, N et F.

Pour ce faire, la première expérience consiste à sonder la quantité de complexes présents dans le faisceau moléculaire avec un laser à 212,5 nm (noté L_{sonde}). Ce laser permet de détecter le signal de l'ion $Zr^+ \cdots F - CH_3$ à un photon à partir de l'état fondamental du complexe. Ce signal est proportionnel à la quantité de complexes présents dans le faisceau moléculaire. Nous avons donc ainsi accès à la population initiale du complexe, N₀. Puis, la deuxième expérience consiste à faire passer L_{depop} , qui est résonant avec une transition dans le complexe, et de mesurer ensuite la quantité de complexes restante dans le faisceau moléculaire, N. Cette mesure est réalisée en retardant le passage de L_{sonde} de ~ 6 ns par rapport à L_{depop} .

Expérimentalement, nous utilisons un obturateur, commandé par le programme d'acquisition, qui est placé en ligne avec L_{depop} afin de le couper une fois sur deux de façon à enregistrer le signal avec et sans celui-ci.

Le dispositif pompe-sonde décrit précédemment est également utilisé pour l'étude d'absorption du complexe. Dans ce cas précis, il est nécessaire que le faisceau qui le dépeuple recouvre totalement le faisceau qui sonde à un photon la quantité de complexe présent dans le jet. C'est-à-dire, ce faisceau ne doit sonder uniquement que la partie du faisceau moléculaire qui a été éclairé par le laser de pompe afin de quantifier la quantité de complexe qui a absorbé le rayonnement. Si la tache laser du faisceau sonde est plus grande que celle du laser de pompe, il y aura une contribution des zones non éclairées par le laser de pompe (voir la figure 1.15).



FIGURE 1.11 – Tailles des faisceaux pompe et sonde pour un recouvrement spatial optimal des faisceaux. Le laser de sonde obtenu après passage dans un cristal doubleur a une forme carrée.



FIGURE 1.12 – Principe de l'expérience de dépopulation du complexe de van der Waals. La première expérience consiste à mesurer avec le laser de sonde une première fois la quantité de complexe de van der Waals $Zr \cdots F - CH_3$, N_0 , dans le faisceau moléculaire au moment de la mesure par ionisation directe à un photon de 212,5 nm. Puis dans la deuxième expérience, le laser de pompe dépeuple une fraction de la population. Le jet est à nouveau sondé 6 ns après le passage du laser de pompe par le laser de sonde à nouveau. L'évolution temporelle (< 6 ns) de l'état excité du complexe est beaucoup plus rapide (symbolisée par la flèche rouge sur le schéma) que la désexcitation vers l'état fondamental. Ainsi, nous déterminons le rapport N_0 sur N en fonction de la fluence du laser que nous mesurons également. Grâce à l'équation 1.7 page 50, nous pouvons remonter à la valeur de la section efficace d'absorption σ_{λ} .

1.1.5 Méthodes de détection

Le faisceau moléculaire passant par l'écorceur entre en interaction avec les faisceaux laser pour l'excitation et l'ionisation de ces constituants. La détection se fait par spectrométrie de masse à temps de vol pour déterminer la nature des ions détectés.

1.1.5.1 Dispositif Wiley-McLaren et spectrométrie de masse à temps de vol

L'intersection du faisceau moléculaire et des faisceaux lasers dans la seconde chambre se trouve entre des électrodes répulsive et extractrice dans la zone d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol. Ces électrodes présentées sur la figure 1.13 forment le dispositif Wiley-McLaren [31]. Ce dispositif permet d'augmenter la résolution du spectromètre de masse à temps de vol. En effet, Wiley et McLaren ont observé que des ions possédant un rapport m/z déterminé peuvent atteindre le détecteur avec un temps d'arrivé qui présente une dispersion importante. Celle-ci est liée aux effets d'incertitude sur le temps de formation des ions, de la localisation dans le champ d'extraction et de l'énergie cinétique initiale. La conséquence de ces effets est que la résolution du spectromètre de masse est fortement réduite. Par la suite, Wiley et McLaren ont mis au point en 1955 un dispositif constitué de deux grilles pulsés qui compensent les distributions temporelles, spatiales et cinétiques des ions formés.

Ces électrodes, séparées de 22 mm, sont portées respectivement aux potentiels $V_2 = 2 \text{ kV}$ et $V_1 = 1,9 \text{ kV}$, de façon à extraire les ions de la zone d'ionisation avec un champ de 9 kV.m⁻¹, pour les accélérer ensuite sous un champ de 155 kV.m⁻¹. Des électrodes intermédiaires portées à 1,9 kV permettent de limiter les effets de bord sur la zone d'ionisation. L'extraction dans l'axe du jet présente l'avantage de récolter la majorité des ions formés pour toutes les masses molaires inférieures à environ 2000 u.m.a, ce qui inclut toute la gamme des masses étudiées. La résolution du dispositif Wiley - McLaren est suffisante pour séparer les masses **M** et **M** + 1 à 400 u.m.a.

Les ions sont détectés grâce à des galettes microcanaux d'un diamètre de 40 mm. La tension appliquée sur les galettes microcanaux est de 2 kV (voir la figure 1.13).

Comme les électro des sont des grilles, nous estimons à 20 % la proportion d'ions ar rêtés par celles-ci.

Pour minimiser le nombre d'ions susceptibles d'être formés à partir des molécules de gaz résiduel dans la chambre 2, il faut maintenir la pression la plus basse possible (de l'ordre de $5\pm4~\times~10^{-10}$ bar) dans la seconde chambre. Ceci est réalisé grâce à une pompe cryogénique Edwards Coolstar 1500.

Ce spectromètre de masse permet de séparer les ions en fonction de leur temps de vol qui dépend de leur masse et de leur charge. Pour remonter à l'expression de ce temps de vol en fonction des paramètres de la figure 1.13, nous devons résoudre les équations du mouvement dans les zones d'extraction, d'accélération et de vol libre.

Considérons un ion de masse \mathbf{m} et de charge \mathbf{q} qui possède initialement une énergie U₀. Celle-ci va augmenter pour atteindre une valeur \mathbf{U} après son passage dans la zone d'extraction et d'accélération selon l'équation [31] :

$$U = U_0 + qsE_s + qdE_d$$
(1.8)

Dans l'équation 1.8, nous pouvons constater que l'énergie totale \mathbf{U} de l'ion ne dépend pas de sa masse, mais seulement de sa quantité d'énergie initiale U_0 , la longueur \mathbf{s} qui définit la largeur de la zone d'extraction de même que \mathbf{d} qui est la distance qui sépare les deux plaques qui délimitent la zone d'accélération, de sa charge \mathbf{q} et des potentiels des électrodes V_1 , V_2 et V_3 qui définissent les champs électriques.

Dans ces conditions, nous déduisons le temps de vol de l'ion \mathbf{T} comme étant :

$$T = t_1 + t_2 + t_3 \tag{1.9}$$

où t_1 , t_2 , t_3 sont respectivement les temps de parcours dans la zone d'extraction, d'accélération et de temps de vol dont les expressions sont données par les équations suivantes :

S	d	D	V_0	V_1	V_2	V_3
22 mm	$11,6 \mathrm{~mm}$	$1{,}232~\mathrm{m}$	0 V	2 kV	1,8 kV	- 2 kV

TABLE 1.3 – Caractéristiques du dispositif Wiley - McLaren

$$t_1 = \frac{(2m)^{\frac{1}{2}}}{qE_s} \left[(U_0 + qsE_s)^{\frac{1}{2}} \pm U_0^{\frac{1}{2}} \right]$$
(1.10)

$$t_2 = \frac{(2m)^{\frac{1}{2}}}{qE_d} \left[U^{\frac{1}{2}} - (U_0 + qsE_s)^{\frac{1}{2}} \right]$$
(1.11)

$$t_3 = D\left(\frac{m}{2U}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.12}$$

Nous pouvons donc déduire de ces équations que :

$$T \propto \frac{\sqrt{m}}{q}$$
(1.13)

Nous utilisons l'équation 1.13 pour la calibration de nos spectres de masse.

1.1.5.2 Intensité laser

L'étude du complexe nous amènera à travailler sur de grands domaines de longueur d'onde qui sont couverts par plusieurs colorants. Nous sommes donc confrontés au problème de variation de l'efficacité du colorant avec un facteur compris entre 1 et 10 sur la largeur du domaine étudié. Afin de pouvoir raccorder le signal du complexe entre deux domaines couverts par deux colorants différents, nous normaliserons les signaux du complexe brut par l'intensité du laser qui est un paramètre variant en fonction de l'efficacité du colorant. Celle-ci est mesurée par l'intermédiaire d'une photodiode placée en aval de la chambre de détection. Cette photodiode permet alors de recueillir un signal proportionnel à l'intensité de l'impulsion laser qu'elle aura reçue en fonction du temps. Nous avons également utilisé un capteur pyroélectrique qui présente l'avantage d'avoir une efficacité indépendante de la longueur d'onde.



FIGURE 1.13 – Spectromètre de masse à temps de vol. Les caractéristiques de notre spectromètre de masse à temps de vol sont résumés sur le schéma ci-dessus (les valeurs numériques sont données dans le tableau 1.3). En particulier, nous pouvons noter le dispositif type Wiley - McLaren [31] avec la plaque répulsive portée à une tension V_1 et la plaque extractrice portée à une tension V_2 . La troisième plaque qui délimite la zone d'accélération avec la plaque extractrice est quant à elle reliée à la masse, $V_0 = 0$. Les espèces présentes dans le faisceau moléculaires sont ionisées dans la zone située entre les deux premières plaques. Au moment où ils sont créés, la vitesse initiale des ions peut être dirigée soit dans le sens opposées sur le schéma. La résolution des équations du mouvement dans les trois parties distinctes 2, 3 et 4 donne le temps total que met un ion d'une masse **m** déterminée à parcourir la distance qui le sépare des galettes microcanaux au départ de la zone d'ionisation.

1.1.6 Chronologie des signaux

Dans la mesure où nous utilisons des lasers impulsionnels, l'ensemble du dispositif fonctionne en mode pulsé à 10 Hz. Pour la synchronisation, nous utilisons un générateur d'impulsion GINI (Générateur d'Impulsions National Instrument). Ce générateur élaboré au Laboratoire de PhotoPhysique Moléculaire à Orsay comporte quatres entrées de déclenchement (Trigger) et 12 voies de sorties, chacune pouvant délivrer un signal TTL ou complémenté. Ce générateur fonctionne avec un programme exécutable écrit sous LabView[®] qui permet de façonner les impulsions commandant les quatres principaux appareils du dispositif expérimental :

1. Le laser NdYAG de pompe :

Ce laser commuté en mode externe attend un signal complémenté d'ordre de charge des condensateurs et renvoie un ordre de fin de charge. Il est ensuite placé en attente de l'ordre de tir.

2. Le laser NdYAG d'ablation :

Ce laser également commuté en mode externe attend un signal complémenté d'ordre de charge des condensateurs. Le signal de fin de charge émis par ce laser n'est pas utilisé. Il est ensuite placé en attente de l'ordre de tir.

3. Le laser Excimer F_2 :

Ce laser également commuté en mode externe attend le signal complémenté d'ordre de tir.

4. La commande de la vanne piézo électrique :

Le tiroir de commande de la vanne piézo-électrique comporte un générateur d'impulsion haute tension (HT) pouvant délivrer une tension comprise entre 0 et 1000 V. Ce boîtier attend sur la voie entrée *Trigger* un signal TTL et délivre une impulsion HT (d'une intensité crête choisie au préalable) d'une durée équivalente en sortie. Cette impulsion est ensuite envoyée à la vanne piézo-électrique par un câble HT qui commande l'ouverture de la vanne.

Une des voies du générateur d'impulsion est configurée en mode horloge. C'est le signal qui sert de référence pour la chronologie des ordres qui sont envoyés aux différents instruments pulsés. Donc, ce signal est un signal complémenté avec une fréquence de 10 Hz envoyé simultanément aux deux lasers NdYAG comme ordre de charge des condensateurs. Le signal de fin de charge émis par le laser NdYAG de pompe est envoyé sur l'entré Trigger qui sert de déclenche pour l'envoi de l'ordre de tir des quatres appareils. Ces différents retards sont résumés dans sur la figure 1.14.

du signal du complexe consiste à faire coincider l'injection des atomes métalliques (4b) dans le faisceau moléculaire au maximum de la bouffée de gaz plaques extractrices du spectromètre de masse à temps de vol. FIGURE 1.14 – Chronologie des signaux. Le temps de référence t₀ correspond à la l'ordre de fin de charge du laser NdYAG de pompe. L'optimisation (3b). Les espèces moléculaires sont ensuite ionisées au temps t_2 avec $t_2 - t_1 \approx 200 \ \mu s$. C'est le temps que mettent les espèces pour arriver entre les



	Horloge	ODT laser pompe	ODT laser ablation	Ouverture vanne piézo
Voie	8	2	6	3
50Ω ou TTL	$50 \ \Omega$	$50 \ \Omega$	$50 \ \Omega$	TTL
Complémenté	oui	oui	oui	non
Retard	$99,5 \mathrm{\ ms}$	$2642~\mathrm{ms}$	$2659 \mathrm{\ ms}$	$2670 \ \mathrm{ms}$
Largeur	1,1 μs	$100 \ \mu s$	$200~\mu s$	$100 \ \mu s$
Tension	$12 \mathrm{V}$	$15 \mathrm{V}$	13 V	$5 \mathrm{V}$
Mode	Horloge	Impulsion	Impulsion	Impulsion

TABLE 1.4 – Configurations des voies pour le générateur d'impulsions GINI

1.2 Mise en oeuvre expérimentale

Cette partie a pour but d'expliquer les choix des longueurs d'onde utilisées pour étudier la spectroscopie du radical ZrF et l'absorption du complexe de van der Waals ainsi que le choix des configurations expérimentales en fonction du type de spectre enregistré.

1.2.1 Considérations énergétiques

1.2.1.1 Etude spectroscopique du fluorure de zirconium ZrF

Le but recherché au cours de cette étude spectroscopique du fluorure de zirconium ZrF va être de trouver des bandes origines de transition 0 - 0 à partir de l'état fondamental que nous cherchons à déterminer. Afin d'effectuer ces mesures spectroscopiques, nous nous sommes inspirés du système isovalent ZrCl qui a été étudié pour la première fois par Carrol et al. [3] et plus récemment par Ram et al. [4]. La région de bande intense pour ZrCl se situe entre 400 à 470 nm et correspond à la bande C [3]. C'est pourquoi nous avons choisi de balayer cette partie du spectre en faisant l'hypothèse que ZrF devrait avoir le même comportement que ZrCl. Cependant la détection est réalisée différemment : le fluorure de zirconium excité est détecté par ionisation contrairement au cas du chlorure de zirconium où la fluorescence des états est détectée. Pour ZrCl [32, 33] mais également TiCl [34], l'étude de l'émission de fluorescence a permis de mettre en évidence un ensemble d'états électroniques vers lesquels ces molécules diatomiques se relaxent. Ceci donne une information supplémentaire quant au positionnement

des premiers états métastables si la relaxation ne se fait pas vers l'état fondamental.

Le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse est adapté à la détection d'ions et non à celle des photons. Par conséquent, nous avons étudié ZrF par excitation laser suivant un schéma REMPI (1 + 1') comme indiqué sur la figure 1.15 page 64. Le premier photon (1), la pompe, est résonant avec un état intermédiaire ZrF et la sonde sonde (1') l'ionise près du seuil avec comme condition que :

$$E_{s} > IP - E_{p}$$
(1.14)

où E_s est l'énergie du photon sonde, IP le potentiel d'ionisation de ZrF et E_p l'énergie du photon pompe respectivement.

Toutefois, la détection d'ions permet une détection plus sensible et une identification des isotopes du fluorure de zirconium par leur masse. Cette détection est bien adaptée à l'atome de zirconium qui possède pas moins de 5 isotopes stables. Ainsi, le signal de chaque isotopes est collecté simultanément et séparément ce qui présente un avantage majeur par rapport à la détection par fluorescence où la résolution diminue d'autant plus que le nombre d'isotope est important. Grâce à la détection par spectrométrie de masse à temps de vol, nous pouvons obtenir la variation simultanée en intensité de chaque isotope stable (⁹⁰ZrF, ⁹¹ZrF, ⁹²ZrF, ⁹⁴ZrF et ⁹⁶ZrF) du radical ZrF. Nous pouvons ensuite procéder à une analyse vibrationnelle pour l'attribution des bandes observées afin de les comparer au chlorure de zirconium.

1.2.1.2 Etude spectroscopique d'absorption du complexe de van der Waals

Nous nous intéressons aux états excités du complexe que nous cherchons à caractériser par une méthode de dépopulation. Puisque la molécule de CH_3F ne possède pas de bande d'absorption dans les domaines de longueur d'onde étudiés, nous pouvons considérer l'atome de zirconium comme étant le chromophore. Alors, les transitions optiques du complexes peuvent être considérées comme étant les transitions dans l'atome nu perturbées par la molécule de CH_3F .

Notre objectif va être d'obtenir le spectre d'absorption du complexe $Zr \cdots F - CH_3$ autour d'une transition permise dans l'atome à partir de l'état fondamental a ${}^{3}F_2$. Comme indiqué sur la figure 1.16, nous pouvons en dénombrer d'une part trois transitions permises dans le rouge

vers les états z ${}^{3}F^{\circ}$, z ${}^{3}D^{\circ}$ et z ${}^{3}G^{\circ}$ et d'autre part trois autres transitions dans le bleu vers les états w ${}^{3}F^{\circ}$, x ${}^{3}G^{\circ}$ et u ${}^{3}D^{\circ}$.

En premier lieu, nous allons effectuer des mesures ponctuelles de la dépopulation du complexe de van der Waals en fonction de la fluence du laser de dépopulation. Nous effectuons ces mesures pour nous assurer qu'il n'y a pas de saturation de l'absorption du complexe, c'està-dire que nous pouvons appliquer l'équation 1.7 (loi de Beer-Lambert) afin de déterminer la valeur de la section efficace d'absorption du complexe à une longueur d'onde donnée, $\sigma(\lambda)$. Puis, nous nous intéresserons à la variation de la section efficace d'absorption autour d'une transition permise dans l'atome en balayant le laser de dépopulation.

L'absorption d'un photon par le complexe peut induire d'une part la réaction chimique qui conduit à la formation du radical ZrF dans un état excité et d'autre part la fragmentation de celui-ci en $Zr^* + CH_3F$. Nous pouvons obtenir la réponse à cette excitation lumineuse en enregistrant le spectre d'action c'est-à-dire l'évolution du signal des ions ZrF^+ et Zr^+ en fonction de l'absorption du complexe. Néanmoins, au cours de cette étude, nous n'avons pas enregistrer de tels spectres. Nous verrons les raisons au chapitre 6 portant sur l'étude du complexe de van der Waals et de ses états excités.

1.2.2 Configurations expérimentales

1.2.2.1 Spectres rovibrationnels du radical ZrF

Quand nous effectuons le spectre REMPI du radical ZrF, le laser pompe est résonnant avec un état intermédiaire du radical ZrF comme indiqué sur la figure 1.15. Le laser₃₅₅ sera utilisé pour balayer le domaine compris entre 400 nm et 475 nm à l'aide des colorants qui sont indiqués dans le tableau 1.6.

Le pas optimal de balayage en longueur d'onde est fixé à 0,025 nm. Ceci représente un intervalle moyen de 1,5 cm⁻¹ dans la gamme de 400 nm à 475 nm. Cette résolution permet effectivement de repérer les têtes de bandes qui ont une largeur d'environ 50 cm⁻¹. De plus, elle permet de distinguer les bandes origines des bandes présentant des décalages isotopiques. En effet, pour une transition 2 - 0 par exemple, le décalage isotopique est estimé à 4 cm⁻¹ entre les isotopes ⁹⁰ZrF et ⁹⁶ZrF pour une fréquence de vibration $\omega_e = 500 \text{ cm}^{-1}$ (voir paragraphe 5.2.1 page 129 du chapitre 5). Pour les spectres résolus rotationnellement, nous utilisons un pas de 0,001 nm, c'est-à-dire 0,06 cm⁻¹. Des tentatives pour utiliser un étalon intracavité d'une

résolution 6 fois supérieure ont été inefficaces en raison de la diminution du signal.

Pour l'ensemble de ces domaines, le laser sonde a une longueur d'onde fixe de 285 nm qui correspond au doublement de fréquence d'un faisceau à 570 nm provenant du laser₅₃₂ avec de la Rhodamine 6G comme colorant. Le chemin optique du laser sonde est rallongé de deux mètres pour qu'il arrive 6 ns après le laser pompe.

Afin d'obtenir un signal pompe-sonde optimal tout au long du balayage, il est primordial de régler l'intensité des faisceaux pompe et sonde et ceci pour deux raisons :

- 1. Si le faisceau pompe est trop intense, le radical ZrF sera ionisé par un processus multiphotonique avant l'arrivée de la sonde. Dans ce cas, le radical ZrF est ionisé seulement si le deuxième photon du laser₃₅₅ est résonant avec un état de Rydberg. Les photons pompe jouent alors le rôle de sonde. Ceci a pour effet de laisser des lacunes dans le spectre vibrationnel, c'est-à-dire des raies qui n'apparaissent pas dans le spectre. Donc, des filtres optiques avec des densités variables servent à atténuer l'intensité du faisceau pompe pour qu'un minimum d'ions ne soient détectés sur une résonance du laser de pompe. Dans le domaine 400 470 nm, le signal avec la pompe seul représentait moins de 10% du signal pompe sonde.
- 2. La sonde peut aussi ioniser le radical ZrF si le faisceau est suffisament intense. En effet, le radical ZrF possède des bandes d'absorption autour de 280 nm que nous n'avons pas étudiées. Donc, deux photons de 280 nm (2 × 4,43 eV) suffisent à ioniser le radical ZrF (IP = 6,6 eV). Ce signal peut alors diminuer le rapport signal sur bruit car on obtient un fond constant d'ion ZrF avec la sonde seule. C'est pourquoi nous avons fixé la sonde à 285 nm car à cette longueur d'onde le signal d'ion obtenu avec le laser sonde seule ne contribue qu'à environ 10% du signal pompe sonde.

1.2.2.2 Spectre d'absorption du complexe de van der Waals Zr…F-CH₃

Nous avons étudié la dépopulation du complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$ avec une longueur d'onde de pompe comprise dans le domaine 615 - 700 nm. Les colorants que nous avons utilisés sont indiqués dans le tableau 1.6 page 67. En ce qui concerne la sonde, nous avons utilisé une longueur d'onde de 212,5 nm qui correspond à la fréquence doublé du laser₃₅₅ au maximum d'intensité du colorant S420. Par conséquent, nous n'avons pas pu balayer le laser₃₅₅ et étudier l'absorption du complexe dans le domaine 400 - 500 nm.

Nous avons également effectué des mesures ponctuelles de la dépopulation à 285, 320, 355,

532 et 680 nm en fonction de la fluence du laser de pompe. Le domaine des transitions électroniques accessibles dans le métal est indiqué sur la figure 1.16.



FIGURE 1.15 – Ionisation résonnante multiphotonique deux photons deux couleurs du radical ZrF. Le laser de sonde est résonnant avec l'état intermédiaire R que nous souhaitons oberver. Le laser de pompe porte ensuite le système dans le continuum d'ionisation de ZrF^+ . Les deux lasers sont décalés de 6 ns.



FIGURE 1.16 – Diagramme énergétique de l'étude du complexe de van der Waals Zr…F-CH₃.

Desig.	J	Niveau	Intervalle (cm^{-1})
$a^{3}F$	2	0,00	
	3	570,41	570,41
	4	1240,84	670,43
z^3F°	2	$16296,\!51$	
	3	$16843,\!93$	547,42
	4	$17556,\!26$	712,33
$\mathrm{z}^{3}\mathrm{D}^{\circ}$	1	$17429,\!86$	
	2	$17813,\!64$	383,78
	3	18243,56	429,92
z^3G°	3	21849,33	
	4	22144,08	294,75
	5	22563,89	419,81
2			
$w^{3}F^{\circ}$	2	27876,16	
	3	28157,42	281,26
	4	28528,36	370,94
200		22424.22	
x ³ G ^o	3	28404,26	
	4	28749,80	345,54
	5	29001,65	251,85
3nº	1	99400 00	
u°D [*]	1	33480,82 22764 19	977 90
	∠ 3	34930 89	211,30 475 70
	Desig. a ³ F z ³ F° z ³ G° w ³ F° x ³ G°	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Desig.JNiveau a^3F 20,003570,4141240,84 z^3F° 216296,51316843,93417556,26 z^3D° 117429,86217813,64318243,56 z^3G° 321849,33422144,08522563,89w^3F^{\circ}227876,16328157,42428528,36x^3G^{\circ}328404,26428749,80529001,65u^3D^{\circ}133486,82233764,12334239,82

TABLE 1.5 – Etats électroniques du zirconium [2].

Colorant Domai	Domaine de longueur d'onde (nm)			
Etude spectroscopique du radical ZrF				
LD 390	400 - 418			
Stilbène 420	415 - 431			
Coumarine 440	428 - 446			
Coumarine 460	445 - 465			
Coumarine 480	460 - 488			
Etude de la dépopulation du complexe de van der Waals Zr - CH_3				
R 610	560 - 596			
DCM	594 - 630			
LDS 698	645 - 730			
LDS 722	691 - 751			

TABLE 1.6 – Colorants et domaines de longueurs d'onde associés

Chapitre 2

Etude de l'agrégation du zirconium et de ses composés

C E chapitre a pour but de recenser les différentes espèces formées au cours de l'ablation laser du zirconium dans la détente supersonique. Toutes ces espèces sont mises en évidence dans le faisceau moléculaire par photoionisation et détection par spectrométrie de masse à temps de vol. Nous verrons comment nous pouvons classifier ces espèces en quatre groupes : les composés céramiques (paragraphe 2.1), les produits d'insertion (paragraphe 2.2),les complexes métalmolécule (paragraphe 2.3), les radicaux (paragraphe 2.4).

La formation de ces espèces résulte de la mise en contact d'un atome ou d'un agrégat métallique de zirconium produit par ablation laser avec des molécules de CH_3F , des atomes de fluor ou des radicaux comme CH_3 dans la détente supersonique. Parmi les espèces qui seront étudiées au cours de cette thèse, c'est le complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$ qui a nécessité le plus d'optimisation en termes de mélange de gaz et d'énergie d'ablation laser. Il faut noter que le plasma formé lors du tir laser est relativement intense (6 mJ déposés) ce qui génère la fragmentation des molécules de CH_3F .

2.1 Formation des composés céramiques de type Zr_nC_m

Comme il a été mentionné dans le chapitre 1 au paragraphe 1.1.3 page 35, la zone d'ablation sur le barreau de zirconium est renouvelée en permanence par un mouvement hélicoïdal assuré par un moteur à courant continu. Idéalement, le barreau doit dans sa rotation rester toujours tangent au trou d'injection du métal dans le cylindre. Si l'axe du barreau n'est pas parfaitement confondu avec l'axe de rotation du moteur, il s'éloigne de façon périodique du trou d'injection et ceci donne lieu à des fluctuations importantes de la quantité de complexes formées et détectées au cours du temps. La période de ces fluctuations étant identique à la période de rotation du moteur, ceci permet de relier les deux évènements. Toutefois, ce mauvais fonctionnement lié à la rotation du barreau nous apporte des éléments de réponse quant à la formation des espèces au cours et après ablation laser du métal. Nous allons tenter d'analyser les variations d'intensités du signal observées.

Les spectres de masse de la figure 2.1 indiquent les espèces détectées avec un laser de pompe fixé à 650 nm et le laser sonde à 212,5 nm. Ce laser de pompe a été balayé entre 665 nm à 700 nm et les spectres de la figure 2.2 montrent l'évolution du signal des ions $Zr^+ \cdots F - CH_3$, $Zr_2C_3^+$ et Zr^+ . Ces spectres ont été obtenus pour un fontionnement non optimisé du mécanisme qui entraîne la rotation du barreau. Le temps d'acquisition pour chaque mesure étant constant, l'échelle des longueurs d'onde est par conséquent proportionnelle au temps. Quand la pression dans le cylindre diminue, la quantité d'espèces Zr_nC_m détectées augmente tandis que la quantité de complexe diminue. D'une part, l'anticorrélation des signaux entre Zr^+ et les ions $Zr^+ \cdots F - CH_3$ est bien visible sur le spectre de la figure 2.2. D'autre part, le signal des ions carbures est corrélé au signal des ions Zr^+ .

Etant donné que le rapport du signal des ions $Zr_nC_m^+$ et Zr^+ est constant et que les pics des isotopes de Zr^+ sont élargis (voir la figure 2.3(b)) ceci indique que le métal détecté provient en grande partie de ces carbures. En effet, le laser rouge est suffisament intense ($E_{pompe} > 2 \text{ mJ}$) pour que ces ions carbures, qui possèdent par ailleurs des bandes d'absorption dans ce domaine, puissent absorber plusieurs photons de la pompe avant de subir une fragmentation dans l'ion. L'élargissement des pics de masse correspond alors à l'énergie cinétique donnée aux fragments.

Quand le barreau s'éloigne du trou d'injection du métal dans le cylindre (voir la figure 2.4(b)), il obture moins bien celui-ci, et permet ainsi au mélange de gaz qui se détend de s'en échapper. Par conséquent, la pression du gaz à l'intérieur du cylindre diminue, et la relaxation par collisions des atomes métastables de zirconium produits au cours de l'ablation laser se fait de façon moins efficace. Ces atomes métastables réagissent avec des molécules de CH_3F pour donner des radicaux comme ZrF^{\cdot} et CH_3^{\cdot} . Mais ces atomes excités peuvent également se combiner avec des atomes de carbone et de fluor provenant de la fragmentation de molécules de CH_3F dans le plasma au dessus de la zone d'impact du laser.

L'éjection des atomes et agrégats de zirconium au moment de l'ablation laser du métal peut être assimilée à une *détente* comme schématisée sur la figure 2.4. En effet, à l'endroit où le laser



FIGURE 2.1 – Spectres de masse à un et deux photons des espèces présentes dans le jet. Les conditions d'ablation et de détente sont optimisées de façon à former principalement le complexe (1,1) détecté à 212,5 nm. Dans les même conditions mais avec deux lasers : un laser pompe à 650 nm et le même laser sonde à 212,5 nm, les espèces $Zr_nC_m^+$, ZrF^{\cdot} et ZrF_2 sont mises en évidence. Les ions Zr^+ détectés résultent de la fragmentation dans l'ion des espèces $Zr_nC_m^+$.


(a) Signal des ions $\operatorname{Zr}^+ \cdots \operatorname{F-CH}_3$



(b) Signal des ions $Zr_2C_3^+$



(c) Signal des ions Zr^+

FIGURE 2.2 – Ablation laser et formation des espèces dans le jet libre. Intensité relative des ions Zr···F $-CH_3^+$, $Zr_2C_3^+$ et Zr^+ . Les ions Zr^+ résultent de la fragmentation dans l'ion d'espèces Zr_nC_m par absorption multiphotonique du laser entre 665 et 700 nm. Les ions $Zr_2C_3^+$ résultent également de l'absorption multiphotonique du laser rouge. Les complexes de van der Waals sont ionisés directement à un photon de 212,5 nm. Anti-corrélation du signal du complexe (1,1) avec celui du métal Zr qui par contre est corrélé au signal de Zr_2C_3 .



(b) Elargissement du pic de ${\rm Zr}^+$ - fragmentation dans l'ion des espèces ${\rm Zr}_n {\rm C}_m^+.$

 $\label{eq:FIGURE 2.3-Le spectre de masse de la figure 2.3(b) et celui de la figure 2.3(a) correspondent à un agrandissement de la figure 2.1 page 71 autour des masses entre 80 à 140 u.m.a et 160 à 460 u.m.a respectivement.$

d'ablation est focalisé sur le barreau se forme un *micro-cratère*, d'où les atomes de zirconium sont propulsés dans le cylindre. Par conséquent, les atomes de zirconium excités avec de l'énergie cinétique, Zr^{*}, qui sont projetés en aval de cette *détente* subissent moins de collisions que les atomes qui sont en amont.

Plus le nombre d'atomes de zirconium à l'état fondamental introduits dans la détente est important, plus la formation du complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$ est favorisée comme nous verrons au paragraphe 2.3.2 de ce chapitre. L'éloignement croissant du barreau par rapport au du trou d'injection du métal dans le cylindre rend moins facile la pénétration des atomes de zirconium à l'état fondamental Zr dans la détente, d'autant qu'avec l'éloignement du barreau, la *fuite* de gaz par le trou d'injection est plus importante et, par conséquent, tend à opposer la pénétration du métal dans le jet. Plus les atomes auront d'énergie cinétique, c'est-à-dire les atomes excités, plus la pénétration dans le gaz sera facilitée. Il en résulte que la formation de complexe est défavorisée avec l'éloignement de la source de métal du cylindre par rapport aux autres espèces qui sont issues de la réaction du métal excité.



FIGURE 2.4 – Ablation laser et vaporisation du zirconium dans la détente supersonique. Le schéma de la figure 2.4(a) correspond à la position optimale du barreau de zirconium par rapport au trou d'injection dans le cylindre. Le schéma de la figure 2.4(b) correspond à la situation où le barreau s'éloigne du trou d'injection. Dans ce cas, la vaporisation d'atomes refroidis de Zr dans le jet est défavorable et par conséquent la quantité de complexe formé dans le jet diminue.

Avec une énergie de liaison $D_e = 1,63$ eV à l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ [26, 35, 36], le dimère de zirconium Zr_2 est une espèce stable à température ambiante. Au cours de l'évaporation du zirconium par le laser, les dimères et de même les agrégats Zr_n avec n > 2 existent et sont entraînés dans la détente (voir la figure 2.3(a)). Ces espèces en présence de radicaux (ZrF[•] et CH₃) peuvent également réagir pour donner des composés métalliques comme les carbures de

Elément	Ca	Mg	Zr
$\Delta H_{gas}^{\circ} \ (kJ.mol^{-1})$	177,8	147,1	610,03
T_{fus} (K)	1115	930	2125
T_{eb} (K)	1757	1380	3850

TABLE 2.1 – Donnés thermodynamiques pour les éléments Ca, Mg et Zr.

zirconium et ZrF_2 .

Par ailleurs, il est à noter que le zirconium nécessite une énergie d'ablation de l'ordre de 6 mJ qui est très supérieure à l'énergie d'ablation utilisée pour former des complexes avec des métaux alcalino-terreux comme le Ca [19] et le Mg [20] où elle est seulement de l'ordre de 1 mJ. L'ablation étant un phénomène très complexe qui comprend à la fois l'échauffement par le laser et la conduction thermique dans le barreau métallique [37], il convient tout de même de comparer l'enthalpie standard de formation ΔH_{gas}° , la température de fusion T_{fus} et la température d'ébulition T_{eb} de ces trois éléments (voir tableau 2.1). Avec une température d'ébulition T_{eb} de 3850 K pour le zirconium, la quantité d'énergie nécessaire pour le vaporiser par rapport au calcium ou le magnésium est plus importante. Ceci laisse penser que le plasma formé au dessus de l'ablation laser est par conséquent plus *chaud* et que les molécules de CH₃F s'y cassent plus facilement. C'est pourquoi la quantité d'atome de C et de F présents au cours de l'ablation laser est suffisament importante pour donner des carbures de zirconium et les espèces fluorées comme ZrF et ZrF₂ (voir les figure 2.1 et 2.3(a)).

A l'inverse, quand le barreau recouvre le trou d'injection du métal, la *fuite* est réduite et par conséquent la densité de molécules de gaz à l'intérieur du cylindre est plus importante. De ce fait, le nombre de collisions avec les molécules de CH_3F et du gaz porteur augmente, et la relaxation des atomes métastables de zirconium injectés dans le cylindre est plus efficace. Ceci se traduit par une diminution de la quantité de carbures de zirconium et de fluorure de zirconium formée dans la détente. Il en résulte que la densité d'atomes de zirconium à l'état fondamental augmente et par conséquent la probabilité de former le complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$ augmente également. Nous savons que le complexe existe à l'état fondamental dans le faisceau moléculaire. Ce complexe (1,1) est mis en évidence par ionisation directe à un photon de 212,5 nm qui correspond à une énergie de 5,9 eV. Nous verrons au paragraphe 2.3 sur la formation des complexes de van der Waals pourquoi il est nécessaire d'avoir une densité optimale de métal à l'état fondamental dans la détente supersonique après l'ablation laser. Après ajustement du mécanisme d'entraînement du barreau, et optimisation des conditions de détente et d'ablation pour la formation de complexes de van der Waals, les espèces présentes dans le faisceau moléculaire sont caractérisées par ionisation à un et deux photons. Le laser à 212,5 nm permet d'ioniser à un photon les espèces qui possèdent un potentiel d'ionisation inférieur à 5,9 eV. Toutefois, des espèces avec un potentiel d'ionisation supérieur à 5,9 eV peuvent également être ionisées si elles sont présentes dans des états suffisament excités. C'est pourquoi, à un photon de 5,9 eV l'espèce majoritaire détectée est le complexe de van der Waals $Zr \cdots F - CH_3$ (voir figure 2.1). Notons aussi la faible quantité d'ions Zr^+ et ZrF^+ pour le spectre de masse à 212,5 nm sur la figure 2.3(b), ce qui indique que la majorité des atomes métastables du zirconium et des états excités du radical ZrF^- produits au cours de l'ablation laser sont relaxés dans la détente par collision avec des molécules de CH_3F .

Par ailleurs, une espèce qui absorbe un photon à 650 nm (1,9 eV) peut être ionisée par la sonde à 212,5 nm (5,9 eV) si son potentiel d'ionisation est inférieur à 1,9 + 5,9 = 7,8 eV. Ces espèces sont mises en évidence avec le spectre de masse à deux photons car elles possèdent vraisemblablement des bandes d'absorption dans le rouge à 650 nm. C'est le cas des carbures de zirconium et des fluorures de zirconium.

Nous avons également la possibilité de sonder le faisceau moléculaire à 157 nm avec le laser à excimère décrit au paragraphe 1.1.4.3 du chapitre 1. Ce laser permet d'ioniser directement à un photon les espèces qui possèdent un potentiel d'ionisation inférieur à 7,90 eV (voir figure 2.5(a)). Ce spectre de masse a été obtenu après optimisation des conditions de détente et d'ablation pour la formation de complexes $Zr...F-CH_3$ détectés toujours avec le laser à 212,5 nm. Néanmoins, à 157 nm nous ne détectons plus le complexe $Zr...F-CH_3$ qui devrait apparaître à la masse de 124 u.m.a sur la figure 2.5(b). Ceci s'explique par le fait que l'ion $Zr...F-CH_3^+$ crée par absorption d'un photon à 157 nm possède une énergie qui est supérieure à la limite de dissociation en $(a^4F)Zr^+ + CH_3F$. Le signal de l'ion Zr^+ détecté est en partie constitué de la fragmentation dans l'ion du complexe de van der Waals.

Sur la figure 2.5(a), notons également la faible intensité pour les carbures de zirconium détectés à cette longueur d'onde. L'agrandissement de ce spectre de masse présenté sur la figure 2.5(b) montre que les pics des isotopes du Zr sont résolus avec un faible élargissement. Comparativement à l'ionisation à deux photons de la figure 2.1, ceci indique qu'il y a peu de contribution d'ions Zr^+ provenant de la fragmentation des espèces Zr_nC_m . Toutefois, le faisceau moléculaire contient des atomes de Zr qui peuvent être ionisés directement à un photon de 157 nm. En effet les ions Zr^+ crée par ionisation directe d'atomes de Zr ne possèdent pas d'énergie cinétique, ce qui se traduit par un pic de masse fin, par rapport aux ions Zr^+ provenant de la fragmentation donc l'hypothèse qu'avec

un laser à 650 nm suffisamment intense à une énergie de l'ordre de 2 mJ, les espèces Zr_nC_m sont ionisées de façon multiphotonique et se fragmentent dans l'ion. Cependant, le laser VUV à 157 nm avec une énergie de l'ordre de la dizaine de μ J n'est pas suffisament intense pour avoir une absorption multiphotonique de ces espèces. Etant donné que nous détectons ces espèces à faible intensité, c'est-à-dire près du seuil d'ionisation, nous pouvons supposer que leur potentiel d'ionisation se situe autour de 8 eV. Toutefois, ces espèces absorbent aussi de façon intense dans le rouge autour de 650 nm.



