



HAL
open science

Réaction par transfert de charge métal-ligand femtochimie aux temps ultra-courts et spectroscopie de l'état de transition en gouttelette d'hélium

Antoine Masson

► **To cite this version:**

Antoine Masson. Réaction par transfert de charge métal-ligand femtochimie aux temps ultra-courts et spectroscopie de l'état de transition en gouttelette d'hélium. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112209 . tel-00649169

HAL Id: tel-00649169

<https://theses.hal.science/tel-00649169>

Submitted on 7 Dec 2011

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 : ...

**UNIVERSITÉ DE PARIS XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY**

par

Antoine MASSON

Sujet :

Réaction par transfert de charge métal-ligand
femtochimie aux temps ultra-courts et
spectroscopie de l'état de transition en
gouttelette d'hélium

Soutenue le ... octobre 2011 devant la commission d'examen :

Mme Valérie BLANCHET	Rapporteur
Mme Claudine CRÉPIN-GILBERT	
Mme Dolorès GAUYACQ	Présidente
M. Benoît GERVAIS	Rapporteur
M. Marc-André GAVEAU	Directeur de thèse
Mme Marie-Catherine HEITZ	Invitée
M. Fernand SPIEGELMAN	

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Marc-André, mon directeur de thèse, avec lequel j'ai passé trois années extrêmement enrichissantes. Je remercie également Fernand pour son rôle de co-directeur dans la partie théorique de cette thèse ainsi que Jean-Michel et Marie-Catherine pour m'avoir appris tant de choses.

Merci également à Benoît pour les nombreuses discussions et l'humour toujours présent. Je tiens également à remercier Lionel, Marc, Christophe, Aude, Marie, Giovanni, Slim, Gloria, Patrick, Jean-Maïk et Christian, membres du groupe, que ce soit pour leur aide, leur conseil ou tout simplement la gentillesse dont j'ai bénéficié tout au long de ma thèse.

Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai collaboré : Nadine Halberstadt, Alberto Hernando, Alberto Beswick, Anthony Scemama et Mathias Rapacioli de Toulouse ainsi que Vincent Mazet de Strasbourg.

Je remercie toutes les instances scientifiques qui ont permis de réaliser ce travail, je veux remercier l'ensemble du LFP, à travers sa directrice Dimitra Markovitsi, le SPAM à travers la chef de service Cécile Reynaud, le GDR agrégat qui a permis les nombreux voyages entre Saclay et Toulouse et enfin l'école doctorale de Chimie d'Orsay.

J'adresse également mes remerciements aux personnes qui m'ont fait l'honneur d'être membres de mon jury, Dolores Gauyacq et Marie-Catherine Heitz qui ont eu le courage de lire le manuscrit ainsi qu'à Valérie Blanchet et Benoît Gervais qui ont eu celui de le rapporter.

Ma thèse n'aurait pas été aussi agréable si je n'avais pas fait mon monitorat au Palais de la Découverte. Lieu rempli à la fois de savoirs, d'histoires et d'équipements exceptionnels, j'y ai énormément appris que ce soit sur le plan scientifique ou humain. Alors merci en particulier à Kamil Fadel, mais également aux autres qu'ils soient permanents, vacataires ou thésards.

Merci également aux professeurs qui ont cru en moi et qui m'ont permis de m'épanouir dans la recherche, je remercie tout particulièrement Mariko Dunseath-Terao, Kevin Dunseath et Jean-Michel Launay de Rennes pour m'avoir à la fois converti à la mécanique quantique et au Fortran.

Enfin, je remercie Viviane et Mousse de m'avoir supporté tous les jours en particulier quand ça n'était pas facile. Merci également à mes parents et à mon frère pour tout le reste.

Résumé

Cette thèse présente l'étude de la dynamique d'un atome ou d'une molécule en interaction avec un agrégat en vue d'étudier comment un petit système (l'atome, la molécule) échange de l'énergie électronique, cinétique et vibrationnelle avec un système possédant de très nombreux degrés de liberté (l'agrégat).

Le premier système est l'étude, expérimentale et théorique, de la dynamique en temps réel d'un atome de baryum déposé sur agrégat d'argon ($BaAr_n$). L'atome de baryum est excité dans des niveaux de Rydberg, il en résulte une dynamique extrêmement riche entre le chromophore et l'agrégat. L'interprétation théorique a nécessité la conception d'une méthode de dynamique originale, permettant de traiter à la fois le grand nombre d'états excités mis en jeu, couplés à de nombreux degrés de libertés atomiques. La mise en commun des informations théoriques et expérimentales a permis d'établir l'ensemble du chemin réactionnel ayant lieu au cours de cette dynamique.

Le deuxième système concerne l'étude par fluorescence de la photo-dissociation de Ca_2 déposé sur agrégat d'hélium ou sur agrégat mixte hélium-argon ($CaHe_n$ ou $Ca_2Ar_mHe_n$). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sur agrégat d'argon pur ($CaAr_n$). Les différences entre ces trois types de solvant montrent que les interactions sont différentes suivant que le solvant est "quantique" (l'hélium) ou "classique" (l'argon). Plusieurs canaux réactionnels ont été mis en évidence selon que l'atome de calcium excité qui résulte de la photo-dissociation est libre ou reste solvaté par de l'hélium et/ou de l'argon. Les rapports de branchement entre ces différents canaux ont également été mesurés.

Abstract

The dynamics of the interaction of an atom or a molecule with a large cluster has been studied in this manuscript in view of characterising the exchange of electronic vibrational and kinetic energy between a small system with another having a large number of degrees of freedom, the cluster.

We have first studied experimentally and theoretically, the real time dynamics of a barium atom deposited on argon clusters, ($BaAr_n$). The Ba atom was excited in high Rydberg states. A rich dynamics ensues between the chromophore and the cluster. For the theoretical interpretation a new method has been developed. It is designed to take into account the large number of electronically accessed states and their coupling with the numerous nuclear degrees of freedom of the atomic movements. The combination of the experimental and theoretical informations has allowed the characterisation of a reaction path for these dynamics.

The second system studied is the photodissociation of the Ca_2 molecule deposited on helium clusters pure or doped with argon ($CaAr_n$ or $Ca_2Ar_mHe_n$), fluorescence emission. A comparison is also made with the $CaAr_n$ system. Important differences appear depending upon the nature of the solvating medium be it quantal (helium) or classical (argon). Several reaction channels have been characterised and measured for the formation of the resulting calcium atom in helium or argon solvating media.

Table des matières

I	Introduction	1
II	Préambule bibliographique : dynamique sur agrégats	5
	Introduction.....	5
II.1	Dynamique sur agrégats de gaz rare non quantique.....	6
II.2	Dynamique sur agrégats d'hélium (quantique).....	7
	II.2.1 Études de dynamique par spectroscopie.....	7
	II.2.2 Études de dynamique en temps réel.....	8
III	Méthodes expérimentales.....	11
	Introduction.....	11
III.1	Techniques communes aux dispositifs expérimentaux.....	11
	III.1.1 Génération du faisceau d'agrégats : le jet supersonique.....	11
	III.1.2 Dopage des agrégats : technique du Pick-up.....	15
	III.1.3 Distribution des réactifs déposés : loi de Poisson	16
III.2	Dispositifs expérimentaux pour l'expérience en femtochimie.....	16
	III.2.1 Principe général de l'expérience.....	17
	III.2.2 Dispositif pompe-sonde.....	18
	III.2.3 Mesures en imagerie de vitesse : Le VMI.....	21
	III.2.4 Mesure résolue en masse : Le TOF.....	26
	III.2.5 Traitement des résultats.....	26