(a) Spectre de masse entre 0 à 300 u.m.a



(b) Agrandissement du spectre de masse ci-dessus entre 80 à 140 u.m.
a ${\rm Figure}$ 2.5 – Espèces détectées avec le las
er à excimère à 157 nm

2.2 Formation de composés d'insertion

2.2.1 Activation des liaisons C - C et C - H par les métaux de transition

Les alcanes représentent des sources abondantes de carbone, mais en général ce sont des espèces peu réactives. C'est pourquoi les chimistes ont depuis toujours cherché des moyens pour rompre sélectivement, ou *activer*, les liaisons C-C ou C-H dans les alcanes en essayant d'utiliser le moins d'énergie possible. En effet, le craquage qui consiste à briser des molécules organiques de masses molaires élevées en de plus petites entités (notamment des alcanes ou des alcènes) s'effectue à des températures de l'ordre de 500 °C avec l'emploi de catalyseurs à base de métaux de transition tels des alliages platine-molybdène.

La réactivité des métaux de transition avec des hydrocarbures a longtemps été étudiée notamment par Schwarz et al. [38], Weisshaar et al. [12], et Armentrout et al. [39]. Les ions des métaux de transition, M^+ et M^{2+} , sont connus pour être capables de briser des liaisons C–C et C–H à 300 K en phase gazeuse mais pas en phase condensée. Par exemple le Ni⁺ réagit avec le propane et des alcanes de masses molaires plus importantes pour donner lieu à une réaction de réduction avec perte d'une molécule de H₂ ou de CH₄.

Quelle que soit la phase, condensée ou gazeuse, dans laquelle la réaction a lieu, la question est de savoir comment cette réaction est contrôlée par la structure électronique de l'atome ou de l'ion métallique. Le terme structure électronique comprend plusieurs facteurs : la taille et la forme des orbitales mises en jeux, les énergies relatives de ces orbitales, la configuration électronique et le spin des électrons. Ces facteurs réunis donnent un ensemble d'états de plus basses énergies responsables de la réactivité spécifique.

Les métaux de transition les plus réactifs sont situés à droite de la deuxième ligne des métaux de transition dans le tableau périodique, c'est-à-dire la série des 4d et 5d comme Ru, Rh, Pd, Ir et Pt. Pour la première rangée des métaux de transition, aucun d'entre eux ne réagit à l'état neutre avec les alcanes.

Par ailleurs, Sc, Ti, V et Ni ne réagissent qu'avec les alcènes. Ceci s'explique par le fait que la majorité des atomes de la première rangée ont une configuration en $3d^{x-2} 4s^2$ avec l'orbitale 4s qui est beaucoup plus grande que l'orbitale 3d. La configuration $4s^2$ de la couche de valence est une couche complète. L'approche de l'atome métallique vers l'hydrocarbure peut alors être comparée à celle d'un atome d'hélium. A 300 K, la barrière de potentiel à l'approche du métal est très élevée limitant ainsi la réactivité.

Pour la deuxième rangée des métaux de transition, les orbitales 4d et 5s sont de tailles et d'énergies équivalentes. Ceci a pour effet de consolider la liaison métal-molécule car les deux orbitales peuvent être impliquées dans la formation de liaisons. De plus Y, Zr et Tc possèdent des configurations à l'état fondamental de type $4d^{x-1} 5s^2$, c'est-à-dire une couche 5s complète. Par interaction d'échange, un électron de l'orbitale 5s peut être promu vers une orbitale vacante de la 4d devenant ainsi incomplète. De même Nb, Mo, Ru et Rh possèdent une configuration $4d^{x-1} 5s^1$ et Pd un $4d^{10}$. Donc, nous pouvons nous attendre à une réactivité accrue des métaux neutres de cette deuxième rangée.

En ce qui concerne la réactivité des alcènes, le modèle proposé par Dewar [40], Chatt et Duncanson [41] permet d'interpréter la liaison chimique entre l'alcène et le métal de transition. Pour expliquer ce modèle, nous pouvons prendre comme exemple la réaction entre un atome de Ni et une molécule d'éthylène, C_2H_4 [12]. L'étape clef de cette réaction est la formation de la liaison Ni - alcène. A l'état fondamental, le Ni possède une configuration électronique $3d^8 4s^2$ (a³F). Cet état ne possède ni la bonne configuration (c'est-à-dire que la couche 4s est complète), ni le bon spin pour former une liaison forte avec l'alcène. Cependant, l'état ¹D avec une configuration électronique $3d^9 4s^1$ à 3409,925 cm⁻¹ possède la bonne configuration et le bon spin pour former une liaison forte avec l'alcène. Si nous appliquons ce modèle au Ni, la liaison s'effectue par la création simultanée de deux laisons donneur-accepteur comme indiqué sur la figure 2.6.



FIGURE 2.6 – Modèle donneur-accepteur selon Dewar [40], Chatt et Duncanson [41] pour la liaison dans $M-C_2H_4$ indiquant la formation de liaisons de type σ et π .

La liaison σ (voir la figure 2.6(a)) implique une donation d'électrons de l'alcène vers le métal, c'est-à-dire de l'orbitale $2p_{\pi}$ vers l'orbitale 4s du métal le long de l'axe d'approche. La liaison π (voir la figure 2.6(b)) implique une rétrodonation du métal vers l'alcène, c'est-à-dire de l'orbitale $3d_{xz}$ vers les orbitales $2p_{\pi}^*$. Ceci va donner lieu à la formation d'orbitales hybrides sur

le métal. Selon les calculs *ab initio* [10, 42] et l'analyse des densités électroniques des orbitales moléculaires, la promotion d'un électron de l'état triplet $3d^8 4s^2$ (a³F) vers un état singulet $3d^9 4s^1$ (a¹D) favorise l'hybridation *sd* des orbitales atomiques du Ni. Cette hybridation donne lieu à deux nouvelles orbitales :

$$|sd_{+}\rangle = |4s_{\sigma}\rangle + |3d_{\sigma}\rangle |sd_{-}\rangle = |4s_{\sigma}\rangle - |3d_{\sigma}\rangle$$

L'orbitale hybride $|sd_+\rangle$ concentre la densité de probabilité le long de l'axe d'approche et favorise ainsi la création d'une liaison σ -accepteur. Par contre, l'orbitale $|sd_-\rangle$ concentre la densité de probabilité dans le plan xy dans une orbitale de type torique, minimisant ainsi la répulsion entre le doublet non liant $(4s^2)$ et les électrons π de l'alcène approchant.

Les calculs *ab initio* de Siegbahn et al. [42] sur le système NiC₂H₄ ont montré qu'à l'approche de l'atome de Ni de l'alcène, la densité électronique évolue de l'orbitale $|4s\rangle$ vers l'orbitale $|sd_{-}\rangle$ et de l'orbitale $|\pi\rangle$ vers l'orbitale $|sd_{+}\rangle$. La rétrodonation se caractérise par un *flux* d'électrons de l'orbitale $|3d_{xz}\rangle$ vers l'orbitale π^* , c'est-à-dire l'orbitale anti-liante de l'alcène. En peuplant les orbitales antiliantes de l'alcène, la liaisons C–C s'allonge. Ceci favorise le transfert de charge entre le métal et l'alcène.

Comme nous venons de le voir, les réactions entre les métaux de transition et les alcènes ont été très largement étudiées dans le but de comprendre l'*activation* des liaisons C-C et C-H par ces métaux de transition. L'étape finale de ces réactions conduit à des produits de déshydrogénation avec perte d'une molécule H_2 ou bien une molécule de CH_4 . Les étapes intermédiaires font intervenir des produits d'insertion où l'atome métallique pénètre dans la liaison C-C ou C-H. Cependant, ces produits insérés ne peuvent être observés en phase gazeuse car la réaction évolue au dessus du puits de potentiel qui correspond au produit d'insertion. Pour être capable d'observer le produit inséré, il faut le piéger au fond de ce puits, et pour cela il est nécessaire d'évacuer l'énergie libérée au cours de l'insertion de l'atome métallique dans la liaison.

En phase liquide, les molécules contenant un atome métallique inséré dans une liaison C-Csont stabilisés par l'ajout de molécules de solvants polaires. De même les organomagnésiens ou réactifs de Grignard ne peuvent exister à l'état naturel. C'est pourquoi la synthèse est délicate et il est nécessaire d'avoir un milieu anhydre en raison des propriétés du produit souhaité. Ces composés organométalliques ont pour structure commune R-Mg-X avec R la chaîne carbonée, Mg l'atome de magnésium et X un atome d'halogène principalement Cl, Br et I et rarement F en raison de la faible polarisabilité du fluor.

Avec une électronégativité $\chi = 2,55$, le carbone attire plus facilement les électrons dans une liaison que l'atome métallique. De ce fait la liaison carbone-métal est polarisé dans le sens $C^{\delta-}-M^{\delta+}$. La polarité de la liaison comportant le carbone est donc inversée par rapport à la liaison C-X. Dans un organométallique, c'est le carbone qui porte une charge δ^- , c'est-à-dire un carbone nucléophile. Ceci permet effectivement la création de liaisons C-C. Le bilan global de la synthèse est donné dans l'équation suivante :

$$Mg + R - X \xrightarrow{\text{éther}} R - Mg - X$$
 (2.1)

Le solvant utilisé pour la synthèse est un éther anhydre en raison de leurs propriétés basiques. Les doublets non liants de l'oxygène vont permettre de stabiliser le centre réactif du magnésium comme indiqué sur la figure 2.7. Le diéthyl éther ou encore le tétrahydrofurane sont couramment utilisé comme solvant pour cette réaction.



FIGURE 2.7 – Stabilisation des organomagnésiens par des molécules d'éther. Le centre réactif δ^+ situé sur l'atome de magnésium est stabilisé par deux molécules de tétrahydrofurane.

Du fait de leur extrême basicité, les organomagnésiens sont des espèces très réactives. C'est pourquoi ils ne peuvent exister à l'état naturel et ils sont commercialisés sous forme stabilisée par des solvants. Néanmoins, ces composés sont très instables en présence de molécules d'eau. En effet, la réaction est très exothermique et l'eau détruit les organomagnésiens. De ce fait, leur synthèse impose une déshydratation totale de l'air et de la verrerie utilisé en phase condensée. Cette réaction est considérée comme parasite et conduit à la destruction de l'organomagnésien selon l'équation suivante :

$$2 \operatorname{H}_2\operatorname{O} + 2 \operatorname{R} - \operatorname{Mg} - \operatorname{X} \longrightarrow 2 \operatorname{R} - \operatorname{H} + \operatorname{Mg}(\operatorname{OH})_2 + \operatorname{MgX}_2$$

$$(2.2)$$

En phase condensée, la réaction entre un atome de Zr et une molécule de CH_3F , isolée dans une matrice d'argon, a été étudiée par Andrews et al. [8]. La technique utilisée consiste à faire réagir le zirconium, vaporisé par ablation laser, dans un mélange contenant CH_3F et de l'argon pendant la condensation à 7 K. Quatre domaines différents (I, II, III et IV) d'absorption ont été caractérisés par excitation large bande et disparition d'espèces dans l'échantillon comme l'indique l'équation 2.3. Le domaine IV n'y est pas représenté et concerne essentiellement l'absorption de fragments du fluorure de méthyl tels que CH_2F et HCF.

$$CH_{2} = ZrHF \xrightarrow{240 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}} CH_{2} = ZrHF \xrightarrow{240 \text{ nm} < \lambda < 380 \text{ nm}} CH_{3} - ZrF$$
(2.3)
III - Triplet

La comparaison des calculs de DFT de structures plausibles avec les fréquences mesurées expérimentalement indique que le produit du domaine III serait de type Grignard, c'est-à-dire $F-Zr-CH_3$. Ce produit possède également l'énergie la plus basse de toutes les structures envisageables (-0,2 eV et -0,9 eV par rapport à l'état singulet et triplet de la structure $CH_2=ZrHF$ respectivement). Il est également converti en $CH_2=ZrHF$ après excitation dans l'UV. Le fait que ce produit d'insertion soit formé et immédiatement piégé dans la matrice d'argon à 7 K expliquerait très certainement pourquoi ce composé de type Grignard serait stable dans ces conditions expérimentales.

En phase gazeuse, le produit d'insertion isolé avec un atome métallique dans une liaison C-X n'a jamais été directement observé. D'une part, la formation de ces produits ne peut se faire qu'en l'absence totale de molécules d'eau qui aboutissent à sa destruction. D'autre part, la spectroscopie associée à ces types de produits est certainement très différente de celle des complexes de van der Waals ou bien du fluorure de zirconium. En effet, le potentiel d'ionisation doit être relativement élevé par rapport au métal seul et les domaines d'absorption doivent également être très différents de ceux du métal. Comme nous l'avons vu précédemment, nous pouvons supposer que le système réactionnel évolue au dessus du puits profond de l'insertion dans le sens de la formation de ZrF ou bien de la dissociation du complexe de van der Waals

en l'absence de solvant.

Nous avons cherché à piéger le système réactionnel au fond de ce puits qui correspond au produit inséré en essayant de contrôler la solvatation et la ligandation du système avec des molécules de diméthyl éther (DME) de formule chimique CH_3OCH_3 comme indiqué dans l'équation 2.31.

$$\operatorname{Zr} + \operatorname{CH}_3 - \operatorname{F} \xrightarrow{\operatorname{solvant polaire}} \operatorname{CH}_3 - \operatorname{Zr} - \operatorname{F}$$
 (2.4)

Nous avons cherché en vain à détecter ces produits insérés solvatés à un photon de 157 nm. En effet, nous n'avons ni détecté le produit inséré avec la molécule de fluorométhane $F^{\delta-}-Zr^{\delta+}-CH_3^{\delta-}$, ni avec la molécule de diméthyl éther $CH_3^{\delta-}-Zr^{\delta+}-CH_3^{\delta-}$.

2.2.2 Formation des produits de type ZrC_mH_n

Au cours de cette thèse, nous avons détecté des composés insérés du type $\text{ZrC}_{n}\text{H}_{m}$. Comme nous pouvons l'observer sur le spectre de masse de la figure 2.5(b) page 78, nous détectons une structure qui correspond à une série de pics entre 116 et 120 u.m.a. Cette structure peut être ajustée en sommant les intensités des pics des isotopes de chaque espèces entre les masses 116 à 126 u.m.a comme indiquée sur la figure 2.8.

Ces pics correspondent aux ions : $ZrC_2H_2^+$, $ZrC_2H_4^+$ et $ZrC_2H_6^+$. Ces espèces n'ont jamais été détectées à deux photons comme c'est le cas pour les carbures de zirconium. La masse détectée à 103 u.m.a correspond à l'ion $ZrCH^+$. La présence de tous ces ions n'est pas étonnante car ils peuvent résulter de la réaction d'un ion Zr^+ avec des radicaux CH_3^- et la molécule d'éthane C_2H_6 [13, 39]. Comme nous l'avons décrit précédemment, les molécules de fluorométhane peuvent se fragmenter dans le plasma au cours de l'ablation laser selon l'équation 2.5 et ensuite former de l'éthane selon l'équation 2.6.

$$CH_3F \longrightarrow CH_3^{\cdot} + F^{\cdot}$$
 (2.5)

$$CH_3^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6$$
 (2.6)



 $\label{eq:Figure 2.8-Ajustement des pics de masse correspondant aux espèces $\operatorname{ZrC}_2H_2^+$, $\operatorname{ZrC}_2H_4^+$ et $\operatorname{ZrC}_2H_6^+$.}$

Les ions Zr^+ formés au cours de l'ablation laser vont réagir avec les molécules d'éthane pour donner tous les produits qui sont listés dans les équations 2.7 à 2.16 [13, 39].

$$Zr^{+} + C_2H_6 \longrightarrow ZrH^{+} + C_2H_5^{\cdot}$$
(2.7)

$$\longrightarrow$$
 ZrH₂⁺ + C₂H₄ (2.8)

$$\longrightarrow \operatorname{ZrC}^+ + \operatorname{CH}_4 + \operatorname{H}_2$$
 (2.9)

$$\longrightarrow \operatorname{ZrCH}^{+} + \operatorname{CH}_{3}^{\cdot} + \operatorname{H}_{2} \tag{2.10}$$

$$\longrightarrow \operatorname{ZrCH}_2^+ + \operatorname{CH}_4$$
 (2.11)

$$\longrightarrow \operatorname{ZrCH}_3^+ + \operatorname{CH}_3^-$$
 (2.12)

$$\longrightarrow$$
 ZrC₂H⁺ + 2H₂ + H (2.13)

$$\longrightarrow$$
 ZrC₂H₂⁺ + 2H₂ (2.14)

$$\longrightarrow \operatorname{ZrC}_2\operatorname{H}_3^+ + 2\operatorname{H}_2 + \operatorname{H}$$
 (2.15)

$$\longrightarrow \operatorname{ZrC}_{2}\operatorname{H}_{4}^{+} + \operatorname{H}_{2} \tag{2.16}$$

Comme nous pouvons le constater sur le spectre de masse de la figure 2.8, nous ne détectons pas tous les produits ou intermédiaires de la réaction de Zr^+ avec une molécule de C_2H_6 . Ceci s'explique par le fait que la déshydrogénation [43], c'est-à-dire la perte d'une molécule de H_2 comme indiqué dans l'équation 2.17 est un processus très efficace et prédominant pour la réaction d'un ion (a⁴F) Zr^+ à l'état fondamental avec une molécule d'éthane [13]. C'est ainsi que se forme l'ion $Zr^+-CH_2=CH_2$. Toutefois cet ion peut encore subir une déshydrogénation pour donner l'ion $Zr^+-CH\equiv CH$ comme indiqué dans l'équation 2.18. De même, l'ion $ZrCH^+$ résulte de la réaction de déshydrogénation entre un ion Zr^+ et un radical CH_3^+ comme indiqué dans l'équation 2.19.

$$\operatorname{Zr}^{+} + \operatorname{C}_{2}\operatorname{H}_{6} \longrightarrow \operatorname{Zr}^{+} - \operatorname{CH}_{2} = \operatorname{CH}_{2} + \operatorname{H}_{2}$$

$$(2.17)$$

$$\operatorname{Zr}^+ - \operatorname{CH}_2 = \operatorname{CH}_2 \longrightarrow \operatorname{Zr}^+ - \operatorname{CH} \equiv \operatorname{CH} + \operatorname{H}_2$$
 (2.18)

$$\operatorname{Zr}^+ + \operatorname{CH}_3^{\cdot} \longrightarrow \operatorname{Zr}^+ - \operatorname{CH}^+ + \operatorname{H}_2$$
 (2.19)

La formation des ions $\operatorname{ZrC}_2H_5^+$, $\operatorname{ZrC}_2H_3^+$ et ZrC_2H^+ est donc moins favorable, et c'est pourquoi la quantité de ces produits détectée est négligeable par rapport aux produits de déshydrogénation. Par ailleurs, notons également que l'ion ZrC^+ (avec un potentiel d'ionisation de 6,46 eV) n'est pas détecté en grande quantité ce qui est compatible avec le fait que c'est un produit minoritaire pour les réactions avec les alcanes [13, 39]. Cependant, il peut être formé dans l'ablation laser par combinaison d'un atome de C avec un atome de Zr.

Au cours de ces réactions entre un ion Zr^+ et les alcanes ou radicaux méthyl se forment également les ions ZrH^+ , ZrH_2^+ et $ZrCH_4^+$. Cependant, nous n'avons détecté aucun de ces produits par ionisation directe à 157 nm. L'ion Zr^+ peut en effet s'insérer dans la liaison d'une molécule H₂ pour former H-Zr-H⁺ et de même pour une molécule de méthane et donner H-Zr-CH₃⁺ [44]. Ces espèces à l'état neutre possèdent des potentiels d'ionisation supérieurs aux espèces de type complexe comme $Zr(H_2)$ et $Zr(CH_4)$ où les molécules H₂ et CH₄ sont simplement liées à l'atome de Zr de façon électrostatique. C'est pourquoi, nous pensons que l'énergie du photon à 157 nm d'une part doit être insuffisante pour mettre en évidence ces espèces à caractère fortement covalent s'ils existent dans le faisceau moléculaire. D'autre part, elle est trop excessive et dissocie les espèces de type complexe. Par ailleurs, le potentiel d'ionisation de ZrH doit à priori se situer entre 6,5 et 7,0 eV mais cependant nous ne le détectons pas. Ceci indiquerait qu'il est consommé au cours des multiples réactions qui donnent comme produits les espèces ZrC_nH_m. En conclusion, l'ablation laser est un phénomène complexe qui requiert beaucoup d'optimisation. La formation des espèces détectées (par ionisation directe à 212,5 nm et 157 nm ou bien à deux photons, voir le tableau 2.2 pour les potentiels d'ionisaion) dans le faisceau moléculaire dépend principalement de deux facteurs : d'une part l'éfficacité de refroidissement de ces atomes de zirconium dans la détente, et d'autre part l'efficacité de refroidissement de ces atomes métalliques par collision avec des molécules de CH_3F et les atomes du gaz porteur dans la détente supersonique. De plus, l'ablation laser du métal crée des ions Zr^+ qui peuvent réagir avec des molécules de CH_3F mais également avec d'autres espèces comme le radical $CH_3^$ ou la molécule C_2H_6 issues de la fragmentation de ces molécules dans le plasma ou de la recombinaison de radicaux respectivement. Nous avons vu que ces ions sont très réactifs vis-à-vis de ces espèces pour donner de nouvelles espèces du type ZrC_nH_m . D'autre part, l'ablation laser crée également des agrégats métalliques de type Zr_n qui sont eux aussi extrêmement réactifs avec des molécules de CH_3F mais également avec des atomes de carbone pour donner des espèces de type céramique comme Zr_nC_m . Nous ne nous sommes pas intéressés à la spectroscopie de ces molécules, mais il semble qu'il serait possible de déterminer leur absorption et la dynamique.

Espèce	Potentiel d'id	onisation (eV)
He		$24,59^{1}$
CH_3		$9,84^{2}$
$\rm CH_3F$		$12,54^{3}$
Zr		$6,\!63^{1}$
ZrC		$6,46^{4}$
ZrO		$6,81^{5}$
ZrF		$6,8^{6,7}$
$\rm ZrF_3$		$7,5 \pm 0,3^8$
 Référe 	ence [45] ence [46] ence [47] ence [48] ence [49] ence [50] ence [51] ence [52]	

TABLE 2.2 – Potentiel d'ionisation des espèces détectées présentes dans le faisceau moléculaire

2.3 Formation de complexes métal-molécule

Le complexe de van der Waals métal-molécule est l'espèce qui nécessite le plus d'optimisation comme nous venons de le décrire précédemment. Toutefois, la formation de complexes par interaction de type électrostatique entre le métal et la molécule polaire peut varier en fonction de la molécule choisie. Nous verrons dans un premier temps la complexation d'un atome de zirconium avec le diméthyl éther (DME), ayant pour formule chimique CH_3-O-CH_3 . Puis nous nous intéresserons en détail, à la complexation avec une molécule de fluorométhane CH_3-F .

2.3.1 Formation du complexe d'association Zr…DME

Simard et al. [53] ont pour la première fois en 2001 étudié un système type métal de transition-diméthyl éther en phase gazeuse. Au cours de cette étude, ils ont mis en évidence l'existence du complexe Zr…DME à température ambiante (275 < T < 371 K). Ils ont pu notamment caractériser le complexe d'association où l'atome de Zr est lié à l'atome d'oxygène dans la molécule de diméthyl éther dans un réacteur à flux par des mesures PFI-ZEKE. C'est ainsi qu'ils ont mesuré une constante d'équilibre de $6 \pm 2 \times 10^{-14}$ cm³ à 361 ± 10 K pour la réaction d'association. De ces mesures, ils ont obtenu une estimation de énergie de liaison à 80 ± 2 kJ.mol⁻¹, c'est-à-dire 0, 80 ± 0 , 02 eV pour l'état fondamental du complexe d'association.

Cette énergie de liaison est sensiblement supérieure à celle d'une liaison van der Waals qui est généralement inférieure à 0,3 eV dans un complexe (1,1). Par exemple, l'énergie de liaison du complexe de van der Waals Ca…F-CH₃ est seulement de 0,2 eV [19]. Ceci implique qu'elle n'est pas purement de nature électrostatique où le dipôle de la molécule CH₃OCH₃ interagit avec le dipôle induit sur l'atome de Zr. En effet, les calculs de DFT du même groupe montrent que l'atome de Zr est lié à la molécule CH₃OCH₃ par une liaison dative. Cette liaison se fait par donation de densité électronique à partir de la HOMO de symétrie a_1 de la molécule de diméthyl éther vers l'orbitale 4d du Zr de symétrie σ dirigée le long de l'axe Zr-O(CH₃)₂. Ces liaisons datives de type σ sont beaucoup plus fortes que les liaisons qui peuvent être formées par rétrodonation d'électrons à partir de l'atome de zirconium. Ceci est dû au fait que les orbitales non-liantes inoccupées du diméthyl éther sont beaucoup trop haut en énergie pour que la rétrodonation ait lieu de manière efficace.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la complexation du diméthyl éther avec un atome de zirconium dans la détente supersonique. Dans ce but, nous avons effectué plusieurs mélanges pour des concentrations de diméthyl éther comprises entre 0,5 % à 5%. Au cours de ces mesures nous avons identifié le complexe $Zr \cdots DME$ dans le faisceau moléculaire à 212,5 nm et 157 nm comme indiqué sur les spectres de la figure 2.9. Ces spectres ont été obtenus pour un mélange comportant 5% de DME dans de l'hélium. Notons également la présence de deux autres familles $Zr-O(DME)_n$ de plus faible intensité, et à 157 nm $Zr-O-CH_3(DME)_n$.



FIGURE 2.9 – Identification du complexe Zr…DME à 212,5 nm et 157 nm. Ce spectre de masse a été obtenu pour un mélange de gaz comportant 5% de diméthyl éther dans de l'hélium. Nous pouvons identifier trois familles : $Zr(DME)_n$, $Zr-O(DME)_n$ et $Zr-O-CH_3(DME)_n$.

Le rapport d'intensité entre les complexes (1,1) et (1,2) est le même à 212,5 et 157 nm et vaut environ 1/2 comme nous pouvons le constater sur la figure 2.9. Toutefois, les pics des complexes (1,1) et (1,2) sont plus larges à 157 nm qu'à 212,5 nm. Ceci s'explique par le fait que ces complexes résultent de l'ionisation de complexes de masses plus importantes qui ont subi une évaporation en perdant une voire plusieurs molécules de DME. En effet, un complexe Zr…DME qui absorbe un photon de 157 nm se retrouve au dessus de la limite de dissociation vers Zr⁺ + DME dans l'ion. Si ce complexe se trouve sur un agrégat DME_n, l'excédent d'énergie par rapport à la limite de dissociation peut être dissipé en énergie d'évaporation de l'agrégat. Ainsi, l'ion Zr⁺ reste lié à la molécule de dimétyl éther et le système évacue le surplus d'énergie et reste détectable à 157 nm. Néanmoins, suite à l'évaporation de molécules de DME (augmentation de l'énergie cinétique), le pic de masse s'élargit de façon non symétrique.

Nous pouvons également observer que le complexe $Zr...(DME)_2$ est formé de façon notable par rapport au complexe (1,1). La formation de ce dernier peut être optimisée au dépens de la formation du complexe (1,2) en diminuant la concentration de DME dans le mélange de gaz. En comparaison avec la molécule de fluorométhane, nous n'avons jamais détecté une proportion équivalente de complexe Zr···(CH_3F)₂ (voir le paragraphe 2.3.2 page suivante). Par ailleurs, si nous augmentons la pression partielle de CH_3F dans le mélange de gaz, nous n'augmentons pas la quantité de complexe (1,2) détectée. Cependant, nous obtenons une autre famille de formule générale $\text{ZrF}_3(\text{CH}_3\text{F})_n$.

En présence d'agrégats de DME_n avec $n \ge 2$ dans le faisceau moléculaire nous pouvons raisonnablement supposer que le complexe (1,2) peut être formé à partir des trois équations suivantes :

$$\operatorname{Zr} + (\operatorname{CH}_3 - \operatorname{O} - \operatorname{CH}_3)_{n} \longrightarrow \operatorname{Zr} \cdots (\operatorname{CH}_3 \operatorname{OCH}_3)_2 + (\operatorname{CH}_3 \operatorname{OCH}_3)_{n-2} \quad (2.20)$$

$$\operatorname{Zr} + (\operatorname{CH}_3\operatorname{OCH}_3)_2 + \operatorname{M} \longrightarrow \operatorname{Zr} \cdots (\operatorname{CH}_3\operatorname{OCH}_3)_2 + \operatorname{M}^*$$
(2.21)

$$Zr\cdots CH_3OCH_3 + CH_3OCH_3 + M \longrightarrow Zr\cdots (CH_3OCH_3)_2 + M^*$$
(2.22)

Toutefois une collision entre trois corps est moins probable qu'une collision entre un agrégat de diméthyl éther et un atome de Zr. Nous avons remarqué que la formation d'agrégats de type DME_n se fait plus facilement que les agrégats CH_3F pour des pressions partielles équivalentes dans le mélange de gaz. Par conséquent, le complexe (1,1) tout comme le complexe (1,2) se forme plus facilement avec DME. La formation de la liaison entre l'atome de Zr et la molécule de DME étant exothermique, l'énergie libérée est alors dissipée par évaporation partielle de l'agrégat DME_n .

Nous pensons que l'atome de zirconium sur un agrégat DME_n peut aussi donner lieu aux deux réactions chimiques suivantes :

$$Zr + CH_3 - O - CH_3 \longrightarrow H_3C - Zr - O - CH_3$$
 (2.23)

$$\operatorname{Zr} + \operatorname{CH}_3 - \operatorname{O-CH}_3 \longrightarrow \operatorname{Zr} - \operatorname{O-CH}_3 + \operatorname{CH}_3^{\cdot}$$
 (2.24)

La première équation implique l'insertion d'un atome de zirconium dans une liaison C–O de la molécule de diméthyl éther. Cette réaction doit présenter une barrière importante à l'évolution du système vers le produit inséré fortement ionique $H_3C^{\delta-}-Zr^{\delta+}-O^{\delta-}-CH_3$. Cependant la présence de molécules de solvant tend à stabiliser ce produit inséré, c'est-à-dire par interaction ion-dipole avec les molécules de CH_3OCH_3 de l'agrégat. Cette barrière doit être encore plus faible dans l'ion si nous supposons que la voie qui conduit à la formation de Zr^+-O-CH_3 est moins favorable. Néanmoins, les études de Simard et al. [53] n'ont pas mis en évidence la formation du produit d'insertion. Nous n'avons pas les moyens de déceler la présence d'un tel produit dans notre faisceau moléculaire. En effet, si nous considérons le potentiel d'ionisation du composé inséré $H_3C-Zr-O-CH_3$, il doit être très supérieur au potentiel d'ionisation du complexe d'association $Zr\cdots O(CH_3)_2$ et de celui du métal neutre. Donc, un photon de 7,9 eV doit probablement être insuffisant pour l'ioniser.

En ce qui concerne l'espèce $Zr \cdots O-CH_3$, elle peut être formé selon l'équation 2.24 mais également suite à la réaction d'un ion Zr^+ avec une molécule de DME comme indiqué dans l'équation 2.25. La voie radicalaire est également envisageable avec $O-CH_3$ selon l'équation 2.26. Notons également sur la figure 2.9 page 89 que les pics de masse correspondant aux espèces $Zr \cdots O-CH_3$ et $Zr \cdots O-CH_3(DME)$ sont élargis ce qui laisse penser qu'ils proviennent de masses plus élevées qui ont subi une évaporation, donc d'espèces métastables.

$$\operatorname{Zr}^{+} + \operatorname{CH}_{3} - \operatorname{O} - \operatorname{CH}_{3} \longrightarrow \operatorname{Zr} - \operatorname{O} - \operatorname{CH}_{3} + \operatorname{CH}_{3}^{+}$$
 (2.25)

$$\operatorname{Zr} + \operatorname{O-CH}_3 + \operatorname{M} \longrightarrow \operatorname{Zr} - \operatorname{O-CH}_3 + \operatorname{M}^*$$
 (2.26)

Sur les spectres de la figure 2.9 page 89 la famille $ZrO(DME)_n$ apparaît aux deux longueurs d'onde (157 et 212,5 nm) mais à plus faible intensité que les complexes $Zr...(DME)_n$. L'oxyde de zirconium, avec un potentiel d'ionisation de 6,81 eV [49], qui est vraisemblablement formé au cours de l'ablation laser du zirconium se retrouve solvaté par des molécules de diméthyl éther et devient ainsi détectable à un photon de 5,9 eV. La famille $Zr-O-CH_3(DME)_n$ correspond à la solvatation du produit de réaction $Zr-O-CH_3$ entre un atome de zirconium et une molécule de diméthyl éther selon l'équation 2.24.

2.3.2 Formation du complexe de van der Waals Zr…F-CH₃

Comme nous venons de le voir précédemment, après la vaporisation par le laser d'ablation, toutes les espèces qui sont crées dans le plasma ainsi que les atomes de zirconium se retrouvent dans le flux de gaz contenant les molécules de fluorométhane et des atomes d'hélium. Pour former le complexe qui nous intéresse $Zr \cdots F - CH_3$, à l'état fondamental, et neutre, il faut qu'un atome de zirconium à l'état fondamental rencontre une molécule de CH_3F . Afin d'éviter la

perturbation due au gaz résiduel dans la chambre 1, il faut que la complexation se produise dans la zone de silence du jet ou en amont. De plus, il faut qu'elle se produise dans une zone de la détente où le nombre de collisions est particulièrement important, et ceci pour trois raisons :

1. La formation du complexe étant exothermique, il faut un troisième corps M pour récupérer l'énergie libérée par la complexation :

$$\operatorname{Zr} + \operatorname{CH}_3 - F + M \longrightarrow \operatorname{Zr} \cdots F - \operatorname{CH}_3 + M$$
 (2.27)

$$\operatorname{Zr} + (\operatorname{CH}_3 F)_n \longrightarrow \operatorname{Zr} \cdots F - \operatorname{CH}_3 + (\operatorname{CH}_3 F)_{n-1}$$
 (2.28)

- 2. L'hélium permet de refroidir le complexe par collisions.
- 3. L'ablation laser produit des atomes de zirconium dans des états excités qui doivent être relaxés afin qu'ils n'induisent pas de réaction avec les molécules de fluorométhane. L'énergie doit être dissipée pour thermaliser le zirconium créé par évaporation laser.

Ainsi, les complexes de van der Waals sont formés dans une détente qui s'effectue en deux temps :

1. Première phase : le gaz subit à la sortie de la tuyère une détente et continue son trajet dans le canal. Donc, la densité de molécules à l'intérieur du cylindre est suffisamment importante pour avoir une forte probabilité de collisions avec les espèces métalliques vaporisées dans le jet au niveau de la zone d'impact du laser d'ablation. Comme il a été mentionné précédemment, la densité d'atomes de zirconium à l'état fondamental présents dans le jet est un paramètre crucial à contrôler, de façon à optimiser la production de complexes de van der Waals. Il faut qu'il y ait une densité suffisante d'atomes pour favoriser la formation du complexe Zr…F-CH₃. Toutefois, il ne faut pas qu'elle soit trop importante pour ne pas favoriser la formation d'agrégats métalliques. En effet, la formation de complexes Zr…F-CH₃ est en compétition avec la dimérisation du métal, à la base de la formation des agrégats métalliques Zr_n. L'énergie de liaison dans la molécule de Zr₂ est de 1,63 eV. Cette énergie est très supérieure à l'énergie de liaison pour le complexe de van der Waals qui peut être estimée de l'ordre de 0,2 eV. Cependant, il convient de comparer le nombre d'atomes de zirconium libres susceptibles de se complexer au nombre de molécules de CH₃F dans la détente. Cette densité de molécules de fluorométhane peut être estimée comme étant d'un facteur 10³ supérieur au nombre d'atomes de zirconium. Ceci permet de dire d'une part qu'un atome de zirconium rencontre plus facilement une molécule de CH_3F et donc peut donner le complexe $Zr \cdots F - CH_3$ en impliquant un troisième corps, c'est-à-dire un atome d'hélium ou bien une molécule de CH_3F , qui emporte l'excédent d'énergie. D'autre part, l'échange entre le complexe formé avec un autre atome de zirconium est moins probable pour former Zr_2 .

2. Deuxième phase : la détente s'opère à la sortie du canal dans la première chambre où la pression résiduelle est de l'ordre de 10^{-5} mbar. Le nombre de collisions subies par le complexe peut être estimé à 100 [54], ce qui permet de le refroidir. Cependant, il est difficile de prévoir l'efficacité du refroidissement rotationnel et vibrationnel, car celuici dépend beaucoup, entre autre, du système refroidi. Les températures généralement observées dans les détentes de mélanges dans l'hélium sont de l'ordre de 10 K pour la température rotationnelle et ~ 100 K pour la température vibrationnelle. Dans ces conditions, seuls les modes de vibration van der Waals du complexe restent peuplés, ainsi qu'une dizaine de niveaux rotationnels au maximum.

Le complexe formé doit être prélevé dans une zone sans collision afin d'obtenir un faisceau homogène, homocinétique, unidirectionnel et froid dans la deuxième chambre. Le prélèvement est donc réalisé par un écorceur placé entre les deux chambres dans une zone où le complexe n'est pas perturbé par le gaz résiduel de la chambre 1. Cet écorceur a un diamètre de 2 mm et est placé à 10 cm de l'extrémité de la tuyère. Comme le libre parcours moyen des molécules dans cette région est beaucoup plus grand que la dimension de l'écorceur, ce dernier ne peut pas réchauffer les espèces présentes dans le faisceau moléculaire, mais joue uniquement le rôle de diaphragme pour le jet moléculaire. La zone d'ionisation dans la deuxième chambre se trouve au plus près de l'écorceur, à environ 90 mm en aval.

2.4 Formation du radical ZrF

Nous avons vu que l'ablation laser crée, d'une part des radicaux (CH_3^{\cdot} et F^{\cdot}) après dissociation des molécules de CH_3F , et d'autre part des atomes excités Zr^* . Etant donné que le complexe de van der Waals $Zr\cdots F-CH_3$ existe et que nous le détectons à 5,9 eV, nous pouvons affirmer qu'à l'état fondamental, le complexe ne réagit pas. Donc, au cours de l'ablation laser du métal et du refroidissement qui s'ensuit, le radical ZrF^{\cdot} formé est le produit des deux réactions suivantes :

$$\operatorname{Zr}^* + \operatorname{CH}_3 F \longrightarrow \operatorname{CH}_3^{\cdot} + \operatorname{Zr} F^*$$
 (2.29)

$$\operatorname{Zr}^{\cdot} + \operatorname{F}^{\cdot} \longrightarrow \operatorname{Zr}^{*}$$
 (2.30)

Ces radicaux peuvent être à l'état fondamental ou dans un état excité au moment où ils sont formés. Ensuite, ils peuvent réagir avec des molécules de CH_3F ou d'autres radicaux comme CH_3 et ZrF[.]. Cependant, ils vont subir de multiples collisions au cours de la détente et ont le temps de relaxer vers l'état fondamental pendant les ~ 100 μ s qui correspondent au temps de trajet pour arriver au niveau de la zone d'excitation et d'ionisation dans la deuxième chambre.

En jouant sur la quantité de gaz introduite dans la bouffée, c'est-à-dire en modifiant la tension appliquée à l'ouverture de la vanne piézo, nous pouvons optimiser la quantité de ZrF[•] formée et détectée dans le faisceau moléculaire. En effet, quand la quantité de gaz introduite est relativement faible (à basse pression), le refroidissement du plasma se fait de façon moins efficace et par conséquent la quantité de ZrF[•] produit est importante. En augmentant la quantité de gaz dans le cylindre (à haute pression), le plasma est mieux refroidi par collision avec des molécules de fluorométhane et les atomes d'hélium. Cependant, comme nous l'avons vu, ceci favorise également la formation de complexes de van der Waals. Le laser de pompe entre 400 à 470 nm peut aussi exciter le complexe et ainsi photoinduire la réaction chimique qui conduit à la formation de ZrF^{*}, c'est-à-dire ZrF excité.

Pour les mesures spectroscopiques sur le radical ZrF, il est nécessaire que ce dernier soit le plus *froid* possible dans le faisceau moléculaire au moment de l'interaction du faisceau moléculaire avec les deux faisceaux lasers dans la deuxième chambre. En effet, si nous nous intéressons à des transitions de type 0 - 0 à partir de l'état fondamental du radical ZrF^{\cdot}, il faut avoir un maximum de population relaxée à l'état fondamental dans le niveau vibrationnel v = 0. Comme nous le verrons dans le chapitre 5 qui porte sur l'étude spectroscopique de ZrF^{\cdot}, nous avons détecté qu'une seule bande chaude. Donc, avec notre système d'ablation laser avec ses caractéristiques géométriques et en travaillant à une tension d'ouverture de la vanne piézo optimisée, nous pouvons obtenir des radicaux ZrF suffisament refroidis pour l'étude qui nous intéresse.