III.3	Dispositifs expérimentaux pour l'expérience en mesure de fluorescence ..	27
III.3.1	Principe général de l'expérience	27
III.3.2	Dispositifs d'excitation et de détection	29
IV	Méthodes théoriques	33
	Introduction	33
IV.1	Hamiltonien d'un système moléculaire	34
IV.1.1	Hamiltonien d'un système moléculaire	34
IV.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer et au delà	35
IV.1.3	Résolution de l'équation de Schrödinger électronique, calcul d'états excités	37
IV.2	Structure électronique de $BaAr_n$	39
IV.2.1	Interaction de Configuration Complète	40
IV.2.2	Pseudo-potentiels	40
IV.2.3	Polarisation de cœur	43
IV.3	Méthode D.I.M. et application à $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n	43
IV.3.1	Principe général de la méthode DIM	44
IV.3.2	Construction du modèle DIM pour $BaAr_n$	45
IV.3.3	Calcul du gradient de potentiel	51
IV.3.4	Calcul des moments de transition dipolaire	52
IV.3.5	Méthode DIM pour Ba^+Ar_n	53
IV.4	Méthode de dynamique multi-surfaces	53
IV.4.1	Champ moyen : Ehrenfest	55
IV.4.2	Saut de surface : Méthode de Tully	57
IV.4.3	Méthodes hybrides : Champ moyen avec projection	58
IV.4.4	Propagation électronique et déplacement des noyaux : méthodes utilisées	60
IV.5	Optimisation de la géométrie et spectre d'absorption	66
IV.5.1	Méthode Monte-Carlo	66
IV.5.2	Optimisation par saut de bassin	68
IV.5.3	Spectre d'absorption à température finie	69

V	Potentiels de $BaAr$ et Ba^+Ar. Propriétés des agrégats.....	71
	Introduction.....	71
V.1	Courbes de potentiels de $BaAr$	71
	V.1.1 Courbes de potentiel.....	73
	V.1.2 Comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....	73
V.2	Courbes de potentiels de Ba^+Ar	75
	V.2.1 Courbes de potentiels et comparaison avec d'autres résultats.....	76
V.3	Géométries d'équilibre des agrégats $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n	79
V.4	Spectres d'absorption des agrégats $BaAr_n$ à $T = 35 K$	80
	V.4.1 Spectres calculés.....	82
	V.4.2 Comparaison Théorie/Expériences.....	84
	Conclusion du chapitre.....	90
VI	Dynamique de $BaAr_n$.....	93
	Introduction.....	93
VI.1	Résultats expérimentaux.....	94
	VI.1.1 Spectres de photo-électrons.....	94
	VI.1.2 Détection de Ba^+	96
	VI.1.3 Conclusion expérimentale.....	99
VI.2	Résultats théoriques.....	100
	VI.2.1 Paramètres de la simulation.....	101
	VI.2.2 Spectres de photo-électrons.....	103
	VI.2.3 Éjection.....	107
	VI.2.4 Distribution des distances et des vitesses.....	107
VI.3	Discussion.....	109
	VI.3.1 Comparaison théorie/expérience.....	111
	VI.3.2 Étude de la dynamique.....	116
	Conclusion du chapitre.....	122

VII	Spectroscopie de la dissociation de Ca_2	125
	Introduction.....	125
VII.1	Dynamique de Ca_2^* déposée sur agrégats d'hélium	127
VII.1.1	Spectre d'émission.....	128
VII.1.2	Influence de la taille de l'agrégat.....	133
VII.1.3	Spectre d'action de $CaHe_n$ dans la plage de 25000 à 27500 cm^{-1}	133
VII.1.4	Taille des agrégats et évaporation.....	137
VII.1.5	Dynamique de la dissociation	139
VII.1.6	Relations entre états initial et final.....	144
VII.2	Dynamique de Ca_2^* déposée sur agrégats mixtes $He_n Ar_m$	146
VII.2.1	Effet du nombre d'atomes d'argon	146
VII.2.2	Spectre d'action de $Ca_2 Ar_m He_n$ dans la plage d'excitation de 23300 à 23800 cm^{-1}	147
VII.2.3	Estimation du nombre moyen d'atomes d'argon déposés.....	151
VII.2.4	Rapports de branchement en fonction du nombre d'atomes d'argon...	152
VII.2.5	Spectre d'action corrigé de la contribution des agrégats ne comportant pas d'atome d'argon	156
VII.2.6	Localisation de Ca et Ca_2 dans les agrégats mixtes $Ar_m He_n$	157
VII.2.7	Rapports de branchement dans les agrégats mixtes $Ar_m He_n$	159
	Conclusion du chapitre	162
VIII	Conclusion	165
	Bibliographie	167
A	Méthode d'analyse des spectres de photo-électrons expérimentaux par Monte-Carlo (MCMC)	179
I.1	Méthode de décomposition	179
I.2	Distribution d'antérieur $P(\theta)$	181
B	Niveaux atomiques de Ba : Comparaison théorie-expérience	183
C	Matrices de rotation	187
D	Routines Externes	191

Table des figures

III.1	Principe du jet supersonique.....	13
III.2	Taille moyenne des agrégats en fonction de la température génératrice.....	15
III.3	Distributions de Poisson $P_k(\bar{m})$	17
III.4	Schéma de l'expérience de femtochimie.....	18
III.5	Principe du décalage temporel entre deux impulsions pompe et sonde.....	20
III.6	Principe de l'imagerie de vitesse (VMI).....	22
III.7	Exemples de fonctions d'essai $f_{kl}(\theta, r)$	24
III.8	Étapes du traitement des données en imagerie de vitesse.....	25
III.9	Schéma de principe de l'expérience CICR.....	28
III.10	Schéma de la source d'agrégat d'hélium.....	28
III.11	Spectres d'émissions obtenus à différentes résolutions.....	31
IV.1	Principe du pseudo-potentiel.....	42
IV.2	Repère fixe (laboratoire) et repère lié à la diatomique.....	47
IV.3	Courbes de potentiel de $ArAr$ et $BaAr$	51
IV.4	Représentation schématique de différentes méthodes de dynamique.....	55
IV.5	Méthode de dynamique utilisée.....	59
IV.6	Exemple de potentiel modifié par la méthode de saut de bassin.....	68
V.1	Courbes de potentiel (adiabatiques) de $BaAr$	74

V.2	Courbes de potentiel (adiabatiques) de Ba^+Ar	78
V.3	Géométries optimisées de $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n pour $n = 12, 55$ par méthode de saut de bassin	81
V.4	Spectres d'absorption de 1.35 à 1.60 eV de $BaAr_n$	85
V.5	Spectres d'absorption de 2.18 à 2.34 eV de $BaAr_n$	86
V.6	Spectres d'absorption de 3.40 à 4.10 eV de $BaAr_n$	87
V.7	Spectres d'absorption de 4.10 à 4.90 eV de $BaAr_n$	88
VI.1	Spectre de photo-électrons obtenu à $t = 70$ ps	95
VI.2	Spectre de photo-électrons (expérimental) résolu en temps avec la sonde à 1.56 eV	96
VI.3	Spectre de photo-électrons expérimental moyenné de 10 à 100 ps	97
VI.4	Spectre de photo-électrons (expérimental) résolu en temps avec la sonde à 3.12 eV	98
VI.5	Signal de l'ion Ba^+	98
VI.6	Vitesse moyenne de l'ion Ba^+	99
VI.7	Comparaison des spectres de photo-électrons expérimentaux pour deux énergies de sonde	100
VI.8	Distribution du potentiel moyen ($\langle E_p \rangle$)	102
VI.9	Spectres de photo-électrons sur $BaAr_{55}$, à $t = 20$ ps pour $\Delta t_p = 15, 50, 100$ fs	104
VI.10	Spectre de photo-électrons simulé pour une sonde 1.56 eV	105
VI.11	Spectre de photo-électrons simulé pour une sonde 3.12 eV	106
VI.12	Distribution de la distance minimale $BaAr$	108
VI.13	Distribution de la vitesse de Ba	110
VI.14	Température de l'agrégat d'argon au cours de la dynamique.	111
VI.15	Comparaison des spectres de photo-électrons expérimental et simulé.	113
VI.16	Schéma illustrant le principe de la dynamique	117
VI.17	Évolution des états adiabatiques	118
VII.1	Évolution de l'émission de fluorescence en fonction du nombre moyen d'atomes de calcium déposés sur agrégats d'argon	128
VII.2	Courbes de potentiel de Ca_2 (état $1, 2, 3, 4 \ ^1\Pi_u$)	129

VII.3	Spectre d'émission dans la plage de 23500 à 23700 cm^{-1} issu de la dissociation de Ca_2He_n à 26500 cm^{-1}	131
VII.4	Influence de la taille de l'agrégat d'hélium	134
VII.5	Étude en fonction de l'énergie d'excitation laser sur agrégat d'hélium pur .	136
VII.6	Rapport de branchement sur agrégats d'argon pur	137
VII.7	Spectre d'action de Ca_2 calculé	141
VII.8	Spectre d'émission sur $Ca_2Ar_mHe_n$	147
VII.9	Rapport de branchement en fonction de la pression d'argon dans $Ca_2Ar_mHe_n$	148
VII.10	Étude en fonction de l'énergie du photon d'excitation pour une quantité d'argon fixée sur $Ca_2Ar_mHe_n$	150
VII.11	Position en énergie de la bande $CaAr_n$ exprimée en fonction du nombre moyen d'atomes d'argon déposés	153
VII.12	Intensité de la bande solvaté $CaAr_mHe_n$ en fonction du nombre moyen d'atomes d'argon déposés	154
VII.13	Intensités des différents canaux en fonction du nombre moyen d'atomes d'argon déposés	155
VII.14	Spectre d'action $S_{m>0}(h\nu)$ obtenu sur le système $Ca_2Ar_mHe_n$, pour les agrégats d'hélium comportant au moins un atome d'argon ($m > 0$).	157
VII.15	Géométrie du système $CaArHe_{1000}$, optimisée à l'aide de la DFT	159
VII.16	Rapport de branchement des différents canaux, en fonction de l'énergie d'excitation laser, pour les agrégats comportant au moins un atome d'argon .	160
VII.17	Rapport de branchement de l'éjection et de la solvation, en fonction de l'énergie d'excitation laser pour les agrégats comportant au moins un atome d'argon	161

Liste des tableaux

III.1	Le laser LUCA	19
IV.1	Nombre N de déterminants en FCI.....	41
IV.2	Base utilisée pour le calcul de $BaAr$ et Ba^+Ar	50
IV.3	Paramètres de l'opérateur CPP utilisés pour le calcul de $BaAr$ et Ba^+Ar ..	50
V.1	Orbitales moléculaires de $BaAr$	72
V.2	Constantes spectroscopiques de $BaAr$	76
V.3	Constantes spectroscopiques de Ba^+Ar	77
V.4	Potentils d'ionisation de Ba	77
V.5	Énergies de $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n dans leurs états fondamentaux	80
V.6	Énergies expérimentales et théorique, moment dipolaire de transition.....	82
V.7	Caractéristiques des bandes d'absorption pour $BaAr_{250}$ et $BaAr_{309}$ de 0 à 4.90 eV	85
V.8	Caractéristiques des bandes d'absorptions expérimentales connues sur $BaAr_n$	90
VI.1	Paramètres de la simulation.....	101
VII.1	Données spectroscopiques (en cm^{-1}) d'atomes déposés sur différents environnements de gaz rare	132
VII.2	Composantes spectrales des spectres d'action en agrégat d'hélium et d'argon	135

- B.1 Énergies des niveaux atomiques de Ba , comparaison théorie-expérience... 185
- C.1 Représentation des harmoniques sphériques en coordonnées cartésiennes... 189



Introduction

Aujourd'hui, pour la majorité des scientifiques, les principes de la mécanique quantique sont essentiellement utilisés suivant deux orientations : une première cherchant à en comprendre et étudier les conséquences sur les résultats expérimentaux [1] et une seconde travaillant sur des systèmes de plus en plus complexes. Il en résulte un développement très important tant au niveau théorique qu'expérimental, chacun apportant des réponses complémentaires permettant de faire avancer les connaissances du sujet étudié.

Si la recherche utilisant la mécanique quantique est très vaste, le domaine plus particulier qui concerne cette thèse est la physico-chimie et plus précisément la dynamique réactionnelle dont le but est de fournir des informations sur les mécanismes mis en jeu lors d'une réaction chimique (nano-solvatation, photo-dissociation...). Ceux-ci font intervenir des changements de configuration électronique lorsque les noyaux qui composent le système étudié se déplacent les uns par rapport aux autres. Il en résulte une situation extrêmement complexe où le mouvement des uns (électrons ou noyaux) agit sur le mouvement des autres (noyaux ou électrons) et réciproquement. La séparation de Born-Oppenheimer liée au rapport de masse de plus d'un facteur mille entre électrons et noyaux apporte une simplification notable avec la notion de comportement adiabatique au cours duquel le système étudié ne change pas d'état électronique.

Néanmoins, dans l'hyper-espace des coordonnées géométriques du système étudié, les zones de couplage entre états adiabatiques sont parfois nombreuses et les comportements non adiabatiques sont fréquents. L'un des défis auxquels la dynamique réactionnelle est confrontée est de rendre compte de ces situations et d'être capable de faire des prédictions dans des cas où de nombreux états électroniques du système étudié sont couplés via de nombreux degrés de liberté de déformation de ce système. Ce défi est à la fois expérimental et théorique au regard du nombre de canaux réactionnels à étudier.

Comme souvent en physico-chimie, il est intéressant d'utiliser des systèmes modèles pour aborder les difficultés de façon graduelle ou pour faire ressortir tel ou tel type de

difficulté. Nous nous proposons d’aborder ces questions en choisissant pour modèle un atome ou une diatomique au contact d’un agrégat de gaz rare (d’argon ou d’hélium).

Plus précisément, les deux systèmes étudiés sont :

- Un atome de baryum (Ba) au contact avec un agrégat d’argon d’environ un millier d’atomes.
- La diatomique Ca_2 en interaction avec un agrégat d’hélium ou en interaction avec un agrégat mixte hélium argon.

L’intérêt d’étudier un tel système réside en plusieurs points : tout d’abord il permet d’étudier la dynamique d’un atome ou d’une molécule, en interaction avec un système possédant de très nombreux degrés de libertés (l’agrégat). Nous nous intéressons ici à des situations de couplage intermédiaire entre le chromophore (l’atome, la molécule) et le grand système, à des échelles de temps où l’agrégat ne peut être considéré ni comme spectateur, ni comme bain thermique. Les couplages pouvant être importants car le chromophore peut posséder de nombreux degrés de libertés électroniques, vibrationnels et cinétiques. Ensuite, malgré la complexité du système, on peut envisager de le traiter par la théorie. Néanmoins, cette complexité peut être un vrai défi pour les connaissances actuelles.

Le premier de ces systèmes ($BaAr_n$) concerne l’étude de la dynamique en temps réel où le baryum est excité dans des niveaux de Rydberg. Il en résulte une dynamique extrêmement riche entre le chromophore et l’agrégat. Cette dynamique a été étudiée au cours de cette thèse d’un point de vue expérimental et théorique. Si l’expérience n’a pas nécessité la conception d’un nouveau dispositif, à notre connaissance, une telle dynamique n’a jamais été étudiée. L’interprétation théorique a nécessité la conception d’une méthode de dynamique originale, permettant de traiter à la fois le grand nombre d’états excités mis en jeu, couplés à de nombreux degrés de libertés atomiques.

Le deuxième système ($CaHe_n$ ou $Ca_2Ar_mHe_n$) concerne l’étude par fluorescence de la photo-dissociation de Ca_2 . Celle-ci a été étudiée, au cours de cette thèse, expérimentalement. Nous avons étudié cette photo-dissociation au contact d’agrégat d’hélium pur ou d’agrégat mixte hélium argon. Cette combinaison de deux solvants permet d’étudier la compétition résultant entre un solvant quantique, l’hélium et un solvant “classique”, l’argon. En effet, la nature des agrégats utilisés n’est pas la même : si l’agrégat d’argon peut être traité comme un fluide classique, l’agrégat d’hélium (appelé également gouttelette d’hélium) est un fluide quantique pouvant, sous certains aspects, ressembler à un condensat de Bose-Einstein [2]. Celui-ci présente en effet des propriétés particulières liées à sa température basse, par exemple l’agrégat d’hélium est superfluide [3] ce qui signifie que son interaction avec l’environnement (en deçà d’une certaine limite énergétique) se fait sans aucun frottement. On peut supposer que la dynamique attendue ne soit pas la même, puisque l’interaction avec l’un ou l’autre n’est pas de même nature.

Ce mémoire de thèse est organisé de la façon suivante :

- Le Chapitre II présente un préambule bibliographique permettant de replacer cette thèse dans les connaissances actuelles proches du sujet.
- Les Chapitres III et IV présentent l'ensemble des techniques expérimentales et théoriques utilisées dans cette thèse :
 - le Chapitre III regroupe l'ensemble des techniques expérimentales utilisées.
 - le Chapitre IV détaille les méthodes théoriques utilisées pour modéliser le système $BaAr_n$.
- Les résultats obtenus sur le système $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n sont regroupés aux Chapitres V et VI :
 - le Chapitre V présente les potentiels d'interaction de $BaAr$ et Ba^+Ar ainsi que certaines propriétés des agrégats $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n tels que les géométries à l'équilibre et les spectres d'absorption.
 - le Chapitre VI présente les résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur $BaAr_n$.
- Enfin, la dynamique de Ca_2 sur agrégat d'hélium ou agrégat mixte est présentée au Chapitre VII.
- Une conclusion (Chapitre VIII) synthétise l'ensemble des points abordés lors de cette thèse.