Néanmoins, nous n'avons pas pu optimiser les conditions du jet de façon à diminuer la quantité de ZrF de façon significative par rapport à la production de complexes de van der Waals. Comme nous venons de le mentionner précédemment, ce complexe peut être photoexcité à l'état fondamental $Zr...F-CH_3$ induisant la réaction conduisant à la formation du radical ZrF selon l'équation 2.31. Nous verrons au chapitre 6 sur la réactivité des complexes de van der Waals pourquoi il est difficile de faire la distinction entre la quantité de ZrF froid provenant de l'ablation laser et le ZrF* chaud provenant de la réaction photoinduite dans le complexe de van der Waals.

$$\operatorname{Zr...F-CH}_{3} \xrightarrow{h\nu} \operatorname{Zr-F}^{*} + \operatorname{CH}_{3}$$
 (2.31)

Le ZrF^{*} provenant de la réaction possède une énergie translationnelle non nulle comparé au ZrF *froid* présent dans le faisceau moléculaire. La formation du radical résulte de l'ablation de l'atome de fluor dans la liaison C–F par le métal. Ainsi, le ZrF qui se dissocie du complexe est *chaud* et se caractérise par un élargissement du pic de masse comme nous l'avons vu pour le Zr provenant de la dissociation après absorption multiphotonique des espèces Zr_nC_m au début de ce chapitre.

Chapitre 3

Rappels de spectroscopie de molécules diatomiques

L A première partie de cette thèse concerne la spectroscopie d'une molécule diatomique, le fluorure de zirconium. Celle-ci fait appel à des notions de base de spectroscopie moléculaire que nous avons jugé bon de rappeler avant d'aborder l'étude de ZrF. Ce chapitre est largement inspiré de la thèse de Nathalie Rinskopf [55] qui porte sur l'étude *ab initio* des effets de corrélation et des effets relativistes dans les halogénures diatomiques de métaux de transition.

3.1 Le moment angulaire total des électrons

Le nombre quantique du moment angulaire électronique total Ω le long de l'axe internucléaire est défini par :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \tag{3.1}$$

où Λ est la projection du moment angulaire orbital sur l'axe internucléaire et Σ est la projection du spin sur l'axe internucléaire.

Si les effets relativistes ne sont pas pris en compte, alors l'énergie de la molécule est indépen-

dante du spin. Ceci conduit à une dégénérescence (2 S + 1) des niveaux. Dans le cas contraire, cette dégénérescence est levée et les niveaux se séparent en une structure de multiplets, c'est à dire la structure fine. L'énergie est alors dépendante de la projection du spin sur l'axe internucléaire. En effet, si nous prenons $\Lambda \neq 0$, les (2 S + 1) valeurs de $\Lambda + \Sigma$ (pour une valeur donnée de Λ), qui sont initialement de même énergie, donnent lieu à des énergies légèrement différentes suite à l'interaction de S avec le champ magnétique produit par Λ . Donc un terme électronique avec $\Lambda \neq 0$ se sépare en un multiplet de (2 S + 1) composantes. Si $\Lambda = 0$, il n'y a pas de champ magnétique dans la direction de l'axe internucléaire et par conséquent, aucune séparation n'apparaît.

Les états avec $\Lambda = 0$ sont doublement dégénérés en Λ et le spin n'altère pas cette double dégénérescence. Donc, tant que $\Lambda \neq 0$, chaque composante du multiplet est doublement dégénérée, même celles avec $\Omega = 0$. Cependant, lorsque $\Omega = 0$, une dégénérescence existe seulement en première approximation, contrairement au cas $\Omega \neq 0$. Si l'interaction fine entre les électrons est prise en compte, une légère séparation se produit entre les deux états avec $\Omega = 0$, tandis que, tant que la molécule ne tourne pas, la dégénérescence des états $\Omega \neq 0$ persiste, peu importe les approximations utilisées.

Puisque S précessionne autour de Λ , le couplage dans la molécule est parfois reféré à un couplage Λ S, par analogie avec le couplage Russel-Saunders (couplage LS) dans les atomes. Dans ce cas de couplage, le couplage entre L et S est supposé être petit, Λ et S sont alors de bons nombres quantique pour définir les états propres de l'Hamiltonien. Si le couplage entre L et S est grand, ce qui est fréquemment le cas pour des molécules lourdes, L et S se couplent en un vecteur résultant J_a qui précessionne autour de l'axe internucléaire avec une composante Ω (cas (c) de Hund). Dès lors, Λ et Σ ne sont plus définis et seul Ω garde un sens en tant que moment angulaire électronique le long de l'axe internucléaire.

Avant de poursuivre, décrivons la nomenclature des états que nous utiliserons par la suite. Dans le cas non-relativiste, les états $\Lambda\Sigma$ sont désignés par les lettres grecques Σ , Π , Δ , Φ , ... suivant que $\Lambda = 0, 1, 2, 3$... Cette appélation suit la nomenclature de la table de caractères à laquelle appartient la molécule diatomique ($C_{\infty v}$ pour les molécules hétéronucléaires ou $D_{\infty h}$ pour les molécules homonucléaires). Le radical ZrF étant une diatomique hétéronucléaire appartient au groupe de symétrie $C_{\infty v}$ dont la table de caractère est donnée dans le tableau 3.1. Les notations Σ^- et Σ^+ caractérisent la fonction d'onde électronique d'un état Σ selon qu'elle change ou non de signe par l'action de l'opérateur de reflexion qui passe par l'axe internucléaire de la molécule. Les états $\Lambda\Sigma$ sont également désignés par la multiplicité de spin (2 S + 1). Les états singulets, doublets, triplets, quadruplets, ... ont respectivement un nombre quantique S = 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, ...

	Е	$2C_{\infty}$	 $\infty \sigma_v$	Translations et rotations	Quadratique
$A_1 = \Sigma^+$	1	1	 1	Z	$x^2 + y^2$, z^2
$A_2 = \Sigma^-$	1	1	 -1	R_z	
$E_1 = \Pi$	2	$2\cos(\Phi)$	 0	(x,y) (R_x,R_y)	(xz, yz)
$E_2 = \Delta$	2	$2\cos(2\psi)$	 0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 = \Phi$	2	$2\cos(3\psi)$	 0		

TABLE 3.1 – Table des caractères pour le groupe $C_{\infty \upsilon}$

Dans le cas relativiste, la symétrie des états Ω est définie par le produit direct des représentations de la fonction de spin et de la fonction d'onde électronique. Pour réaliser ce produit direct, l'existence de moments angulaires demi-entiers nécessite l'utilisation des groupes doubles [56, 57, 58, 59, 60] dont les tables de caractères et les tables de produits directs sont disponibles dans la référence [59]. Prenons l'exemple d'un état ³ Π d'une molécule linéaire, la fonction de spin (S = 1) a les représentations Σ^- et Π , tandis que la fonction d'onde électronique a la représentation Π . Le produit direct de Σ^- (spin) $\otimes \Pi$ (spatial) peut être réduit à une somme de représentations irréductibles ³ $\Pi \oplus \Sigma^- \oplus \Delta$. Donc l'état ³ Π est décomposé en quatres états de symétrie respective Σ^+ , Σ^- , Π et Δ . Dans le modèle vectoriel, ceci correspond à ³ $\Pi \rightarrow {}^{3}\Pi_{0^+}$, ${}^{3}\Pi_{0^-}$, ${}^{3}\Pi_1$ et ${}^{3}\Pi_2$. Les désignations des représentations Σ^+ , Σ^- , Π et Δ indiquent le moment angulaire électronique totale $\Omega = \Lambda + S$.

3.2 Rotations et vibrations

Les énergies des niveaux de vibration d'un oscillateur anharmonique sont données par :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots$$
(3.2)

où v est le nombre quantique de vibration. Les termes anharmoniques, c'est à dire les termes d'ordre supérieur, de l'expression (3.2) ont pour conséquence de diminuer globalement l'espacement entre les niveaux de vibration successifs lorsque v augmente pour atteindre la limite de dissociation de la molécule. En effet, le premier terme contient ω_e est le nombre d'onde de vibration harmonique, qui est le même que celui d'un oscillateur harmonique, et les constantes de vibration $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et ... introduisent l'anharmonicité.

Dans le cas d'un rotateur non rigide, les énergies des niveaux de rotation est donné par :

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + \dots$$
(3.3)

où J est le nombre quantique de rotation et B la constante de rotation

$$B(cm^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$
(3.4)

$$I = \mu r^2 \tag{3.5}$$

$$\mu = \frac{m_A \wedge m_B}{m_A + m_B} \tag{3.6}$$

où I est le moment d'inertie de la molécule, r est la distance internucléaire et μ correspond à la masse réduite de la molécule diatomique. Dans l'expression (3.3), D correspond à la constante de distorsion centrifuge donnée par l'expression suivante :

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2} \tag{3.7}$$

Etant donné que la rotation et la vibration se produisent simultanément, il faut donc considérer le système comme étant un rotateur vibrant. Ceci conduit à tenir compte du fait que durant la vibration de la molécule, la distance internucléaire r et par conséquent le moment d'inertie I et donc la constante de rotation B de la molécule changent. L'énergie de rotation dans un niveau vibrationnel v donné est alors :

$$F_{v}(J) = B_{v}J(J+1) - D_{v}J^{2}(J+1)^{2} + \dots$$
(3.8)

La constante rotationnelle B_v dans un état de vibration v est donnée par :

$$B_{\upsilon} = B_e - \alpha_e \left(\upsilon + \frac{1}{2} \right) \tag{3.9}$$

où B_e est la constante rotationnelle à la distance d'équilibre r_e donnée par :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e c} \tag{3.10}$$

et la valeur de la constante α_e est petite comparée à celle de B_e . De la même manière, pour un niveau vibrationnel v, la constante de distorsion centrifuge D_v est donnée par :

$$D_{\upsilon} = D_e + \beta_e \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) + \dots \tag{3.11}$$

où β_e est petite comparée à D_e donnée par :

$$D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \tag{3.12}$$

En tenant compte de l'interaction entre la vibration et la rotation, nous obtenons l'énergie du rotateur vibrant :

$$T = G(v) + F_v(J)$$
(3.13)

où les expressions de G(v) et $F_v(J)$ sont respectivement données par les équations 3.2 et 3.8.

3.3 Couplage de la rotation et du mouvement éléctronique

Dans les sections 3.1 et 3.2, nous avons considéré indépendamment les degrés de liberté électronique de ceux de la vibration et de la rotation. Dans cette section, nous allons examiner comment les mouvements électroniques et rotationnels peuvent être couplés.

3.3.1 Cas de couplage de Hund

Les différents moments angulaires c'est-à-dire le spin électronique, le moment angulaire orbital électronique et le moment angulaire de rotation des noyaux forment une résultante désignée par J. Selon le degré de couplage de ces moments angulaires avec l'axe internucléaire et l'axe de rotation de la molécule, il nous faudra distinguer entre ces différents cas. Dans cette section, nous verrons les cas (a), (b) et (c) de Hund qui sont les plus fréquents. Les informations relatives aux cas (d) et (e) sont disponibles dans la littérature [61, 62, 63].

3.3.1.1 Cas A de Hund

Dans le cas (a), l'interaction entre la rotation des noyaux et le mouvement des électrons est supposée faible alors que le mouvement des électrons est fortement couplé à l'axe internucléaire. Même si la molécule tourne ($N \neq 0$), le moment angulaire électronique Ω est bien défini. Le moment angulaire de rotation des noyaux N et le moment angulaire électronique Ω forment alors la résultante J. La grandeur et la direction de ce vecteur J sont constantes. Ω et Ntournent autour de ce vecteur (nutation) comme indiqué sur la figure (3.1).

Dans le cas (a), on suppose que la précession de L et de S autour de l'axe internucléaire est beaucoup plus rapide que la nutation Ω et de N autour du vecteur J. Pour un Ω donnée :

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \tag{3.14}$$

Les niveaux J inférieurs à Ω n'apparaissent pas. J est un nombre entier (ou demi-entier) lorsque Ω est entier (ou demi-entier), c'est-à-dire pour un nombre pair (ou impair) d'électrons.



FIGURE 3.1 – Représentation vectorielle du cas (a) de Hund.

3.3.1.2 Cas B de Hund

Lorsque $\Lambda = 0$ et $S \neq 0$, le vecteur S n'est pas couplé à l'axe internucléaire. Ceci signifie que Ω n'est pas défini. Par conséquent, le cas (a) de Hund ne peut plus être appliqué. L'absence de couplage de S avec l'axe internucléaire est caractéristique d'un cas (b) de Hund.

Dans le cas particulier des molécules légères, il arrive parfois que même si $\Lambda \neq 0$, S puisse n'être que faiblement couplé à l'axe internucléaire. Ce cas particulier correspond également à un cas (b) de Hund. Le moment angulaire Λ et N forment alors un vecteur résultant qui est désigné par K. Ce nombre quantique K peut avoir les valeurs entières :

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \tag{3.15}$$

où K est le moment angulaire total sans le spin.

Dans les cas où $\Lambda = 0$, le moment angulaire K est identique à N et il est donc perdendiculaire à l'axe internucléaire. Alors, K peut avoir toutes les valeurs entières à partir de zéro.

Les moments angulaires K et S forment le vecteur résultant J comme indiqué sur la figure (3.2), le moment angulaire total avec le spin. Les valeurs possibles de J pour un K donné, sont données par l'addition vectorielle :

$$J = (K+S), (K+S-1), (K+S-2), ..., |K-S|$$
(3.16)

Donc chaque niveau K est constitué de (2S + 1) composantes, excepté pour K < S.

Pour les états singulets, (S = 0), il n'y a pas de distinction entre le cas (a) et le cas (b) de Hund car $\Lambda = \Omega$ et K = J.

3.3.1.3 Cas C de Hund

Dans le cas (c), l'interaction entre L et S est plus forte que l'interaction avec l'axe inter-



FIGURE 3.2 – Représentation vectorielle du cas (b) de Hund.

nucléaire. Donc, les projections de L et S sur l'axe internucléaire, c'est-à-dire Λ et Σ respectivement, ne sont plus définis. L et S forment d'abord un premier vecteur résulant J_a qui est ensuite couplé à l'axe internucléaire avec une composante Ω . Le moment angulaire électronique Ω et le moment angulaire de rotation nucléaire N forment alors le moment angulaire résultant J comme dans le cas (a).

Les valeurs de J des niveaux rotationels sont données par la même formule (3.14) que pour le cas (a).

3.3.2 Dédoublement Λ

Les différents cas de Hund correspondent à des cas limites idéaux. En effet, ces cas sont souvent des bonnes approximations pour interpréter des spectres expérimentaux observés. Mais il n'est pas rare que des écarts à ces cas limites soient observés. Ces écarts tirent leur origine du fait que les interactions, qui sont négligées ou considérées comme petites dans les cas de couplage idéaux, ont en réalité une importance appréciable. En particulier, l'importance relative de ces interactions change lorsque la rotation augmente. Les vecteurs moments angulaires initialement couplés à l'axe internucléaire pour des petites rotations se découplent de cet axe pour se coupler progressivement à l'axe de rotation de la molécule lorsque la rotation augmente.

Comme nous venons de le voir, pour le cas (a) et le cas (b) de Hund, l'interaction entre la rotation des noyaux et L a été négligée. Pour des J élevés, c'est-à-dire la molécule tourne de plus en plus, cette interaction doit être prise en compte. En effet, lorsque L se couple peu à peu avec l'axe de rotation des noyaux, il se produit une séparation de chaque valeur de J en deux composantes dans les états avec $\Lambda \neq 0$ qui sont doublement dégénérés sans rotation. De façon général, cette séparation augmente lorsque J augmente. Elle est présente pour tous les états avec $\Lambda \neq 0$ et est appelée dédoublement Λ [61, 62, 63].

Pour des états multiplets, les niveaux de rotation de chaque composante Ω du multiplet (y compris celles avec $\Omega = 0$) se séparent en deux composantes de type Λ . En général, l'importance du dédoublement Λ correspond à une fraction de cm⁻¹. Dans certains cas, il peut atteindre une valeur de quelques cm⁻¹. La séparation est comparativement la plus importante pour les termes avec le plus petit Ω . Lorsque $\Lambda \neq 0$, les états $\Omega = 0$ sont seulement doublement dégénérés en première approximation contrairement aux états $\Omega \neq 0$.

Dans le cas (c) de Hund, un dédoublement qui est entièrement similaire au dédoublement Λ se produit pour les états électroniques avec $\Omega \neq 0$. Puisque Λ n'est pas défini dans le cas (c),

ce dédoublement est appelé dédoublement Ω . Les états avec $\Omega = 0$, c'est-à-dire (les états 0^+ et 0^-), sont non dégénérés, par conséquent aucun dédoublement Ω ne se produit. Pour les états $\Omega \neq 0$, la dépendance du dédoublement en J est similaire à la dépendance observée dans le cas (a) de Hund pour les mêmes valeurs de Ω .

3.4 Transitions électroniques

Dans une molécule isolée, les transitions dipolaires électriques avec absorption ou émission de photon ne peuvent se produire qu'entre certaines paires de niveaux d'énergie. Les restrictions qui définissent ces paires de niveaux sont appelées *règles de sélections* [61, 62, 63, 58]. Si nous ne considérons aucune approximation, nous pouvons déterminer *les règles de sélections rigoureuses*. Toutefois, il est possible de définir des *règles de sélections plus restrictives* en faisant certaines approximations appropirées comme nous allons le voir dans cette section. Les transitions qui ne sont pas permises par les règles de sélections plus restrictives mais qui sont permises par les règles de sélection rigoureuses, sont appelées *transitions interdites*. Ces dernières sont généralement peu intenses.

3.4.1 Règles de sélection rigoureuses

Une transition se produit entre deux états de fonction d'onde totale (incluant les spins nucléaire et électronique, la rotation, la vibration et l'électronique) Ψ' et Ψ'' si l'élément de matrice de l'opérateur moment dipolaire électrique entre ces deux états est non nul, le long d'une direction fixée dans l'espace. En choisissant la direction ζ , nous avons la condition :

$$\langle \Psi' | \mu_{\zeta} | \Psi'' \rangle \neq 0 \tag{3.17}$$

si $\Psi' \leftarrow \Psi''$ est une transition dipolaire électrique permise entre les états Ψ' et Ψ'' , où la composante du moment dipolaire électrique est donnée par :

$$\mu_{\zeta} = \sum_{j} e_{j} \zeta_{j} \tag{3.18}$$
où e_j et ζ_j sont respectivement la charge et les coordonnées de la j^{eme} particule de la molécule, où j correspond aux électrons et aux noyaux.

3.4.2 Règles de sélection plus restrictives

Dans cette partie, nous allons maintenant discuter des restrictions supplémentaires obtenues en faisant les approximations nécessaires pour avoir une fonction d'onde séparable Ψ_{nspin} , Ψ_{espin} , Ψ_{rot} , Ψ_{vib} et Ψ_{elec} [58]. Le fait d'introduire ces restrictions va permettre de définir des sélection plus spécifiques des différents mouvents dans la molécule. En séparant ainsi la fonction d'onde, nous pouvons réexprimer l'équation 3.17 en factorisant les termes correspondant aux spins des noyaux et des électrons :

$$\langle \Psi_{\rm nspin}' | \Psi_{\rm nspin}'' \rangle \langle \Psi_{\rm espin}' | \Psi_{\rm espin}'' \rangle \sum_{\alpha = x, y, z} \langle \Psi_{\rm rot}' | \lambda_{\alpha\zeta} | \Psi_{\rm rot}' \rangle \langle \Psi_{\rm vib}' \Psi_{\rm elec}' | \mu_{\alpha} | \Psi_{\rm vib}'' \Psi_{\rm elec}'' \rangle \neq 0 \qquad (3.19)$$

Etant donné que les fonctions d'onde de spin sont orthogonales, nous obtenons les règles de sélection sur les nombres quantiques de spin nucléaire I et de spin électronique S :

$$\Delta I = 0 \tag{3.20}$$

$$\Delta S = 0 \tag{3.21}$$

La partie rotationnelle a été séparée de la partie vibronique en tenant compte de la matrice des cosinus directeurs qui décrit le passage du système d'axes du laboratoire au systèmes d'axes de la molécule. On peut ainsi intégrer les coordonnées électroniques dans l'élément de matrice vibronique R en écrivant :

$$R = \langle \Psi_{vib}^{'} | [\langle \Psi_{elec}^{'} | \mu_{e,\alpha} | \Psi_{elec}^{''} \rangle] | \Psi_{vib}^{''} \rangle$$
(3.22)

$$= \langle \Psi_{vib}' | R_{e,\alpha} | \Psi_{vib}'' \rangle \tag{3.23}$$

où le facteur $R_{e,\alpha}$ correspond au moment de transition électronique qui dépend des coordonnées

nucléaires. Nous allons maintenant utiliser l'équation 3.23 pour déterminer les règles de sélection des transitions électroniques. Pour que les éléments de matrice $R_{e,\alpha}$ soit non nul, il faut que l'équation :

$$\Gamma_{elec}^{''} \otimes \Gamma_{elec}^{'} \supset \Gamma(\mu_{e,\alpha}) \tag{3.24}$$

soit satisfaite pour au moins une des valeurs de α (x,y ou z). Γ''_{elec} et Γ'_{elec} sont les symétries respectives de Ψ''_{elec} et Ψ'_{elec} , $\Gamma(\mu_{e,\alpha})$ est la symétrie de l'opérateur $\mu_{e,\alpha}$.

La dépendance de $R_{e,\alpha}$ en les coordonnées nucléaires peut être exprimée comme un développement de Taylor autour de la position d'équilibre r_0 :

$$R_{e,\alpha} = R_{e,\alpha}^{(0)} + \left(\frac{\partial R_{e,\alpha}}{\partial r}\right)^0 (r - r_0) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 R_{e,\alpha}}{\partial r^2}\right)^0 (r - r_0)^2 + \dots$$
(3.25)

où :

- $R_{e,\alpha}^{(0)}$ est une valeur constante
- $-\left(\frac{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{e},\alpha}}{\partial \mathbf{r}}\right)^{0}$ est la dérivée première du moment dipolaire par rapport à la distance, évaluée à la distance internucléaire d'équilibre r_{0}

Pour des transitions entre niveaux d'états électroniques différents $\Psi'_{\text{elec}} \neq \Psi''_{\text{elec}}$, il est en général possible, en bonne approximation, de négliger tous les termes de l'équation 3.25 excepté le premier terme $R^{(0)}_{e,\alpha}$.

Dans cette approximation, le carré de l'élément de matrice vibronique :

$$|\langle \Psi_{vib}'|R_{e,\alpha}|\Psi_{vib}''\rangle|^2 = |R_{e,\alpha}^{(0)}|^2|\langle \Psi_{vib}'|\Psi_{vib}''\rangle|^2$$
(3.26)

inclut le facteur de Frank-Condon, $|\langle \Psi'_{\rm vib} | \Psi''_{\rm vib} \rangle|^2$, qui correspond au carré de l'intégral de recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles initiale et finale dans les deux états électroniques considérés. Les facteurs de Frank-Condon donnent les intensités relatives des bandes vibroniques dans une transition électronique. Ceci correspond au principe de Frank-Condon, qui repose sur l'hypothèse que la variation de $R_{e,\alpha}$ en fonction de la distance internucléaire est faible. La probabilité de transition est proportionnelle au facteur de Frank-Condon multiplié par le carré de l'intégrale du moment de transition électronique.

Pour des bandes vibrationnelles 0 - 0, les intensités sont d'autant plus grandes que l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles est grande. Si nous prenons le cas de deux états de fréquences harmoniques similaires, ce recouvrement est maximum si les minima des deux courbes de potentiel sont exactement l'un au dessus de l'autre. Par conséquent, plus les minimas des deux courbes de potentiel sont éloignés, plus l'intégral de recouvrement est petite et donc l'intensité de la bande 0 - 0 sera plus faible.

Ce développement qui vient d'être présenté ci-dessus ne considère aucun couplage entre les différents degrés de liberté électroniques, de spin et de rotation. La prise en compte des différents types de couplage, c'est-à-dire les différents cas de Hund, va engendrer des règles de sélections spécifiques [62] que nous allons voir dans les parties qui suivent.

3.4.2.1 Règles de sélection dans les cas A et B de Hund

Dans les cas (a) et (b) de Hund, le nombre quantique Λ est défini et la règle de sélection le concernant est :

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \tag{3.27}$$

Ceci signifie que les transitions $\Sigma - \Sigma$, $\Sigma - \Pi$, $\Pi - \Pi$, ... peuvent se produire contrairement aux transitions $\Sigma - \Delta$, $\Pi - \Phi$, De plus, les états Σ^+ ne peuvent pas se combiner avec les états Σ^- , c'est à dire :

$$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \quad \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \quad \Sigma^+ \nleftrightarrow \Sigma^-$$
(3.28)

Si l'interaction entre la rotation et est forte, il faut s'attendre à une transgression de ces règles pour les grandes valeurs de J puisque l'approximation d'une fonction d'onde séparable n'est plus valable. Tant que l'interaction etre S et Λ n'est pas très importante, la règle de sélection :

$$\Delta S = 0 \tag{3.29}$$

peut être appliquée dans les cas (a) et (b) de Hund.

3.4.2.2 Règles de sélection dans le cas A de Hund

Si les deux états électroniques qui participent à la transition appartiennent tous les deux au cas (a), il y a une règle de sélection sur Σ :

$$\Delta \Sigma = 0 \tag{3.30}$$

La règle de sélection donnée dans l'équation 3.30 est une bonne approximation tant que l'interaction entre les moments angulaires de spin et d'orbite n'est pas trop grande.

Le nombre quantique du moment angulaire électronique total le long de l'axe internucléaire Ω suit la règle de sélection :

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1 \tag{3.31}$$

Cette règle découle des équations 3.27 et 3.30 mais elle reste toujours valable même si l'interaction spin-orbite est forte. En effet, les régles ne s'appliquent plus pour $\Delta\Lambda$ et $\Delta\Sigma$ et nous nous retrouvons dans le cas (c) de Hund.

Si $\Omega = 0$ pour les deux états électroniques, alors il y a une restriction supplémentaire :

$$\Delta J \neq 0 \tag{3.32}$$

c'est-à-dire que seules les transitions $\Delta J = \pm 1$ se produisent. En conséquence, la composante ³ Π_0 - ³ Π_0 d'une transition ³ Π - ³ Π n'a pas de branche Q ($\Delta J = 0$). La bande d'un multiplet est composé de plusieurs sous-bandes correspondant aux différents valeurs de Ω' et Ω'' pour des valeurs de Λ' et Λ'' données. Les sous-bandes $\Delta \Omega \neq 0$ sont caractérisées par une branche Q intense tandis que les sous-bandes avec $\Delta \Omega = 0$ présentent une faible branche Q dont l'intensité diminue rapidement lorsque la valeur de J augmente. De plus, si $\Omega = 0$, aucune branche Q n'est présente. La présence ou non d'une branche Q intense peut être utilisée à raison pour établir si $\Delta \Omega$ et donc $\Delta \Lambda$ diffère ou non de zéro.

3.4.2.3 Règles de sélection dans le cas B de Hund

Dans un cas (b) de Hund, le nombre quantique K du moment angulaire total sans le spin est défini. Si les deux états appartiennent au cas (b), la règle de sélection suivante s'applique :

$$\Delta K = 0, \pm 1 \tag{3.33}$$

et la restriction supplémentaire s'applique pour les transitions Σ - Σ :

$$\Delta K \neq 0 \tag{3.34}$$

De plus, quelques affirmations qualitatives peuvent être faites à propos de la dépendance de l'intensité sur J ou K: pour $\Delta \Lambda = 0$, c'est-à-dire pour les transitions Π - Π , Δ - Δ , ..., l'intensité des branches avec $\Delta K = 0$ diminue très rapidement lorsque K augmente. Ces branches sont donc rarement observées.

3.4.2.4 Règles de sélection dans le cas C de Hund

Dans le cas (c) de Hund, à l'exception de J, Ω est le seul nombre quantique qui soit bien défini. Nous avons les règles de sélection :

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1 \tag{3.35}$$

$$0^+ \leftrightarrow 0^+, \quad 0^- \leftrightarrow 0^-, \quad 0^+ \nleftrightarrow 0^- \tag{3.36}$$

Pour les même raisons que dans le cas(a) de Hund, l'équation 3.32 est d'application, c'està-dire que si $\Omega = 0$ pour les deux états, il n'y aura aucune branche Q.

Chapitre 4

Les halogénures des métaux de la deuxième colonne des éléments de transition

A ^U cours de ce chapitre, nous allons effectuer l'état de l'art en ce qui concerne la spectroscopie des halogénures du titane, du zirconium et du hafnium. Ceci constitue un préambule à l'étude spectroscopique du radical ZrF[•] qui sera présentée au chapitre 5.

Après un rappel des méthodes utilisées pour l'obtention de ces espèces dans le but de les étudier, nous nous intéresserons tout d'abord au cas de ZrCl d'une part parcequ'il constitue le système isovalent qui se rapproche le plus de ZrF (voir paragraphe 4.2). D'autre part, c'est le système le plus étudié depuis les premières mesures réalisées en 1961 par Carroll et Daly [3] jusqu'à l'identification de l'état fondamental par Ram et al. [4] en 2001 avec l'aide des calculs de chimie quantique.

Puis, nous allons considérer les travaux réalisés dans le but d'établir une comparaison entre les halogénures des éléments de la deuxième colonne des métaux de transition dont les configurations sont indiquées dans le tableau 4.1. En effet, ces espèces ayant un caractère ionique important [9], nous pouvons faire l'approximation que les états moléculaires corrèlent à l'infini à des états de type M^+X^- . Cette comparaison permet de rendre compte de la structure électronique de ces halogénures en fonction des propriétés intrinsèques de ces métaux de transition, c'est-à-dire de l'énergie relative des configurations de type quartet { $(n + 1)s nd^2$ } et { nd^3 } ou bien de type doublet { $(n + 1)s^2 nd$ } de l'ion M⁺ comme nous le verrons au paragraphe 4.3.

Element	Configuration électronique
Ti	$[Ar] 3p^6 4s^2 3d^2$
Zr	$[\mathrm{Kr}] \ 4\mathrm{p}^6 \ 5\mathrm{s}^2 \ 4\mathrm{d}^2$
Hf	$[Xe] 4f^{14} 6s^2 5d^2$

TABLE 4.1 – Configurations électroniques des éléments de la deuxième colonne des métaux de transition

4.1 Production des halogénures de métaux de transition

Les espèces TiX, ZrX et HfX avec X = F ou Cl sont toutes radicalaires. Par conséquent, celles-ci ne sont pas des espèces stables et nécessitent d'être produits *in situ* afin de pouvoir les étudier.

Dans le cas de l'étude de ZrCl [3], la première méthode consiste à créer une décharge dans une espèce stable telle que ZrCl_4 qui en se dissociant produit ZrCl. Cette méthode a pour desavantage de produire ZrCl dans des états vibroniques excités. Lorsque ceux-ci sont étudiés par émission de fluorescence, de nombreuses transitions sont observées ce qui complique l'interprétation des données expérimentales. De plus, le zirconium possède pas moins de 5 isotpes stables ce qui rend encore plus difficile la détection par des photons car la fluorescence de chacune des espèces ne peut être résolue séparément.

La deuxième méthode [4] consiste à faire réagir des atomes de zirconium produit par ablation laser avec une molécule type CCl_4 ou $CHCl_3$. Ces radicaux sont ensuite refroidis dans une détente supersonique. Néanmoins, le problème est le même que dans le cas d'une décharge en ce qui concerne la détection par fluorescence.

En résumé, il existe deux voies principales pour la production de ces espèces radicalaires : la première consiste à fragmenter une molécule possédant la liaison souhaitée dans une décharge, et la deuxième consiste à faire réagir les atomes métalliques produits par ablation laser dans une détente d'un gaz contenant l'halogénure désiré. C'est la deuxième voie que nous avons utilisée étant donné que le dispositif expérimental combinant la technique d'ablation laser couplée à une détente supersonique était déjà existant.

4.2 Etude spectroscopique de ZrCl : expériences et calculs théoriques

Le radical isovalent ZrCl[•] fut pour la première fois étudié par Carroll et Dally en 1961 [3] par excitation radiofréquence d'une vapeur de ZrCl_4 obtenue par chauffage d'un échantillon de ZrCl_4 anhydre. Cette première étude a permis d'identifier les régions de bandes intenses pour la diatomique ZrCl. Carroll et Dally ont notamment observé plusieurs bandes complexes dans le domaine entre 280 nm à 420 nm sans pouvoir toutes les identifier. Néanmoins, ils ont proposé une classification de ces bandes en trois groupes (A, B et C) faisant intervenir trois transitions électroniques différentes comme indiqué dans le tableau 5.11.

TABLE 4.2 – Classification des bandes observées faisant intervenir différentes transitions électroniques par Carroll et Daly [3] en 1961 pour le radical ZrCl^{\cdot}

Bande	Domaine de longueur d'onde (nm)
А	280 - 290
В	360 - 380
С	400 - 415

Toutefois, ils ont suggéré pour la première fois une attribution pour la bande C observée comme étant une transition de type ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ en se basant sur une analyse vibrationnelle mais néanmoins sans aucune analyse rotationnelle.

Soulignons également les études réalisées par Sivaji et Rao en 1970 sur les systèmes isovalents ZrBr [64] et ZrI [65] dans l'ultraviolet. Ils ont observé des bandes similaires au système de Carroll et Daly pour le chlorure de zirconium.

En 1980, Phillips et al. [66] ont observé une autre bande de ZrCl dans le proche infrarouge avec une résolution rotationnelle et ils l'ont attribué à une transition de type doublet-doublet avec $\Delta \Omega = 0$. Toutefois, ils ont attribué cette transition à un ${}^{2}\Pi \leftarrow {}^{2}\Pi$ sans pouvoir exclure avec certitude les deux autres transitions suivantes ${}^{2}\Delta \leftarrow {}^{2}\Delta$ et ${}^{2}\Phi \leftarrow {}^{2}\Phi$.

Plus de trente années après la première caractérisation des bandes de ZrCl, Jordan et al. en 1992 ont étudié le spectre en émission du radical ZrCl entre 400 nm à 415 nm [67], ce qui correspond à la bande C dans la nomenclature proposée par Carroll et Daly. Ce spectre expérimental a été obtenu en utilisant une décharge en couronne dans un jet supersonique à basse température. Ceci a permis pour la première fois de séparer la bande C en quatre groupes de bandes présentant des doubles têtes de bande. Jordan et al. ont attribué ces bandes caractéristiques aux quatre transitions faisant intervenir les quatre multiplets d'un état ${}^{4}\Pi$: ${}^{4}\Pi_{-1/2} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}, {}^{4}\Pi_{1/2} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}, {}^{4}\Pi_{3/2} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ et ${}^{4}\Pi_{5/2} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ en considérant l'état ${}^{4}\Pi$ comme un cas (a) de Hund (voir le paragraphe 3.3.1.1 du chapitre 3) et l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ comme un cas (b) de Hund (voir le paragraphe 3.3.1.2 du chapitre 3). Une fois de plus, aucune analyse rotationnelle n'a été utilisée pour appuyer leur atrributions de la bande C observée.

En 1997, Ram et Bernath se sont intéressés aux transitions en émission de ZrCl avec un spectromètre à transformée de Fourier à haute résolution dans la région 1800 - 12000 cm⁻¹ [68] (833 nm à 5,6 μ m). Ces mesures ont été effectuées en excitant les radicaux ZrCl⁻ dans une décharge microonde d'un mélange de gaz contenant de l'hélium avec des traces de ZrCl₄. Le résultat principal de cet étude est l'identification d'une transition de type C ${}^{4}\Delta \leftarrow X {}^{4}\Phi$ vers $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ (2,5 μ m) basée sur l'observation de l'émission d'une bande comportant 4 transitions équidistantes correspondant aux quatres transitions impliquant chacune des quatres composantes spin-orbite des états ${}^{4}\Delta$ et ${}^{4}\Phi$. Néanmoins, l'attribution de l'état fondamental de ZrCl comme étant un état ${}^{4}\Phi$ a été effectuée en comparaison avec l'étude de l'état fondamental de TiCl qu'ils avaient au préalable identifié comme étant un état ${}^{4}\Phi$ [34] en se basant sur les seuls calculs comparables de l'époque, c'est-à-dire TiF [69]. Par ailleurs, ils font état dans cet article [68] de nombreuses transitions plus faibles mais également de structures de bandes plus complexes qu'ils n'avaient pas encore attribuées. De plus, ils suggerent l'existence de perturbations entre ces états de basse énergie dans la région étudiée.

Sakai, Mogi et Miyoshi [70] en 1999 ont effectué les premiers calculs théoriques sur TiCl et ZrCl dans le but d'une part d'avoir une attribution définitive de l'état fondamental de ZrCl et d'autre part une comparaison avec TiCl pour les premiers états excités. Premièrement, cette étude montre une différence pour la nature de l'état fondamental de ces deux molécules. En effet, Sakai et al. ont trouvé un état ⁴ Φ comme état fondamental de TiCl (tout comme Ram et Bernath [34] expérimentalement) et un état ² Δ pour ZrCl avec un très bon accord des constantes rotationnelles calculées avec celles observées expérimentalement [71, 72, 73]. Deuxièmement, ces travaux font état de la proximité des premiers états excités de ces molécules par rapport à l'état fondamental. Pour TiCl, le calcul situe les états ⁴ Σ ⁻ et ² Δ à 0,102 eV (823 cm⁻¹) et 0,458 eV (3694 cm⁻¹) respectivement et pour ZrCl, les états ⁴ Φ et ⁴ Σ ⁻ à 0,094 eV (758 cm⁻¹) et 0,110 eV (887 cm⁻¹) respectivement. Suite à cette étude théorique, Sakai et al. ont suggeré à Ram et Bernath de reconsidérer leur attribution initiale de l'état fondamental de ZrCl [68].

En 2001, Ram et Bernath [4] ont effectué une nouvelle attribution pour l'état fondamental de ZrCl et attribué la transition ${}^{4}\Gamma \leftarrow {}^{4}\Phi$ observée à basse résolution à 414 nm. Celle-ci est basée sur les calculs *ab initio* effectués en collaboration avec Liévin et Tsouli qui montrent que

l'état ${}^{2}\Delta$ est le plus bas en énergie pour les états doublets tandis que l'état ${}^{4}\Phi$ est l'état le plus bas en énergie des états quartets. Toutefois, l'état ${}^{2}\Delta$ est le plus bas en énergie suivi de l'état ${}^{4}\Phi$ à seulement 616 cm⁻¹ au dessus de celui-ci. Par ailleurs, Liévin et Tsouli situe l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ à 963 cm⁻¹ de l'état ${}^{2}\Delta$. Notons d'une part que les structures électroniques d'une vingtaine d'états à moins de 15000 cm⁻¹ de l'état fondamental sont analysées grâce notamment aux calculs *ab initio*. Les configurations électroniques de ces états sont données dans le tableau 5.11. De plus l'analyse des éléments de matrice de l'opérateur spin-orbite révèle un couplage non nul entre l'état ${}^{4}\Phi_{3/2}$ et l'état fondamental ${}^{2}\Delta_{3/2}$. Néanmoins, ce couplage avec l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ est nettement plus faible. Par conséquent, l'état fondamental (avec $\Omega = 3/2$) est perturbé par le premier état quartet par couplage spin-orbite.

TABLE 4.3 – Configurations électroniques décrivant les états de plus basses énergie pour ZrCl [4]. Les orbitales moléculaires corrèlent aux orbitales 2s 2p du fluor et 4d 5s du zirconium. Nous analyserons en détail les configurations électroniques de ZrF au chapitre 5 en utilisant ce tableau.