Les expériences ont été réalisées au sein du groupe Dynamique Réactionnelle du Laboratoire Francis Perrin-Service des Photos, Atomes et Molécules au Commissariat à l'Énergie Atomique de Saclay. Les calculs théoriques ont été menés au Laboratoire de Chimie et Physique Quantique de l'Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes à l'université Paul Sabatier de Toulouse.

Termes et unités utilisés dans cette thèse

Les équations présentes dans cette thèse (dans les parties théoriques) sont le plus souvent exprimées en unité atomique. Ceci signifie que : $m_e = 1, \hbar = 1, e = 1$ c.a.d. que la masse de l'électron et sa charge sont prises à l'unité, ainsi que la constante de Planck.

Abréviations utilisées :

AIM : Atoms In Molecules : Atomes dans molécules

BBO : Beta Barium Borate (BaB_2O_4)

CICR : Cluster Isolated Chemical Reactions : Réactions chimiques isolées par agrégat

DIM : Diatomics In Molecules : Diatomique dans molécules

FCI : Full Configuration Interaction : Interaction de configuration complète

KDP : Dihydrogénophosphate de potassium (KD_2PO_4)

GTO : Gaussian Type Orbital : Orbitales de type gaussienne

MCMC : Monte Carlo Markov Chain : Chaîne de Markov Monte-Carlo

NC : Non Communiqué ou Non Connue

PID : Proportionnel Intégral Dérivé

Quad : Quadripôle

TOF : Time Of Flight : Temps de vol

ua : Unité Arbitraire

VMI : Velocity Map Imaging : Imagerie de vitesse

Préambule bibliographique : dynamique sur agrégats

Introduction

Le but de cette partie est de présenter un grand ensemble de travaux, expérimentaux et théoriques directement liés au thème principal de cette thèse. Celui-ci est l'étude de molécules ou d'atomes déposés sur des agrégats de gaz rare, il peut être divisé en trois grandes catégories [4]¹ :

1. La spectroscopie de l'espèce déposée (généralement moléculaire) en considérant que l'agrégat ne joue aucun rôle [3, 5, 6].
2. Les études où l'agrégat est utilisé comme un "micro-réacteur" chimique (ou "filet à papillons") permettant de regrouper l'ensemble des réactifs [3, 7, 8].
3. L'étude de l'interaction entre le chromophore déposé et l'agrégat. Ces études peuvent généralement être divisées en deux sous-parties : celles fournissant uniquement des informations spectroscopiques tels que les spectres d'absorption, celles-ci servent le plus souvent à connaître la localisation du chromophore par rapport à l'agrégat [9] et celles fournissant également des informations sur la dynamique tels que les différents canaux de sortie, les rapports de branchement etc.

L'ensemble de ces travaux est beaucoup trop vaste pour être exposé de façon exhaustive, nous avons choisi de présenter ici uniquement les études fournissant des informations sur la dynamique d'un chromophore au contact d'un agrégat de gaz rare, thème le plus proche du sujet présenté dans ce mémoire de thèse.

1. Bien que cette revue ne regroupe que des études sur l'hélium, celles utilisant d'autres types d'agrégats peuvent également être divisées sur le même principe.

Nous présenterons à la Section II.1 les études menées sur agrégats “classiques” tels que les agrégats d’argon où la distance inter-atomique est supérieure à la longueur d’onde de-Broglie et à la Section II.2 celles menées sur des agrégats d’hélium (système quantique).

SECTION II.1

Dynamique sur agrégats de gaz rare non quantique

Historiquement réalisées en premier, les études de dynamique d’atomes déposés sur agrégats de gaz rare (non quantique) ont le plus souvent été menées par des mesures spectroscopiques de fluorescence.

Dans la plupart de ces études, il s’agit d’un atome alcalino-terreux déposé sur un agrégat d’argon.

Citons notamment les études portant sur $BaAr_n$ [10–13], où n est de l’ordre du millier, dans lesquelles la localisation de Ba en surface de l’agrégat a été montrée expérimentalement et théoriquement. Une dynamique de solvatation ou d’éjection en fonction de l’énergie d’excitation a également été étudiée. Cette dynamique a été réalisée au voisinage de la première raie de résonance du système.

Une étude théorique réalisée par Jungwirth et Gerber [12] compare une dynamique réalisée par une méthode entièrement quantique et une méthode mixte classique-quantique (Tully, voir Section IV.4.2) pour des agrégats petits ($n = 10$ ou 20). Ils arrivent à la conclusion que les deux méthodes convergent qualitativement vers la même solution mais qu’il subsiste quelques différences en particulier sur les populations des états finaux. Néanmoins le peu de différence semble indiquer que les méthodes mixtes de dynamique peuvent être utilisées pour simuler ces systèmes.

Dans le même style d’étude que $BaAr_n$, un travail sur $BaNe_n$ a également été effectué [14]. Dans un premier temps sont discutées les différences entre les deux agrégats (Ar_n et Ne_n) : il en résulte une modification des spectres d’excitation mais la localisation du baryum reste inchangée.

Des études sur $CaAr_n$ [15,16] ont également été publiées. L’étude par spectroscopie de fluorescence [15] a inspiré une étude théorique de la dynamique [16]. Dans cette étude réalisée par Heitz *et al.*, la dynamique sur les premiers états résonnants est simulée en temps réel à l’aide de spectres de photo-électrons. Bien que pour le moment les expériences correspondantes n’ont pas été menées, les outils utilisés sont proches de ceux utilisés dans cette thèse (voir Chapitre IV).

Il existe également un grand nombre d'études expérimentales et théoriques étudiant les photo-dissociations de molécules ionisées au contact d'agrégats de taille variable [17, 18]. Celles-ci permettent d'étudier l'effet cage apparaissant sur la recombinaison des espèces liée à la relaxation électronique en fonction du nombre d'atomes composant l'agrégat. Citons par exemple, des travaux sur $I_2^- Ar_n$ [19–21] ou encore sur $Li_2^+ Ne_n$ [22]. Bien que ce type d'étude puisse sembler proche de celles présentées dans ce mémoire sur la photo-dissociation de Ca_2 , la présence d'une charge ionique modifie considérablement l'interaction entre l'agrégat et le chromophore par rapport aux espèces neutres Ca_2 et Ca étudiées ici. Cette différence a pour conséquence que ces études sont difficilement exploitables pour interpréter nos travaux.

SECTION II.2

Dynamique sur agrégats d'hélium (quantique)

La bibliographie concernant les travaux utilisant des agrégats d'hélium est très vaste, il est difficile d'en résumer la totalité. Nous ne présentons par la suite que quelques travaux en accord avec les choix annoncés dans l'introduction de ce chapitre. Les références [4, 9] permettront de renseigner les lecteurs désireux d'en savoir plus sur les expériences et calculs théoriques existants.

À noter, qu'il existe une littérature très riche sur les différences entre les agrégats d'hélium composés d' 3He , 4He ou d'un mélange des deux [6, 23, 24]. En effet, changer la composition des agrégats d'hélium modifie leur comportement quantique (bosonique dans le cas de 4He et fermionique dans le cas de 3He) ce qui a des conséquences sur leur interaction avec le chromophore (tel que la non-superfluidité des agrégats à base 3He). Cette différence a longtemps été étudiée afin de démontrer et d'étudier la superfluidité des agrégats d'hélium.

Pour accéder à la dynamique du système étudié, on peut distinguer deux grandes techniques expérimentales : les mesures spectroscopiques, le plus souvent effectuées par spectroscopie de fluorescence ou par spectroscopie de masse et les mesures en temps réel réalisées à l'aide d'un dispositif femto-chimique (voir Chapitre III), celles-ci sont étudiées séparément dans les parties suivantes.