Label	Configuration	Excitation	Etats spectroscopiques résultants
(A)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^2 \ 1\delta^1$		$^{2}\Delta$
(B)	$1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 1\pi^4\ 3\sigma^2\ 2\pi^1$	$1\delta \to 2\pi$	$^{2}\Pi$
(C)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^2 \ 4\sigma^1$	$1\delta \to 4\sigma$	$^{2}\Sigma^{+}$
(D)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 1\delta^1 \ 2\pi^1$	$3\sigma \to 2\pi$	${}^{2}\Pi(2), {}^{2}\Phi(2), {}^{4}\Pi, {}^{4}\Phi$
(E)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 1\delta^2$	$3\sigma \to 1\delta$	${}^{2}\Gamma$, ${}^{2}\Sigma^{+}$, ${}^{2}\Sigma^{-}$, ${}^{4}\Sigma^{-}$
(F)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 1\delta^1 \ 4\sigma^1$	$3\sigma \to 4\sigma$	$^{2}\Delta(2), ^{4}\Delta$
(G)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 2\pi^2$	$3\sigma \ 1\delta \to 2\pi^2$	$^{2}\Delta, \ ^{2}\Sigma^{+}, \ ^{2}\Sigma^{-}, \ ^{4}\Sigma^{-}$
(H)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 4\sigma^2$	$3\sigma \ 1\delta \to 4\sigma^2$	$^{2}\Sigma^{+}$
(I)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 2\pi^1 \ 4\sigma^1$	$3\sigma \ 1\delta \rightarrow 2\pi \ 4\sigma$	$^{2}\Pi(2),~^{4}\Pi$
(J)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^2 \ 2\pi^1$	$3\sigma^2 \to 1\delta \ 2\pi$	${}^{2}H, {}^{2}\Phi, {}^{2}\Pi(2), {}^{4}\Pi$
(K)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^2 \ 4\sigma^1$	$3\sigma^2 \to 1\delta \ 4\sigma$	${}^{2}\Gamma, {}^{2}\Sigma^{+}, {}^{2}\Sigma^{-}, {}^{4}\Sigma^{-}$
(L)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^3$	$3\sigma^2 \to 1\delta^2$	$^{2}\Delta$
(M)	$1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 1\pi^4\ 1\delta^1\ 2\pi^2$	$3\sigma^2 \to 2\pi^2$	${}^{2}\Gamma$, ${}^{2}\Delta(2)$, ${}^{2}\Sigma^{+}$, ${}^{2}\Sigma^{-}$, ${}^{4}\Delta$
(N)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^1 \ 4\sigma^2$	$3\sigma^2 \to 4\sigma^2$	$^{2}\Delta$
(O)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^1 \ 2\pi^1 \ 4\sigma^1$	$3\sigma^2 \to 2\pi \ 4\sigma$	${}^{2}\Pi(2), {}^{2}\Phi(2), {}^{4}\Pi, {}^{4}\Phi$

En résumé, nous pouvons dire que ceux qui se sont intéressés à l'étude spectroscopique de la diatomique ZrCl ont mis longtemps avant d'aboutir à une attribution, ne serait-ce que pour l'état fondamental X $^{2}\Delta$. Plus de quarante années se sont écoulées entre le premier spectre expérimental de Carroll et Daly en 1961 et l'attribution par Ram et Bernath en 2001 grâce notamment aux calculs de chimie quantique de Liévin. De façon générale, plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer toute la difficulté inhérente à l'étude spectroscopique des espèces diatomiques radicalaires d'halogénure de métaux de transition. Celles-ci peuvent être résumées comme suit :

- 1. Aux difficultés expérimentales à produire des radicaux, s'ajoutent également le fait que ces espèces présentent des densités d'états électroniques importantes (pas moins de 20 états à moins de 15000 cm⁻¹ pour ZrCl) si bien que les perturbations (type couplage spin-orbite) deviennent importantes. Les structures de bandes observées sont souvent complexes et de nombreuses transitions ne peuvent pas toujours être expliquées sans interprétation incluant des calculs de chimie quantique.
- 2. Les calculs ab initio de structures électroniques moléculaires incluant des métaux de transition sont très complexes. La raison principale est le nombre élevé d'électrons dans les molécules incluant des éléments de transition dans le tableau périodique. Par conséquent, la résolution de l'équation de Schrödinger électronique tous électrons devient un problème complexe et coûteux pour de tels systèmes [55]. C'est pourquoi les chimistes théoriciens utilisent l'approximation des potentiels effectifs de coeur [74] (ECP pour Effective Core Potentials en anglais) dont l'idée est de réduire ce problème à un calcul portant sur un nombre restreint d'électrons. Le principe de base appliqué est que seuls les électrons de valence sont importants pour la compréhension des liaisons et des processus chimiques. L'utilisation de ce type de potentiel effectits requiert la définition d'un coeur. Celui-ci s'effectue sur une base d'arguments énergétiques (énergie des orbitales) ou bien spatiaux (forme et recouvrement des orbitales). Dans le cas du zirconium, étant donné que les orbitales 4d et 5s sont de taille et d'énergie voisines [12], il est donc nécessaire d'inclure au minimum ces orbitales dans l'espace de valence. Pour ZrCl, le nombre d'électrons pris en compte au total est de 11 : 7 électrons pour le chlore $(3s^2 3p^5)$ et 4 électrons pour le zirconium $(4d^2 5s^2)$. Cela signifie que pour les calculs de chimie quantique portant sur les métaux de transition le nombre d'électrons à traiter reste important et que par conséquent le temps de calcul est relativement long.

4.3 Evolution de la structure électronique des chlorures pour la deuxième colonne des éléments de transition

Ram et al. [4] ont été un peu plus loin pour le calculs des états de plus basse énergie de ZrCl en confirmant les premiers calculs de Sakai et al. [70]. L'état fondamental X $^{2}\Delta$ a pour configuration électronique $\{1\sigma^{2} 2\sigma^{2} 1\pi^{4} 3\sigma^{2} 1\delta^{1}\}$. Ram et al. ont effectué un premier classement des états électroniques excités en regroupant les orbitales moléculaires en fonction de leurs énergies. Les orbitales $\{1\delta 2\pi 4\sigma\}$ sont isoénergétiques à 1 eV près. C'est ainsi qu'ils établissent ce classement énergétique des états par groupes correspondant aux différents états qui découlent des excitations mono et biéléctroniques à partir de l'état fondamental comme indiqué dans le tableau 5.11. Ce classement révèle que le premier groupe des quartets est beaucoup plus bas en énergie que les état doublets pour TiCl. A l'inverse, ce sont les états doublets qui ont une énergie plus basse que les quartets pour HfCl. Pour ZrCl, la différence énergétique entre les états doublets et quartets est moins nette.

Par ailleurs, l'analyse des fonctions d'onde électroniques des état $^{2}\Delta$ et $^{4}\Phi$ en comparaison avec les énergies moyennes des configurations { $(n + 1)s nd^{2}$ }, { nd^{3} } et { $(n + 1)s^{2} nd$ } de l'ion M⁺ (avec n = 3, 4 et 5 respectivement pour Ti⁺, Zr⁺ et Hf⁺) révèle :

- 1. L'état ² Δ est décrit uniquement par la configuration Ti⁺ { $s d^2$ } pour TiCl alors dans le cas de ZrCl et HfCl, cet état est décrit par un mélange de configurations { $s d^2$ } et { $s^2 d$ }.
- 2. L'état ⁴ Φ est décrit principalement par la configuration { $s d^2$ } pour TiCl et HfCl tandis que pour ZrCl cet état résulte d'un mélange des configurations { $s d^2$ } et { d^3 }.

Ces observations sont en accord avec les énergies relatives des configurations des ions M⁺. En effet, la configuration $\{s^2 d\}$ de l'ion Ti⁺ est nettement plus haut en énergie par rapport à la configuration $\{s d^2\}$ [2]. Par conséquent, l'état fondamental de TiCl est un état ⁴ Φ . Dans le cas de HfCl, c'est la configuration $\{d^3\}$ qui est fortement destabilisée par rapport à la configuration $\{s^2 d\}$. Ceci est cohérent avec un état fondamental ² Δ pour HfCl. Pour ZrCl, la situation se complique étant donné que la différence entre les énergies relatives des trois configurations est nettement plus faible que dans TiCl et HfCl.

Chapitre 5

Etude spectroscopique du radical ZrF

C^E chapitre propose une étude spectroscopique de l'état fondamental et des premiers états excités de la molécule ZrF. Nous avons vu dans l'introduction générale de cette thèse que ce travail de spectroscopie était motivé initialement par la nécessité de fournir une base quantitative à l'étude de la réaction :

$$\operatorname{Zr} \cdots \operatorname{F-CH}_{3} \longrightarrow \operatorname{Zr} \operatorname{F}^{*} + \operatorname{CH}_{3} \Delta \operatorname{H} = \sim 4 \text{ eV}$$
 (5.1)

Cette réaction est en effet fortement exothermique et le produit de réaction, ZrF est potentiellement très excité électroniquement, vibrationnellement et rotationnellement. Pour interpréter le mécanisme de cette réaction de façon détaillée il faudrait être en mesure de connaître cet état d'excitation avec précision, or à notre connaissance aucune étude spectroscopique détaillée n'est disponible sur cette molécule. Par exemple, la symétrie et l'état de spin de l'état fondamental de ZrF étaient inconnus et dans la mesure où Zr est un métal de transition de la deuxième ligne, prédire ces propriétés par un calcul théorique doit être considéré comme un défi. La méconnaissance des états excités était évidemment totale. De travail annexe l'étude spectroscopique de ZrF est donc devenue un travail autonome, possédant sa propre logique. C'est ce que nous rapportons dans ce chapitre.

Nous nous sommes intéressé en premier lieu à la spectroscopie de l'état fondamental de ZrF en nous inspirant des travaux réalisés par Ram et al. [4] sur le système isovalent, ZrCl. En ayant supposé que ZrF se comporte de la même façon que ZrCl, nous avons ainsi réalisé nos mesures spectroscopiques dans la région de bande intense qui se situe à 400 - 470 nm [3]. Ensuite nous avons abordé l'étude des états excités. L'analyse des résultats repose pour beaucoup sur la comparaison avec le radical isovalent ZrCl. D'autres comparaisons sont faites avec les chlorure des métaux de la deuxième colonne, ce qui permet de préciser la nature plus ou moins ionique de la liaison Zr-F. Cette étude expérimentale à suscité l'intérêt du Prof. Jacques Liévin, spécialiste des calculs *ab initio* sur les composés des métaux de transition. Une collaboration a débutée avec lui. Ce chapitre s'achève sur une présentation rapide de son travail.

Comme nous le verrons au cours de ce chapitre, le spectre observé est très complexe et bien qu'il s'agisse d'une diatomique le nombre de transitions observées est très important. Néanmoins, grâce à notre méthode de détection par spectrométrie de masse à temps de vol, nous disposons d'un outil puissant pour identifier d'une part de façon certaine les bandes origines de transition (voir le paragraphe 5.2.1 page 129), dont l'une d'entre elles est une transition à partir de l'état fondamental du fluorure de zirconium. D'autre part, notre méthode de détection permet également d'effectuer une analyse vibrationnelle des bandes de transitions observées.

5.1 Etude expérimentale du radical ZrF à 400 - 470 nm

La spectroscopie de ZrF a été conduite selon la technique REMPI à deux photons de deux couleurs différentes, le laser de pompe balayant une région de bande intense entre 400 nm et 470 nm. Cela a permis d'identifier un certain nombre de transitions à partir de l'état fondamental du radical ZrF.

5.1.1 Procédure expérimentale

La configuration expérimentale utilisée pour ce spectre est décrite au chapitre 1 page 23. La première étape de l'acquisition consiste à obtenir un signal d'ionisation résonnante à deux photons de deux couleurs différentes, autrement dit un signal REMPI (1 + 1). Le premier photon pompe ZrF à une longueur d'onde comprise entre 400 - 475 nm (2,61 - 3,10 eV) et le deuxième photon ionise le radical à une longueur d'onde de 285 nm. Cette longueur d'onde de sonde a été choisie d'une part parce que le radical ZrF ne possède pas de bande majeures d'absorption à cette longueur d'onde et d'autre part l'énergie du photon à 285 nm (4,35 eV) permet d'ioniser le radical ZrF excité par la pompe à un photon. En effet, la somme de l'énergie des deux photons (> 6,96 eV) est supérieure au potentiel d'ionisation du radical ZrF qui est de 6,8 eV [50, 51].

Le trajet optique du laser sonde à 285 nm est allongé de 2 m par rapport au laser pompe ce qui retarde l'impulsion sonde temporellement de 6 ns. A l'aide du dispositif optique décrit au chapitre 1 page 23, la tache laser du faisceau pompe est superposée à celle du laser sonde. Ainsi, spatialement et temporellement le laser sonde agit sur des molécules qui ont été éclairées par le laser pompe.

A l'issue de ces réglages, nous observons un signal d'ion correspondant à ZrF^+ qui dépend à la fois de la pompe et de la sonde. Le recouvrement des deux lasers est optimisé plus finement sur ce signal pompe-sonde. La sonde est réglée de manière à être la plus intense possible tout en restant suffisament faible pour ne créer par elle-même très peu d'ions par ionisation biphotonique. De même, l'intensité du laser de pompe est optimisée car si elle est trop intense, elle peut également ioniser ZrF par un processus à trois photons : il n'est pas énergétiquement possible d'ioniser le fluorure de zirconium par un schéma REMPI (1 + 1) avec le laser pompe vers 400 nm mais un schéma (2 + 1) permet d'ioniser le radical ZrF, excité dans un état de Rydberg par les deux premiers photons.

5.1.2 Procédure d'acquisition des donnés

Une expérience consiste à enregistrer un spectre de masse en fonction de la longueur d'onde du laser pompe. Nous verrons que les différents pics du spectre de masse correspondent aux différents isotopes de ZrF. Le résultat expérimental est donc un ensemble de spectres d'absorption des différents isotopes de ZrF.

Pour chaque longueur d'onde, le spectre de masse est moyenné sur 20 tirs lasers. Pour être normalisé par rapport à l'énergie de la pompe, il est ensuite divisé directement par l'énergie moyenne de 20 impulsions du laser pompe mesurée par la photodiode. Par cette opération, les variations d'intensités des différentes pics du spectre de masse sont dues uniquement aux variations de longueur d'onde et non aux variations d'énergie du faisceau laser de pompe. Néanmoins, cette normalisation est valable pour les procéssus d'ionisation suivant le schéma REMPI (1 + 1'), c'est-à-dire faisant intervenir uniquement un seul photon de pompe. C'est effectivement le cas du spectre d'absorption que nous souhaitons réaliser. Cette normalisation est fiable uniquement si la photodiode a une réponse linéaire en fonction de l'intensité laser. C'est pourquoi celle-ci permettant de mesurer l'intensité du laser pompe est réglée au maximum d'intensité du colorant utilisé de manière à ne pas le saturer. Le zéro du signal est effectué en bloquant le laser de pompe pour s'affranchir de la lumière ambiante et de celle des autres lasers. L'intervalle spectral utilisé pour réaliser le spectre d'absorption du radical ZrF est discuté au chapitre 1 page 23. Rappelons que notre objectif est de repérer les bandes origines de transition 0 - 0. Ces bandes n'ont pas de décalage isotopique comme nous le verrons au paragraphe 5.2.1 de ce chapitre. Cet intervalle est choisi de façon à pouvoir repérer les bandes de ZrF qui ne possèdent pas de décalage isotopique entre les signaux des 5 isotopes de ZrF.

Les bandes présentant une structure rotationnelle ont été balayé avec la résolution maximale que nous pouvons atteindre avec nos lasers à colorant Lambda Physik LPD3000. Celle-ci correspond à un pas de balayage de 0,001 nm c'est-à-dire 0,06 cm⁻¹.



FIGURE 5.1 – Spectre de masse du radical ZrF et abondance isotopique [75]. L'isotope stable majoritaire est le 90 ZrF et il est ~ 20 fois plus abondant que l'isotope minoritaire 96 ZrF.

Les pics d'ions sont intégrés sur les spectres de masse pris à chaque longueur d'onde comme indiqué sur la figure 5.1. L'intervalle d'intégration est choisi de manière à intégrer l'ensemble du pic. Les variations de l'intégrale donnent l'évolution de la quantité d'ions formés en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Les masses qui ont été systématiquement analysées sont les masses correspondant aux cinq isotopes stables du zirconium : ⁹⁰ZrF, ⁹¹ZrF, ⁹²ZrF, ⁹⁴ZrF et ⁹⁶ZrF (voir la figure 5.2).

Dans ce domaine de longueurs d'onde, nous observons également des bandes d'absorption pour l'oxyde de zirconium ZrO. Nous ne les avons pas étudiées au cours de cette thèse. Les ions 94 ZrO⁺ et 91 ZrF⁺ sont de nature différente mais ils ont la même masse, 109,90 u.m.a et donc le même temps de vol. Nous ne pouvons donc pas les identifier séparément. En conséquence, nous ne pouvons pas séparer la contribution de chacun de ces deux isotopes s'ils possèdent des bandes d'absorption dans un domaine déterminé. Néanmoins, nous avons l'avantage de détecter en même temps le signal de tous les isotopes de ZrO et ZrF. Ceci permet en effet par comparaison des bandes observées aux masses 105,90 u.m.a (90 ZrO), 108,90 u.m.a (90 ZrF) et 110,90 u.m.a (91 ZrF et 94 ZrO) de connaitre la contribution de chacune des espèces au signal observé à la masse 110,90 u.m.a.

L'exploration du domaine spectral 400 - 470 nm nécessite l'emploi de plusieurs colorants. Les spectres obtenus à l'aide de colorant différents sont raccordés entre eux de manière à ajuster leurs intensités respectives. Le raccordement de deux spectres s'effectue en superposant ceux-ci dans leur domaine spectral commun qui varie entre 100 et 500 cm⁻¹. Le spectre ainsi obtenu est présenté sur la figure 5.3. L'échelle de la figure ne permet pas de voir tous les détails des spectres enregistrés. Ceux-ci apparaîtront dans la suite du chapitre.



FIGURE 5.2 – Spectre REMPI (1 + 1') du radical ZrF à 430 - 440 nm. La figure représente le spectre obtenu en intégrant l'aire sous le pic de chaque isotope ⁹⁰ZrF, ⁹¹ZrF, ⁹²ZrF, ⁹⁴ZrF et ⁹⁶ZrF. Le signal de chacun des isotope est normalisé par l'intensité du laser avant d'être normalisé par rapport à l'intensité du pic le plus intense obtenu sur cette gamme de longueur d'onde. Le pas de balayage est égal à 0,025 nm, ce qui représente une résolution de 1,3 cm⁻¹ vers 435 nm. Chaque bande possède un label qui sera détaillé dans le tableau 5.2.





5.2 Identification et analyse d'une transition 0 - 0 à partir de l'état électronique fondamental

Dans cette partie, nous allons détailler l'analyse des données expérimentales qui a permis d'identifier les six bandes d'origines de transition 0 - 0 de ZrF. Voyons dans un premier temps les formules qui nous seront utiles à l'analyse du décalage isotopique des bandes observées.

5.2.1 Analyse des bandes vibrationnelles : le décalage isotopique

Dans l'approximation harmonique [62], la fréquence de vibration d'une molécule $\nu_{osc.}$ est donnée par l'équation suivante :

$$\nu_{\rm osc.} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{5.2}$$

avec k la constante de force. Cette constante est la même quelque soit l'isotope de la molécule étant donné qu'elle est déterminée par le mouvement des électrons. A l'inverse, la masse réduite μ est différente pour chaque isotope. Donc, nous pouvons écrire le rapport suivant où l'exposant i désigne un isotope de la molécule par rapport à l'isotope le plus abondant :

$$\frac{\nu_{\rm osc.}^{\rm i}}{\nu_{\rm osc.}} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^{i}}} = \rho \tag{5.3}$$

Comme nous l'avons vu au chapitre 3 page 97, les énergies des niveaux de vibration d'un oscillateur anharmonique sont données par :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$
(5.4)

En utilisant les équations 5.3 et 5.4, nous pouvons écrire l'énergie des niveaux vibrationnels pour chaque isotope de la façon suivante :

$$G^{i}(\upsilon) = \rho\omega_{e}\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) - \rho^{2}\omega_{e}x_{e}\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)^{2} + \dots$$
(5.5)

avec $\omega_{\rm e}^{\rm i} = \rho \omega_{\rm e}$ et $\omega_{\rm e}^{\rm i} {\rm x}_{\rm e}^{\rm i} = \rho^2 \omega_{\rm e} {\rm x}_{\rm e}$.

En négligeant les terms cubiques, la séparation entre deux niveaux vibrationnels succesifs est donné par l'équation :

$$\Delta G_{\nu+\frac{1}{2}} = G(\nu+1) - G(\nu) \tag{5.6}$$

avec $\Delta G_{v+\frac{1}{2}} \approx \omega_e$. Nous exprimons le terme énergétique correspondant à la transition vibronique $v' \leftarrow v''$ d'une part pour l'isotope le plus abondant et d'autre part pour un isotope *i* donné à l'aide de l'équation 5.5. Puis, nous effectuons la différence entre l'expression obtenue pour l'isotope majoritaire et l'isotope *i*. Nous obtenons ainsi l'expression du décalage isotopique δ_{iso} qui est donnée au premier ordre par l'équation [62] suivante :

$$\delta_{iso} = (1 - \rho) v \Delta G_{v + \frac{1}{2}} \tag{5.7}$$

Donc, pour une transition de type 0 - 0, v = 0 et le décalage isotopique est nul en faisant l'approximation d'une part que les termes quadratiques dans l'expression des niveaux d'énergie vibrationnels peuvent être négligés et d'autre part en supposant que la valeur de $\rho \simeq 1$. Ceci est vérifié dans le tableau 5.1.

En utilisant l'équation 5.7, nous pouvons simuler $\delta_{\rm iso}$ pour chacun des isotpes de ZrF comme illustré sur le graphe de la figure 5.4. Cette simulation est simplement indicative de l'effet attendu. Nous avons choisi comme valeur de $\omega_{\rm e} = 500 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état fondamental et $\omega_{\rm e} = 450 \text{ cm}^{-1}$ pour l'état excité. Nous avons estimé ces valeurs, en nous basant sur le rapport des valeurs de $\omega_{\rm e}$ pour l'état fondamental X⁴ Φ de TiF (617 cm⁻¹) et l'état fondamental X⁴ Φ de TiCl (388 cm⁻¹) [69], par comparaison avec la valeur de l'état fondamental X² Δ de ZrCl (366 cm⁻¹) [4].

Etant donné que les niveaux vibrationnels des isotopes les plus lourds sont décalés vers le

Isotope	Masse molaire $(g.mol^{-1})$	Masse réduite (mol.g $^{-1}$)	ρ
$^{90}\mathrm{ZrF}$	108,90311	$15,\!68408$	1
$^{91}\mathrm{ZrF}$	109,90311	15,71424	0,99904
$^{92}\mathrm{ZrF}$	110,90311	15,74385	0,99810
$^{94}\mathrm{ZrF}$	112,90311	$15,\!80151$	0,99628
$^{96}\mathrm{ZrF}$	114,90311	$15,\!85715$	0,99453

TABLE 5.1 – Valeurs de masse réduite pour les isotopes de $\rm ZrF$



FIGURE 5.4 – Simulation du décalage isotopique pour les 5 isotopes de ZrF

rouge, $\delta_{iso} > 0$ pour une transition de type $v' \leftarrow v'' = 0$ avec v' > 0. Par conséquent, une bande chaude c'est-à-dire une transition impliquant les niveaux v'' > 0 aura un $\delta_{iso} < 0$ cm⁻¹.

5.2.2 Identification des bandes d'origines de transition

Nous avons analysé le décalage isotopique des bandes de ZrF dans le domaine 400 - 475 nm dans le but d'identifier les bandes d'origines de transisition, c'est-à-dire celles avec $\delta_{iso} = 0 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons répertorié les bandes que nous avons balayé avec une résolution de 0,001 nm dans le tableau 5.2 avec le décalage isotopique entre l'isotope ⁹⁰ZrF et l'isotope ⁹⁶ZrF. Ces spectres à haute résolution figurent en annexe 6.5.3 page 225 de ce document.

Après une première analyse de ces décalages isotopiques, nous pouvons émettre les trois remarques suivantes :

- 1. Nous observons six bandes avec un $\delta_{iso} = 0.0 \text{ cm}^{-1}$. De ces six bandes, il n'y en a que deux qui sont suffisament intenses et que nous avons pu balayé à plus haute résolution : celle qui est isolée à 23114 cm⁻¹ notée (J) (voir les figures 5.5 et 5.6) et une autre à 22345 cm⁻¹ notée (R) qui est au voisinage d'une bande d'une autre transition électronique à 22335 cm⁻¹ notée (S). Ces deux bandes d'origines de transition sont indiquées sur la figure 5.3.
- 2. Avec un $\delta_{iso} = -2,8 \text{ cm}^{-1}$, la bande à 22335 cm⁻¹ est une bande chaude. Ce décalage isotopique est en accord avec nos simulations pour une transition avec v'' - v' = 1. De fait, c'est la seule bande chaude que nous ayons détecté dans tout le domaine 400 -475 nm. Ceci permet de dire que la majorité de la population est relaxée dans le niveau v'' = 0 et que par conséquent nous pouvons penser qu'il s'agit d'une transition de type $v' = 0 \leftarrow v'' = 1$ avec une fréquence à l'état excité voisine de 500 cm⁻¹.
- 3. Toutes les autres bandes ont un $\delta_{iso} > 0$ de part et d'autre sur l'ensemble du spectre.

Suite à ces observations, nous assignons la bande (J) comme étant une transition électronique partant de l'état fondamental de ZrF. Dans la mesure où certaines de ces transitions électroniques ont des bandes origines qui sont en dehors du domaine que nous avons étudié, c'est-à-dire plus au rouge, nous pouvons nous poser la question suivante : quelle garantie avonsnous que la bande (J) implique effectivement l'état fondamental de ZrF?

Celle-ci est la bande origine de transition 0 - 0 ($\delta_{iso} = 0$ comme indiqué sur la figure 5.5) la plus intense dans le domaine de bande intense entre 400 - 470 nm. En supposant dans un premier temps que toute la population de ZrF soit relaxée à l'état fondamental, nous pouvons dire que cette transition implique en effet l'état fondamental.

5.2.3 Stratégie pour analyser les transitions électroniques observées

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons en premier lieu à l'analyse de la bande origine de transition 0 - 0 (J) puisque d'une part c'est la bande la plus intense de toutes les bandes avec $\delta_{iso} = 0 \text{ cm}^{-1}$ et d'autre part elle est isolée de toute autre transition électronique. Par conséquent, nous avons pu effectuer une analyse de la structure rotationnelle de celleci grâce à un programme de simulation (voir paragraphe 5.3.2). Avec cette simulation, nous pouvons attribuer la transition.

Dans un deuxième temps, nous effectuerons une analyse vibrationnelle du spectre sur le domaine 400 - 470 nm avec les décalages isotopiques que nous possédons pour les bandes balayées à haute résolution. En effet, nous verrons comment nous pouvons obtenir une information sur la fréquence vibrationnelle à partir de la bande chaude détectée. Puis, nous tenterons de relier des bandes aux structures rotationnelles caractéristiques comme nous le verrons pour une première transition de type $\Pi \leftarrow \Sigma$ au paragraphe 5.3.3.5 et une deuxième de type $\Sigma \leftarrow \Sigma$ au paragraphe 5.3.3.4.

En dernier lieu, nous tenterons de donner une explication quant à la complexité du spectre vibrationnel observé pour le domaine 400 - 470 nm liée aux nombreuses transitions électroniques observées dans la mesure où certaines d'entres elles ont une structure rotationnelle résolue.

Label	Origine	$\delta_{\rm iso}~({\rm cm}^{-1})$	$v' \leftarrow v''$	Figure	Label	Origine	$\delta_{\rm iso}~({\rm cm}^{-1})$	$v' \leftarrow v''$	Figure
(A)	23568	5,6	2-0	15	(O)	22894	4,6	2-0	23
(B)	23543	10,1	4-0	16	(\mathbf{P})	22884	7,4	3-0	23
(C)	23503	12,9	5-0	17	(Q)	22513	2,0	1-0	24
(D)	23418	6,9	3-0		(R)	22345	0,0	0-0	25
(E)	23355	8,2	3-0		(\mathbf{S})	22335	-2,8	0-1	25
(F)	23340	0,0	0-0		(T)	22171	$4,\!2$	2-0	26
(G)	23278	5,2	2-0		(U)	22105	2,3	1-0	27
(H)	23188	5,4	2-0		(V)	21801	7,3	3-0	28
(I)	23160	4,1	2-0	18	(W)	21745	0,0	0-0	29
(\mathbf{J})	23114	0,0	0-0	19	(\mathbf{X})	21292	0,0	0-0	30
(K)	23030	1,7	1-0	20	(\mathbf{Y})	21285	5,3	2-0	30
(L)	23028	0,0	1-1	20	(Z)	21268	2,7	1-0	30
(M)	22987	5,9	2-0	21	(AA)	21187	12,6	5-0	31
(N)	22944	4,7	2-0	22					

BLE 5.2 – Analyse $\delta_{\rm iso}$

- ,		
•		
:		T_{ℓ}
ļ		ABLE
		5.2



FIGURE 5.5 – Bande origine de transition 0 - 0 à 23114 cm⁻¹. Cette figure représente le signal normalisé des cinq isotopes stables de ⁹⁰ZrF obtenu simultanément vers 23114 cm⁻¹. Chaque bande présente une structure rotationnelle avec une branche Q centrée vers 23114 cm⁻¹, une branche R qui se retourne et une branche P comme indiqué sur le spectre de l'isotope ⁹⁰ZrF. Le rapport signal sur bruit pour l'isotope ⁹⁶ZrF est très faible étant donné qu'il ne représente moins de 2% des isotopes de ZrF.



FIGURE 5.6 – Agrandissement de la bande (J) origine de transition 0 - 0 à 23114 cm⁻¹. Les cinq isotopes stables de ZrF ont un $\delta_{iso} = 0$ cm⁻¹. Ceci confirme que la bande (J) observée à 23114 cm⁻¹ est bien une bande 0 - 0.

5.3 Simulation de la structure rotationnelle des bandes observées

La simulation de cette bande origine de transition doit permettre d'avoir accès à la nature des états électroniques mis en jeu ainsi que les constantes rotationnelles qui y sont associées. Toutefois, avant de procéder à une simulation, il est nécessaire d'émettre certaines hypothèses, qui seront discutées au paragraphe 5.3.1, sur le type de bande à simuler de façon à faire un premier tri des transitions à étudier. D'une part, nous avons considéré ces transitions en nous basant sur l'étude du radical isovalent ZrCl [4]. D'autre part, nous avons utilisé le programme RLS, qui sera détaillé au paragraphe 5.3.2, qui simule l'intensité et la position des raies rotationnelles d'une transition dipolaire électrique permise. La comparaison du contour rotationnel ainsi simulé avec le spectre expérimental observé permet ensuite d'affirmer ou non nos hypothèses.

5.3.1 Hypothèses sur l'état fondamental de ZrF

5.3.1.1 Première analyse visuelle de la structure rotationnelle de la bande (J) à 23114 $\rm cm^{-1}$

En observant à l'oeil les bandes résolues rotationnellement de la figure 5.7, nous pouvons tirer les informations suivantes [62] :

- 1. Nous pouvons raisonablement identifier comme indiqué sur la figure 5.7 une branche Q pour chacunes des deux transitions bien que nous n'ayons pas la résolution suffisante avec notre laser pour la résoudre. De plus, nous pouvons qualitativement dire que l'intensité de la branche Q est deux fois plus intense que la branche P pour ces deux transitions. Ceci est bien en accord avec la théorie générale des spectres des molécules diatomiques [62].
- L'existence d'une branche Q indique que la transition observée n'est pas de type Σ ← Σ.
 En effet, selon les règles de sélection pour une transition avec Λ = 0 pour les deux états, les transitions avec ΔJ = 0 sont interdites et par conséquent celle-ci n'est pas visible.
- 3. La branche Q se dégrade très rapidement après l'origine de bande sans se chevaucher avec la branche P. Ceci indique que la transition observée est probablement de type $\Delta \Lambda = 0$ avec $\Lambda \neq 0$.
- 4. La tête de la branche R est très marquée. Cela suggère un repliement de la branche du au fait que les constantes rotationnelles des deux états électroniques sont différentes avec

B' < B''. Par ailleurs, nous pouvons noter en comparant les deux bandes de la figure 5.7 que la branche R de la bande (J) se retourne plus tardivement que celle de la bande (U), c'est-à-dire pour un J plus élevé. Ceci à pour conséquence que l'intensité de la branche R pour cette bande est plus faible que la bande (J).

5. La branche P est suffisament résolue pour que nous puissions tenter un ajustement quadratique de ces raies. Si l'attribution des raies de la branche P est exacte comme indiquée sur la figure 5.11 cet ajustement permet d'obtenir l'origine de bande ν_0 , la constante rotationnelle de l'état fondamental B' et celle de l'état excité B".



FIGURE 5.7 – Comparaison des bandes (J) et (U) à 23114 et 22104 cm⁻¹ respectivement. Cette figure représente les deux spectres obtenus pour l'isotope ⁹⁴ZrF à ces deux longueurs d'onde. La bande à 23114 cm⁻¹ est la bande d'origine de transition 0 - 0. Nous pouvons observer que l'allure générale des deux spectres ne sont pas identiques. La branche R se retourne plus tard pour la bande à 22104 cm⁻¹.

5.3.1.2 Comparaison avec le système isovalent ZrCl

Après ces constatations, nous pouvons maintenant considérer les transitions à simuler en

nous basant sur l'étude du radical isovalent ZrCl [4]. Comme nous l'avons vu au chapitre 4 page 115, cette étude a montré que l'état fondamental de ZrCl est un état $^{2}\Delta$. En supposant que ZrF se comporte comme ZrCl, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'état fondamental de ZrF soit également un état $^{2}\Delta$. De fait, c'est le cas comme nous le verrons avec la simulation de la structure rotationnelle au paragraphe 5.3.3.1 page 147. Ce résultat est en accord avec les calculs *ab initio* présentés au paragraphe 5.5 page 183 de ce chapitre.

Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment pour ZrCl et comme nous le verrons avec les calculs *ab initio* sur ZrF, les états ${}^{4}\Sigma^{-}$, ${}^{4}\Phi$ et ${}^{4}\Pi$ sont très proches en énergie, c'est-à-dire à moins de 2000 cm⁻¹, de l'état fondamental ${}^{2}\Delta$. Donc, il convient également de comparer le contour rotationnel des spectres simulés pour les transitions à partir de ces trois états avec la bande (J) observée expérimentalement à 23114 cm⁻¹ (voir paragraphe 5.3.2 page 141). Néanmoins, nous verrons que nous sommes capables de simuler d'autres bandes avec $\delta_{iso} \neq 0$ que nous avons observées avec des transitions de type ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-} \leftrightarrow {}^{4}\Sigma^{-}$.

Les transitions électroniques auxquelles nous devons nous intéresser sont indiquées dans le tableau 5.3 selon la règle de sélection des transitions dipolaires électriques $\Delta \Lambda = 0$, ± 1 [62].

Etat fondamental	Etat excité	$\Delta\Lambda$
$^{2}\Delta$	$^{2}\Pi$	-1
$^{2}\Delta$	$^{2}\Delta$	0
$^{2}\Delta$	$^{2}\Phi$	+1
$4\Sigma^{-}$	$4\Sigma^{-}$	0
$^{4}\Sigma^{-}$	${}^{4}\Pi$	+1

TABLE 5.3 – Transitions électroniques à partir d'un état $^{2}\Delta$ et $^{4}\Sigma^{-}$

Dans le tableau 5.3, les termes électroniques avec $\Lambda \neq 0$ possèdent $2\mathbf{S} + 1$ composantes (voir tableau 5.4) qui résultent de l'interaction de \mathbf{S} avec le champ magnétique produit par le moment angulaire orbitalaire des électrons. L'énergie électronique d'un multiplet est donné en première approximation par l'équation 5.8 :

$$T_{e} = T_{0} + A\Lambda\Sigma$$
(5.8)

où A est la constante de couplage spin-orbite de l'état excité en absorption. Les multiplets sont donc séparés de $A \times \Lambda$ pour un terme électronique. Par exemple, les 4 multiplets de l'état ${}^{4}\Phi$ sont séparés de 3 A_{Φ} cm⁻¹ tandis que les deux multiplets de l'état ${}^{2}\Delta$ sont séparés de 2 A_{Δ} cm⁻¹. Quant aux multiplets de l'état ${}^{4}\Pi$, ils sont séparés seulement de A_{Π} cm⁻¹.

Nous pouvons supposer que le radical ZrF produit au cours de l'ablation laser a eu le temps nécessaire de se relaxer par collision pendant les ~ 200 μ s qui s'écoulent entre l'instant où ils sont produits et le moment où ils arrivent au niveau de la zone d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol. Donc, pour l'état ² Δ , seul le multiplet ayant l'énergie la plus basse donnée par l'équation 5.8 c'est-à-dire l'état ² $\Delta_{3/2}$ est peuplé. C'est cette composante de l'état ² Δ que nous allons considérer dans nos simulations.

Par ailleurs, notons que pour l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ les multiplets sont dégénérés étant donné que Ω n'est plus défini. Cet état en effet appartient au cas (b) de Hund (voir le chapitre 3.3.1.2 page 104) contrairement aux états avec $\Lambda \neq 0$ qui appartiennent au cas (a) de Hund. Si l'état fondamental de ZrF était un état ${}^{4}\Sigma^{-}$, nous aurions une structure de bande différente. D'une part, pour une transition de type $\Sigma \leftarrow \Sigma$, il n'y aurait pas de branche Q selon les règles de sélection. D'autre part, la transition de type $\Pi \leftarrow \Sigma$ à une structure de bande complexe et la simulation indique que nous devrions observer au moins 4 bandes d'origines de transition 0 - 0 séparées en énergie par la constante spin-orbite A_{Π} comme indiqué dans le tableau 5.3. De plus, l'intensité de ces quatres bandes d'origines de transitions sont comparables. Or, la présence d'une branche Q ne va pas dans le sens d'une transition de type $\Sigma \leftarrow \Sigma$, ni la présence de quatres bandes d'origines de transition 0 - 0 équidistantes de quelques centaines de cm⁻¹ pour une transistion de type $\Pi \leftarrow \Sigma$. Donc, nous pouvons raisonnablement penser que la transition 0 - 0 observée à 23114 cm⁻¹, la bande (J), ne fait pas intervenir d'état ${}^{4}\Sigma^{-}$.

En résumé, d'après nos observations de la bande d'origine de transition 0 - 0 la plus intense à 23114 cm⁻¹ et l'étude du radical ZrCl, nous avons tenté en premier lieu une simulation de type ${}^{2}\Delta \leftarrow {}^{2}\Delta$.

TABLE 5.4 – Termes électroniques et multiplets

Terme	$2\mathbf{S}+1$	Σ	Λ		Mul	tiplets	
$^{4}\Phi$	4	$\frac{3}{2}$	3	${}^4\Phi_{rac{9}{2}}$	${}^4\Phi_{rac{7}{2}}$	${}^4\Phi_{rac{5}{2}}$	${}^4\Phi_{rac{3}{2}}$
${}^{4}\Pi$	4	$\frac{3}{2}$	1	${}^{4}\Pi_{\frac{5}{2}}$	${}^{4}\Pi_{\frac{3}{2}}$	${}^{4}\Pi_{\frac{1}{2}}$	${}^{4}\Pi_{-\frac{1}{2}}$
$^{2}\Delta$	2	$\frac{1}{2}$	2		$^{2}\Delta_{\frac{5}{2}}$	$^{2}\Delta_{\frac{3}{2}}$	

5.3.2 Le programme RLS

Nous avons utilisé le programme RLS (pour Rotational Line Strengths) pour simuler le contour rotationnel d'une transition électronique afin de le comparer aux structures rotationnelles observées. Ce programme permet de calculer la position et l'intensité des raies d'une transition dipolaire électrique permise comme indiqué sur la figure 5.8. Ceci est réalisé à partir des constantes moléculaires, qui sont données en entrée du programme, en utilisant les éléments de matrice de l'hamiltonien de Zare et al. [76].

Nous avons procédé de la façon suivante pour la simulation de la structure rotationnelle d'une transition dipolaire électrique permise :

- Premièrement, nous établissons la fiche d'entrée pour le programme RLS en fonction de la transition (^{2S+1}Λ' ← ^{2S+1}Λ") que nous souhaitons simuler. Les paramètres principaux à ajuster sont les suivants : la température rotationnelle T_{rot}, les constantes rotationnelles de l'état fondamental, B" et de l'état excité, B', la constante spin-orbite de l'état fondamental A' et de l'état excité A". Notons tout d'abord que les constantes spin-orbite sont importantes notamment dans le cas de la transition de type Π ← Σ où l'intensité des quatres transitions vers les quatres multiplets sont d'intensité comparables. Ensuite, plus la température rotationnelle est élevée, plus les composantes spin-orbite autres que celle qui a l'énergie la plus basse sont peuplées.
- 2. Deuxièmement, l'exécution du programme RLS produit un fichier de données qui contient la position et l'intensité des raies rotationnelles. Nous obtenons ainsi le spectre $b\hat{a}ton$, c'est-à-dire que les raies rotationnelles sont représentées uniquement par des droites proportionnelles aux intensités. Plus précisément, ce fichier indique la position des raies rotationnelles demandées pour les branches avec $\Delta J = 0,-1$ et +1 c'est-à-dire Q(J), P(J) et R(J) respectivement. Le poids relatif des raies est obtenu en calculant la distribution thermique des niveaux rotationnels.
- 3. Troisièmement, la convolution du spectre *bâton* par une fonction gausienne représentant la résolution du laser donne le contour rotationnel observé expérimentalement.

Nous avons adopté la stratégie suivante pour obtenir un ensemble de bandes. En premier lieu, nous avons cherché à simuler la bande d'origine de transition 0 - 0 (J) à 23114 cm⁻¹. Puis, après avoir obtenu une simulation qui reproduise la structure rotationnelle observée, nous avons fixé certains paramètres (T_{rot} et B") avant d'effectuer la simulation pour d'autres bandes qui visuellement ressemblent à cette transition 0 - 0. En effet, la simulation a un sens, uniquement si nous pouvons reproduire d'autres structures rotationnelles en gardant la même température rotationnelle. Les contours rotationnels simulés sont en effet très sensibles à ce paramètre. Puis, si nous attribuons l'état fondamental comme étant un état $^{2}\Delta$, il nous faut simuler les autres transitions à partir de celui-ci avec la même constante rotationnelle B" que nous obtenons pour la transition 0 - 0 (J).