II.2.1 Études de dynamique par spectroscopie

Dans les nombreuses techniques expérimentales, on peut citer les imageries de vitesse de photo-électrons et photo-ions utilisées par Drabbels *et coll.* [25–28]. Ces mesures permettent d'une part à l'aide des photo-électrons d'obtenir des informations sur les dynamiques de photo-ionisation et de l'interaction des agrégats d'hélium sur ces processus, et d'autre part de connaître les distributions de vitesse angulaire des ions créées

à l'aide des photo-ions. Il a été ainsi possible de montrer que les fragments issus de la photo-dissociation de molécules d'iodures d'alkyle (CH_3I , C_2H_5I , CF_3) ont une dynamique de solvatation complexe [27] où certains quittent l'agrégat d'hélium en arrachant plus ou moins d'atomes d'hélium avec une vitesse moyenne relativement élevée par rapport à la température de l'agrégat. Bien que la dynamique amenant à ces processus ne soit pas encore complètement comprise, les auteurs concluent qu'il est nécessaire d'avoir un couplage relativement fort entre la dissociation de la molécule et l'agrégat afin d'obtenir une telle dynamique de solvatation.

Il existe également des travaux étudiant les agrégats mixtes c.a.d. un agrégat en interaction avec l'agrégat d'hélium. C'est le cas des travaux de Neumark *et coll.* [29] dans lesquels la photo-ionisation d'agrégats d'hélium dopés avec des agrégats de néon, d'argon ou de xénon a été étudiée par un rayonnement synchrotron de 10 à 30 eV. Leurs résultats montrent que l'ionisation du dopant a lieu via une dynamique indirecte impliquant, soit un transfert d'excitation, soit un transfert de charge provenant de l'environnement d'hélium, le mécanisme utilisé dépendant de l'énergie d'excitation. Les agrégats métalliques piégés en agrégat d'hélium ont été étudiés par Stienkemeier *et coll.* [30], en particulier, la dynamique de fragmentation d'agrégats d'argent a été documentée, permettant d'étudier les effets de la superfluidité et de l'effet cage sur la dissociation de ce type d'agrégat.

II.2.2 Études de dynamique en temps réel

Des mesures de dynamique vibrationnelle ont été réalisées par Stienkemeier *et coll.* notamment sur les diatomiques K_2 [6, 31] et N_2 [32]. Celles-ci permettent de déterminer l'interaction de l'agrégat notamment les perturbations apportées sur les niveaux vibrationnels et les temps mis par l'agrégat pour relaxer l'excitation vibrationnelle de son chromophore. Sur K_2He_n , il a été montré par les auteurs que l'interaction avec l'agrégat ne joue aucun rôle sur l'état fondamental tandis que les états excités le sont à cause de la désorption de l'agrégat qui intervient vers 3 ps. L'étude sur les états triplets de N_2 aboutit, quant à elle, à une interaction nulle avec l'agrégat quelque soit l'état excité utilisé. Ce comportement particulier serait dû au caractère froid et superfluide des agrégats. Les auteurs suggèrent donc que les agrégats d'hélium peuvent être utilisés pour réaliser la spectroscopie d'états triplets de diverses molécules.

Des simulations théoriques ont également été réalisées notamment, la méthode de dynamique par intégral de chemin développée par Shiga *et coll.* [33–37]. Celle-ci permet de calculer le paquet d'ondes issus de la dynamique et par exemple de montrer la formation d'exciplexes ou de structures liées à la solvatation pour des tailles d'agrégats d'hélium comprises entre 5 et 200 atomes. La photo-dissociation de Cl_2 , l'excitation de l'argent ou de potassium ainsi que la formation de complexe $HeBeO$ à partir de BeO ont ainsi été étudiées par ces méthodes.

Une simulation d'un atome de lithium attaché à un agrégat d'hélium a été menée par Pacheco *et al.* [38], utilisant une méthode mixte quantique-classique, les auteurs ont en particulier montré que, suite à l'excitation électronique, le lithium passerait de la surface à l'intérieur de l'agrégat. La dynamique de fragmentation de Ne_n^+ a également été étudiée [39, 40] à l'aide d'une méthode théorique originale permettant de prendre en compte l'énergie de point zéro d'une centaine d'atomes d'hélium.

La présentation ci-dessus montre dans quel espace cette thèse a pu se développer. En effet, l'étude sur $BaAr_n$ fournit des informations sur une dynamique entre son chromophore et son agrégat en temps réel pour des niveaux relativement hauts en énergie alors que le plus souvent ces types d'études sont réalisées pour les premiers niveaux excités et ne fournissent pas d'information temporelle. La photo-dissociation de Ca_2 au contact d'agrégats d'hélium ou d'argon permet de comparer les différentes interactions liées au type d'agrégat et, à notre connaissance, ce type d'interaction n'a jamais été étudié dans le cas d'agrégats mixtes (hélium argon dans notre cas).

III

Méthodes expérimentales

Introduction

CE chapitre présente l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans cette thèse. Nous avons utilisé deux expériences : une première, permettant d'étudier la dynamique en temps réel du système $BaAr_n$ (Section III.2) et une deuxième permettant d'étudier la dynamique des systèmes Ca_2He_n et $Ca_2Ar_mHe_n$ (Section III.3). Ces deux expériences utilisent pour partie des techniques similaires, telles que la génération des agrégats de gaz rare et l'ajout à ceux-ci, d'un ou plusieurs constituants (technique du Pick-up). Celles-ci sont décrites à la Section III.1.

SECTION III.1

Techniques communes aux dispositifs expérimentaux

La génération du faisceau d'agrégats dopés est la même pour les deux expériences : elles utilisent un jet supersonique permettant de générer un faisceau d'agrégats (Section III.1.1), ceux-ci sont ensuite dopés à l'aide d'un dépôt collisionnel appelé Pick-up (Section III.1.2). Dans le Pick-up, les collisions qui donnent lieu à la capture sont des événements aléatoires et indépendants dont la probabilité peut (sous certaines conditions), être estimée par une statistique de Poisson (Section III.1.3).

III.1.1 Génération du faisceau d'agrégats : le jet supersonique

Pour obtenir un faisceau moléculaire à partir d'un gaz à pression et température déterminées, il existe essentiellement deux types de jets : le jet effusif [41] et le jet

supersonique [42–44]. Ils reposent toutes deux sur la détente d'un gaz à travers un orifice. Nous ne présenterons ici que la technique utilisée dans nos expériences : le jet supersonique.

Le principe de ce jet est représenté schématiquement à la Figure III.1. Le gaz utilisé (argon ou hélium dans notre cas) est stocké dans un réservoir (noté ①) à la température T_g et à une pression P_g appelées respectivement température et pression génératrices. Ce gaz peut passer dans une première chambre, appelée chambre de détente (notée ②) à travers une tuyère de diamètre d_t .

Le fait que l'écoulement soit supersonique implique que la pression dans la chambre de détente (P_1) soit inférieure à la pression critique au col de la tuyère (notée P_c), on peut alors écrire pour une détente isentropique :

$$P_1 < P_c \equiv P_g \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (\text{III.1})$$

$$\text{avec : } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (\text{III.2})$$

où γ est le rapport des chaleurs spécifiques du gaz à pression et volume constants. Ainsi pour un gaz monoatomique comme l'argon, $\gamma = \frac{5}{3}$. On obtient alors $P_1 < 0.48P_g$.

On définit le nombre Mach M par :

$$M = \frac{U}{a} \quad (\text{III.3})$$

$$\text{où : } a = \sqrt{\frac{\gamma k_b T}{m}} \quad (\text{III.4})$$

où U est la vitesse de l'écoulement et a la vitesse locale du son.

Après le col de la tuyère, si la condition de l'équation III.1 est remplie, l'écoulement est supersonique, ce qui signifie que $M > 1$. Dans cette zone supersonique, la détente correspond à une augmentation de la vitesse hydrodynamique U et à une diminution de la température translationnelle T . Durant la détente, les molécules du gaz échangent de l'énergie lors des nombreuses collisions qui ont lieu dans le jet. Ces collisions ont pour conséquence de relaxer vibrationnellement, rotationnellement et translationnellement les molécules du gaz. Ainsi, l'enthalpie du gaz est transformée en énergie cinétique de translation, ce qui conduit à une augmentation de l'énergie libre U et une diminution de la température T .

Jet supersonique Dans le cas du jet supersonique à basse pression, la détente est réalisée dans des conditions idéales du vide parfait. Afin de diminuer au maximum l'interaction entre le jet et le gaz résiduel, il est nécessaire d'utiliser des moyens de pompage important afin que le vide soit le plus poussé possible dans la chambre de

détente. Une fois la détente réalisée, la partie axiale de l'écoulement est extraite à l'aide d'un écorceur.