FIGURE 5.8 – Simulation de contours rotationnels avec le programme RLS avec $T_{\rm rot}$ = 20 K.


FIGURE 5.9 – Simulation de contour rotationnel avec le programme RLS avec $T_{\rm rot}$ = 20 K.

5.3.3 Analyse de transitions électroniques observées

Nous avons souhaité commencer cette partie en faisant un résumé des principaux résultats obtenus avec la simulation des contours rotationnels dans le but de simplifier la compréhension. La simulation est un processus itératif, long, et nécessite un nombre d'essai important avant d'aboutir à un résultat comparable au spectre expérimental observé.

Dans la mesure du possible, nous avons effectué un ajustement quadratique de la branche P (voir le paragraphe 5.3.3.1) dans le but d'obtenir des données de départ pour la simulation en tenant compte de la structure observée.

L'ensemble des transitions étudiées sont résumées sur la figure 5.10. Elles sont au nombre de cinq et nous pouvons les classer en deux groupes :

- 1. Trois transitions de type doublet doublet : ces trois transitions en absorption ont pour état du bas, l'état fondamental X $^{2}\Delta$. La bande origine de transition 0 - 0 (J) à 23114 cm⁻¹ correspond à une transition de type $^{2}\Delta \leftarrow X ^{2}\Delta$. Nous avons également identifié une deuxième transition du même type vers un autre état électronique excité de symétrie $^{2}\Delta$ différent (ces deux états $^{2}\Delta$ sont séparés de 1009 cm⁻¹). Elle correspond à la bande (U) à 22105 cm⁻¹. La troisième transition implique un état excité de symétrie $^{2}\Phi$ et correspond à la bande (N) à 22944 cm⁻¹.
- 2. Deux transitions de type quartet quartet : ces deux transitions en absorption ont pour état du bas, le premier état excité ⁴Σ⁻ de ZrF. La bande (A) à 23568 cm⁻¹ correspond à une transition de type ⁴Σ⁻ ← ⁴Σ⁻. Nous avons été capable de simuler une deuxième transition vers un état de symétrie ⁴Π. Elle correspond à la bande (Y) à 21285 cm⁻¹. De plus, nous avons pu la relier à la bande (V) à 21801 cm⁻¹, c'est-à-dire (Y) et (V) font parties de la même progression de la transition électronique ⁴Π ← ⁴Σ⁻. La fréquence ω_e' pour l'état ⁴Π vaut 516 cm⁻¹ comme indiqué sur la figure 5.10. Celle-ci correspond tout à fait avec une fréquence attendue pour ZrF.

La simulation du contour rotationnel donne accès à la valeur de R''_e et R'_e ¹. Avec ces valeurs pour les distances interatomiques (avec en moyenne $\Delta R \sim 0.1$ Å pour chaque transition) et $\omega_e = \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, nous avons effectué une simulation des facteurs de Frank-Condon afin d'avoir une idée de l'allure de la progression vibrationnelle attendue. Celles-ci indiquent que chaque

^{1.} La constante rotationnelle B_e est reliée à la distance internucléaire à l'équilibre R_e par l'expression : $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu R_e}$

transition électronique appartiendrait à une progression vibrationnelle avec au moins 3 bandes d'intensités comparables (voir figure 5.22(b)).

Néanmoins, comme nous le verrons au cours de ces simulations, nous avons été capable de relier uniquement les bandes (Y) et (V) à une même progression vibrationnelle. Nous pensons que l'abscence de progressions vibrationnelles régulières est due au fait que les niveaux vibrationnels sont fortement perturbés par le couplage spin-orbite (c'est-à-dire entre deux états électroniques de même Ω) étant donné la forte densité d'états électroniques dans le domaine spectral étudié.

Voyons maintenant en détail la simulation de chacunes de ces bandes.



FIGURE 5.10 – Energies relatives entre les états électroniques excités étudiés. Les transitions à partir de l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ ont été décalés en énergie de + 762 cm⁻¹ ce qui correspond à l'écart énergétique avec l'état fondamental X ${}^{2}\Delta$ d'après le calcul *ab initio* (voir paragraphe 5.5).

5.3.3.1 Simulation du contour rotationnel de la bande (J) à 23114 cm⁻¹ : Transition de type ${}^{2}\Delta \leftarrow \mathbf{X} {}^{2}\Delta$

Avant d'aborder la similation de la structure de la bande rotationnelle à 23114 cm⁻¹, nous faisons un bref rappel des termes et des règles de sélection que nous allons utiliser dans la suite de ce chapitre. La lettre J désigne le moment angulaire totale de la diatomique ZrF pour une transition impliquant deux états appartenant au cas (a) de Hund. $J = \Omega + N$ avec $\Omega = \Lambda + \Sigma$ et N le moment angulaire de la rotation des noyaux.

L'énergie des niveaux rotationnels est donné par l'équation 5.9 :

$$F_{\nu}(J) = B_{\nu}[J(J+1) - \Omega^{2}]$$
(5.9)

Pour une valeur de Ω donnée, nous avons :

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \tag{5.10}$$

En supposant que cette transition soit de type ${}^{2}\Delta \leftarrow {}^{2}\Delta$, la première raie de la branche P apparait alors pour une valeur de $J = \frac{5}{2}$. Etant donné que J ne peut être plus petit que Ω , la plus petite valeur de $J = \Omega = \frac{3}{2}$ pour un état ${}^{2}\Delta$.

Les branches P et R sont données par l'expression suivante [62] :

$$\nu = \nu_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2$$
(5.11)

avec m = -J pour la branche P et m = J + 1 pour la branche R.

Etant donné que la branche R se retourne pour la bande (J), nous ne pouvons considérer que la branche P pour effectuer une attribution. Si les pics rotationnels de celle-ci sont correctement attribués comme indiqué sur la figure 5.11, l'ajustement quadratique obtenu avec l'équation 5.11 donne accès à la valeur de ν_0 , B'_v et B''_v . La position des raies rotationnelles de la branche P sont données dans le tableau 5.5.

De l'ajustement quadratique tracé sur la figure 5.12, nous obtenons les valeurs suivantes : $\nu_0 = 23113,75 \text{ cm}^{-1}, B_v'' = 0,2996 \text{ cm}^{-1}$ et $B_v' = 0,2704 \text{ cm}^{-1}$ qui sont résumées dans le tableau 5.6. Avec ces constantes rotationnelles, nous avons ensuite simulé la transition électronique de type ${}^2\Delta \leftarrow {}^2\Delta$ dans le but de le comparer au spectre expérimental. Ces simulations ont été réalisées à différentes températures rotationnelles avec $10 < T_{rot} < 120$ K. Elles sont indiquées sur la figure 5.13 pour $T_{rot} = 10$ et 20 K et sur la figure 5.14 pour $T_{rot} = 30$ et 40 K respectivement.

De façon générale, nous pouvons résumer la simulation des structures rotationnelles d'une bande comme étant le résultat d'un procéssus itératif dans le sens où nous répétons les trois étapes suivantes jusqu'à la convergence du contour rotationnel de la bande simulée avec la bande observée expérimentalement :

- 1. La première étape consiste à attribuer les J pour le spectre expérimental dans le but d'effectuer un premier ajustement avec l'équation 5.11 afin d'obtenir une première estimation de B' et B". Ces valeurs seront ensuite utilisées par le programme pour la simulation. Par ailleurs, nous avons basé notre estimation pour la température rotationnelle, T_{rot} , sur des études spectroscopiques similaires menées avec le même dispositif expérimental sur CaF. Notre valeur de départ pour $T_{rot} = 30$ K.
- 2. La deuxième étape consiste à simuler le contour rotationnel avec le programme RLS.
- 3. Dans la troisième étape, nous comparons la bande simulée avec la bande obtenue expérimentalement. Le résultat de la simulation est positif, si elle reproduit d'une part l'intensité des raies rotationnelles des branches P, Q et R et d'autre part la position des pics de la branche P. Sinon, nous effectuons une nouvelle attribution des J et nous répétons ce processus jusqu'à convergence.

Notons premièrement que le paramètre T_{rot} joue sur l'allure générale du spectre en terme d'intensité des branches P, Q et R mais non pas sur la position des raies. En effet, plus la temprérature rotationnelle est élevée, plus le niveau rotationnel de la diatomique ZrF qui est le plus peuplé, c'est-à-dire J_{max} , sera élevé. Cela a pour conséquence d'une part de décaler le maximum d'intensité pour la branche P vers le rouge comme indiqué sur la figure 5.13 pour T_{rot} 10 et 20 K et la figure 5.14 pour T_{rot} 30 et 40 K respectivement. D'autre part, nous pouvons noter que l'intensité de la branche Q diminue plus la T_{rot} est élevée.

Deuxièmement, la simulation pour T_{rot} 20 K (voir la figure 5.14(b)) reproduit les intensités des branches Q et R observées de même que l'ensemble des premières raies de la branche P qui

sont peuplées. Toutefois, notons également que la simulation reproduit moins bien les intensités des niveaux rotationnels élevés de celle-ci. Nous pouvons expliquer cette différence parce que dans notre simulation, nous avons considéré une seule température rotationnelle alors que la population dans les différents J" est très certainement bimodale, c'est-à-dire une superposition de deux distributions à deux températures différentes.

Or, avec notre dispositif expérimental d'ablation laser et de jet moléculaire supersonique, il n'est pas étonnant d'observer deux distributions de température rotationnelle : d'une part celle qui est majoritaire et qui correspond aux radicaux qui sont refroidis dans le jet moléculaire et d'autre part une deuxième distribution avec une population moins importante que la première cependant mais avec une température rotationnelle plus élevée. Donc, pour simuler la partie de la branche P qui correspond aux radicaux avec une température rotationnelle plus élevée, il faudrait réaliser une simulation qui tienne compte des deux populations de radiaux avec deux distributions thermiques différentes.

Les facteurs Frank-Condon obtenus (voir figure 5.22) pour les transitions vibroniques 0 - 0, 1 - 0, 2 - 0 et de façon moins intense 3 - 0 étant non nulles, nous devrions pouvoir observer une progression vibrationnelle à partir de cette origine de bande 0 - 0. Or, ce n'est pas le cas car celle-ci ne peut être reliée à une transition avec $\delta_{iso} \sim 2.5$ cm⁻¹ pour une 1 - 0 à environ ~ 500 cm⁻¹ ni une transition avec $\delta_{iso} \sim 5.2$ cm⁻¹ pour une 2 - 0 à environ ~ 1000 cm⁻¹ au bleu.

Les niveaux vibrationnels dans l'état $^{2}\Delta$ sont très certainement perturbés par couplage spin-orbite avec des niveaux vibrationnels d'états électroniques, de même Ω (voir la figure 5.26 page 182), qui sont très proches en énergie. Ces perturbations expliqueraient l'abscence de ces transitions vibroniques.

5.3.3.2 Simulation du contour rotationnel de la bande (U) à 22105 cm⁻¹ : Transition de type ${}^{2}\Delta \leftarrow X {}^{2}\Delta$

Comme indiqué sur la figure 5.15, la bande de transition 1 - 0 à 22105 cm⁻¹ peut être simulé avec une transition de type ${}^{2}\Delta \leftarrow {}^{2}\Delta$ avec la même constante rotationnelle pour l'état fondamental X ${}^{2}\Delta$ déterminée pour la bande (J) précédemment. Nous avons ainsi pu simuler une autre transition vers un autre état ${}^{2}\Delta$ dans le domaine 400 < λ < 470 partant de l'état fondamental X ${}^{2}\Delta$. Celle-ci aurait une origine de transition vers 21600 cm⁻¹, c'est-à-dire à ~ 1500 cm⁻¹ en dessous de l'état ${}^{2}\Delta$ de la transition 0 - 0 (J).



FIGURE 5.11 – Attribution de la branche P de la transition 0 - 0 à 23114 cm⁻¹ - Bande (J). Nous avons utilisé cette attribution pour simuler une transition de type ${}^{2}\Delta \leftarrow {}^{2}\Delta$. Celle-ci permet d'obtenir l'origine de bande ν_{0} , la constante rotationnelle de l'état fondamental B' et celle de l'état excité B" en effectuant un ajustement quadratique (voir figure 5.12).

J'	J″	Position (cm^{-1})				
$^{94}\mathrm{ZrF}$ [23,1] $^2\Delta \leftarrow \mathrm{X}^2\Delta$ 0 - 0						
1.5	2.5	23112.25				
2.5	3.5	23111.29				
3.5	4.5	23110.64				
4.5	5.5	23109.68				
5.5	6.5	23108.72				
6.5	7.5	23107.87				
7.5	8.5	23106.80				
8.5	9.5	23105.73				
9.5	10.5	23104.56				
10.5	11.5	23103.28				
11.5	12.5	23102.10				
12.5	13.5	23100.82				
13.5	14.5	23099.33				
14.5	15.5	23097.84				

TABLE 5.5 – Attribution de la branche P de la bande à 23114 $\rm cm^{-1}$



FIGURE 5.12 – Ajustement quadratique de la branche P à 23114 cm⁻¹. Cet ajustement est réalisé sur les raies de la branche P du tableau 5.5 avec l'équation 5.11.

Avec un décalage isotopique de 2,3 cm⁻¹ nous obtenons une fréquence de vibration $\omega'_{\rm e}$ à l'état excité de l'ordre de 500 cm⁻¹. La simulation Frank-Condon (voir figure 5.22(b)) indique que la bande origine de transition 0 - 0 doit avoir une intensité comparable avec la bande de transition 1 - 0 observée à 22105 cm⁻¹. De même, la transition 3 - 0 doit être visible mais à plus faible intensité. Toutefois, nous n'avons pas détecté de bande origine de transition 0 - 0 au rouge, ni de progression au bleu de celle-ci respectivement à ~ 500 cm⁻¹.

Si toutefois nous recherchons la position de la première bande 0 - 0 dans le tableau 5.2 pouvant être reliée à celle-ci, elle se trouve seulement à 360 cm⁻¹ (bande (W) à 21745 cm⁻¹). Ceci implique une fréquence de vibration qui parraît trop petite. D'autre part, il existe une deuxième bande 0 - 0 à 21292 cm⁻¹, celle notée (X), mais néanmoins ceci donnerait une valeur trop grande de 813 cm⁻¹ pour une fréquence de vibration.

5.3.3.3 Simulation du contour rotationnel de la bande (N) à 22944 cm⁻¹ : Transition de type ${}^{2}\Phi \leftarrow \mathbf{X} {}^{2}\Delta$

Le contour rotationnel de la bande (N) à 22944 cm⁻¹ a été simulé avec une transition de type ${}^{2}\Phi \leftarrow {}^{2}\Delta$ (voir figure 5.16). Le décalage isotopique de 4,7 cm⁻¹ indique que c'est une









transtion 2 - 0. Par conséquent, nous pouvons estimer la position de l'origine de bande 0 - 0 vers ~ 21900 cm⁻¹.

La simulation des facteurs de Frank-Condon est illustré sur la figure 5.22(e). Elle indique que les transitions à partir de v'' = 0 vers les quatre premiers niveaux vibrationnels de l'état excité ${}^{2}\Phi$ ont de l'intensité avec les bandes 1 - 0 et 2 - 0 ayant pratiquement les mêmes intensités.

La bande (Q) à 22513 cm⁻¹ (voir figure 24(a) en annexe) présente un décalage isotopique de 2,0 cm⁻¹ ce qui est cohérent avec une transition de type 1 - 0 qui pourrait être reliée à celle-ci. Néanmoins, nous ne pouvons pas conclure quant à l'allure générale du spectre qui n'est pas très ressemblante à une transition de type ${}^{2}\Phi \leftarrow {}^{2}\Delta$. De plus, la fréquence ω_{e} serait de 431 cm⁻¹, c'est-à-dire plus faible que celle attendue.

5.3.3.4 Simulation du contour rotationnel de la bande (A) à 23568 cm⁻¹ : Transition de type ${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$

Avant d'aborder la simulation d'une transition de type ${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$, nous faisons tout d'abord un rappel des notations et des règles de sélection pour une transition impliquant deux états appartenant au cas (b) de Hund.

Avec $\Lambda = 0$ et $S \neq 0$, l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ appartient au cas (b) de Hund avec comme particularité que S n'est plus couplé à l'axe internucléaire. Par conséquent, Ω n'est plus défini. Le moment angulaire totale sans spin est désigné par la lettre K qui prend toutes les valeurs entières positives y compris 0.

Les moments angulaires K et S forment un vecteur résultant J, le moment angulaire total incluant le spin avec J pouvant prendre les valeurs :

$$J = (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), ..., |K - S|$$
(5.12)

Par conséquent, toutes les valeurs de K ont (2 S + 1) composantes sauf pour K < S. De plus, la rotation de la molécule produit un couplage magnétique entre S et K qui est responsable de la séparation des (2 S + 1) composantes de chaque niveau K. Cette séparation se traduit dans l'expression des niveaux rotationnels par la constante spin-rotation γ .



En conséquence, chaque niveau K de la branche P est composé de 4 raies distinctes et dont la séparation augmente avec K. Nous n'avons pas la résolution suffisante avec notre laser pour mettre en évidence cette séparation comme nous pouvons le constater sur la figure 5.17(b). Néanmoins, nous pouvons distinguer un élargissement caractéristique pour les K élevés.

Toutefois, nous avons quand même réalisé une simulation de celle-ci en tenant compte de la constante spin-rotation γ et de la résolution de notre laser. Comme indiqué sur la figure 5.17 nous arrivons à simuler le contour rotationnel de celle-ci de manière satisfaisante. Pour cela, nous avons utilisé comme valeur de départ pour $\gamma = 0,17145 \text{ cm}^{-1}$ de la transition à [19.7]0.5 de l'état $^{2}\Sigma$ de l'isotope $^{178}\text{Hf}^{19}\text{F}$ étudiée par Adam et al. [77]. Notons par ailleurs que $^{178}\text{Hf}^{19}\text{F}$ a une masse réduite comparable à $^{90}\text{Zr}^{19}\text{F}$ et que les constantes rotationnelles sont également comparables à celles que nous avons trouvé pour ZrF.

Le décalage isotopique sur la figure 5.17(a) indique que v' = 2 à partir du niveau vibrationnel v'' = 0 de l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ si bien que la bande origine de transition 0 - 0 devrait se trouver ~ 22450 cm⁻¹. D'après le tableau 5.2, il existe une bande origine de transition 0 - 0 à 22345 cm⁻¹, la bande (R), qui est en partie emmêlée avec la seule bande chaude détectée sur tout le domaine étudié. Néanmoins, celle-ci semble posséder une branche Q comme indiquée sur la figure 5.21 ce qui ne peut être le cas pour une transition de type ${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$. De plus, la simulation Frank-Condon indique que la transition 0 - 0 est beaucoup plus faible en intensité comparée à celle pour $2 \leq v' < 6$.

Nous avons également une transition avec un δ_{iso} qui est en faveur d'une transition de type 1 - 0 à 23030 cm⁻¹, la bande (K). Cette bande est située à 548 cm⁻¹ et nous pouvons également l'attribuer comme étant une transition de type ${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$. Donc, la bande (A) et et la bande (K) appartiennent toutes deux à la même progression de la transition électronique à partir de l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$.

5.3.3.5 Simulation du contour rotationnel de la bande (Y) à 21285 cm⁻¹ et (V) à 21801 cm⁻¹ : Transition de type ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$

Nous avons pu simuler le contour rotationnel de la bande (V) avec une transition de type ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-2}$ comme indiqué sur la figure 5.18(b) avec la même constante rotationnelle B" utilisée pour la transition de type ${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ simulée au paragraphe 5.3.3.4 page 156.

^{2.} Nous pouvons citer en exemple l'analyse de la transition b $^4\Sigma^- \to {}^4\Pi_i$ de NO [78] par K. P. Huber et M. Vervloet.



La bande à (Y) a une structure rotationnelle comparable à la bande (V) comme indiqué sur la figure 5.18(a). De plus elles sont séparées de 516 cm⁻¹ et le décalage isotopique des deux transitions va dans le bon sens, c'est-à-dire $\delta_{iso} = 5,4$ cm⁻¹ (transition 2 - 0) et 7,3 cm⁻¹ (transition 3 - 0) respectivement. La bande origine de cette transition se trouve ~ 20200 cm⁻¹ ce qui est en dehors du domaine étudié de même que la transition 1 - 0 correspondante. Par ailleurs, la simulation Frank-Condon (voir figure 5.22(a)) indique que la transition 4 - 0 est deux fois moins intense que la transition 2 - 0. Nous ne détectons pas de bande vers ~ 22317 cm⁻¹ au bleu de la transition 3 - 0 à 21801 cm⁻¹.

Notons également que le fait de pouvoir associer ces deux bandes à la même transition ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ nous permet d'obtenir une mesure de la fréquence de vibration à l'état exité ${}^{4}\Pi$ de 516 cm⁻¹.

Toutefois, il existe une contradiction au fait que nous pouvons simuler ces deux bandes avec une transition de type ${}^{4}\Pi_{-\frac{1}{2}} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ sans pour autant détecter les 3 autres transitions qui théoriquement y sont associées. En effet, comme la simulation l'indique sur la figure 5.9, nous devrions observer quatres bandes ayant des intensités comparables qui présentent toutes le même décalage isotopique et séparées de A_{Π} cm⁻¹. Ces quatres transition correpondent aux transitions vers les quatres multiplets ${}^{4}\Pi_{-\frac{1}{2}}$, ${}^{4}\Pi_{\frac{1}{2}}$, ${}^{4}\Pi_{\frac{3}{2}}$ et ${}^{4}\Pi_{\frac{5}{2}}$ à partir de l'état ${}^{4}\Sigma^{-3}$.

La constante spin-orbite pour l'atome de Zr est de $\zeta(4d) = 387 \text{ cm}^{-1}$ et celle de l'ion Zr⁺ est de $\zeta(4d) = 363 \text{ cm}^{-1}$ d'après les valeurs tabulées par Lefebvre-Brion et Field [63]. Comparativement à l'étude sur ZrCl, la séparation des quatres multiplets de la transition [24.1] ${}^{4}\Gamma \leftarrow {}^{4}\Phi$ est de l'ordre de ~ 180 cm⁻¹ [4, 3]. Pour la transition ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ vers 410 nm observée également en émission par Jordan et al. [67], les transitions [24.5] ${}^{4}\Pi_{\frac{3}{2}} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ et [24.7] ${}^{4}\Pi_{\frac{5}{2}} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ sont séparées de 173 cm⁻¹. Pour ces deux transitions, la séparation des transitions correspondant aux différents multiplets sont ~ $\frac{1}{2} \zeta(4d)$ pour l'ion Zr⁺. Par ailleurs, la constante spin-orbite Adans la diatomique dépend principalement de l'atome métallique [79].

Si nous considérons que la transition observée pour ZrF est équivalente à celle observée pour ZrCl vers 410 nm, alors nous devrions observer une série de trois autres transitions de type 3 - 0 au bleu de la transition (V) à 21801 cm⁻¹ et de même pour la transition (Y) 2 - 0 à 21285 cm^{-1} .

^{3.} Nous faisons ici l'hypothèse que l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ appartient au cas(b) de Hund et que les énergies des transitions vers les multiplets sont données par l'équation 5.8. Pour un état ${}^{4}\Sigma^{-}$ appartenant au cas (a) de Hund, nous devons alors prendre en compte l'interaction spin-spin qui lève la dégénérescence des deux multiplets ${}^{4}\Sigma_{1}^{-}$ et

 $^{{}^{4}\}Sigma_{\frac{3}{2}}^{-}$. Ces derniers sont en effet séparés par 4 λ , avec λ la constante d'interaction spin-spin. Néanmoins, cette séparation sera seulement de l'ordre de ~ 80 cm⁻¹ [67]. Expérimentalement, nous n'observons pas ce type de bande à proximité des deux transitions ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$.





5.3.3.6 Analyse de la bande (R) 0 - 0 à 22347 cm^{-1} et la bande (S) 0 - 1 à 22335 cm^{-1}

En traçant le signal des cinq isotopes de ZrF comme indiqué sur la figure 5.20, nous pouvons identifier deux transitions qui se superposent vers 22340 cm⁻¹. La bande (R) centrée à 22347 cm⁻¹ a un $\delta_{iso} = 0$ cm⁻¹ alors que la bande (S) à 22335 cm⁻¹ est décalée vers le bleu avec $\delta_{iso} = 2.8$ cm⁻¹.

La bande (R) 0 - 0 est plus faible en intensité que la bande (J) 0 - 0 à 23114 cm⁻¹. Par conséquent le rapport signal sur bruit pour celle-ci est plus faible. De plus, le fait qu'elle se chevauche avec la bande chaude ne permet pas de l'analyser. Eventuellement, si nous supposons que la bande centrale soit une branche Q et que nous voyons les premières raies de la branche P comme indiqué sur la figure 5.21, nous serions tentés d'attribuer cette transition à une autre bande de type ${}^{2}\Delta \leftarrow {}^{2}\Delta$. La présence d'une branche Q écarterait alors toute possibilité d'une transition 0 - 0 de type ${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$.

La bande (S) quant à elle présente un $\delta_{iso} = -2.8 \text{ cm}^{-1}$ vers le bleu comme indiqué sur la figure 5.20. Souligons également que cette bande est l'unique bande chaude, c'est-à-dire présentant un $\delta_{iso} < 0$. Ceci implique donc que le fluorure de zirconium dans le jet moléculaire est vibrationnellement relaxé avec peu de population pour le niveau v'' = 1. Si toutefois nous observons des progressions vibrationnelles, nous pouvons alors supposer quelles partent toutes du niveau v'' = 0 de l'état ${}^{2}\Delta$ ou ${}^{4}\Sigma^{-}$.

Avec un $\delta_{iso} = -2.8 \text{ cm}^{-1}$, nous pouvons supposer que celle-ci soit une transition $v' = 0 \leftarrow v'' = 1$. Alors, nous devrions observer une bande origine de transition 0 - 0 à ~ 500 cm⁻¹ au bleu de celle-ci. Or, comme nous pouvons le constater dans le tableau 5.2, la première transition 0 - 0 au bleu est la transition origine ${}^{2}\Delta \leftarrow X {}^{2}\Delta$ à 23114 cm⁻¹ qui est à ~ 780 cm⁻¹. Etant donné qu'elle se revouvre avec la transition 0 - 0 à 22347 cm⁻¹, nous ne pouvons pas effectuer une analyse de la structure rotationnelle afin de l'attribuer.

5.3.3.7 Récapitulatif sur la simulation et l'analyse des structures rotationnelles

Les constantes rotationnelles utilisées pour la simulation des différentes transitions à partir de l'état fondamental X $^{2}\Delta$ et de l'état $^{4}\Sigma^{-}$ sont résumées dans les tableaux 5.6 et 5.7 respectivement. Nous avons utilisé ces constantes rotationnelles pour déduire les distances interatomiques pour les différents états électroniques simulés. Les simulations Frank-Condon effectuées à partir de ces distances d'équilibre sont représentées sur la figure 5.22.



FIGURE 5.20 – Bande origine de transition 0 - 0 à 22347 cm⁻¹. Elle est moins intense que la bande à 22347 cm⁻¹. La résolution de notre laser ne nous permet pas de distinguer clairement les branches Q et R. Cependant, nous pensons que la branche la plus intense correspond à la branche R qui se retourne comme pour la bande 0 - 0 de la figure 19. Nous pouvons également distinguer sur ces spectres une bande décalée vers le bleu avec $\delta_{iso} = 2,8 \text{ cm}^{-1}$. Celle-ci pourait être la branche R d'une bande chaude de type $v' = 0 \leftarrow v'' = 1$.



FIGURE 5.21 – Agrandissement de la bande (R) à 22347 cm⁻¹ du signal de l'isotope ⁹⁰ZrF de la figure 5.20. Sur le spectre ci-dessus, nous pouvons distinguer le début de la branche P qui est indiquée comme \mathbf{P}_{00} . Cette branche P se recouvre ensuite avec la branche R de la bande chaude.

Soulignons que les valeurs des constantes rotationnelles B' et B" pour les composantes spin-orbite des états ${}^{2}\Delta$, ${}^{2}\Phi$ et ${}^{4}\Pi$ sont obtenues après correction des valeurs utilisées pour la simulation qui sont des constantes rotationnelles effectives B_{eff}. La relation [62] qui relie B à B_{eff} est donnée par l'équation 5.13.

$$B_{\text{eff}} = B(1 - \frac{B}{A\Lambda}) \tag{5.13}$$

Cette correction est très faible et elle est de l'ordre de 1×10^{-4} cm⁻¹, c'est-à-dire de l'ordre de l'erreur pour les constantes rotationnelles utilisées pour la simulation.

Après avoir simulé et effectué l'analyse de toutes ces transitions, nous pouvons faire le bilan suivant :

L'analyse des structures rotationnelles avec comme outil le déplacement isotopique :

Celui-ci permet d'une part d'estimer la fréquence de vibration à l'état excité pour les transitions partant du niveau v'' = 0. Dans le cas de la seule bande chaude détectée, il permet d'estimer la fréquence dans l'état du bas. En conséquence, l'analyse du déplacement isotopique permet de relier des bandes appartenant à la même progression comme celles à 21285 cm⁻¹ et 21801 cm⁻¹ pour la transition ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$. De même, nous pouvons également avoir une indication de l'origine de la transition qui y est associée. D'autre part, elle permet de distinguer la contribution de différentes bandes lorsque plusieurs d'entre elles se superposent comme c'est le cas pour la bande origine de transition à 22347 cm⁻¹. Plusieurs états électroniques sont mis en évidence :

Sur le domaine 21000 - 25000 cm⁻¹ étudié, nous avons été capables de simuler trois transitions à partir de l'état fondamental : deux vers deux états de symétrie ${}^{2}\Delta$ différents et une autre vers un état de symétrie ${}^{2}\Phi$. De plus, l'état métastable ${}^{4}\Sigma^{-}$ est peuplé et nous observons également une transition vers un état de même symétrie ${}^{4}\Sigma^{-}$ et une autre vers un état ${}^{4}\Pi$.

– Les bandes origines de transition :

Sur les six qui sont répertoriées dans le tableau 5.2, nous en avons détecté que deux qui sont suffisament intenses. La bande (J) à 23114 cm^{-1} est la plus intense des deux et nous avons pu réaliser une simulation du contour rotationnel. Ces observations expérimentales confirment nos hypothèses émises au paragraphe 5.3.1 en comparaison avec le système isovalent ZrCl. Cependant, nous n'avons pas pu relier cette bande origine de transition

0 - 0 à une progression vibrationnelle comme la simulation des facteurs de Frank-Condon le démontrent sur la figure 5.22(d). La deuxième transition de type 0 - 0 se superpose avec une autre bande. Par conséquent, nous n'avons pas pu effectué une simulation de celle-ci.

– Seule la transition ${}^{4}\Pi_{-\frac{1}{2}}$ est détectée :

Pour une transition de type ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$, nous nous attendions à quatre transitions avec un décalage isotopique identiques et séparées de ~ 180 cm⁻¹. Néanmoins, nous ne détectons pas les trois autres multiplets liés aux transitions à 21285 cm⁻¹ et 21801 cm⁻¹.

TABLE 5.6 – Tableau récapitulatif des différentes constantes rotationnelles obtenues pour les transitions simulées à partir de l'état fondamental $^2\Delta$ pour l'isotope $^{90}{\rm ZrF^{\,1}}$

$\nu_0 \; ({\rm cm}^{-1})$	Etat excité	υ' - υ''	$B' (cm^{-1})$	R'_{e} (Å)	$B'' (cm^{-1})$	R_{e}'' (Å)
23113,75	$^{2}\Delta$	0 - 0	$0,\!2702$	$1,\!99$	0,2995	1,89
22103,97	$^{2}\Delta$	1 - 0	$0,\!2763$	$1,\!97$	0,2995	1,89
22932,73	$^{2}\Phi$	2 - 0	0,2631	2,02	0,2995	1,89

TABLE 5.7 – Tableau récapitulatif des différentes constantes rotationnelles obtenues pour les transitions simulées à partir de l'état fondamental $^4\Sigma^-$ pour l'isotope $^{90}{\rm ZrF^{1}}$

$\nu_0 \; ({\rm cm}^{-1})$	Etat excité	υ' - υ''	$B' (cm^{-1})$	R'_e (Å)	γ'	$B'' (cm^{-1})$	R_{e}'' (Å)	γ''
21800,83	${}^{4}\Pi$	3 - 0	0,2620	2,02		0,3015	1,89	0,16
21284,52	${}^{4}\Pi$	2 - 0	0,2622	2,02		$0,\!3015$	1,89	0,16
23564,04	$^{4}\Sigma^{-}$	2 - 0	$0,\!2505$	2,07	$0,\!05$	0,3015	1,89	$0,\!16$



FIGURE 5.22 – Calcul des facteurs de Frank-Condon. Les bâtonnets hachurés en rouge indique la position des bandes qui ont été identifiées grâce à la simulation.

5.4 Interprétation des résultats expérimentaux et discussion

Les résultats expérimentaux montrent sans ambiguïté que l'état fondamental de ZrF est un état $^{2}\Delta$. Nous pouvons donner la configuration électronique qui correspond à l'état fondamental en traçant le diagramme des orbitales moléculaires de la figure 5.23 avant de discuter en détail de celle-ci au paragraphe 5.4.3. Nous pouvons nous attendre à ce que les orbitales moléculaires { 1δ , 2π , 4σ ,} soient proches en énergies comme c'est le cas pour ZrCl [4]. Ces orbitales moléculaires corrèlent aux orbitales atomiques 4d et 5s du métal (voir le tableau 5.8). Les configurations électroniques qui découlent du remplissage de celles-ci correspondent à plusieurs états spectroscopiques (voir le tableau 5.11). L'énergétique de l'état fondamental et des premiers états excités de ZrF est influencé par la hauteur relative de ces trois orbitales moléculaires comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.



FIGURE 5.23 – Diagramme d'orbitales moléculaire de ZrF.

Tout d'abord, nous donnerons une interprétation des résultats expérimentaux sur la nature de l'état fondamental de ZrF en utilisant premièrement le modèle du champ de ligands (voir paragraphe 5.4.1). Puis, nous nous intéresserons au caractère ionique de la liaisons Zr-F au paragraphe 5.4.2 avant d'effectuer une comparaison entre ZrF et ZrCl pour les premiers états de basses énergies. Nous verrons ensuite au paragraphe 5.4.5 l'influence que pourrait avoir le couplage spin-orbite sur les transitions électroniques de ZrF.

Ato	mes	Mo	oléc	ule
F	Zr	σ	π	δ
2s		1		
2p		1	1	
	5s	1		
	4d	1	1	1
Tota	al	4	2	1

TABLE 5.8 – Décompte, symétrie des orbitales moléculaires et corrélation avec les orbitales atomiques de Zr et F. Le classement de ces orbitales moléculaires est effectué sur le schéma de la figure 5.23.

5.4.1 Prédictions du modèle du champ de ligands : ${}^{4}\Sigma^{-} < {}^{4}\Phi$

Le modèle du champ de ligands est un modèle semi-empirique électrostatique qui permet de calculer des structures électroniques. Ce modèle a été développé par le Prof. Robert W. Field [80]. Il est basé sur les suppositions de la théorie du champs de ligands [81, 82] qui consiste d'une part à traiter le ligand comme une charge ponctuelle et d'autre part à évaluer les interactions électrostatiques. Le succès de ce modèle électrostatique pour des systèmes à un électron tels que les halogénures du calcium CaX [80] a permis d'étendre l'application de concepts simples de la théorie du champ de ligands au calcul de structures électroniques de molécules diatomiques plus complexes comme les halogénures de lanthanides [83].

Ce modèle du champ de ligands suppose que la structure électronique de valence d'une diatomique MX peut être représentée par un électron dans une orbite à l'extérieur des couches complètes des ions M²⁺ et X⁻. L'halogénure X⁻ est traité comme une charge ponctuelle polarisable.

Dans le cas particulier des halogénures de métaux, le modèle du champ de ligands s'appliquera d'autant mieux que la structure électronique de la diatomique étudiée s'approche des configurations électroniques qui corrèlent vers des états M⁺X⁻.

Nous tentons ici d'appliquer ce modèle du champ de ligands à ZrF en faisant l'hypothèse que la liaison est très ionique et que cette diatomique se comporte comme Zr^+F^- . Le but recherché est de prédire la position relative des états électroniques les plus bas de la molécule en considérant la levée de dégénérescence en présence de l'ion F^- des orbitales atomiques 4d de l'ion Zr^+ . Par ailleurs, au paragraphe 5.4.2 de ce chapitre, nous verrons qu'expérimentalement nous avons toutes les raisons de penser que ZrF est plus ionique que ZrCl.



FIGURE 5.24 – Levée de dégénérescence de l'orbitale 4d de Zr en présence du champ du ligand F⁻. La symétrie des orbitales moléculaires qui résultent de cette levée de dégénérescence est indiquée à droite du schéma. Δ_3 indique la stabilisation relative pour les orbitales { $d_{x^2-y^2} d_{xy}$ } par rapport à l'énergie de l'orbitale d dans l'atome libre. De même, Δ_1 et Δ_2 indique la destabilisation des orbitales { $d_{yz} d_{xz}$ } et d_{z^2} respectivement.

En présence du champ du ligand F^- , la dégénérescence des orbitales d est levée comme indiquée sur la figure 5.24. Celle-ci est due aux propriétés spatiales de ces orbitales qui peuvent être regroupées en deux types : les orbitales $\{d_{xy} d_{xz} d_{yz}\}$ qui ont des densités électroniques hors des axes cartésiens et les orbitales $\{d_{x^2-y^2} d_{z^2}\}$ qui ont des densités électroniques le long des axes. Quand le nuage électronique de l'ion F^- s'approche le long de l'axe internucléaire (z) au voisinage de l'ion Zr^+ avec l'orbitale 4d non dégénérée, la d_{z^2} subis une répulsion coulombienne la plus forte étant donné que sa densité électronique est maximale le long de cet axe. Par conséquent, son énergie va augmenter. Par ailleurs, les orbitales $\{d_{x^2-y^2} d_{xy}\}$ seront moins affectées par la présence de cette charge négative le long de l'axe (z), tandis que les orbitales $\{d_{xz} d_{yz}\}$ seront moyennement repoussées. De cette façon, nous pouvons expliquer qualitativement cette levée de dégénérescence.

En projetant le moment orbitalaire de chaque orbitale sur l'axe internucléaire (z), nous pouvons déduire la symétrie des orbitales moléculaires résultantes. Ainsi, les orbitales atomiques $\{d_{x^2-y^2}, d_{xy}\}$ corrèlent avec l'obitale moléculaire de symétrie δ , $\{d_{yz}, d_{xz}\}$ avec l'orbitale de symétrie π tandis que l'orbitale d_{z^2} corrèle avec une orbitale moléculaire de symétrie σ .

Par conséquent, ce modèle du champ de ligands suggère le classement suivant pour les énergies des orbitales δ , π et σ comme suit : $E_{\delta} < E_{\pi} < E_{\sigma}$.

L'énergie relative de ces trois orbitales moléculaires sera déterminée par l'intensité du champ du ligand. En effet, pour la théorie du champ de ligands, il convient de qualifier le champ du ligand selon s'il est *faible*, *fort* ou bien *très fort*. Pour comprendre la signification de cette échelle, prenons l'exemple de deux électrons à mettre dans les orbitales moléculaires { $\delta \pi \sigma$ }. Selon le classement énergétique du paragraphe précédent, la configuration la plus stable revient à mettre les deux électrons dans l'orbitale δ . Toutefois, nous devons également considérer la répulsion coulombienne exercée entre deux électrons occupant celle-ci. Par conséquent, nous devons également considérer la configuration { $\delta^1 \pi^1$ }. Si le champ du ligand est *très fort*, alors la stabilisation énergétique de l'orbitale δ l'emportera sur la répulsion coulombienne de deux électrons occupant la même orbitale. Donc, nous nous retrouvons avec une configuration δ^2 . A l'inverse, si le champ du ligand est *faible*, la stabilisation de l'orbitale δ est insuffisante pour compenser la répulsion coulombienne. Etant donné, que l'écart énergétique entre l'orbitale δ et l'orbitale π diminue, alors la configuration la plus stable est celle avec un électron dans chacun des deux orbitales les plus basses en énergie, c'est-à-dire { $\delta^1 \pi^1$ }. Bien entendu, la situation intermédiaire est qualifiée de champ de ligand *fort*.

Donc, nous en déduisons d'une part que la configuration δ^2 correspond à un champ fort et d'autre part la configuration { $\delta^1 \pi^1$ } à celle d'un champ faible. Dans le cadre de cette thèse, nous avons démontré que l'état ($3\sigma^1 1\delta^2$) ${}^{4}\Sigma^{-}$ est plus bas en énergie que l'état ($3\sigma^1 1\delta^1 2\pi^1$) ${}^{4}\Phi$ par rapport à ZrCl. Nous arrivons donc à la conclusion avec ce modèle que le champ de ligands dans le cas de ZrF est plus fort que dans le cas de ZrCl ce qui se traduit par l'inversion énergétique pour les états ${}^{4}\Sigma^{-}$ et ${}^{4}\Phi$. De manière générale, les états qui découlent d'une configuration avec un ou deux électrons dans l'orbitale moléculaire 1δ doivent être plus stables que les configurations avec des électrons dans l'orbitale 2π et 4σ .

Néanmoins, ce champ du ligand n'est pas suffisant fort pour que l'orbitale moléculaire 1δ soit plus stable que l'orbitale 3σ que nous avons par ailleurs supposée isoénergétique avec l'orbitale 2π au paragraphe 5.4.3. Donc, tout comme ZrCl, l'état fondamental de ZrF est un état $^{2}\Delta$. Cependant, soulignons que l'énergie relative de l'orbitale 3σ (qui corrèle avec l'orbitale atomique 5s) par rapport à l'orbitale 1δ semble ne pas varier en fonction du ligand. Ceci exliquerai pourquoi l'état fondamental ne varie pas pour ces deux halogénures mais surtout pourquoi l'état $^{4}\Sigma^{-}$ n'est pas l'état fondamental. Ce modèle simple du champ de ligand permet d'une part d'expliquer l'ordre énergétique de l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ et ${}^{4}\Phi$. D'autre part, le radical ZrF peut être décrit comme Zr⁺F⁻ et par conséquent plus ionique que ZrCl comme attendu d'après les calculs de Siegbahn [9]. Avec cette description, la corrélation des états de plus basses énergies à l'infini avec ceux de l'ion Zr⁺ semble raisonable. Au paragraphe suivant, nous approfondirons ce raisonnement de façon à expliquer le caractère ionique de la liaison.

5.4.2 Caractère ionique de la liaison dans ZrF

Nous venons de voir au paragraphe précédent que l'ionicité de la liaison $\operatorname{Zr}^{\delta+} - \operatorname{F}^{\delta-}$ doit être plus grand que dans le cas de ZrCl. Tout d'abord, l'ion F⁻ est plus petit et plus électronégatif que l'ion Cl⁻. Cela veut dire que la distance interatomique à l'équilibre est plus petite dans le cas de ZrF que ZrCl. C'est effectivement le cas comme nous pouvons le constater dans le tableau 5.9 page 175. La liaison est plus courte dans ZrF pour l'état fondamental ² Δ de même que pour l'état ⁴ Σ^{-} . Notons le très bon accord entre les valeurs obtenus à partir de la simulation des spectres expérimentales et les valeurs théoriques du calcul *ab initio* pour ces deux états et de l'état ² Δ calculé par Siegbahn [9].

Si nous nous référons aux tables de données atomiques de Moore [2], nous voyons que les ions Ti⁺, Zr⁺ et Hf⁺ possèdent trois états de plus basses énergies qui résultent de l'occupation des orbitales d'énergies voisines (n + 1)s et nd (avec n = 3, 4 et 5) pour Ti⁺, Zr⁺ et Hf⁺ respectivement avec trois électrons [4]. Les configurations possibles sont : { $(n + 1)s nd^2$ }, { $(n + 1)s^2 nd$ } et { nd^3 }. Les énergies relatives de ces configurations par rapport à la configuration { $5s 4d^2$ } de l'ion Zr⁺ sont tracées sur la figure 5.25. Qualitativement, nous pouvons noter deux tendances majeures : les configurations { $s d^2$ } et { d^3 } sont destabilisées tandis que la configuration { $s^2 d$ } se stabilise fortement le long de la séquence Ti⁺ \rightarrow Zr⁺ \rightarrow Hf⁺.

Nous pouvons montrer que l'état ⁴ Φ corrèle nécéssairement avec un état atomique ⁴F qui ne peut provenir que des configurations { $(n+1)s nd^2$ } ou { nd^3 }. De même, l'état ⁴ Σ^- doit corréler avec les configurations de l'ion Zr⁺ { $5s 4d^2$ } et { $4d^3$ }. Les résultats de Liévin et al. sur ZrCl ont montré que l'état fondamental X ² Δ résulte d'un mélange des trois configurations de l'ion { $5s 4d^2$ } et { $5s^2 4d$ } et { $4d^3$ } mais néanmoins avec un poids important pour les configurations { $5s 4d^2$ } et { $5s^2 4d$ }. Nous pouvons ainsi décrire approximativement les fonctions d'ondes des trois premiers états électroniques pour le radical Zr^{δ^+}F^{δ^-} comme :

$$|^{2}\Delta\rangle = a|s|d^{2}\rangle + b|s^{2}|d\rangle \tag{5.14}$$

$$|^{4}\Sigma^{-}\rangle = a|s|d^{2}\rangle + b|d^{3}\rangle \tag{5.15}$$

$$|^{4}\Phi\rangle = a|s \ d^{2}\rangle + b|d^{3}\rangle \tag{5.16}$$

où a et b sont des coefficients de mélange qui tiennent compte de l'énergie relative de chacune des configurations de l'ion $\{s \ d^2\}, \{s^2 \ d\}$ et $\{d^3\}$.

Comme nous pouvons le constater sur le graphe de la figure 5.25 les configurations $\{4s \ 3d^2\}$ et $\{3d^3\}$ sont proches en énergie et très largement stabilisées par rapport à la configuration $\{4s^2 \ 3d\}$ dans l'ion Ti⁺. Ceci est en accord avec le fait que l'état fondamental de TiF soit un état ⁴ Φ . Inversément, pour l'ion Hf⁺, la configuration $\{6s^2 \ 5d\}$ est la plus stable ce qui est en accord avec un état fondamental ² Δ pour la diatomique HfF. En ce qui concerne l'ion Zr⁺, c'est un cas intermédiaire où l'écart énergétique entre les trois configurations $\{5s^2 \ 4d\}$, $\{5s \ 4d^2\}$ et $\{4d^3\}$ est moindre que pour Ti⁺ et Hf⁺. Ceci se traduit pour les états moléculaires de ZrF et ZrCl par un fort mélange des configurations électroniques qui a pour résultat de diminuer l'écart énergétique entre l'ensemble des états quartets et des états doublets [4].

En comparaison avec le modèle du champ de ligands, nous voyons que les les états ${}^{4}\Sigma^{-}$ et ${}^{4}\Phi$ sont décrits par des fonctions d'onde électroniques qui font intervenir essentiellement les configurations { $s \ d^{2}$ } et { d^{3} }. Ceci implique d'une part qu'en présence du ligand F⁻ ces états seront destabilisés étant donné qu'ils sont décrits par des configurations ayant une majorité d'électrons dans les orbitales d du métal, notamment la configuration { d^{3} } qui implique qu'un électron occupera forcément l'orbitale moléculaire 2π (peu destabilisée) comme indiqué sur le schéma 5.24. D'autre part, la diminution de l'écart relatif de la configuration { $5s^{2} \ 4d$ }, par rapport aux deux autres configurations { $5s \ 4d^{2}$ } et { $4d^{3}$ } de l'ion Zr⁺, rend celui-ci plus accessible dans la diatomique ZrF ce qui contribue à favoriser la stabilisation de l'état ${}^{2}\Delta$.

TABLE 5.9 – Comparaison des distances d'équilibre R_e (Å) pour les états X $^2\Delta$ et $^4\Sigma^-$ de ZrF et ZrCl

Radical	Etat fondamental X $^2\Delta$	Etat métastable $^4\Sigma^-$
ZrCl	$2,367^{1}$	$2,438^{1}$
ZrF	$1,89^{2}$	$1,89^{2}$
	$1,932^{3}$	$1,912^{3}$
	$1,93^{4}$	
1011	MDCL 1 1 1 1 1 1 0001 [4]	

 1 Calculs MRCI de Liévin en 2001 [4]

 2 Ce travail en 2008

 3 Calculs MRCI de Liévin en 2008

⁴ Calculs MCPF de Siegbahn en 1993 [9]



FIGURE 5.25 – Evolution de l'énergie moyenne des configurations $(n + 1)s nd^2$, $(n + 1)s^2 nd$ et nd^3 le long de la séquence Ti⁺ \rightarrow Zr⁺ \rightarrow Hf⁺ (avec n = 3, 4 et 5, respectivement), à corréler aux radicaux TiF, ZrF et HfF. Les énergies sont données par rapport à la configuration { $5s 4d^2$ } de l'ion Zr⁺.

5.4.3 Configurations électroniques à l'état fondamental et des deux premiers états excités de ZrF

Etant donné que les calculs sur les premiers états électroniques de ZrF ont été réalisés à un même niveau que ZrCl, nous pouvons utiliser le tableau 5.11 page 178 [4] afin de déduire les configurations électroniques des états de plus basses énergies pour ZrF. Nous faisons ici l'hypothèse que les orbitales $\{1\delta, 2\pi, 4\sigma\}$ forment un ensemble quasi-isoénergétique. Ces orbitales corrèlent principalement aux cinq orbitales 4d du métal. Liévin et al. ont observé le même comportement entre ZrCl et HfCl [84] ce qui indique que les énergies relatives de ces orbitales moléculaires varient peu. Néanmoins, comme nous l'avons vu expérimentalement et d'un point de vue des calculs *ab initio*, l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ est en dessous de l'état ${}^{4}\Phi$ dans le cas de ZrF par rapport à ZrCl. Nous tenterons également d'expliquer cette différence au vue des configurations électroniques de ces deux états excités.

Dans un premier temps, nous pouvons déduire la configuration électronique des trois premiers états électroniques de ZrF : l'état fondamental $^{2}\Delta$, le premier et deuxième état excité $^{4}\Sigma^{-}$ et $^{4}\Pi$ respectivement. Ces configurations sont données dans le tableau 5.10.

Etat	Configuration électronique	Excitation
$^{2}\Delta$	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^2 \ 1\delta^1$	
$4\Sigma^{-}$	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ \mathbf{3\sigma^1} \ \mathbf{1\delta^2}$	$3\sigma \to 1\delta$
${}^{4}\Phi$	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ \mathbf{3\sigma^1} \ 1\delta^1 \ \mathbf{2\pi^1}$	$3\sigma \rightarrow 2\pi$

TABLE 5.10 – Configurations électroniques des trois premiers états de ZrF

Comme nous pouvons le constater, ces trois états résultent de trois configurations électroniques différentes. Par rapport à la configuration de l'état fondamental X $^{2}\Delta$ avec pour configuration $1\sigma^{2} 2\sigma^{2} 1\pi^{4} 3\sigma^{2} 1\delta^{1}$, l'état $^{4}\Sigma^{-}$ possède une configuration telle qu'un électron de l'orbitale 3σ est promu vers l'orbitale 1δ . De même, l'état excité $^{4}\Phi$ résulte d'une excitation d'un électron de l'orbitale 3σ vers le deuxième orbitale iso-énergétique 2π .

D'après Liévin et al. les états électroniques peuvent être regroupés en quatres ensembles selon les excitations mono et biélectroniques comme indiqué dans le tableau 5.11. Ce classement s'effectue en fonction des énergies des orbitales moléculaires $\{1\delta, 2\pi, 4\sigma\}, 3\sigma$ et 1π . Les quatre types d'excitations correspondant à ces quatre ensembles sont les suivantes :

- (I à III) : $1\delta \rightarrow \{2\pi \ 4\sigma\}$

- (IV à VI) : $3\sigma \rightarrow \{1\delta \ 2\pi \ 4\sigma\}$

- (VII à IX) : $3\sigma \ 1\delta \rightarrow \{2\pi \ 4\sigma\}$
- (X à XV) : $3\sigma^2 \rightarrow \{1\delta \ 2\pi \ 4\sigma\}$

D'après le tableau 5.11, nous pouvons constater que l'état ⁴ Φ découle d'une seule configuration qui a pour label IX. Les configurations ayant les labels I, VI, VII, XII et XIV peuvent donner un état ² Δ de même que les configurations ayant les labels V, VII et XI un état ⁴ Σ^- . Le fait qu'une seule configuration électronique permet d'obtenir un état ⁴ Φ indique qu'il ne peut y avoir d'interaction de configurations pour cet état ou si elle existe alors elle doit être très faible. Ce n'est pas le cas pour les états ² Δ et ⁴ Σ^- .

En effet, l'analyse des fonctions d'ondes pour les états doublets de ZrCl révèle que la configuration de l'état $^{2}\Delta$ est en grande partie due à la configuration I mais néanmoins les poids des configurations VI, VII et XIV ne sont pas négligeables. D'une part ce mélange diminue pour HfCl avec l'état fondamental $^{2}\Delta$ décrit principalement avec la configuration I. D'autre part, il augmente pour TiCl où le poids de la configuration I est comparable à celui de la configuration VI pour l'état $^{2}\Delta$.

Par analogie, nous pouvons dire que dans ZrF l'état ${}^{4}\Phi$ est encore plus destabilisé par rapport à l'état ${}^{2}\Delta$. Le calcul *ab initio* situe celui-ci à 1616 cm⁻¹ par rapport à l'état ${}^{2}\Delta$, c'est-à-dire plus haut que dans le cas de ZrCl à un niveau de calcul comparable. Le point le plus intéressant est que l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ est plus stable que l'état ${}^{4}\Phi$ dans ZrF. Le calcul MRCI avec corrélation de valence et semi-coeur (19 électrons dans 14 orbitales moléculaires) change les positions relatives des états calculés mais confirme l'ordre énergétique ${}^{2}\Delta < {}^{4}\Sigma^{-} < {}^{4}\Phi$. L'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ est en effet plus stable que l'état ${}^{4}\Phi$ avec néanmoins l'état ${}^{2}\Delta$ comme état fondamental.

D'un point de vue de la configuration électronique, la différence majeure entre l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ et l'état ${}^{4}\Phi$ se situe au niveau du remplissage des orbitales moléculaires 3σ , 1δ et 2π . Pour l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$, l'orbitale 1δ est doublement occupée tandis que pour l'état ${}^{4}\Phi$ les orbitales 1δ et 2π possèdent chacune un électron.

En conclusion sur les structures électroniques des états ${}^{2}\Delta$, ${}^{4}\Sigma^{-}$ et ${}^{4}\Phi$, nous pouvons dire que l'ordre relatif de ces états dépend d'une part de l'étendue de l'interaction de configuration. D'autre part, l'énergie relative des trois orbitales moléculaires $\{1\delta, 2\pi, 4\sigma\}$ quasi-isoénergétiques joue un rôle pour la stabilité relative de l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ par rapport à l'état ${}^{4}\Phi$. Cette énergie est déterminée par la nature de l'atome d'halogénure. Effectivement, les calculs montrent que l'ordre énergétique des états ${}^{4}\Sigma^{-}$ et ${}^{4}\Phi$ s'inverse en passant de ZrCl à ZrF comme nous le verrons au paragraphe 5.5 de ce chapitre.

$m_{1} = - = F = 11$	a c	/1 / •	1/ •	1 /	, 1	1	1				141
TABLE 5 11 -	Configurations	alactronianag	docrivent	LOC OT	ate do n	1110	haggog	onormo	nour	ZrH	1/11
TADDE 0.11	Connguiations	Ciccuoniques	uccrivant	105 000	awacp	ius	Dasses	CHUIGIC	pour		± •
					I.				1		LJ

Label	Configuration	Excitation	Etats spectroscopiques résultants
(I)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^2 \ 1\delta^1$		$^{2}\Delta$
(II)	$1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 1\pi^4\ 3\sigma^2\ 2\pi^1$	$1\delta \to 2\pi$	$^{2}\Pi$
(III)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^2 \ 4\sigma^1$	$1\delta \to 4\sigma$	$^{2}\Sigma^{+}$
(IV)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 1\delta^1 \ 2\pi^1$	$3\sigma \to 2\pi$	${}^{2}\Pi(2), {}^{2}\Phi(2), {}^{4}\Pi, {}^{4}\Phi$
(V)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 1\delta^2$	$3\sigma \to 1\delta$	${}^{2}\Gamma$, ${}^{2}\Sigma^{+}$, ${}^{2}\Sigma^{-}$, ${}^{4}\Sigma^{-}$
(VI)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 1\delta^1 \ 4\sigma^1$	$3\sigma \to 4\sigma$	$^{2}\Delta(2), ^{4}\Delta$
(VII)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 2\pi^2$	$3\sigma \ 1\delta \to 2\pi^2$	$^{2}\Delta$, $^{2}\Sigma^{+}$, $^{2}\Sigma^{-}$, $^{4}\Sigma^{-}$
(VIII)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 4\sigma^2$	$3\sigma \ 1\delta \to 4\sigma^2$	$^{2}\Sigma^{+}$
(IX)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 3\sigma^1 \ 2\pi^1 \ 4\sigma^1$	$3\sigma \ 1\delta \rightarrow 2\pi \ 4\sigma$	$^{2}\Pi(2),^{4}\Pi$
(\mathbf{X})	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^2 \ 2\pi^1$	$3\sigma^2 \to 1\delta \ 2\pi$	${}^{2}H, {}^{2}\Phi, {}^{2}\Pi(2), {}^{4}\Pi$
(XI)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^2 \ 4\sigma^1$	$3\sigma^2 \to 1\delta \ 4\sigma$	${}^{2}\Gamma,$ ${}^{2}\Sigma^{+},$ ${}^{2}\Sigma^{-},$ ${}^{4}\Sigma^{-}$
(XII)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^3$	$3\sigma^2 \to 1\delta^2$	$^{2}\Delta$
(XIII)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^1 \ 2\pi^2$	$3\sigma^2 \to 2\pi^2$	${}^{2}\Gamma$, ${}^{2}\Delta(2)$, ${}^{2}\Sigma^{+}$, ${}^{2}\Sigma^{-}$, ${}^{4}\Delta$
(XIV)	$1\sigma^2 \ 2\sigma^2 \ 1\pi^4 \ 1\delta^1 \ 4\sigma^2$	$3\sigma^2 \to 4\sigma^2$	$^{2}\Delta$
(XV)	$1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 1\pi^4\ 1\delta^1\ 2\pi^1\ 4\sigma^1$	$3\sigma^2 \to 2\pi \ 4\sigma$	${}^{2}\Pi(2),{}^{2}\Phi(2),{}^{4}\Pi,{}^{4}\Phi$

N.B. Le label utilisé pour les configurations électroniques dans ce tableau n'est pas le même que celui utilisé dans l'article de Ram et al. [4]

5.4.4 Absence de perturbations spin-orbite à l'état fondamental

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que l'état fondamental de ZrF est un état ${}^{2}\Delta$ avec un premier état excité de symétrie ${}^{4}\Sigma^{-}$ à ~ 768 cm⁻¹ au dessus de celui-ci suivi de l'état ${}^{4}\Phi$. Dans le cas de ZrCl [4], l'état ${}^{4}\Phi$ est au dessus de l'état fondamental à seulement 616 cm⁻¹. Néanmoins, l'état ${}^{2}\Delta$ ne montre que très peu de perturbations locales. En effet, celui-ci peut interagir directement avec l'état a ${}^{4}\Phi$ par couplage spin-orbite. Le calcul *ab initio* révèle que les éléments de matrice de l'opérateur spin-orbite sont non nuls entre l'état ${}^{4}\Phi_{3/2}$ et l'état ${}^{2}\Delta_{3/2}$ pour $\Omega = 3/2$. Par ailleurs, les deux autres composantes (${}^{4}\Phi_{9/2}, {}^{4}\Phi_{7/2}$) ne peuvent interagir avec l'état ${}^{2}\Delta$. En ce qui concerne l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$, celui-ci ne montre pas d'interaction au premier ordre avec les état X ${}^{2}\Delta$ et le premier état excité a ${}^{4}\Phi$.

Par analogie avec ZrCl, nous pouvons dire d'une part qu'il ne doit pas y avoir de perturbations au premier ordre à l'état fondamental X $^{2}\Delta$ avec l'état $^{4}\Sigma^{-}$. D'autre part, l'interaction spin-orbite avec l'état $^{4}\Phi_{3/2}$ doit être encore plus faible étant donné que son énergie relative par rapport à l'état fondamental augmente dans ZrF par rapport à ZrCl.

De plus, les collisions avec les molécules de CH_3F et les atomes d'hélium dans le jet moléculaire présentent l'avantage de relaxer les composantes spin-orbite des états électroniques, notamment l'état ${}^2\Delta_{5/2} \rightarrow X \, {}^2\Delta_{3/2}$. Toutefois, soulignons également le fait que l'état métastable ${}^4\Sigma^-$ ne peut se relaxer rapidement vers l'état X ${}^2\Delta$ étant donné que la transition ${}^4\Sigma^- \rightarrow {}^2\Delta$ est interdite de spin.

5.4.5 Effet du couplage spin-orbite dans les états excités

Au paragraphe 5.3 de ce chapitre, nous avons identifié trois transitions à partir de l'état fondamental $^{2}\Delta$ et deux autres à partir du premier état excité, l'état $^{4}\Sigma^{-}$. Etant donné d'une part la complexité du spectre observé entre 400 - 470 nm et d'autre part le nombre de transitions origines 0 - 0 (de plus faibles intensités certes), nous pouvons supposer qu'il existe d'autres transitions vers des états $^{2}\Pi$, $^{2}\Delta$ et $^{2}\Phi$ à partir de l'état fondamental X $^{2}\Delta$ et vers des états $^{4}\Sigma^{-}$ et $^{4}\Pi$ à partir du premier état excité. Les composantes spin-orbite de même Ω de ces états peuvent interagir à travers un couplage type spin-orbite [85]. Toutefois, nous pouvons dans un premier temps établir un classement énergétique de ces cinq transitions par rapport à l'état fondamental X $^{2}\Delta$ comme indiqué dans le tableau 5.12. Ces transitions vibroniques sont ensuite représentées sur la figure 5.26.
Expérimentalement, nous avons observé les bandes (A) et (Y) dont les structures rotationnelles correspondent à des simulations de transitions de type ${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ et ${}^{4}\Pi_{-1/2} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$ respectivement. D'une part, le contour rotationnel de la bande (A) ne peut être correctement simulé sans la prise en compte de la constante spin-rotation γ qui caractérise un état ${}^{4}\Sigma^{-}$. D'autre part, nous n'avons pas observé les trois autres transitions vers les états ${}^{4}\Pi_{1/2}$, ${}^{4}\Pi_{3/2}$ et ${}^{4}\Pi_{5/2}$ qui pourtant doivent avoir des itensités comparables à celle de la composante ${}^{4}\Pi_{-1/2}$ comme l'indique la simulation de la figure 5.9 page 144.

Par ailleurs, rappelons d'une part que les collisions relaxent le spin et seule la composante ${}^{2}\Delta_{3/2}$ de l'état fondamental est peuplée dans le faisceau moléculaire. D'autre part, les états quartets relaxent vers l'état ${}^{4}\Sigma^{-}$. Etant donné que la transition à partir de cet état vers l'état fondamental est interdite de spin, la durée de vie de celui-ci est plus longue est par conséquent c'est un état métastable qui reste peuplé dans le faisceau moléculaire.

Dans le but d'expliquer l'absence de ces trois transitions des trois composantes spin-orbite de l'état ⁴II en terme de perturbations locales, nous avons également indiqué la position des composantes spin-orbite de chacune des cinq transitions vibroniques identifiées précédemment. Nous avons estimé la position relative de ces niveaux en nous référant à la séparation des composantes spin-orbite de ZrCl. Ainsi, pour un état de symétrie ² Δ les composantes avec $\Omega = 3/2$ et 5/2 sont séparées de ~ 705 cm⁻¹ [4]. Pour l'état ⁴II, nous avons pris la séparation moyenne de 180 cm⁻¹ entre chacunes des quatres composantes observées expérimentalement par Jordan et al. [67] pour la transition équivalente à 410 nm de ZrCl (comme le spin-orbite est celui de Zr⁺). N'ayant pas de valeurs expérimentales ni théoriques pour l'état ² Φ , nous avons estimé la séparation entre la composante $\Omega = 5/2$ et $\Omega = 7/2$ à trois fois la valeur de la constante spin-orbite dans l'ion Zr⁺ (A = 360 cm⁻¹) comme l'indique l'équation 5.8. Par ailleurs, nous avons également pris en compte le fait que l'état ⁴ Σ ⁻ est au dessus de l'état fondamental X ² Δ . Donc, nous avons décalé les bandes (A), (V) et (Y) de 768 cm⁻¹ donné par le calcul *ab initio*.

Sur le schéma de la figure 5.26 sont indiquées les positions de chacune des composantes spin-orbite en gris. Les transitions que nous avons simulées et identifiées sont indiquées avec un trait plus épais et noir. Rappelons que les bandes (V) et (Y) sont deux transitions vibroniques appartenant à la même progression vibrationnelle. En supposant que les transitions observées ne sont pas perturbées localement, cette représentation indique d'une part que l'état (U) $^{2}\Delta_{3/2}$ est isoénergétique avec l'état (Y) $^{4}\Pi_{-1/2}$. D'autre part, les états doublets $^{2}\Phi_{5/2}$ et $^{2}\Delta_{3/2}$ avec $\Delta E < 200 \text{ cm}^{-1}$ sont situés juste au dessus de l'état quartet (V) $^{4}\Pi_{-1/2}$ à ~ 500 cm⁻¹.

Etant donné la proximité de ces états qui sont en moyenne séparés de $< 500 \text{ cm}^{-1}$, nous

pouvons supposer qu'ils peuvent interagir à travers le couplage spin-orbite. Cela veut dire que deux états vibroniques possédant la même valeur de Ω peuvent se coupler. Par exemple, les composantes spin-orbite avec $\Omega = 3/2$ et 5/2 de l'état (V) ⁴ Π peuvent interagir avec les états (J) ² $\Delta_{3/2}$ et (N) ² $\Phi_{5/2}$ respectivement de même que l'état (U) ² $\Delta_{3/2}$ interagit avec la composante $\Omega = 3/2$ de l'état (Y) ⁴ Π .

Pour les transitions de type ${}^{4}\Pi \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$, nous n'avons détécté expérimentalement que les transitions vers la composante ${}^{4}\Pi_{-1/2}$, c'est-à-dire avec avec $\Omega = -1/2$. L'explication la plus plausible à l'absence des trois quarts des bandes pour cette transition est l'existence de couplage spin-orbite qui perturbent les transitions avec $\Omega = 1/2$, 3/2 et 5/2. En effet, nous pouvons prendre comme exemple la proximité d'un état ${}^{2}\Pi$ peut perturber la composante $\Omega = 1/2$, de même qu'un état ${}^{2}\Delta$ pour les composantes $\Omega = 3/2$ et 5/2. Le fait que la composante avec $\Omega = -1/2$ soit isolée de toute perturbation spin-orbite expliquerait pourquoi nous détectons uniquement la transition ${}^{4}\Pi_{-1/2} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$.

TABLE 5.12 – Energies relatives des bandes de transitions électroniques identifiées

Label	Energie (cm ^{-1}) ¹	Transition	υ' - υ''
(J)	23114	$^{2}\Delta_{3/2} \leftarrow X \ ^{2}\Delta_{3/2}$	0 - 0
(N)	22944	$^{2}\Phi_{5/2} \leftarrow X ^{2}\Delta_{3/2}$	2 - 0
(U)	22105	$^{2}\Delta_{3/2} \leftarrow \mathrm{X} \ ^{2}\Delta_{3/2}$	1 - 0
(V)	22569	${}^{4}\Pi_{-1/2} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$	3 - 0
(\mathbf{Y})	22053	${}^{4}\Pi_{-1/2} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$	2 - 0
(A)	24336	${}^{4}\Sigma^{-} \leftarrow {}^{4}\Sigma^{-}$	2 - 0

¹ L'énergie relative de chaque état est donné par rapport à l'état fondamental ² Δ . Nous avons donc décale les valeurs pour les transitions à partir de l'état ⁴ Σ^- de 768 cm⁻¹. Ceci correspond au positionnement de cet état par rapport à l'état X ² Δ obtenu avec le calcul *ab initio* (voir tableau 5.5).



FIGURE 5.26 – Energies relatives entre les états vibroniques identifiés. Les transitions observées expérimentalement et identifiées grâce à la simulation des contours rotationnels sont indiquées avec un trait foncé. Les états doublet (les bandes (J), (U) et (N) des figures 5.11, 5.15 et5.16 respectivement) sont indiqués en rouge et les états quartets (les bandes (A), (V) et (Y) des figures 5.17, 5.18 et 5.19 respectivement) en bleu. Les positions relatives des composantes spin-orbite de chacuns de ces états sont indiquées en gris. Sur ce schéma, nous constatons la proximité (< 500 cm⁻¹) de ces composantes ayant la même valeur de Ω . Cela signifie que deux états de même Ω peuvent se coupler, c'est le couplage spin-orbite. Celui-ci peut être responsable de l'absence de certaines composantes, notamment celles de l'état ⁴ Π . De plus, nous pouvons raisonnablement supposer l'existence d'états possédant des valeurs de $\Omega = 1/2$ comme un état ⁴ Σ^- ou ² Π qui peuvent se coupler avec l'état ⁴ $\Pi_{1/2}$ ce qui expliquerait pourquoi nous n'observons pas cette transition à partir de l'état ⁴ Σ^- . Par conséquent, la composante ⁴ $\Pi_{-1/2}$ est non perturbée et reste observable.

5.5 Calculs *ab initio* sur le radical ZrF

Les calculs que nous présentons dans ce paragraphe ont été réalisés par le Prof. Jacques Liévin de l'Université Libre de Bruxelles en Belgique. Nous avons voulu à travers cette collaboration bénéficier de son expertise sur ce type de calcul *ab initio* étant donné qu'il a contribué également aux calculs sur le radical isovalent ZrCl [4] qui a été notre système de référence tout au long de cette étude sur le radical ZrF.

5.5.1 Résultats des calculs *ab initio*

Le logiciel **MOLPRO** [86, 87] a été utilisé pour réaliser ces calculs *ab initio* présentés dans les tableaux 5.13 et 5.14.

Les résultats présentés dans le tableau 5.13 ont été obtenus à un même niveau de calcul que ZrCl [4], c'est-à-dire en MRCI avec correction de Davidson sur un espace actif de valence comportant 11 électrons et 10 orbitales actives. Ces électrons correspondent à la somme des 7 électrons des orbitales $2s^2 2p^5$ du fluor et 4 électrons des orbitales $5s^2 4d^2$ du zirconium. Les deux atomes sont décrits par des pseudopotentiels Wood-Boring quasirelativistes avec 28 et 2 électrons de coeur pour le zirconium et le fluor respectivement [88, 89]. La distance Zr-F a été optimisée pour chacun de ces états. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.13. Les niveaux énergétiques sont tracés sur la figure 5.27 de façon à pouvoir avoir une première comparaison de l'évolution des états les plus bas pour ces deux diatomiques.

Les résultats du deuxième tableau 5.14 reprend les résultats MRCI avec correction de Davidson incluant tous les électrons (ceux laissés par le pseudopotentiel) dans le traitement de la corrélation, c'est-à-dire les électrons de coeur plus ceux de semi-coeur. Ces électrons sont ceux qui corrèlent avec les orbitales 4s et 4p du zirconium. Ces calculs ont été réalisés aux géométries obtenues avec le premier calcul du tableau 5.13 mais uniquement pour les trois premiers états les plus bas stables.

La conclusion de ces deux calculs est que la corrélation de semi-coeur change les distances énergétiques entre états, mais n'affecte pas l'ordre énergétique $^{2}\Delta < ^{4}\Sigma^{-} < ^{4}\Phi$. Le tableau 5.14 indique que les écarts entre ces états se creusent.

Etat	R (Å)	Energie (Hartree)	$\Delta \to (\mathrm{cm}^{-1})$	Niveaux ZrCl (cm^{-1})			
	MRCI - 11 e ^{$-$} dans 10 orbitales moléculaires						
$^{2}\Delta$	1,9321	-70,70700465	0	0			
$^{4}\Sigma^{-}$	1,9196	-70,70350722	768	963			
${}^{4}\Phi$	1,9584	-70,69964200	1616	616			
$^{4}\Pi$	1,9628	-70,69097805	3517	2188			
$^{2}\Pi$	1,9647	-70,68730925	4323	1504			
$^{2}\Sigma^{+}$	1,9425	-70,68250875	5376	4708			
$^{4}\Delta$	1,9917	-70,67801382	6363	4050			
$^{2}\Sigma^{-}$	1,9121	-70,66571344	9062	7597			
$^{2}\Phi$	1,9782	-70,66397774	9443	7737			

TABLE 5.13 – Résultats du calcul MRCI pour le radical ZrF avec 11 électrons dans 10 orbitales moléculaires

TABLE 5.14 – Résultats du calcul MRCI pour le radical ZrF avec 19 électrons dans 14 orbitales moléculaires

Etat	R (Å)	Energie (Hartree)	$\Delta \to (\mathrm{cm}^{-1})$
	MRCI - 1	9 e ^{$-$} dans 14 orbitales molé	culaires
$^{2}\Delta$	1,9321	-70,96062771	0
$^{4}\Sigma^{-}$	1,9196	-70,95161355	1978
$^{4}\Phi$	1,9584	-70,94452075	3535



FIGURE 5.27 – Comparaison des calculs *ab initio* entre ZrF et ZrCl. Ces résultats ont été obtenus avec un même niveau de calcul, c'est-à-dire en MRCI avec correction de Davidson sur un espace actif de valence comportant 11 électrons et 10 orbitales actives.

Chapitre 6

Réactivité et structure électronique du complexe de van der Waals $Zr \cdots F - CH_3$

A FIN de comprendre la dynamique associée au complexe $Zr \cdots F - CH_3$, nous nous intéresserons dans ce chapitre en premier lieu à son énergétique (voir paragraphe 6.1). Nous verrons ensuite les domaines de longueurs d'onde où celui-ci est susceptible de posséder des bandes d'absorption (voir paragraphe 6.2). Ensuite, nous présenterons les résultats concernant la caractérisation de ces états excités du complexe avec la méthode de dépopulation (voir paragraphe 6.3). Puis, nous analyserons les causes de leur absorption et la dynamique de ces états excités (voir paragraphe 6.4).

6.1 Etude de l'énergétique du complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$: Ionisation à un photon

Avant d'analyser les différents spectres d'absorption du complexe, ce paragraphe a pour but de montrer comment l'ionisation à un photon de 212,5 nm a permis de recenser les espèces présentes dans le jet moléculaire et d'apporter des informations sur le complexe ionisé $Zr \cdots F - CH_3^+$.

Au cours de ces expériences, nous travaillons à P_0 constante, c'est-à-dire la pression du mélange de gaz en amont de la vanne piézo électrique est fixée à 2 bar. Nous verrons comment en faisant varier en premier lieu la pression partielle de CH_3F dans le mélange, puis en optimisant

les conditions de détente (c'est-à-dire en variant la tension appliquée à la vanne piézo électrique que nous relions à la pression dans la première chambre) nous avons été capable de mettre en évidence les conditions favorables à la formation du complexe de van der Waals.

6.1.1 Caractérisation des espèces présentes dans le faisceau moléculaire

Pour mettre en évidence le complexe $Zr \cdots F - CH_3$ dans le faisceau moléculaire, nous avons utilisé un laser à une longueur d'onde de 212,5 nm car elle est suffisante pour ioniser le complexe à un seul photon. Cette longueur d'onde est obtenue en doublant la fréquence optimale du colorant S420, c'est-à-dire à une longueur d'onde de 425 nm.

L'espèce qui nous intéresse dans ce chapitre est le complexe de van der Waals $Zr...F-CH_3$. Comme nous l'avons vu au chapitre 2 paragraphe 2.3.2, c'est l'espèce la plus difficile à former dans la détente supersonique. Afin de pouvoir former le complexe, il est nécessaire de mettre en contact un atome de zirconium et une molécule de CH_3F . En premier lieu, pour la mise en phase gazeuse des atomes métalliques, nous procédons par ablation laser d'un bareau de zirconium. Puis, les vapeurs atomiques sont entraînées dans la détente supersonique où le complexe de van der Waals est formé. Afin d'optimiser sa formation au dépens de réactions parasites, il faut maîtriser ces deux paramètres :

- 1. La quantité d'atome métallique à l'état fondamental introduit dans le faisceau moléculaire. Celle-ci est controlée en optimisant d'une part l'énergie du laser d'ablation pour la quantité de métal vaporisée dans la détente, d'autre part la quantité de gaz introduite par impulsion de gaz avec la vanne piézo électrique. Cette quantité de gaz conditionne le refroidissement et la relaxation des atomes métastables et des ions produits au cours de l'ablation.
- 2. La pression partielle du fluorométhane dans le mélange de gaz. Si cette pression partielle est trop faible, c'est-à-dire si le mélange contient moins de 2 % CH₃F, la probabilité de former des complexes avec des atomes de zirconium diminue. La raison en est que la probabilité de collision entre un atome de zirconium à l'état fondamental avec une molécule de CH₃F diminue. D'autre part, si la pression partielle est trop élevée, c'est-à-dire si le mélange contient plus de 4 % CH₃F, la fragmentation des molécules de CH₃F au cours de l'ablation laser augmente. Par conséquent, la concentration en atome de fluor augmente, favorisant la formation d'espèces radicalaires telles que ZrF[•] ou ZrF₂. Ces espèces parasites sont détectées solvatées par des agrégats (CH₃F)_n, car l'agrégation du fluorométhane dans la détente supersonique augmente avec la pression partielle de

celui-ci dans le mélange.

Après optimisation du mélange de gaz, nous pouvons nous affranchir des produits parasites de façon à ce que l'espèce principale détectée soit le complexe de van der Waals $\text{Zr}\cdots\text{F}-\text{CH}_3$. Le spectre de masse de la figure 6.1 a été obtenu pour un mélange à 3 % de CH_3F dans l'hélium, pour une pression résiduelle dans la chambre 1 de $P_1 = 1,0 \times 10^{-4}$ mbar. Nous détectons également le métal Zr, le fluorure de zirconium et le complexe $\text{Zr}\cdots(\text{F}-\text{CH}_3)_2$ mais à beaucoup plus faible intensité, c'est-à-dire à moins de 5 % du signal de complexe $\text{Zr}\cdots\text{F}-\text{CH}_3$.

Par ailleurs, nous pouvons nous poser les deux questions suivantes en analysant les spectres de masse des figures 6.1 et 6.2(b):

- 1. La masse $Zr \cdots F CH_3$ correspond-elle vraiment à un complexe ou bien à un composé d'insertion $F Zr CH_3$?
- 2. Pourquoi détectons-nous $\operatorname{ZrF}_3 \cdots (\operatorname{CH}_3 F)_n$ et non pas $\operatorname{ZrF} \cdots (\operatorname{CH}_3 F)_n$?

La réponse à la première question est que le produit est un complexe. Effectivement, seul celui-ci possède un potentiel d'ionisation inférieur au métal, ce qui ne serait pas le cas autrement (un composé inséré par exemple).

Pour répondre à la deuxième question, nous pouvons dire que dans le processus de complexation, le radical ZrF^{\cdot} réagit avec une molécule de CH_3F pour donner ZrF_2 qui peut également réagir à nouveau. ZrF_3 semble être le produit le plus stable, et c'est pourquoi nous le détectons complexé avec CH_3F .

Nous pouvons optimiser davantage la quantité de complexes dans le faisceau moléculaire, d'une part en optimisant le décalage temporel de l'ouverture de la vanne piézo électrique, et d'autre part celui du laser d'ablation. En premier lieu, nous réglons l'ouverture de la vanne piézo en optimisant le signal du pic correspondant aux ions He⁺ (étant donné que l'hélium est le constituant majoritaire du mélange de gaz) de façon à sonder le début de la bouffée de gaz. Etant donné l'inertie de la membrane piézo-électrique, la précision associée à ce temps est de l'ordre de $\pm 10 \ \mu$ s. Puis, le décalage temporel du laser d'ablation est réglé en optimisant le signal des ions Zr…F-CH₃⁺. Ce dernier n'apparaît que sur une gamme d'une dizaine de μ s : l'optimum de la quantité de complexes est recherché à la μ s près. Ceci est dû à l'étalement du zirconium dans la *bouffée* de gaz suite à l'ablation laser du métal.

Le fait d'être capable d'optimiser la quantité de complexes $Zr\cdots F-CH_3$ de manière à en faire l'espèce majoritaire détectée ne nous garantit en rien qu'il s'agit effectivement de l'espèce la plus abondante dans le faisceau moléculaire. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, il faut en effet tenir compte, d'une part de la différence de section efficace d'ionisation pour chacune de ces espèces, d'autre part du nombre de photons impliqués dans le processus d'ionisation. Par



FIGURE 6.1 – Spectre de masse obtenu après optimisation des conditions pour la formation du complexe de van der Waals $Zr\cdots F-CH_3$ et détection à un photon de 212,5 nm. Ce spectre de masse a été obtenu avec un mélange de gaz contenant 3% de CH_3F dans de l'hélium. L'espèce majoritaire détectée est l'ion $Zr^+\cdots F-CH_3$. Notons également la détection de ZrF^+ à cette énergie de photon. Celui-ci est très certainement dans un état métastable avec une différence d'énergie supérieure à 1 eV par rapport à l'état fondamental.