Le terme "jet à haute pression" signifie que la pression dans la chambre de détente (P_1) est de l'ordre de 10^{-1} mbar (ce qui est relativement élevé). Il se crée alors un système d'ondes de choc entre le gaz résiduel et le jet supersonique, appelé également "bouteille de choc". Il est fermé en aval par le disque de Mach (voir Figure III.1). A l'intérieur de cette bouteille¹, le jet évolue dans la zone dite de silence, sans interaction avec le gaz résiduel : il se détend comme dans le vide parfait.

Il suffit alors d'extraire la partie centrale de ce jet, afin de former un faisceau moléculaire. Ceci est réalisé par un écorceur dont la forme et la position sont optimisées [44,46] afin d'avoir le minimum de perturbation sur le jet.

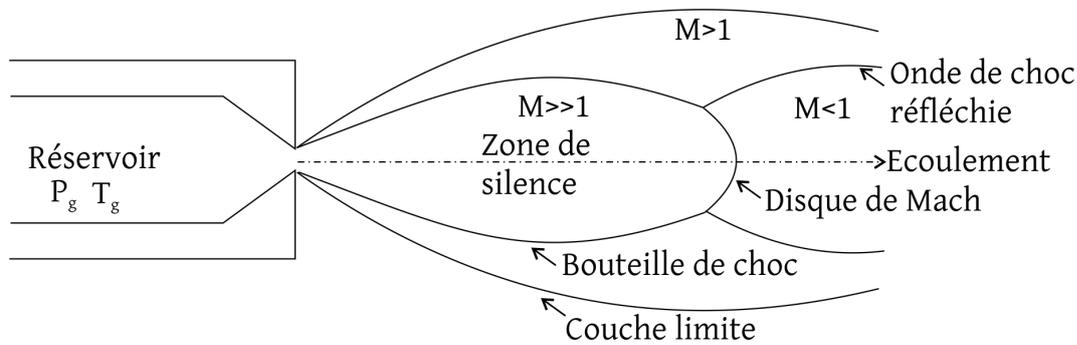
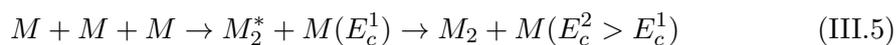


FIGURE III.1 – Principe du jet supersonique

La formation des agrégats

Dans le jet supersonique, quand les conditions de pression et de température du gaz le permettent, les agrégats sont formés par nucléation homogène et liés par des forces de Van der Waals. La germination est amorcée par une collision à trois corps (2+1) [47]. Le troisième corps emporte l'excès d'énergie et assure la conservation de la quantité de mouvement.

Le principe de la collision est :



où E_c^i est l'énergie cinétique du monomère M . Un mécanisme similaire permet la for-

1. La distance entre la tuyère et le disque de Mach (X_M) est obtenue par la relation suivante [45] :

$$\frac{X_M}{d_t} = 0.67 \left(\frac{P_g}{P_1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

mation du trimère et ainsi de suite², jusqu'à ce que la densité d'atomes dans le jet supersonique ne soit plus suffisante pour permettre la croissance des agrégats [48]. Néanmoins, pendant qu'une collision se produit, la détente se poursuit. Comme cette dernière est plus rapide que la condensation, il apparaît un retard à la condensation de sorte que l'agrégat n'est pas en équilibre thermodynamique avec le gaz de monomère : il en résulte une croissance limitée. De plus, une fois la détente terminée, l'agrégat se trouve sans interaction, hors-équilibre. Il évapore alors des monomères avec un retard dépendant de sa température initiale. Simultanément, la vitesse d'évaporation décroît et à l'échelle de temps de l'expérience, la température de l'agrégat se stabilise à une valeur qui dépend de l'énergie d'interaction entre monomères [49].

Comme indiqué ci-dessus, la nucléation dépend essentiellement du nombre de collisions à trois corps. Changer ce nombre, en changeant la densité d'atomes au début du jet, revient donc à changer la taille des agrégats. Pour cela, on peut agir sur trois paramètres : la pression génératrice (P_g), la température génératrice (T_g) et la tuyère.

Ainsi, diminuer la température génératrice (T_g) diminuera l'énergie thermique du gaz ce qui augmentera la stabilité des liaisons entre monomères : la condensation sera donc plus efficace et les agrégats plus gros [47].

Plus la pression génératrice (P_g) est importante, plus la densité d'atomes est grande au niveau du col de la tuyère : les collisions seront plus nombreuses et les agrégats seront de taille plus importante.

Enfin le diamètre de la tuyère (d_t) et le type de tuyère (sonique, conique ou Laval par exemple) vont également modifier les conditions d'agrégation.

Le cas de l'hélium Le mécanisme d'agrégation de l'hélium est bien compris [3, 4, 50, 51], le mécanisme de refroidissement est le même que celui énoncé précédemment (sauf que la détente doit se faire à partir d'une température génératrice très basse : $T_g < 20 K$).

Cependant, suivant la façon dont la courbe isentropique (représentant la détente du gaz) coupe la courbe de changement d'état dans le diagramme (P,T), le déroulement de la condensation sera très différent :

- Si la courbe isentropique passe à plus haute température que le point critique (expansion sub-critique), l'agrégation a lieu depuis le gaz : les agrégats seront donc de petite taille.
- Si elle passe à plus basse température (expansion super-critique), l'agrégation a lieu depuis le liquide : les agrégats seront alors de très grande taille.

2. À noter que le mécanisme le plus probable lorsque que les dimères se forment sont : $M_2 + M_2 \rightarrow M_3 + M$ et ainsi de suite pour les autres (trimères...)

Ceci est représenté sur la Figure III.2 où la taille des agrégats passe brutalement d'environ $10^3 \sim 10^4$ atomes avec une expansion sub-critique, à plus de $10^5 \sim 10^6$ atomes pour l'expansion super-critique.

Nos conditions $T_g=10$ K et $P_g=9.2$ bar, ainsi que le diamètre de la tuyère à $5 \mu\text{m}$, indiquent que nos agrégats sont formés par une expansion sub-critique et qu'ils sont composés de quelques milliers d'atomes.

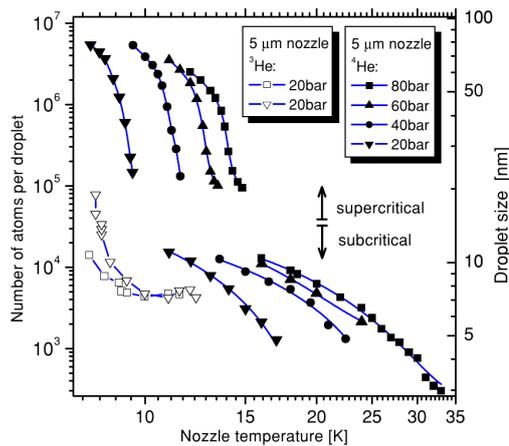


FIGURE III.2 – Taille moyenne des agrégats en fonction de la température génératrice T_g (notée Nozzle temperature) pour différentes pressions génératrices P_g . Ce graphique est tiré de la référence. [4].

III.1.2 Dopage des agrégats : technique du Pick-up

Nous avons vu dans la partie précédente comment générer un jet d'agrégats. Cette partie détaille la méthode utilisée pour y inclure un nombre contrôlé de réactifs. Pour cela, nous avons utilisé une technique de dépôt collisionnel appelée également "Pick-up".

Cette technique développée par G. Scoles *et coll.* [52], consiste à mettre un gaz tampon sur le parcours des agrégats. La collision entre le gaz et l'agrégat permet la capture des molécules du gaz. En effet, l'énergie de liaison de la molécule avec l'agrégat est en général plus forte que celle d'un atome appartenant à l'agrégat. L'excès d'énergie résultant de la collision est en général évacué par évaporation de quelques atomes de l'agrégat. Comme l'agrégat est de grande taille (plusieurs milliers d'atomes), nous considérons que globalement la taille de l'agrégat change peu. Le cas des agrégats d'hélium a été étudié en détail [53, 54]. En contrôlant la pression de gaz, on contrôle le nombre de réactifs déposés sur l'agrégat, on peut, grâce à cette technique, déposer de faibles quantités de réactifs.

La technique du Pick-up présente néanmoins quelques limites :

- la pression du gaz tampon ne doit pas être trop importante pour ne pas détruire l'agrégat,
- le potentiel d'interaction entre la molécule (ou l'atome) à déposer et l'agrégat, à la température T , doit être suffisamment attractif pour permettre sa capture,
- la masse de la molécule (ou l'atome) à déposer doit permettre un bon transfert de quantité de mouvement vers l'agrégat afin que la molécule soit refroidie à la température de l'agrégat.

III.1.3 Distribution des réactifs déposés : loi de Poisson

En réglant la pression de la chambre de Pick-up, on ajuste le nombre moyen de collisions entre l'agrégat et le gaz tampon. Ceci revient alors à régler le nombre moyen de molécules (du gaz tampon) déposées sur l'agrégat. Il est alors intéressant de savoir quelle quantité de réactifs est déposée (à partir de la mesure de la pression de gaz dans le Pick-up).

Les collisions qui donnent lieu aux captures sont des événements, aléatoires et indépendants³ les uns des autres, dont les occurrences suivent un processus de Poisson. Il est donc possible de connaître la probabilité $P_k(\bar{m})$ qu'un agrégat ait capturé exactement k réactif(s), sachant qu'en moyenne \bar{m} réactif(s) ont été piégé(s) [55]. La loi de Poisson $P_k(\bar{m})$ s'écrit :

$$P_k(\bar{m}) = \frac{\bar{m}^k \times e^{-\bar{m}}}{k!} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{et vérifie : } \sum_k P_k(\bar{m}) = 1 \quad (\text{III.7})$$

Où \bar{m} est le nombre moyen d'atomes déposés : celui-ci est directement proportionnel à la pression dans la chambre de Pick-up. Faire varier cette pression revient donc à faire varier \bar{m} . Sur la Figure III.3 sont représentées quelques distributions de Poisson pour différentes valeurs de k .

SECTION III.2

Dispositifs expérimentaux pour l'expérience en femtochimie

Le dispositif expérimental présenté dans cette partie permet d'accéder à la dynamique microscopique, d'une réaction chimique à l'échelle de la femtoseconde (fs). La technique

3. Dire que les événements sont aléatoires et indépendants signifie principalement que l'agrégat n'a pas gardé "mémoire" de la collision. Cela signifie que sa taille et sa température sont peu modifiées par les collisions successives.

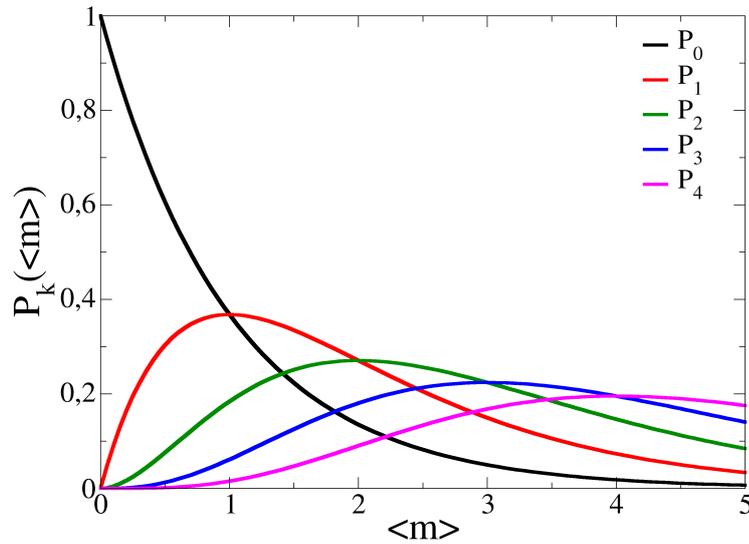


FIGURE III.3 – Distributions de Poisson $P_k(\bar{m})$ en fonction de \bar{m} pour différentes valeurs k .

utilisée est une expérience de type pompe-sonde utilisant des lasers femtosecondes pour déclencher et analyser la dynamique en temps réel. Cette technique expérimentale a été réalisée la première fois par Zewail [56], ce qui lui a valu le prix Nobel de chimie en 1999 [57].

La Section III.2.1 présente le principe général de l'expérience. Les sections suivantes présentent plus précisément les dispositifs expérimentaux : le dispositif pompe-sonde est décrit à la Section III.2.2 ; les deux outils de détection, à savoir l'imagerie de vitesse (VMI) et la mesure des masses par temps de vol (TOF) sont décrits respectivement à la Section III.2.3 et III.2.4. Enfin, le traitement des résultats est décrit à la Section III.2.5.

III.2.1 Principe général de l'expérience

Le principe général de l'expérience est représenté par un schéma sur la Figure III.4 et également dans les références [58–60].

L'expérience est essentiellement composée de deux parties :

1. la première sert à réaliser un faisceau moléculaire d'agrégats d'argon dopés avec un atome de baryum : cette partie utilise les méthodes présentées précédemment,
2. la seconde permet d'étudier la dynamique en temps réel d'un état excité du système $BaAr_n$: ces méthodes sont décrites dans les sections suivantes.

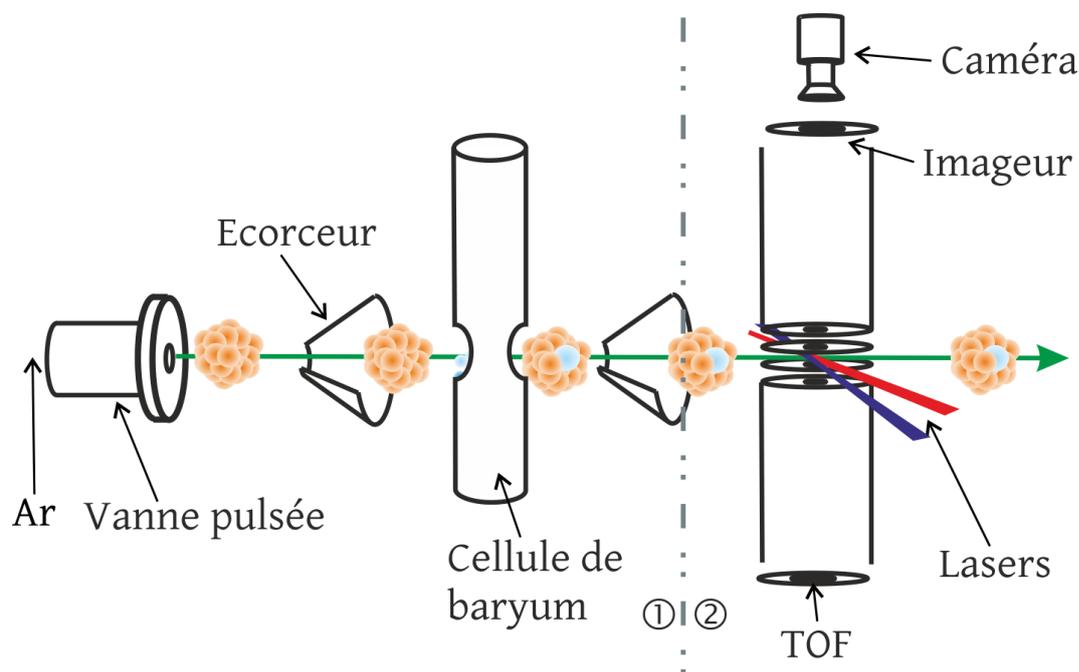


FIGURE III.4 – Schéma de l'expérience de femtochimie.

Jet moléculaire de $BaAr_n$

Les méthodes utilisées sont celles décrites à la Section III.1 : une vanne pulsée⁴ libère une bouffée d'argon gazeux dans une enceinte sous vide au travers d'une tuyère de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre, la pression P_g en amont de la tuyère est de 15 bar à la température ambiante. Les conditions du vide sont telles que le jet est supersonique. Un écorceur placé dans la zone de silence permet d'extraire du jet un faisceau d'agrégats d'environ 800 atomes d'argon chacun. L'atome de baryum est déposé par Pick-up : du baryum métallique est chauffé dans un four à 490°C , ce qui provoque son évaporation. L'agrégat passe dans le four au niveau de l'évaporation et emporte avec lui un atome de baryum. La température du four est choisie de façon à ce que les agrégats comportent au plus un atome de baryum par agrégat. L'ensemble du système $BaAr_n$ passe alors dans une deuxième chambre où la dynamique est étudiée.