(a) Spectres de masse obtenus pour un mélange de 2% $\rm CH_3F$ dans de l'hélium par ionisation à 1 photon de 212,5 nm



(b) Spectres de masse obtenus pour un mélange de 4% $\rm CH_3F$ dans de l'hélium par ionisation à 1 photon de 212,5 nm

FIGURE 6.2 – Spectres de masses caractérisant les espèces détectées dans le faisceau moléculaire en fonction de la concentration de CH_3F dans le mélange de gaz à 1 photon de 212,5 nm. Les pressions indiquées sont directement reliées aux tensions d'ouverture de la vanne piézo électrique. Celles-ci caractérisent la quantité de gaz introduite à chaque *bouffée*.

exemple, le zirconium, le fluorure de zirconium et le fluorométhane avec des potentiels d'ionisation respectifs de 6,63 eV, 6,80 eV et 12,54 eV, ne peuvent pas être ionisés par un seul photon de 5,90 eV. C'est pourquoi, ils ne sont que très peu visibles sur les spectres de masse précédents, alors qu'ils doivent être majoritaires. Une solution consisterait à sonder systématiquement le faisceau moléculaire à un photon d'énergie plus élevée, c'est-à-dire à 157 nm. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, ce laser est trop énergétique et dissocie le complexe dans l'ion. Ne pouvant avoir une idée exacte de la composition du faisceau moléculaire, nous devons porter une attention particulière à l'origine des espèces que nous détectons.

6.1.2 Ionisation directe du complexe Zr…F-CH₃

L'ionisation directe du complexe apporte plusieurs informations :

- 1. Le complexe de van der Waals $Zr \cdots F CH_3$ existe à l'état fondamental sans qu'il y ait réaction à l'échelle de temps de l'expérience, c'est-à-dire une centaine de μ s. Comme la réaction $Zr \cdots F CH_3 \xrightarrow{h\nu} Zr F^* + CH_3^{\cdot}$ est exothermique, nous pouvons placer une barrière de potentiel le long des coordonnées de réaction.
- 2. L'énergie d'ionisation verticale du complexe peut être obtenue en cherchant l'énergie minimum nécessaire à la photoionisation ; elle correspond à un photon de 240 nm, soit une énergie de 5,20 eV. Avec un potentiel d'ionisation de 6,8 eV pour l'atome de zirconium et d'après l'énergie de stabilisation du complexe à l'état fondamental (estimée à 0,2 eV au chapitre 1, paragraphe 1.2.1.2), nous pouvons estimer l'énergie de liaison du complexe ionisé Zr⁺…F−CH₃ à environ 1,6 eV. Cette valeur est une borne inférieure à cette énergie de liaison, car il n'est pas certain que le fond du puits de potentiel du complexe ionisé se trouve dans la région de Franck-Condon. En effet, dans l'ion Zr⁺…F−CH₃, l'interaction entre le dipole de CH₃F et l'ion Zr⁺ doit être plus importante qu'à l'état fondamental du complexe neutre. Par conséquent, la longueur de la liaison doit être plus courte, ce qui décale le minimum du puits de potentiel dans l'ion.
- 3. Le complexe ne réagit pas spontanément dans l'ion selon l'équation $Zr \cdots F - CH_3 \longrightarrow Zr - F^+ + CH_3$. En effect, le complexe ionisé peut être détecté sans que l'on puisse observer ZrF^+ pour les longueurs d'onde comprises entre 212,5 nm et 240 nm.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à la photoexcitation du complexe de van der Waals $\operatorname{Zr}^+ \cdots \operatorname{F-CH}_3$ et à la caractérisation des états excités du complexe par une méthode de dépopulation.



FIGURE 6.3 – Diagramme énergétique du complexe Zr…F-CH₃.

6.2 Etude préliminaire de la photoexcitation du complexe de vdW Zr…F-CH₃

Cette partie constitue un préambule à la photoexcitation et l'étude de la réactivité du complexe de van der Waals $Zr\cdots F-CH_3$. Les transitions optiques du complexes sont liées en première approximation à celles du métal, le zirconium, puisque CH_3F ne possède aucune transition dans ce domaine. Par conséquent, ce sont des transitions perturbées du métal en présence de la molécule de CH_3F que nous observerons. Cela va donner lieu à des règles de sélection légèrement différentes pour ces transitions comme nous le verrons au cours de ce chapitre.

6.2.1 Etude des états excités d'un complexe par la méthode de dépopulation

Dans la littérature, il y a très peu d'exemples d'études de dépopulation avec un complexe de type $M \cdots F - CH_3$. Nous pouvons citer les travaux de Polanyi et al. avec des métaux alcalins (M = Li et Na) [90, 91, 92]. Dans le cas du complexe avec le sodium, les auteurs suggèrent que l'excitation lumineuse du sodium est suivi d'une réaction à transfert de charge qui induit la dissociation du complexe suivant le schéma :

$$\operatorname{Na} \cdots \operatorname{F-CH}_3 + h\nu \rightarrow \left[\operatorname{Na}^* \cdots \operatorname{F-CH}_3\right]^{\ddagger} \rightarrow \left[\operatorname{Na}^+ \cdots \operatorname{F-CH}_3^-\right]^{\ddagger} \rightarrow \operatorname{NaF} + \operatorname{CH}_3$$

L'approche qui consiste à mesurer l'efficacité d'absorption en fonction de la longueur d'onde permet d'étudier ce type de réaction dite du harpon en sélectionnant une zone d'absorption proche de l'état de transition [‡]. La transition dans le complexe corrèle à l'infini avec un état atomique du métal. Le spectre d'action permet ensuite d'identifier les états excités du complexe qui corrèlent spécifiquement vers les deux canaux de sortie : d'une part la formation de Na⁺ et d'autre part NaF⁺

Nous pouvons citer également González Ureña et al. qui ont étudié le complexe $Ba\cdots F-CH_3$. Les spectres d'action permettent également d'identifier les transitions dans le complexe qui corrèlent vers la formation de Ba^+ et BaF^+ .

Par ailleurs, nous pouvons citer l'exemple des spectres d'action de la réaction photoinduite $Ca + CH_3F$ [93, 19, 94] dans le complexe $Ca - F - CH_3$, qui a été étudiée avec le même dispositif

expérimental que celui utilisé au cours de cette thèse.

L'atome métallique étudié jusqu'à présent a été un alcalin ou un alcalino-terreux. Le sodium possède un seul électron de valence $n s^1$ tandis que le barium et le calcium présentent une couche de valence fermée, c'est-à-dire $n s^2$. La différence majeure avec un métal de transition comme le zirconium est que celui-ci possède une couche ouverte, $4 s^2 5 d^2$. Par conséquent, le métal de transition possède un nombre de configurations électroniques plus important qu'un métal alcalin ou alcalino-terreux. Chacune de ces configurations possède une réactivité propre [12]. Cette étude de dépopulation du complexe $Zr \cdots F - CH_3$ constitue donc une première où nous nous intéressons à la réactivité d'un métal de transition présentant une richesse de configurations importante en présence d'une molécule de CH₃F.

Voyons maintenant les différentes transitions optiques qui sont accesibles à partir de l'état fondamental du complexe en supposant que celui-ci corrèle à l'état fondamental de l'atome de zirconium.

6.2.2 Des transitions optiques de l'atome à celles dans le complexe de vdW

Au paragraphe 6.1 de ce chapitre, nous avons vu que nous pouvions détecter le complexe de van der Waals Zr... $\text{F}-\text{CH}_3$ à la masse 123,90 u.m.a dans le faisceau moléculaire. Nous pouvons évaluer son potentiel d'ionisation vertical à 5,2 eV comme indiqué sur le schéma de la figure 6.3. Avec cette énergie d'ionisation, la masse détectée à 123,90 u.m.a ne peut être le produit d'insertion $\text{F}-\text{Zr}-\text{CH}_3$. Si c'était effectivement le cas, ce produit aurait un potentiel d'ionisation nettement plus élevé que celui du métal qui nécessite 6,63 eV pour être ionisé.

Ces mesures permettent d'obtenir des informations sur le complexe de van der Waals. D'une part, le complexe existe et il ne réagit pas à l'état fondamental. Donc nous pouvons dire qu'il y a une barrière énergétique à la réaction. D'autre part, il existe également une barrière dans l'ion $Zr^+ \cdots F - CH_3$ car nous sommes capables d'ioniser le complexe et de détecter l'ion sans qu'il y ait réaction.

Puisque le complexe est piégé à l'état fondamental derrière une barrière énergétique, nous avons voulu nous intéresser à la réactivité des états excités du complexe. Etant donné que ces états excités sont reliés aux transitions atomiques du métal, nous avons cherché à atteindre ces états du complexe en excitant celui-ci autour des transitions de l'atome de zirconium. En appliquant dans un premier temps les règles de sélection atomiques ($\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, ± 1 et $\Delta J = 0$, ± 1 sauf si J = 0), nous pouvons dénombrer six transitions possibles à partir de l'état fondamental $a^3 F_2^{\circ}$. Ces six transitions peuvent être classées selon deux domaines de longueur d'onde comme suit :

dans le rouge :

- 1. $w^3 F^{\circ} \leftarrow a^3 F$
- 2. $x^3G^\circ \leftarrow a^3F$
- 3. $u^3 D^\circ \leftarrow a^3 F$

dans le bleu :

- 1. $z^3F^\circ \leftarrow a^3F$
- 2. $z^3G^\circ \leftarrow a^3F$
- 3. $z^3D^\circ \leftarrow a^3F$

Les configurations de chacun de ces états excités sont indiquées dans le tableau 6.1. En analysant celles-ci, nous pouvons faire deux observations :

- 1. Premièrement, ces états excités du métal correspondent à des états à couches ouvertes. En effet, ils résultent de l'excitation d'un électron de l'orbitale $5s^2$, donc une couche fermée à l'état fondamental, vers une orbitale vide 5p. Par conséquent, les couches de valence 4d, 5s et 5p dans l'atome sont toutes ouvertes dans ces configurations.
- 2. Deuxièmement, la différence entre les deux domaines de longueurs d'onde se situe au niveau de la configuration électronique $4d^2 5s$ résultant de l'excitation $5s \rightarrow 5p$.

Notons dans le tableau 6.1 que les configurations correspondantes à $4d^2$ 5s ne sont pas les mêmes dans le rouge et dans le bleu. En effet, dans le bleu nous avons une configuration a ²F tandis que dans le rouge, la configuration est a ⁴F. Ces termes électroniques résultent du couplage ¹ des deux électrons de l'orbitale 4d avec l'électron de l'orbitale 5s. Ces derniers sont découplés de l'électron dans l'orbitale 5p.

Dans le bleu comme dans le rouge, la configuration électronique des deux électrons dans l'orbitale 4d ne change pas, c'est-à-dire que les spins des deux électrons sont parallèles. Par conséquent, le spin total de la configuration $4d^2 5s$ dépend du couplage de l'électron de l'orbitale 5s avec ceux de la 4d. C'est ainsi que nous obtenons un terme électronique a ⁴F si le spin de l'électron de l'orbitale 5s est parallèle à celui de l'orbitale 4d. A l'inverse, si le spin de l'électron

^{1.} Nous considérons ici le couplage LS (couplage Russel-Saunders) où dans un premier temps les deux électrons de l'orbitale 4d sont couplés à l'électron de l'orbitale 5s pour donner un premier terme électronique a ⁴F au lieu d'être directement couplés à l'électron de l'orbital 5p. Ce terme électronique est ensuite couplé au terme électronique pour l'électron 5p pour donner celui associé à la configuration totale.

qui reste dans l'orbitale 5s est anti-parallèle à ceux des deux autres électrons de l'orbitale 4d, alors le spin résultant après couplage des trois électrons est égal à 1/2, et nous obtenons un terme a ²F.

Pour résumer la différence entre les deux domaines, nous pouvons souligner le fait que le terme électronique représentant la configuration des électrons $4d^2 5s$ est (a ⁴F) dans le rouge tandis qu'il est (a ²F) dans le bleu.

6.3 Résultats expérimentaux sur les états excités du complexe

Cette partie a pour but de détailler les mesures de dépopulation que nous avons effectuées sur le complexe de van der Waals $\text{Zr}\cdots\text{F}-\text{CH}_3$ dans le but de caractériser ses états excités. Le principe de la mesure consiste à déterminer le rapport N/N₀, c'est-à-dire la proportion de complexes restant dans le faisceau moléculaire après absorption du rayonnement du laser de pompe (L_{pompe}), en fonction de la fluence de ce dernier. La loi de Beer-Lambert qui caractérise l'absorption de photons par le complexe est donnée par l'équation 6.1. Celle-ci est valable aussi longtemps que nous sommes éloignés de la saturation [95]. En mesurant la dépopulation du complexe à une longueur d'onde déterminée en fonction de la fluence du laser, nous pouvons donc remonter à la valeur de la section efficace d'absorption, σ_{abs} .

$$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = \sigma \times F \tag{6.1}$$

Tout d'abord, nous avons réalisé des mesures de dépopulation du complexe de façon ponctuelle en utilisant la deuxième et la troisième harmonique (532 nm et 355 nm respectivement) du laser NdYAG servant à pomper les deux lasers à colorant. Nous avons également optimisé le doublage d'un laser à 640 nm et 650 nm dans le but d'obtenir la mesure de la dépopulation du complexe à 320 nm et 325 nm respectivement, c'est-à-dire dans le bleu où les forces d'oscillateur, A_{ki} , des transitions optiques sont les plus importantes comme indiqué dans le tableau 6.2. Ces mesures sont réalisées en faisant varier l'énergie du laser au moyen de filtres optiques adaptés à ces longueurs d'onde, et en mesurant les rapports N/N₀ correspondants. Ces mesures nécessitent beaucoup de soin en particulier pour le recouvrement des taches de L_{pompe} et du laser de sonde (L_{sonde}) comme détaillé au paragraphe 1.1.4.6 page 50 du chapitre 1.

Config.	Desig.	J	Niveau	Intervalle (cm^{-1})	Longueur d'onde (nm)		
Etat fondamental de l'atome							
$4d^2 5s^2$	$a^{3}F$	2	0,00				
		3	570,41	570,41			
		4	1240,84	$670,\!43$			
Transitions dans le rouge							
$4d^2 5s$ (a ⁴ F) $5p$	$z^3 F^{\circ}$	2	$16296,\!51$		613,63		
		3	$16843,\!93$	547,42			
		4	$17556,\!26$	712,33			
$4d^2 5s (\mathrm{a}^4\mathrm{F}) 5p$	$z^3 D^\circ$	1	$17429,\!86$		573,73		
		2	$17813,\!64$	383,78			
		3	$18243,\!56$	429,92			
$4d^2 5s (\mathrm{a}^4\mathrm{F}) 5p$	z^3G°	3	$21849,\!33$		457,68		
		4	$22144,\!08$	294,75			
		5	22563,89	419,81			
			Transition	s dans le bleu			
$4d^2 5s (a^2 F) 5p$	$\mathrm{w}^{3}\mathrm{F}^{\circ}$	2	$27876,\!16$		358,73		
		3	$28157,\!42$	281,26			
		4	$28528,\!36$	$370,\!94$			
$4d^2 5s (\mathrm{a}^2\mathrm{F}) 5p$	$\mathrm{x}^3\mathrm{G}^\circ$	3	28404,26		352,06		
		4	$28749,\!80$	$345,\!54$			
		5	$29001,\!65$	$251,\!85$			
$4d^2 5s (a^2 F) 5p$	$\mathrm{u}^{3}\mathrm{D}^{\circ}$	1	33486,82		298,62		
		2	$33764,\!12$	277,30			
		3	34239,82	475,70			

TABLE 6.1 – Etats électroniques du zirconium $\left[2\right]$

Г	2	ŝ	က	4	4	ហ	4	4	4	4	4	4	4	က
Termes	a^3F	$\mathrm{x}^{3}\mathrm{G}^{\circ}$	a^3F	$\mathrm{w}^3\mathrm{F}^{\mathrm{o}}$	a^3F	$\mathrm{x}^{3}\mathrm{G}^{\circ}$	a^3F	$\mathrm{w}^3\mathrm{F}^{\mathrm{o}}$	a^3F	z^5G°	a^3F	$\mathrm{z}^{3}\mathrm{F}^{\circ}$	a^5F	$\rm z^5D^\circ$
Configurations	$4d^25s^2$	$4d^25s(a^2F)5p$	$4d^25s^2$	$4d^25s(a^2F)5p$	$4d^25s^2$	$4d^25s(a^2F)5p$	$4d^25s^2$	$4d^25s(a^2F)5p$	$4d^25s^2$	$4d^25s(a^2F)5p$	$4d^25s^2$	$4d^25s(a^4F)5p$	$4d^35s(b^4F)$	$4d^25s(a^4F)5p$
Niveau d'énergie (cm^{-1})	0,00	28404,26	570,41	28528, 36	1240,84	29001,65	1240,84	28528, 36	1240,84	26931, 35	1240,84	17556, 26	5540, 54	19625,58
$A_{ki} (10^8.s^{-1})$			0,53		1,33		0,57		0,39		0,017		0,051	
Longueur d'onde (nm)	351,9604		357, 5790		360, 1191		366, 3648		389, 1380		612,7457		709, 7727	

TABLE 6.2 – Transitions et forces d'oscillateur dans l'atome de zirconium [5]

Ensuite, la configuration expérimentale choisie pour la mesure du spectre d'absorption nous a permis de balayer L_{pompe} uniquement au rouge de la transition $z^3F_2^{\circ} \leftarrow a^3F_2$ qui est à 613,457 nm [96] pour l'atome de zirconium. De plus, l'efficacité des colorants utilisés pour des longueurs d'onde supérieures à 700 nm diminue fortement. La fluence maximale obtenue avec L_{pompe} (avec $\lambda > 700$ nm) est trop faible pour induire une dépopulation importante du complexe de van der Waals $Zr\cdots F-CH_3$. Ceci a pour conséquence de trop diminuer le rapport signal sur bruit pour la mesure de dépopulation. Nous avons donc étudié la dépopulation du complexe en fonction de la longueur d'onde de L_{pompe} uniquement sur le domaine 615 - 700 nm. Des mesures ponctuelles de σ_{abs} ont été réalisées sur cette gamme de longueur d'onde en faisant varier l'énergie de L_{pompe} . D'une part, ceci permet de vérifier que la loi de Beer-Lambert de l'équation 6.1 est toujours valable en augmentant l'énergie de L_{pompe} , et par conséquent la fluence F. D'autre part, ces mesures permettent ensuite de calibrer le spectre obtenu pour l'efficacité d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons détailler dans un premier temps la procédure d'acquisition et le traitement des données qui nous a permis de mesurer σ_{abs} à des longueurs d'onde précises de façon ponctuelle (voir paragraphe 6.3.1). Puis, nous verrons au paragraphe 6.3.2 comment nous avons effectué la mesure de la variations de σ_{abs} en fonction de la longueur d'onde au rouge de la transition $z^3F \leftarrow a^3F$ dans l'atome de zirconium.

6.3.1 Mesures ponctuelles de la dépopulation du complexe de vdW en fonction de l'énergie du laser de pompe

La configuration expérimentale utilisée pour la mesure de dépopulation est décrite au chapitre 1, paragraphe 1.2.2.2 page 62. La première étape consiste à caractériser les espèces présentes dans le faisceau moléculaire par ionisation à un photon avec L_{sonde} fixé à 212,5 nm. Le maximum du signal des ions $Zr^+ \cdots F - CH_3$ est recherché en optimisant tout d'abord l'ablation laser du métal. Puis, les instants respectifs de l'ouverture de la vanne, des tirs du laser d'ablation et du laser d'ionisation sont réglès de façon à obtenir le meilleur rapport possible entre l'intensité du signal de $Zr^+ \cdots F - CH_3$ et les intensités des signaux des autres ions détectés. L'intensité de L_{sonde} est ensuite optimisée en ajustant le cristal doubleur qui le produit, de façon à obtenir un maximum de signal de complexes. A l'aide du dispositif optique décrit au chapitre 1, paragraphe 1.1.4.6 page 50, le recouvrement total de L_{sonde} par L_{pompe} est ainsi optimisé de manière à ce que le faisceau moléculaire soit sondé uniquement dans la zone éclairée par L_{pompe} . Cette étape est importante car il ne sera pas possible de retrancher la contribution du laser de sonde provenant d'une zone non éclairée au préalable par le laser de pompe.



(a) Ensemble des espèces détectées par L_{sonde} seul et L_{pompe} suivi de L_{sonde}.



(b) Agrandissement du spectre ci-dessus entre 80 - 140 u.m.a.

FIGURE 6.4 – Etude de la dépopulation du complexe par spectrométrie de masse à temps de vol. Le spectre de masse en trait noir de la figure 6.4(a) est celui obtenu avec le laser de sonde seul, L_{sonde} . Quand le laser de pompe, L_{pompe} arrive avant L_{sonde} , nous observons une dépopulation importante du complexe de van der Waals. Celle-ci est bien visible sur l'agrandissement (figure 6.4(b) du bas). Notons de plus la détection de Zr^+ avec un élargissement considérable du pic de masse, de même que l'ion ZrF^+ .

A l'issue de ces réglages, nous observons un signal de dépopulation du complexe induit par le premier laser comme indiqué sur les spectres de masse de la figure 6.4. Au cours de cette expérience, le laser de pompe, L_{pompe} , est le deuxième harmonique du laser NdYAG à 532 nm. Par ailleurs, il est important de souligner que le laser de pompe n'ionise pas le complexe à deux photons car nous ne détectons aucun ion $Zr^+ \cdots F - CH_3$ avec ce laser seul. Cependant, les ions Zr^+ , ZrF_2^+ ainsi que les carbures (voir la figure 6.4(a)) sont produits avec ce laser seul. L'énergie moyenne par impulsion est de 2,2 mJ. En observant ces spectres de masse, nous pouvons faire les trois remarques suivantes :

- 1. Premièrement, nous observons une forte diminution du signal de l'ion $Zr^+ \cdots F CH_3$ symbolisée par une flèche sur la figure 6.4(b). Le laser de pompe L_{pompe} induit donc une forte dépopulation du complexe de vdW dans le faisceau moléculaire.
- Deuxièmement, nous pouvons noter également que le pic de masse de Zr⁺ est considérablement élargi en présence de L_{pompe}.
- 3. Troisièmement, le pic de masse de l'ion ${\rm ZrF^+}$ est également élargi de même que ${\rm ZrF_2^+}$ à 128 u.m.a.

Pour la suite de la description des mesures réalisées, nous allons prendre comme exemple les mesures de dépopulation réalisées sur le complexe $Zr \cdots F - CH_3$ à 532 nm. Le protocole est identique pour chacune des autres longueurs d'onde.

Afin de pouvoir utiliser l'équation 6.1, il est nécessaire de déterminer, d'une part le rapport N/N_0 , d'autre part la fluence du laser. La fluence est une mesure moyenne de l'énergie de 1000 impulsions laser effectuée avec un joulemètre. Celle-ci peut être considérée comme stable étant donné que nous n'avons noté que peu de variations sur toute la durée des expériences à une fluence déterminée. Pour connaître la valeur de N_0 , nous enregistrons un premier spectre de masse par ionisation directe à un photon des espèces présentes dans le faisceau moléculaire avec le laser de sonde à 212,5 nm. L'aire du pic de masse correspondant à l'ion ${}^{90}Zr^+\cdots F-CH_3$ est intégrée : elle est proportionnelle à la quantité N_0 recherchée. Cette mesure est nécessaire pour tenir compte des fluctuations de la quantité de complexes dans le faisceau moléculaire en fonction du temps. En effet, comme nous l'avons expliqué au paragraphe 2.3.2 page 91 du chapitre 2, la rotation du bareau influe sur la quantité de complexes formées. Puis nous envoyons les deux faisceaux lasers, L_{pompe} et L_{sonde} . Nous enregistrons de même un deuxième spectre de masse avec les deux lasers qui coupent le faisceau moléculaire. L'intégrale du pic de l'ion ${}^{90}Zr^+\cdots F-CH_3$ est alors proportionnelle à la quantité de complexes de masse avec les deux lasers qui coupent le faisceau moléculaire. L'intégrale du pic de l'ion ${}^{90}Zr^+\cdots F-CH_3$ est alors proportionnelle à la quantité de complexes de masse avec les deux lasers qui coupent le faisceau moléculaire. L'intégrale du pic de l'ion ${}^{90}Zr^+\cdots F-CH_3$ est alors proportionnelle à la quantité de complexes de masse avec les deux lasers qui coupent le faisceau moléculaire. L'intégrale du pic de l'ion ${}^{90}Zr^+\cdots F-CH_3$ est alors proportionnelle à la quantité de complexes présents après passage de L_{pompe} .

Chaque spectre de masse enregistré est une moyenne de 50 spectres accumulés à l'oscillo-

scope numérique. Pour obtenir la dépopulation du complexe à une énergie donnée, nous faisons ensuite une moyenne sur 50 expériences de dépopulation comme indiquée sur la figure 6.5. Ceci permet de moyenner les effets liés aux variations de la quantité de complexes dans le faisceau moléculaire sur un temps plus long, supérieur à la période de rotation du barreau de zirconium.



FIGURE 6.5 – Mesure de l'absorption du complexe de van der Waals Zr…F $-\rm CH_3$ à 532 nm pour une énergie moyenne de la pompe de 2,2 mJ

Nous faisons ensuite ces mêmes mesures à des énergies du laser de pompe différentes au moyen de différents filtres adéquats. Pour les mesures à 532 nm, nous avons utilisé des filtres Schott NG11 qui ont une transmission de 0,72 à 530 nm pour une épaisseur de 1 mm. Les résultats de ces différentes mesures sont regroupés dans le tableau 6.3.

Les valeurs de $\ln(N/N_0)$ sont ensuite tracées en fonction de la fluence sur le graphe de la figure 6.6(a). Un ajustement linéaire des points correspondants est satisfaisant et permet d'obtenir le coefficient directeur de la droite qui est égal à la section efficace d'absorption du complexe à 532 nm, $\sigma_{abs}(532)$. Le bon ajustement de la droite sur les points expérimentaux indique que nous n'avons pas de saturation de la transition dans le complexe à 532 nm. Donc, la relation de Beer-Lambert s'applique et nous pouvons mesurer $\sigma_{abs} = 5,80 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ à 532 nm.

Ce même protocole a été suivi pour la mesure de σ_{abs} pour les longueurs d'onde suivantes : 320, 325, 355, 560 et 680 nm. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 6.4. Pour chacunes

TABLE 6.3 – Mesures de dépopulation du complexe de van der Waals $Zr \cdots F - CH_3$ à 532 nm en fonction de la fluence du laser de pompe. La tâche du laser de pompe est de 4 mm² pour chacune des mesures. Ces valeurs sont tracées sur le graphe de la figure 6.6(a).

Energie du laser (mJ)	Fluence (no.photons $\times \text{ cm}^{-2}$)	$\frac{N}{N_0}$	$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)$
0	0	1	0
0,75	$5,02\times10^{16}$	$0,\!78$	$0,\!25$
1,00	$6,69\times10^{16}$	$0,\!79$	0,24
1,35	$9,03\times10^{16}$	0,66	0,42
1,70	$1,14\times10^{17}$	0,60	$0,\!51$
2,20	$1,47\times10^{17}$	$0,\!56$	$0,\!58$

de ces longueurs d'ondes, nous vérifions que nous obtenons une dépendance linéaire.

TABLE 6.4 – Valeurs expérimentales des sections efficace d'absorption σ_{abs} mesurées en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe.

$\lambda(\text{nm})$	$\sigma_{\lambda} \ (\mathrm{cm}^2)$	$\delta\sigma_{\lambda} \ (\mathrm{cm}^2)$
323	$6,2 \times 10^{-17}$	$1,0 \times 10^{-17}$
325	$6,3 \times 10^{-17}$	$1,0 \times 10^{-17}$
355	$5,7 \times 10^{-17}$	$0,7 \times 10^{-17}$
532	$5,8 \times 10^{-18}$	$0,3 \times 10^{-18}$
565	$7,8 \times 10^{-18}$	$2,0 \times 10^{-18}$
680	$3,9 \times 10^{-18}$	$0,2 \times 10^{-18}$

6.3.2 Mesure de la dépopulation du complexe de van der Waals $Zr \cdots F - CH_3$ en fonction de l'énergie du laser au rouge de la transition $z^3F \leftarrow a^3F$

Pour les raisons évoquées au paragraphe 6.3 de ce chapitre, le laser pompé à 355 nm n'a pu être balayé pour observer la variation pour mesurer σ_{abs} dans le bleu où les forces d'oscillateurs sont les plus importantes.

Le domaine accessible, où nous avons détecté une dépopulation importante du complexe avec le laser de pompe se situe entre 615 nm et 700 nm. Etant donné que l'efficacité des colorants



(a) Variation de la dépopulation du complexe en fonction de la fluence du las
er à 532 nm



(b) Variation de la dépopulation du complexe en fonction de la fluence du las
er à $680~\mathrm{nm}$

FIGURE 6.6 – Mesures ponctuelles de σ_{abs} dans le rouge pour les longueurs d'onde 532 nm 6.6(a) et 680 nm 6.6(b).



(a) Variation de la dépopulation du complexe en fonction de la fluence du las
er à 325 nm



(b) Variation de la dépopulation du complexe en fonction de la fluence du las
er à 355 nm

FIGURE 6.7 – Mesures ponctuelles de $\sigma_{\rm abs}$ dans le bleu à 325 nm 6.7(a) et 355 nm 6.7(b).

varie en fonction de la longueur d'onde, l'énergie du laser de pompe n'est pas constante sur le domaine du colorant utilisé. Il faut donc tenir compte de cette variation, et c'est pourquoi il est nécessaire de mesurer cette énergie pour chaque gamme de longueurs d'onde balayée. Ceci doit être réalisé dans le but de normaliser le signal de dépopulation détecté par la fluence du laser qui induit cette dépopulation.

Les énergies du laser de pompe, E_{pompe} , mesurées sont alors dans la gamme 0,4 < E_{pompe} < 4,0 mJ. Comme nous l'avons souligné dans la partie précédente, il est nécessaire de vérifier avant chaque expérience de dépopulation que la tache laser du faisceau pompe recouvre entièrement celle du faisceau sonde à 212,5 nm. Néanmoins, il faut porter une attention particulière à la mesure de cette dépopulation, c'est-à-dire au rapport N/N₀ quand l'énergie du laser de pompe varie de façon importante.

De fait, nous avons noté que le rapport signal sur bruit est d'autant plus faible que l'énergie du faisceau pompe et l'absorption sont faibles. Cette dépendance peut être illustrée en considérant les trois cas suivants :

- 1. E_{pompe} est relativement faible mais cependant la dépopulation observée est importante. Nous pouvons prendre comme exemple la mesure de N/N₀ avec $E_{pompe} = 3,0$ mJ à 670 nm comme indiqué sur les graphes de la figure 6.8(a) et 6.8(c). La dépopulation mesurée est alors de 60%.
- 2. E_{pompe} est relativement importante mais la dépopulation observée reste faible. Par rapport à la valeur de la dépopulation mesurée à 670 nm dans le cas précédent, celle mesurée pour une $E_{pompe} = 4,0$ mJ à 690 nm est seulement de ~ 10%. Nous en déduisons que l'absorption à 690 nm est plus faible qu'à 670 nm.

A cela, il faut ajouter le fait que la quantité de complexes produits dans le faisceau moléculaire varie, malgré l'amélioration de la source. Les fluctuations de la quantité de complexes peuvent atteindre ~ 10 % pour deux spectres de masse successifs. Si la dépopulation mesurée est du même ordre que les fluctuations de la quantité de complexes dans le faisceau moléculaire alors il devient difficile d'avoir une mesure fiable de la population. Ceci se traduit dans la grande dispersion des points comme illustré sur le graphe de la figure 6.8(b).

Avant chaque enregistrement du spectre de dépopulation, l'énergie du laser rouge est mesurée sur 10 points du domaine spectrale en faisant une moyenne sur 1000 coups lasers avec un joulemetre. Ceci est réalisé dans le but d'obtenir un ajustement de l'énergie du laser sur la gamme de longueur d'onde du colorant utilisé comme indiqué sur les figures 6.8(c) et 6.8(d).



(a) Dépopulation pour 670 < $\lambda_{\rm pompe} < 690~{\rm nm}$



(b) Dépopulation pour 694 < $\lambda_{\rm pompe}$ < 704 nm



(c) E_{pompe} pour $670 < \lambda_{pompe} < 690 \ nm$

(d) E_{pompe} pour 694 < λ_{pompe} < 704 nm

FIGURE 6.8 – Signal de dépopulation en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe.

6.3.3 Détermination de l'efficacité d'absorption au rouge de la transition $z^3F \leftarrow a^3F$ du métal

L'efficacité d'absorption est donnée par la variation de la dépopulation en fonction de la longueur d'onde.

Après traitement et raccordement des spectres obtenus avec les différents colorants pour le domaine 615 $<\lambda$ <700 nm, nous obtenons le spectre d'absorption du complexe. Celui-ci est tracé sur la figure 6.9.



FIGURE 6.9 – Variation de l'efficacité relative d'absorption en fonction de la longueur d'onde au rouge de la transition $z^3F^{\circ} \leftarrow a^3F$ du métal. Nous pouvons distinguer deux bandes (indiquées ici par le contour en rouge) : une centrée à 640 nm et une autre à 670 nm.

6.4 Analyse des résultats expérimentaux

Cette partie analyse les résultats obtenus avec les mesures de dépopulation présentées au paragraphe 6.3, qui permettent de caractériser les états excités du complexe. Néanmoins, nous verrons au paragraphe 6.4.2 que nous ne pouvons pas relier cette dépopulation du complexe au signal de Zr^+ et ZrF^+ . Nous verrons également que nous devons prendre en compte les couplages électrostatiques à l'état fondamental étant donné que l'énergie de liaison du complexe est du même ordre de grandeur que la séparation des composantes spin-orbite de l'état ³F pour expliquer les transitions observées dans le domaine spectral 615 - 700 nm.

Nous avons fait l'hypothèse que toutes les transitions du complexe partaient de son état fondamental. En effet, nous avons obtenu une efficacité de dépopulation supérieure à 90 %. Ainsi, dans cette hypothèse simplificatrice, nous mesurons bien une section efficace d'absorption pour l'ensemble de la transition du complexe reliée à celle du métal $z^{3}F \leftarrow a^{3}F$.

6.4.1 Absorption et action

Nous nous sommes intéressés d'une part à la section efficace d'absorption de façon ponctuelle dans différents domaines spectraux. D'autre part, nous avons mesuré au rouge de la transition $z^3F \leftarrow a^3F$ du métal la variation continue de la dépopulation en fonction de la longueur d'onde. La question qui se pose concerne l'action de cette absorption. Afin de tenter d'y répondre, nous pouvons prendre comme exemple les mesures de dépopulations effectuées à 282 nm et 532 nm parce qu'elles illustrent aussi bien les mesures ponctuelles que celles réalisées dans le rouge sur le domaine spectral 615 - 700 nm. Nous pouvons noter sur la figure 6.10 que les pics de masse de Zr^+ et ZrF^+ sont élargis. Voyons maintenant quelles sont les causes de cet élargissement.

6.4.2 Elargissement des pics de masse de Zr⁺ et ZrF⁺

L'ion Zr^+ tout comme ZrF^+ provenant d'une dissociation possède de l'énergie translationnelle. Ceci se traduit sur un spectre de masse par un élargissement du pic par rapport à la fonction d'appareil. C'est pourquoi nous avons analysé les pics de masse de ces ions avec l'objectif de tenter de les relier au signal de dépopulation.

Pour ce faire, nous avons systématiquement comparé :



FIGURE 6.10 – Dépopulation du complexe à 282 nm. Les spectres de masse ont été obtenus avec L_{sonde} seul, L_{pompe} seule et $L_{pompe} + L_{sonde}$. Ces mesures montrent, d'une part que le complexe ne peut être ionisé à deux photons de 282 nm (L_{pompe} seul) et d'autre part celui-ci est dépeuplé par L_{pompe} .

- 1. Les espèces détectées dans le faisceau moléculaire
- 2. La quantité d'ions détectés en fonction de l'énergie du laser de pompe
- 3. La dépendance de ces signaux ioniques vis-à-vis des lasers utilisés (L_{sonde} seul, L_{pompe} seul et $L_{pompe} + L_{sonde}$)

La figure 6.11(a) montre trois spectres de masses obtenus avec L_{pompe} à 565 nm. Les trois spectres correspondent à trois valeurs d'énergie par impulsion différentes pour le laser de pompe : 0,5, 1,0 et 2,0 mJ. Nous observons un élargissement des pics des ions Zr^+ et ZrF^+ comme indiqué sur les figures 6.12(a) et 6.12(b). Toutefois, nous observons également l'apparition des ions carbures pour une énergie par impulsion de 2,0 mJ, de même que les ions ZrF^+ .

Les ions carbures sont détectés avec L_{pompe} seul de même que les ions Zr^+ et ZrF^+ . Nous devons ici distinguer deux origines possibles pour ces ions :

- 1. La photoexcitation du complexe de van der Waals
- 2. L'absorption multiphotonique et la fragmentation d'espèces métastables

Les ions provenant de ces deux sources possèdent chacun un profil de pic élargi. Toutefois, le fluorure de zirconium produit au cours de l'ablation laser et refroidi par collions dans la détente de gaz, possède un profil de pic qui est donné par la fonction d'appareil. C'est effectivement ce que nous pouvons constater sur la figure 6.12(b) car nous voyons clairement que le pic de l'ion ⁹⁰ZrF possède deux composantes : une structure froide au sommet du pic et une autre plus chaude avec un élargissement à la base.

En conclusion, l'énergie du laser rouge nécessaire pour mesurer une dépopulation induit également la fragmentation d'espèces métastables dont le signal ne peut être découplé de celui de la photoexcitation du complexe. De plus, il est difficile de trouver un domaine où ZrF^+ ne possède pas de bande d'absorption de façon à pouvoir s'affranchir de l'ionisation multiphotonique induite par un laser intense. Le pic de masse de ZrF^+ est par ailleurs élargi à la base, nous pouvons raisonablement exclure la fragmentation d'espèces fluorées présentes dans le faisceau moléculaire mais que nous ne pouvons pas mettre en évidence par ionisation à un photon. Ces espèces possèdent des liaisons Zr-F trop fortes pour être fragmentées.



(a) Spectres de masse $\rm L_{pompe}$ + $\rm L_{sonde}$ à 565 nm avec $\rm E_{pompe}$ = 0,5, 1,0 et 2,0 mJ



(b) Agrandissement des spectres de masse entre 80 - 140 u.m.a

FIGURE 6.11 – Espèces détectées en fonction de l'énergie de L_{pompe} . L'élargissement du pic de Zr^+ est du à la fragmentation des espèces de type carbure.



(a) Elargissement du pic de ${\rm Zr}^+$ en fonction de l'énergie du laser à 565 nm



(b) Elargissement du pic de ${\rm ZrF}^+$ en fonction de l'énergie du laser à 565 nm

FIGURE 6.12 – El
argissement du pic de masse de ${\rm Zr}^+$ et
 ${\rm ZrF}^+$ en fonction de l'énergie du laser de pompe à 565 nm

6.5 L'état fondamental du complexe et les transitions optiques depuis celui-ci

Avant de nous intéresser aux transitions optiques dans le complexe (voir figure 6.9 page 209), nous allons tout d'abord considérer la structure électronique de l'état fondamental du complexe. Pour cela, il est d'abord nécessaire de considérer l'étendue des couplages qui peuvent exister à l'état fondamental. Cela revient, dans notre cas, à comparer les forces électrostatiques dans le complexe avec la séparation des composantes spin-orbite de l'atome (a ³F) Zr. Ensuite, nous devons également considérer la taille relative des orbitales 4d et 5s mises en jeu.

6.5.1 Couplages électrostatiques à l'état fondamental

L'énergie de la liaison de van der Waals peut être estimée à ~ 0,2 eV (c'est-à-dire ~ 1600 cm⁻¹) à l'état fondamental comme indiqué sur le schéma de la figure 6.13. Par ailleurs, les composantes spin-orbite a ${}^{3}F_{3}$ et a ${}^{3}F_{4}$ sont situées à seulement 570,41 cm⁻¹ et 1240,41 cm⁻¹ respectivement de l'état fondamental a ${}^{3}F_{2}$. Etant donné que l'intervalle entre les composantes spin-orbite de l'état a ${}^{3}F$ est comparable à l'interaction électrostatique entre l'atome de zirconium et le dipôle de la molécule de CH₃F, nous devons prendre en compte le couplage électrostatique (aussi appelé couplage radial [97]). L et S sont alors partiellement découplés [98].

Cette interaction électrostatique lève la dégénérescence dans chacun des états ${}^{3}F_{2,3,4}$. Cela donne lieu à J + 1 états pour chacun des multiplets comme indiqué sur la figure 6.13. La levée de dégénérescence dans le complexe va dépendre de deux facteurs :

- 1. Les forces attractives (électrostatiques) : elles sont déterminées par l'interaction entre le dipôle de la molécule de CH_3F et le nuage électronique de l'atome de zirconium.
- Les forces répulsives (Pauli) : il y a répulsion entre les deux électrons qui occupent l'orbitale 5s dans le métal et les doublets libres sur l'atome de fluor, ainsi qu'entre les électrons 4d et ces mêmes doublets, dans une moindre mesure.

Nous savons que les orbitales 4d et 5s sont de tailles voisines pour les éléments de la deuxième ligne des métaux de transition [9]. Par conséquent, l'interaction avec l'orbitale 4d sera d'autant plus faible que l'étendue de l'orbitale 5s sera grande par rapport à celle-ci dans le métal. Nous montrons en exemple les deux cas envisageables sur les schémas de la figure 6.14. La répulsion sera plus faible entre les doublets libres du fluor avec les électrons du métal occupant les orbitales
4d qui ne sont pas dans l'axe internucléaire ou dans un plan contenant celui-ci $(4d_{z^2}, 4d_{xz})$ ou $4d_{yz}$). De plus, les orbitales vacantes peuvent également accomoder des électrons provenant des doublets libres du fluor, c'est-à-dire par rétrodonation [9] qui contribue à stabiliser encore plus le complexe.

Voyons maintenant quelles sont les fonctions d'onde des états moléculaires du complexe avec une représentation $| J , \Omega \rangle$ avec $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, puisque \mathbf{J} est le nombre quantique exact dans l'atome et Ω celui de l'atome perturbé (par CH₃F).



FIGURE 6.13 – Corrélation des états moléculaires du complexe avec les états atomiques du métal. Les composantes ayant la plus basse énergie pour chaque état sont indiquées : $\Omega = 2$ pour l'état a ${}^{3}F_{2}$, $\Omega = 3$ pour l'état a ${}^{3}F_{3}$ et $\Omega = 4$ pour l'état a ${}^{3}F_{4}$. Chaque état possède J + 1 valeurs comme indiqué sur le schéma. L'énergie de liaison dans le complexe de vdW est indiquée par $\Delta E = 1600$ cm⁻¹. Celle-ci est du même ordre de grandeur que la séparation entre les trois composantes spin-orbite de l'état fondamental (a ${}^{3}F_{2,3}$ et 4) du zirconium.

6.5.2 Fonctions d'ondes des états moléculaires dans la base $|J, \Omega\rangle$

Nous avons $\mathbf{L} = 3$ et $\mathbf{S} = 1$ pour un état ³F. Pour la composante $\mathbf{J} = 2$ de cet état, la projection de \mathbf{J} sur l'axe internucléaire prend les valeurs $\Omega = 0$, 1 et 2. Les fonctions d'ondes des trois états moléculaires qui corrèlent avec cet état atomique peuvent alors être exprimées dans la base $|\mathbf{J}, \Omega\rangle$ comme suit :



(a) L'étendue de l'orbitale 5s est comparable à celle de la $4d_{z^2}$



(b) L'étendue de l'orbitale 5s est plus faible que celle de la $4d_{z^2}$

FIGURE 6.14 – Interaction entre la molécule de CH_3F et les orbitales 4d et 5s de l'atome de Zr à l'état fondamental du complexe de van der Waals. La figure 6.14(a) représente schématiquement les tailles relatives de l'orbitale $4d_{z^2}$ et 5s dans le cas d'une interaction faible. Les deux orbitales atomiques ont alors des tailles très similaires. La figure 6.14(b) à l'inverse représente une orbitale 5s de rayon plus faible. Ceci a pour conséquence d'augmenter l'interaction entre l'orbitale $4d_{z^2}$ avec les doublets libres du fluor sur la molécule de CH_3F (voir texte).

- $-\mid 2\;,\; 0\;
 angle$
- $\mid 2 \;,\; 1 \; \rangle$
- $|2, 2\rangle$

Nous pouvons faire de même pour $\mathbf{J} = 3$ et $\mathbf{J} = 4$. Les états moléculaires du complexe qui en découlent, sont résumés dans le tableau 6.5. Par ailleurs, en considérant la projection du moment angulaire orbitalaire des électrons, nous pouvons considérer que l'état avec le plus grand Ω est l'état moléculaire le plus stable².

TABLE 6.5 – Fonctions d'onde des états moléculaires exprimés, dans la base | J , Ω >, du complexe de van der Waals qui corrèlent à l'état a ³F du métal.

Composante spin-orbite	Fonction d'onde
a 3F_2	$ \hspace{.1cm} 2 \hspace{.1cm}, \hspace{.1cm} 0 \hspace{.1cm} \rangle, \hspace{.1cm} \hspace{.1cm} 2 \hspace{.1cm}, \hspace{.1cm} 1 \hspace{.1cm} \rangle, \hspace{.1cm} \hspace{.1cm} 2 \hspace{.1cm}, \hspace{.1cm} 2 \hspace{.1cm} \rangle$
a 3F_3	$ \hspace{.1cm} 3 \hspace{.1cm}, \hspace{.1cm} 0 \hspace{.1cm} \rangle, \hspace{.1cm} \hspace{.1cm} 3 \hspace{.1cm}, \hspace{.1cm} 1 \hspace{.1cm} \rangle, \hspace{.1cm} \hspace{.1cm} 3 \hspace{.1cm}, \hspace{.1cm} 2 \hspace{.1cm} \rangle, \hspace{.1cm} \hspace{.1cm} 3 \hspace{.1cm}, \hspace{.1cm} 3 \hspace{.1cm} \rangle$
a 3F_4	$ \hspace{.06cm}4\hspace{.05cm},\hspace{.05cm}0\hspace{.05cm}\rangle,\hspace{.05cm} \hspace{.06cm}4\hspace{.05cm},\hspace{.05cm}1\hspace{.05cm}\rangle,\hspace{.05cm} \hspace{.06cm}4\hspace{.05cm},\hspace{.05cm}2\hspace{.05cm}\rangle\rangle,\hspace{.05cm} \hspace{.06cm}4\hspace{.05cm},\hspace{.05cm}3\hspace{.05cm}\rangle\rangle,\hspace{.05cm} \hspace{.06cm}4\hspace{.05cm},\hspace{.05cm}3\hspace{.05cm}\rangle\rangle,\hspace{.05cm} \hspace{.06cm}4\hspace{.05cm},\hspace{.05cm}4\hspace{.05cm}\rangle\rangle,\hspace{.05cm} \hspace{.06cm}4\hspace{.05cm},\hspace{.05cm}4\hspace{.05cm}\rangle\rangle\rangle$

Etant donné que les forces électrostatiques agissent sur les électrons, nous considérons maintenant le changement de base $| J , \Omega \rangle \rightarrow | L , S , M_l , M_s \rangle$. Pour l'état J = 2, en cherchant toutes les combinaisons de M_l et M_s qui donnent $\Omega = 0$, 1 et 2, nous pouvons écrire les fonctions d'onde moléculaires comme :

_	2,	$0 \rangle =$	$a \mid 3$,	1, 1, 1,	$-1\rangle + b$	3, 1	, 0 ,	$0 \rangle + c \mid 3$, 1 , -1	$, 1 \rangle$
_	2,	$1\rangle =$	$d \mid 3$,	1, 2,	$-1\rangle + e$	3, 1	, 1 ,	$0 \rangle + f \mid 3$, 1 , 0 ,	$1\rangle$
	2,	$2\rangle =$	$g \mid 3$,	1, 3,	-1 \rangle + h	3, 1	, 2 ,	$0 \rangle + i \mid 3$, 1 , 1 ,	$1\rangle$

où les lettres a \rightarrow i représentent des coefficients qui tiennent compte des poids respectifs de chacun des états propres.

Par ailleurs, nous pouvons détailler les valeurs de M_1 comme indiqué dans le tableau en fonction de l'occupation des orbitales atomiques 4d.

Nous pouvons conclure qu'il y a deux configurations possibles des m_l pour arriver à chacunes des valeurs de M_l données. Les fonctions d'ondes moléculaires de ces états sont des combinaisons linéaires de plusieurs configurations électroniques. Par conséquent, la séparation en énergie des

^{2.} L'orbitale $4d_{z^2}$ (avec $M_l = 0$) est fortement destabilisée à l'approche de la molécule CH_3F . Les orbitales $4d_{x^2-y^2}$ et $4d_{xy}$ (avec $M_l = -2$ et 2) subissent moins de répulsion. Par conséquent, l'état possédant la valeur de Ω la plus grande est celui qui est le plus stable.

TABLE 6.6 – Occupation des orbitales atomiques et projections du moment angulaire orbitalaire des électrons.

M_l	Combinaisons des orbitales occupées				
1	$(4d_{z^2}, 4d_{xz})$ ou $(4d_{yz}, 4d_{x^2-y^2})$				
0	$(4d_{xy}, 4d_{x^2-y^2})$ ou $(4d_{yz}, 4d_{xz})$				
-1	$(4d_{xy}, 4d_{xz})$ ou $(4d_{yz}, 4d_{z^2})$				
Les valeurs de m_l sont :					
$4d_{xy}$	- 2				
$4d_{yz}$	- 1				
$4d_{z^2}$	0				
$4d_{xz}$	1				
$4d_{x^{2}}$ _	$y^2 = 2$				

différents Ω sera faible à l'état fondamental du complexe.

6.5.3 Attribution de la transition observée dans le rouge

Le spectre de dépopulation de la figure 6.9 page 209 indique que la transition dans le complexe vers 655 nm est située à ~ 1000 cm⁻¹ au rouge de la transition permise dans le métal $z {}^{3}F_{2} \leftarrow a {}^{3}F_{2}$. Par conséquent, nous pensons que l'état excité du complexe impliqué dans cette transition corrèle vers cet état atomique excité. Notons également que cette transition semble avoir une structure constituée au miminum de deux bandes séparées de ~ 700 cm⁻¹.

Conclusion

A ^U cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'atome de zirconium élément de transition de la seconde ligne dont les orbitales 4d sont très voisines des 5s en énergie et en taille. Cette thèse porte sur la spectroscopie d'une part, du radical ZrF et, d'autre part du complexe de van der Waals Zr…F-CH₃. Les voies de réaction de ce dernier ont également été explorées.

Nous avons vu au chapitre 1 que le dispositif d'ablation las er existant de même que ce-lui développé au cours de cette thèse permet d'obtenir des radicaux ZrF. Ces radicaux sont suffisament refroid is dans la détente supersonique et possèdent une température rotationnelle mesurée de ~ 20 K et vibrationnelle estimée à ~ 150 K. La détection par spectrométrie de masse à temps de vol permet de résou dre simultanément le signal de chacun des isotopes du fluor ure de zirconium. Nous avons également montré avec ce dispositif expérimental³ que le complexe de van der Waals Zr…F–CH₃ peut être formé et obtenu dans son état fondamental.

L'ablation laser dans des conditions variées (chapitre 2) nous permet de former et d'étudier de nombreuses autres espèces contenant du zirconium : des carbures $\operatorname{Zr}_n \operatorname{C}_m$, des composés insérés $\operatorname{ZrC}_m \operatorname{H}_n$ et des composés fluorés ZrF_2 et ZrF_3 . Ce dernier est détecté sous forme de composé solvaté par des molécules de $\operatorname{CH}_3 \operatorname{F}$. Toutefois, nous n'avons pas pu mettre en évidence ZrF_4 . C'est pourquoi, nous pouvons affirmer que le radical ZrF est extrêmement réactif et que la réactivité décroît avec le nombre d'atomes de fluor associés au zirconium (de $\operatorname{ZrF} \to \operatorname{ZrF}_4$). Par ailleurs, l'étude des systèmes carbonés contenant un ou plusieurs atomes métalliques est très intéressante mais néanmoins fort complexe. Nous n'avons pas abordé cette réactivité du métal de transition vis-à-vis du carbone au cours de cette thèse.

^{3.} Dans le cadre de l'étude de la complexation des métaux en phase gazeuse, j'ai aussi étudié la complexation du magnésium par un solvant bidentate tel que le 1,2 - diméthoxy éthane. Ces travaux feront également l'objet d'une publication dans le courant de l'année suivant cette thèse.

La spectroscopie de ZrF dans ses bandes principales entre 400 - 470 nm est extrêmement riche et surprenante pour une molécule diatomique. L'étude qui a été menée, permet d'obtenir des informations essentielles sur la structure d'un élément de transition fluoré.

Au chapitre 5, nous avons vu que le spectre expérimental observé dans la région de bandes intenses est très complexe. L'analyse des déplacements isotopiques a révélé six bandes origines de transition 0 - 0. Nous avons été capables d'en analyser complètement une seule, la plus intense qui implique l'état fondamental de ZrF. Sa structure rotationnelle a été simulée comme une transition ${}^{2}\Delta \leftarrow {}^{2}\Delta$. Les résultats expérimentaux et les calculs *ab initio* ont montré que l'état fondamental est un état ${}^{2}\Delta$ correspondant à une structure électronique $Zr^{+}(4d 5s^{2})F^{-}$ comme dans le cas du radical isovalent ZrCl. Néanmoins, ZrF se distingue du système isovalent ZrCl par le fait que l'ordre des deux premiers états excités s'inverse. L'état ${}^{4}\Sigma^{-}$ (de structure électronique $Zr^{+}(4d^{2} 5s)F^{-}$) est le premier état excité suivi de l'état ${}^{4}\Phi$ dans le cas du fluorure de zirconium. Cet état métastable ne se relaxe pas au sein du faisceau moléculaire, et nous avons été capables de mettre en évidence, grâce à la simulation des contours rotationnels, plusieurs transitions à partir de celui-ci vers des états ${}^{4}\Pi$ et ${}^{4}\Sigma^{-}$ excités. L'absence de plusieurs transitions vibroniques dans le domaine spectral étudié nous amène à penser que ces états excités sont fortement perturbés par le couplage spin-orbite.

Nous aurions pu envisager une étude en émission de fluorescence dans le but d'apporter une information complémentaire quant aux multiples transitions observées dans la région de bande intense. Néanmoins, nous aurions certainement perdu en résolution étant donné l'impossibilité de séparer alors le signal de chacun des isotopes de ZrF. De plus, la résolution du laser (avec l'emploi d'un étalon Fabry-Pérot) ne peut être augmentée sans perte significative d'intensité.

L'étude de la réactivité du complexe de van der Waals $Zr\cdots F-CH_3$ a été entreprise dans le but d'élucider l'insertion de l'atome métallique dans la liaison C-F. Nous avons cherché sans succès à voir si les conditions de la détente permettent de stabiliser un composé d'insertion à l'aide d'un solvant; il semble que la réaction se poursuive vers d'autres produits. En matrice, ces espèces insérées n'ont jamais été identifiées de façon certaine, sinon de façon secondaire uniquement. En phase gazeuse, nous pensons que la réaction d'insertion a lieu mais se poursuit (en restant trop longtemps au sein d'un agrégat) pour donner ZrF_2 selon les équations suivantes :

$$\begin{array}{rcl} {\rm Zr} + {\rm F-CH}_3 + {\rm M} & \longrightarrow {\rm F-Zr-CH}_3 + {\rm M}^* \\ \\ {\rm F-Zr-CH}_3 + {\rm F-CH}_3 & \longrightarrow {\rm F}_2 - {\rm Zr-(CH}_3)_2 \\ \\ {\rm F}_2 - {\rm Zr-(CH}_3)_2 & \longrightarrow {\rm ZrF}_2 + 2{\rm CH}_3 \end{array}$$

Afin d'obtenir des informations sur les voies d'entrée de la réaction $Zr^* + CH_3F$, nous avons étudié les états excités du complexe $Zr\cdots F-CH_3$ (chapitre 6). Nous avons montré que la méthode de dépopulation est un moyen extrêmement efficace pour caractériser ces états excités. Nous avons ainsi observé des transitions diffuses et très élargies dans l'ensemble du spectre visible que nous avons exploré. Le domaine spectral 615 - 700 nm est particulièrement intéressant car il révèle un groupe diffus de bandes déplacées vers les plus faibles longueurs d'onde et élargies par rapport à la transition $z^3F \leftarrow a^3F$. Ce fort déplacement vers le rouge implique aussi une stabilisation importante de l'état excité du complexe $Zr\cdots F-CH_3$ par rapport à son état fondamental (ceci devrait lui permettre d'atteindre plus facilement les régions de la surface de potentiel où la réaction $Zr^* + CH_3F$ se produit).

Nous avons étudié par la méthode pompe - sonde les voies de désexcitation du complexe excité. La voie réactive donnant ZrF est difficile à caractériser à cause de la présence de ZrF *froid* issu de l'ablation laser, qui constitue une gêne permanente pour la détection de ZrF^{*} issu de la réaction photoinduite. La solution idéale à ce problème serait la technique d'imagerie de vitesses. Elle devrait en effet permettre de discriminer entre le produit ZrF *froid* et ZrF^{*} *chaud* qui possède de l'énergie translationnelle consécutive à son éjection dans le complexe.

L'analyse montre qu'effectivement les spectres de masse de ZrF sont élargis en présence de complexes, ce qui indique une réaction dans le complexe excité. Il serait particulièrement intéressant d'étudier les complexes réactifs, et non réactifs du zirconium dans le but de préciser l'interaction du zirconium avec une molécule complexante selon son état électronique. Parmi ces états, notons ceux de configurations de type $4d^3 5s$ que l'excitation du complexe devrait permettre d'atteindre.

Deux groupes d'états finaux de ZrF ont été observés, les doublets et les quartets, qui correspondent ainsi à une configuration électronique très différente. Il sera vraiment intéressant de suivre les chemins réactionnels qui conduisent à ces produits, et de caractériser ainsi les surfaces de potentiel correspondantes.

Annexe : Spectroscopie du radical ZrF

N^{OUS} avons souhaité répertorier toutes les bandes qui ont été balayé avec la résolution maximale de 0,001 nm de notre laser à colorant LambdaPhysik LPD3000 pour le domaine 400 - 470 nm. Néanmoins, elles n'ont pas toutes été analysées au cours de cette thèse.

Le signal normalisé des isotopes de ZrF (90 ZrF, 91 ZrF, 92 ZrF, 94 ZrF et 96 ZrF) par rapport au pic le plus intense de chaque bande est représenté systématiquement. Ceci permet dans un premier temps de repérer le décalage isotopique de chaque bande, δ_{iso} , qui est indiqué avec des droites de façon à aider visuellement le lecteur à repérer ce décalage. De plus, cette visualisation permet, en présence de plusieurs transitions, de repérer la contribution de chacunes de ces transitions au signal détecté. Par exemple, sur la Fig. 30 page 241, nous pouvons distinguer trois décalages isotopiques différents ce qui indique que nous détectons trois transitions électroniques différentes sur un domaine de $< 30 \text{ cm}^{-1}$. Par ailleurs, nous avons tenu compte de la décalage du laser à colorant (0,065 nm) et de la correction air-vide pour les longueurs d'onde exprimées en cm⁻¹.



FIGURE 15 – Bande (A) à 23568 $\rm cm^{-1}$





FIGURE 17 – Bande (C) à 23503 $\rm cm^{-1}$















(a) Signal des 5 isotopes

FIGURE 23 – Bandes (P) à 22884 et (O) à 22894 $\rm cm^{-1}$







236







238







FIGURE 29 – Bande (W) à 21745 $\rm cm^{-1}$

240





Bibliographie

- M. I. Zeifman, B. J. Garrison, and L. V. Zhigilei, editors. Evolution of a plume in laser ablation : dependence on the spot size, volume 2003-3493 of Proceedings of the 36th AIAA Thermophysics Conference. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003.
- [2] C. E. Moore. Atomic Energy Levels, volume Vol. I; Vol. II; Vol. III. Washington, 1949.
- [3] P. K. Carroll and P. J. Daly. Proc. R. Ir. Acad. Sect. A, Math. Astron. Phys. Sci., 61A, 17, 1961.
- [4] R. S. Ram, A. Adam, W. Sha, A. Tsouli, J. Liévin, and P. F. Bernath. The electronic structure of ZrCl. J. Chem. Phys., 114, 3977–3987, 2001.
- [5] S. Johansson. New observations of Zr I and Zr II and extensions of the analysis. site internet, 1998. http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/ zirconiumtable3.htm.
- [6] S. H. Kim and G. A. Somorjai. Characterization of the ziegler-natta olefin polymerisation system : surface science studies on model catalysts. *Surface and Interface Analysis*, 31, 701–710, 2001.
- [7] V. Grignard. Nobel lectures Chemistry 1901-1921. Elsevier publishing company, Amsterdam, 1966.
- [8] H.-G. Cho and L. Andrews. Persistent photo-reversible transition-metal methylidene system generated from reaction of methyl fluoride with laser-ablated zirconium atoms and isolated in a solid argon matrix. J. Am. Chem. Soc., 126(33), 10485–10492, 2004.
- [9] Per E. M. Siegbahn. A comparative study of the bond strengths of the second row transition metal hydrides, fluorides, and chlorides. *Theor. Chim. Acta*, 86(3), 219–228, August 1993.
- [10] S. R. Langhoff and C. W. Bauschlicher. Ab initio studies of transition-metal systems. Jr. Annu. Rev. Phys. Chem., 39, 181–212, 1988.

- K. Balasubramanian. The low-lying states of the 2nd-row transition-metal hydrides (YH CdH). J. Chem. Phys., 93, 8061–8072, 1990.
- [12] J. C. Weisshaar. Bare transition metal atoms in the gas phase : reactions of M, M⁺, and M²⁺ with hydrocarbons. Acc. Chem. Res., 26(4), 213–219, 1993.
- [13] M. R. Sievers and P. B. Armentrout. Activation of C₂H₆, C₃H₈, and c-C₃H₆ by gas-phase Zr⁺ and the thermochemistry of Zr-ligand complexes. Organometallics, 22(13), 2599–2611, June 2003.
- [14] C. Jouvet and B. Soep. Photochemistry in van der waals complexes Observation of the intermediate Hg*-Cl₂ reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 96, 426–428, 1983.
- [15] R. L. Jaffe, M. D. Pattengill, F. G. Mascarello, and R. N. Zare. Ca + HF : The anatomy of a chemical insertion reaction. J. Chem. Phys., 86, 6150–6170, 1987.
- [16] R. J. Berry, C. J. Ehlers, D. R. Burgess, M. R. Zachariah, and P. Marshall. A computational study of the reactions of atomic hydrogen with fluoromethanes : kinetics and product channels. *Chem. Phys. Lett.*, 269(1-2), 107–116, April 1997.
- [17] D. Proch and T. Trickl. A high-intensity multi-purpose piezoelectric pulsed molecular beam source. *Rev. Sci. Instrum.*, 60, 713–716, 1989.
- [18] R. Campargue. Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence. J. Phys. Chem., 88, 4466–4474, 1984.
- [19] J. M. Mestdagh, F. Spiegelman, E. Gloaguen, M. Collier, F. Lepetit, M. A. Gaveau, C. S. Sanz, and B. Soep. Transition state spectroscopy of the photoinduced Ca+CH₃F reaction.
 2- Experimental and ab initio studies of the free Ca…F-CH₃ complex. J. Phys. Chem. A, 110(23), 7355-7363, June 2006.
- [20] S. Soorkia, J.-M. Mestdagh, B. Noller, B. Soep, and M. A. Collier. Strongly bound bidentate complexes of magnesium in the gas phase and cooperative effects. J. Chem. Phys., 2008.
- [21] R. D. Flack. Fundamentals of Jet Propulsion with Applications, volume 17 of Cambridge Aerospace Series. Cambridge University Press 2005, 2005.
- [22] Y. Dou, N. Winograd, B. J. Garrison, and L. V. Zhigilei. Substrate-assisted laser-initiated ejection of proteins embedded in water films. J. Phys. Chem. B, 107, 2362–2365, 2003.
- [23] B. J. Yingling, Y. G.and Garrison. Photochemical ablation of organic solids. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 202, 188–194, 2003.

- [24] A.J. Welch, M. Motamedi, S. Rastegar, and G. L. D. Jansen Le Carpentier. Laser thermal ablation. *Photochem. Photobiol.*, 53, 815, 1991.
- [25] D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, D. L. Michalopoulos, and R. E. Smalley. Supersonic copper clusters. *Journal Of Chemical Physics*, 78(6), 2866–2881, 1983.
- [26] C. A. Arrington, T. Blume, M. D. Morse, M. DoverståL, and U. Sassenberg. Bond strengths of transition-metal diatomics - Zr₂, YCo, YNi, ZrCo, ZrNi, NbCo, and NbNi. J. Phys. Chem., 98(5), 1398–1406, February 1994.
- [27] E. B. Saloman and Craig J. Sansonetti. Wavelengths, energy level classifications, and energy levels for the spectrum of neutral neon. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 33(4), 1113–1158, 2004.
- [28] K. Alnama, J.-H. Fillion, and D. Gauyacq. Rydberg transitions in neon observed by optogalvanic effect in the 830 - 870 and 380 - 420 nm regions. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 105, 139–147, 2007.
- [29] B. Edlén. The refractive index of air. Metrologia, 2, 71–80, 1966.
- [30] J. C. Owens. Optical refractive index of air : dependence on pressure, temperature and composition. Appl. Opt., 6, 51–59, 1967.
- [31] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. Rev. Sci. Instrum., 26, 1150–1157, 1955.
- [32] R. S. Ram and P. F. Bernath. Fourier transform emission spectroscopy of the $[7.3]^2 \Delta a^2 \Phi$ and $[9.4]^2 \Phi - a^2 \Phi$ systems of ZrCl. J. Mol. Spectrosc., 196, 235, 1999.
- [33] R. S. Ram and P. F. Bernath. Fourier transform emission spectroscopy of the $[7.3]^2\Delta a^2\Phi$ and $[9.4]^2\Phi - a^2\Phi$ systems of ZrCl. J. Mol. Spectrosc., 196, 235–247, 1999.
- [34] R. S. Ram and P. F. Bernath. Fourier transform infrared emission spectroscopy of the $C^4\Delta X^4\Phi$, $G^4\Delta X^4\Phi$, and $G^4\Phi C^4\Delta$ systems of TiCl. J. Mol. Spectrosc., 186, 113, 1997.
- [35] K. Balasubramanian and C. Ravimohan. Spectroscopic properties of 34 electronic states of zirconium dimer Zr₂. J. Chem. Phys., 92(6), 3659–3667, 1990.
- [36] C. W. Bauschlicher, H. Partridge, S. R. Langhoff, and M. Rosi. A theoretical study of the low lying states of Ti₂ and Zr₂. J. Chem. Phys., 95(2), 1057–1063, July 1991.
- [37] L. Poisson. Ions métalliques monochargés, solvatés par des molécules d'eau : Collision et photofragmentation. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2001.

- [38] M. C. Holthausen, A. Fiedler, H. Schwarz, and W. Koch. Mechanism of the Fe⁺ mediated C-C and C-H bond activations in ethane from a theoretical viewpoint. Angewandte Chemie International Edition in English, 34(20), 2282–2285, NOV 3 1995.
- [39] P.B. Armentrout and M.R. Sievers. Activation of CH₄ by gas-phase Zr⁺ and the thermochemistry of Zr-ligand complexes. J. Phys. Chem. A, 107(22), 4396–4406, 2003.
- [40] M. J. S. Dewar. Bull. Soc. Chim. Fr., 18, C71–C79, 1951.
- [41] J. Chatt and L. A. Duncanson. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure : attempted preparation of acetylene complexes. J. Chem. Soc., pages 2939– 2947, 1953.
- [42] P. O. Widmark, B. O. Roos, and P. E. M. Siegbahn. Singlet and triplet potential surfaces for the Ni(C₂H₄) complex - A CASSCF-CI study. J. Phys. Chem., 89(11), 2180–2186, 1985.
- [43] Y. Wen, M. Porembski, T.A. Ferrett, and J.C. Weisshaar. H₂ elimination products from neutral Zr + alkene reactions in the gas phase. J. Phys. Chem. A, 102(43), 8362–8368, 1998.
- [44] J.E. Bushnell, P.R. Kemper, P. van Koppen, and M.T. Bowers. Mechanistic and energetic details of adduct formation and σ-bond activation in Zr⁺(H₂)_n clusters. J. Phys. Chem. A, 105(11), 2216–2224, 2001.
- [45] D.R Lide, editor. Handbook of Chem. and Phys. 1992.
- [46] J. Berkowitz, G. B. Ellison, and D. Gutman. 3 methods to measure R-H bond energies. J. Phys. Chem., 98(11), 2744–2765, March 1994.
- [47] Gerhard Bieri, Leif Asbrink, and Wolfgang Von Niessen. 30.4 nm He(II) photoelectron spectra of organic molecules : PartIV. Fluorocompounds(C, H, F). J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 23(2), 281–322, 1981.
- [48] J. Wang, X. Sun, and Z. Wu. Chemical bonding and electronic structure of 4d metal monocarbides. *Chem. Phys. Lett.*, 426(1-3), 141–147, July 2006.
- [49] H. P. Loock, B. Simard, S. Wallin, and C. Linton. Ionization potentials and bond energies of TiO, ZrO, NbO and MoO. J. Chem. Phys., 109(20), 8980–8992, November 1998.
- [50] V.I Barkovskii, N. V.and Tsirelnikov, A. M. Emelyanov, and Y. S. Khodeev. *Teplofiz. Vys. Temp.*, 29, 474, 1991.

- [51] D.L. Hildenbrand and K.H. Lau. Thermochemistry of gaseous ZrF, ZrF₂, and ZrF₃. J. Chem. Phys., 107, 6349, 1997.
- [52] E. Murad and D. L. Hildenbrand. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of Zr-F species. J. Chem. Phys., 45(12), 4751–4753, 1966.
- [53] D. B. Pedersen, M. Z. Zgierski, S. Anderson, D. M. Rayner, B. Simard, S. G. Li, and D. S. Yang. Bonding in transition metal-ether complexes : The spectroscopy and reactivity of the Zr atom-dimethyl ether system. J. Phys. Chem. A, 105(51), 11462–11469, Dec. 2001.
- [54] D. R. Miller. Atomic and Molecular Beam Methods. 1988.
- [55] N. Rinskopf. Etude ab initio des effets de corrélation et des effets relativistes dans les halogénures diatomiques de métaux de transition. PhD thesis, Université Libre de Bruxelles, 2007.
- [56] K. Balasubramanian. Relativistic effects in chemistry Part A. Theory and Techniques. 1997.
- [57] H. Bethe. Termaufspaltung in kristallen. Annalen der Physik, 395, 133–208, 1929.
- [58] P. R. Bunker and P. Jensen. Molecular symmetry and spectroscopy. Second edition, 1998.
- [59] G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. Krieger publishing company, 1966.
- [60] F. A. Cotton. Chemical applications of group theory third edition. 1990.
- [61] J. Brown and A. Carrington. Rotational spectroscopy of diatomic molecules. 2003.
- [62] G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules. 1950.
- [63] H. Lefebvre-Brion and R. W. Field. *Perturbations in the spectra of diatomic molecules*. Harcourt Brace Jovanovich, 1986.
- [64] C. Sivaji and P. T. Rao. Proc. R. Irish Acad., 70, 1-6, 1970.
- [65] C. Sivaji and P. T. Rao. Proc. R. Irish Acad., 70, 7–11, 1970.
- [66] J. G. Phillips, S. P. Davis, and D. C. Galehouse. Astrophys. J. Suppl. Ser., 43, 417–434, 1980.

- [67] K. J. Jordan, R. H. Lipson, N. A. McDonald, and D. S. Yang. The C⁴Π -⁴Σ band system of ZrCl near 410 nm. *Chem. Phys. Lett.*, 193, 499, 1992.
- [68] R.S. Ram and P.F. Bernath. Fourier transform infrared emission spectroscopy of the $C^4\Delta$ -X⁴ Φ system of ZrCl. J. Mol. Spectrosc., 186, 335, 1997.
- [69] A. Boldyrev and J. Simons. On the ground electronic states of TiF and TiCl. J. Mol. Spectrosc., 188, 138, 1998.
- [70] K. Sakai, K. Mogi, and E. Miyoshi. Theoretical study of low-lying electronic states of TiCl and ZrCl. J. Chem. Phys., 111, 3989–3994, 1999.
- [71] E. A. Shenyasvskaya, Y. Y. Kuzyakov, and V. M. Tatevskii. Opt. Spectrosc., 12, 197, 1962.
- [72] G. Herzberg. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. 1945.
- [73] J. K. Wilmshurst. J. Mol. Spectrosc., 5, 343, 1960.
- [74] H. Hellmann. J. Chem. Phys., 3, 61, 1935.
- [75] M. Nomura, K. Kogure, and M. Okamoto. Isotopic abundance ratios and atomic weight of zirconium. *International Journal Of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 50, 219–227, 1983.
- [76] R. N. Zare, A. L. Schmeltekopf, W. J. Harrop, and D. L. Albritton. A direct approach for the reduction of diatomic spectra to molecular constants for the construction of rkr potentials. J. Mol. Spectrosc., 46, 37–66, 1973.
- [77] A. G. Adam, W. S. Hopkins, and D. W. Tokaryk. High-resolution visible laser spectroscopy of HfF. J. Mol. Spectrosc., 225, 1, 2004.
- [78] K. P. Huber and M. Vervloet. Rotational analysis of the b ${}^{4}\Sigma^{-} \rightarrow a {}^{4}\Pi_{i}$ quartet system of nitric oxide. J. Mol. Spectrosc., 129, 1–23, 1988.
- [79] R. L. Diebner and J. G. Kay. J. Chem. Phys., 51, 3547, 1969.
- [80] S. F. Rice, H. Martin, and R. W. Field. The electronic structure of the calcium monohalides. A ligand field approach. J. Chem. Phys., 82(11), 5023–5034, 1985.
- [81] P. George, D. S. McClure, J. S. Griffith, and L. E. Orgel. Ligand field theory and the stability of transition metal compounds. J. Chem. Phys., 24, 1269–1269, 1957.
- [82] J. S. Griffith and L. E. Orgel. Ligand-field theory. Quarterly Reviews, 11, 381–393, 1957.

- [83] A. L. Kaledin, M. C. Heaven, and R. W. Field. The electronic structure of the lanthanide monohalides : A ligand field approach. J. Mol. Spectrosc., 179, 310–319, 1996.
- [84] R. S. Ram, Adam, A. G., A. Tsouli, J. Liévin, and P. F. Bernath. High-resolution spectroscopy and ab initio calculations on HfCl. J. Mol. Spectrosc., 202, 116, 2000.
- [85] S. Soorkia, F. Le Quéré, C. Léonard, and D. Figgen. Ab initio study of the spin-orbit coupling between the $A^{1}\Sigma_{u}^{+}$ and $b^{3}\Pi_{u}$ electronic states of Na₂. *Mol. Phys.*, 105(9), 1095–1104, 2007.
- [86] H.-J. Werner and P. J. Knowles. An efficient internally contracted mulficonfigurationreference configuration interaction method. J. Chem. Phys., 89, 5803, 1988.
- [87] P. J. Knowles and H.-J. Werner. An efficient method for the evaluation of couplingcoefficients in configuration-interaction calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 145, 514–522, 1988.
- [88] D. Andrae, U. Häussermann, and M. Dolg. Theor. Chim. Acta, 77, 123, 1990.
- [89] A. Bergner, M. Dolg, and W. Kuechle. Mol. Phys., 80, 1431, 1993.
- [90] A. J. Hudson, F. Y. Naumkin, H. B. Oh, J. C. Polanyi, and S. A. Raspopov. Dynamics of harpooning studied by transition state spectroscopy - Part iii Li…F-CH₃. *Farad. Disc.*, 118, 191–207, 2001.
- [91] A. J. Hudson, H. B. Oh, J. C. Polanyi, and P. Piecuch. Dynamics of harpooning studied by transition state spectroscopy - Part iii Li…F-CH₃. J. Chem. Phys., 113(22), 9897–9900, DEC 8 2000.
- [92] X. Y. Chang, R. Ehlich, A. J. Hudson, J. C. Polanyi, and J. X. Wang. Photoinduced charge-transfer dissociation in van der waals complexes. V. Na…XCH₃ (X = F, Cll and Br). J. Chem. Phys., 106, 3988–4001, 1997.
- [93] M. A. Gaveau, E. Gloaguen, P. R. Fournier, and J. M. Mestdagh. Transition state spectroscopy of the photoinduced Ca + CH₃F reaction. 1- A cluster isolated chemical reaction study. J. Phys. Chem. A, 109(42), 9494–9498, October 2005.
- [94] E. Gloaguen, C. Sanz Sanz, M. Collier, M. A. Gaveau, B. Soep, O. Roncero, and J. M. Mestdagh. Transition-state spectroscopy of the photoinduced Ca + CH₃F reaction. 3. Reaction following the local excitation to Ca 4s3d ¹d. J. Phys. Chem. A, 112(7), 1408–1420, FEB 21 2008.

- [95] K. Liu, J. Polanyi, and S. Yang. Photoinduced charge-transfer dissociation in van der waals complexes. II. Na₂…Cl-CH₃, Na₂…(Cl-CH₃)₂ and Na…FPh. J. Chem. Phys., 98, 5431–5443, 1993.
- [96] E. Biémont, N. Grevesse, P. Hannaford, and R. M. Lowe. Oscillator strengths for Zr_I and Zr_{II} and a new determination of the solar abundance of Zirconium. *The Astrophysical Journal*, 248, 867–873, 1981.
- [97] E. E. Nikitin. Nonadiabatic transitions between fine-structure components of alkali atoms upon collision with inert-gas atoms. J. Chem. Phys., 43, 744–750, 1964.
- [98] C. Jouvet and J. A. Beswick. Fine-structure electronic predissociation. J. Chem. Phys., 86, 5500–5508, 1987.
<u>Résumé</u>

Les métaux de transitions possèdent des électrons d de valence d'où une grande richesse de configurations électroniques à l'origine de leur réactivité spécifique. Les éléments de la deuxième rangée présentent en particulier des orbitales atomiques 4d et 5s de taille et d'énergie voisines, leur permettant d'être impliquées toutes deux dans des processus réactifs. Nous nous sommes intéressés à la réactivité d'un de ces éléments, le zirconium, associé à une simple molécule organique fonctionnalisée dans un complexe de vdW formé en jet moléculaire supersonique dans le cas modèle de la réaction $Zr + CH_3F$.

Dans ces complexes, l'une des réactions qui nous intéresse conduit à la formation de ZrF. La spectroscopie électronique de ZrF dans ses bandes principales entre 400 - 470 nm est extrêmement riche et surprenante pour une molécule diatomique. Cette étude a permis d'identifier l'état fondamental de ZrF (X² Δ) à travers la simulation des structures rotationnelles des bandes observées et d'obtenir des informations essentielles sur sa structure électronique. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les calculs *ab initio*.

Les états excités du complexe $Zr \cdots F - CH_3$ ont été étudiés avec une méthode de dépopulation. Le domaine spectral 615 - 700 nm est particulièrement intéressant car il révèle un groupe diffus de bandes déplacées vers les plus faibles longueurs d'onde et élargies par rapport à la transition $z^3F \leftarrow a^3F$ dans le métal. Cette transition est interdite à partir de l'état fondamental a^3F_2 du zirconium mais permise à partir de l'état a^3F_4 . La complexation par CH_3F permet un couplage entre ces deux composantes et assure la transition optique depuis l'état fondamental du complexe.

Abstract

Transition metal elements have d valence electrons and are characterized by a great variety of electronic configurations responsible for their specific reactivity. The elements of the second row in particular have 4d and 5s atomic orbitals of similar size and energy which can be both involved in chemical processes. We have been interested in the reactivity of a transition metal element, zirconium, combined with a simple organic functionalized molecule in a van der Waals complex formed in a supersonic molecular beam in the model reaction $Zr + CH_3F$.

In this context, one of the chemicals reactions that we are interested in leads to the formation of ZrF. The electronic spectroscopy of ZrF in the spectral domain 400 - 470 nm is extremely rich and surprising for a diatomic molecule. With this study, we have been able to identify the ground state of ZrF ($X^2\Delta$) by simulating the observed rotational structures and obtain essential information on the electronic structure. These experimental results are in agreement with *ab initio* calculations.

The excited states of the complex $Zr \cdots F - CH_3$ have been studied with a depopulation method. The spectral domain 615 - 700 nm is particularly interesting because it reveals a group of diffuse bands red-shifted and broadened with respect to the transition $z^3F \leftarrow a^3F$ in the metal. This transition is forbidden from the ground state a^3F_2 of zirconium but allowed from the a^3F_4 state. Complexation of the metal atom with a CH_3F molecule allows coupling of these two states to occur which ensures the optical transition from the ground state of the complex.