III.2.2 Dispositif pompe-sonde

Pour accéder à la dynamique d'une réaction chimique, c.a.d. suivre les modifications des états électroniques, il faut étudier cette réaction à l'échelle femtoseconde. La seule méthode directe qui existe permettant d'atteindre cette échelle de temps est une méthode impulsionnelle qui utilise des lasers femtosecondes. Elle consiste à utiliser un

4. L'ensemble de l'expérience à savoir, la vanne pulsée, les différents détecteurs (VMI, TOF) sont synchronisés sur le laser LUCA (à 20 Hz).

Données générales	
Fréquence	20 Hz
Fondamental	792 nm
Puissance au max. du pic (792 nm, 50 fs)	$\approx 10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$
	1.57 eV (792 nm)
Largeur temporelle	$\approx 50 \text{ fs}$
Largeur énergétique (à mi-hauteur)	0.05 eV (22 nm)
Énergie maximale	1 mJ
	3.11 eV (399 nm)
Largeur temporelle	$\approx < 150 \text{ fs}$
Largeur énergétique (à mi-hauteur)	0.04 eV (5 nm)
Énergie maximale	0.1 mJ
	4.67 eV (266 nm)
Largeur temporelle	$\approx < 150 \text{ fs}$
Largeur énergétique (à mi-hauteur)	0.035 eV (2.1 nm)
Énergie maximale	0.01 mJ

TABLE III.1 – Le laser LUCA

premier laser nommé “pompe” qui induit la réaction en excitant le système et un second laser nommé “sonde” décalé temporellement venant analyser la dynamique en ionisant le système à différents moments de son évolution.

Il est donc nécessaire :

1. de disposer d'une source de lumière femtoseconde,
2. de pouvoir décaler temporellement deux impulsions femtosecondes l'une par rapport à l'autre.

Source femtoseconde : LUCA

La source de lumière femtoseconde utilisée dans notre expérience est le laser LUCA pour Laser Ultra Court Accordable [61] qui fait partie de l'installation SLIC du CEA Saclay. Le bras du laser utilisé fournit des impulsions de 50 fs à 1.57 eV (800 nm). Ces impulsions étant à relativement haute énergie (1 mJ), elles peuvent être doublées ou triplées⁵ par des cristaux KDP et BBO pour obtenir alors des impulsions inférieures à 150 fs respectivement à 3.11 eV et 4.67 eV. L'ensemble des données techniques du laser LUCA est regroupé au Tableau III.1.

5. La longueur d'onde triple (266 nm) est obtenue en injectant dans un second cristal le fondamental (800 nm) et la longueur d'onde double (400 nm).

Décalage temporel : la platine à retard

Le but est d'obtenir deux impulsions laser décalées dans le temps : une première impulsion "pompe" excite le système moléculaire, tandis qu'une deuxième impulsion "sonde" sert à détecter la molécule au cours de la relaxation électronique. Pour obtenir ce décalage temporel, le faisceau laser source (provenant de la source LUCA) traverse une lame séparatrice donnant deux impulsions qui suivent des chemins optiques différents (voir Figure III.5). Une des deux impulsions parcourt un chemin optique de distance fixe pour aller dans la zone de mesure expérimentale : cette impulsion est l'impulsion pompe. L'autre impulsion parcourt un chemin optique de distance adaptable (à l'aide de 2 miroirs disposés sur une platine Microcontrôle), ce qui a pour conséquence de changer le délai entre les deux impulsions. Ce délai est appelé décalage pompe-sonde.

Avant d'être utilisée dans l'expérience, chaque impulsion peut passer dans des cristaux doubleurs (ou tripleurs), permettant alors de changer la longueur d'onde de la pompe et/ou de la sonde. Le dispositif expérimental peut donc utiliser un laser pompe ayant une longueur d'onde de 800,400 ou 266 nm et un laser sonde de longueur d'onde 800 ou 400 nm.

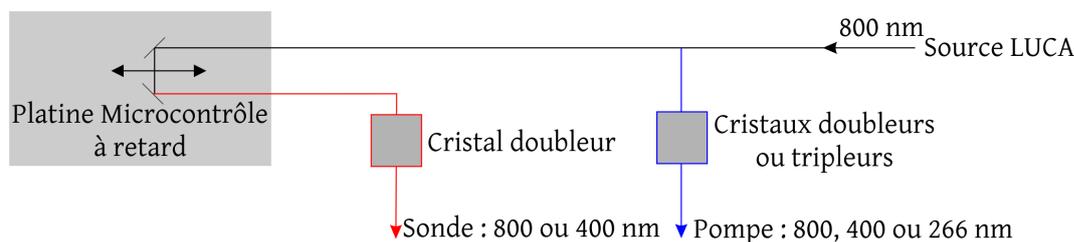


FIGURE III.5 – Principe du décalage temporel entre deux impulsions pompe et sonde.

Résolution temporelle : La résolution temporelle dépend de la largeur des impulsions laser utilisées. Ces dernières dépendent essentiellement des longueurs d'ondes employées (voir partie précédente et Tableau III.1) mais également du nombre de photons impliqués dans le processus étudié⁶. La résolution temporelle ($C(t)$) d'un processus nécessitant p photon(s) pompe(s) et s photon(s) sonde(s) s'écrit :

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} [I_p(\tau)]^p [I_s(t - \tau)]^s d\tau \quad (\text{III.8})$$

où I_p et I_s sont respectivement les distributions temporelles des intensités des lasers pompe et sonde. Dans les expériences que nous avons menées, la largeur à mi-hauteur de cette fonction varie entre 80 et 120 fs, suivant le jeu de longueurs d'onde employé.

6. La table Microcontrôle permet de positionner les miroirs à 0.1 μm près, soit une précision d'environ 0.7 fs sur le délai entre les deux lasers. Cette précision est très largement supérieure à la largeur temporelle des impulsions (environ 50 fs), qui est alors le facteur limitant de la résolution temporelle de l'expérience.

III.2.3 Mesures en imagerie de vitesse : Le VMI

L'imageur (appelé également VMI) permet de mesurer l'énergie cinétique de particules chargées et leur anisotropie lors d'un processus dissociatif (fragmentation ou ionisation). Cette mesure est déterminée par la position sur le détecteur des particules extraites de la zone d'ionisation. L'objectif de cette partie est de présenter l'imageur et l'imagerie de vitesse, les références [62, 63] permettront de compléter cette présentation.

Le principe de l'imagerie est représenté sur la Figure III.6. L'ensemble des lasers pompe et sonde ainsi que le jet moléculaire se croisent en un même point. Si les conditions de focalisation spatiale du VMI sont respectées, on peut considérer que toutes les charges sont créées en un seul et même point. La sonde provoquant l'ionisation, les charges créées sont alors réparties sur des sphères dont le rayon est proportionnel à leurs vitesses (sphères de Newton). Chaque sphère est ensuite projetée sur le détecteur. Le choix des charges (ions ou électrons) se fait en choisissant le signe des potentiels appliqués sur les plaques de l'imageur.

Un exemple d'image obtenue pour des électrons est représenté sur la Figure III.8a. Celle-ci n'est pas très nette : en effet, le détecteur étant plan, chaque sphère va alors se projeter sur le détecteur amenant une superposition des différents disques de particules. En considérant que la polarisation du laser sonde crée un axe de symétrie, il est possible de retrouver la distribution spatiale des particules éjectées à partir de sa projection sur le détecteur : cette reconstitution est généralement appelée inversion.

Le résultat de l'application de la méthode d'inversion utilisée (pBASEX [64], détaillée par la suite) sur l'image d'exemple (Figure III.8a) est représentée sur la Figure III.8b. Une telle image se lit de la manière suivante : chaque rayon dans l'image correspond à une énergie cinétique (qui est calibrée en fonction des paramètres du VMI). Enfin, à un rayon donné, on accède également à la direction de la particule éjectée (son anisotropie) grâce à la distribution angulaire.

Méthode d'inversion

Comme nous l'avons vu, afin de mesurer simultanément l'énergie cinétique et l'anisotropie des particules éjectées (électrons ou ions), il est nécessaire de "corriger" le problème de la projection des sphères de Newton (en 3 dimensions) sur le capteur plan (en 2 dimensions).

Si l'on considère que la source d'ionisation est ponctuelle, ces disques peuvent être vus comme le résultat de la projection de plusieurs sphères en expansion, celles-ci étant constituées des particules chargées formées par l'ionisation. Le rayon de chaque sphère est déterminé par la vitesse des particules (Voir Figure III.6).

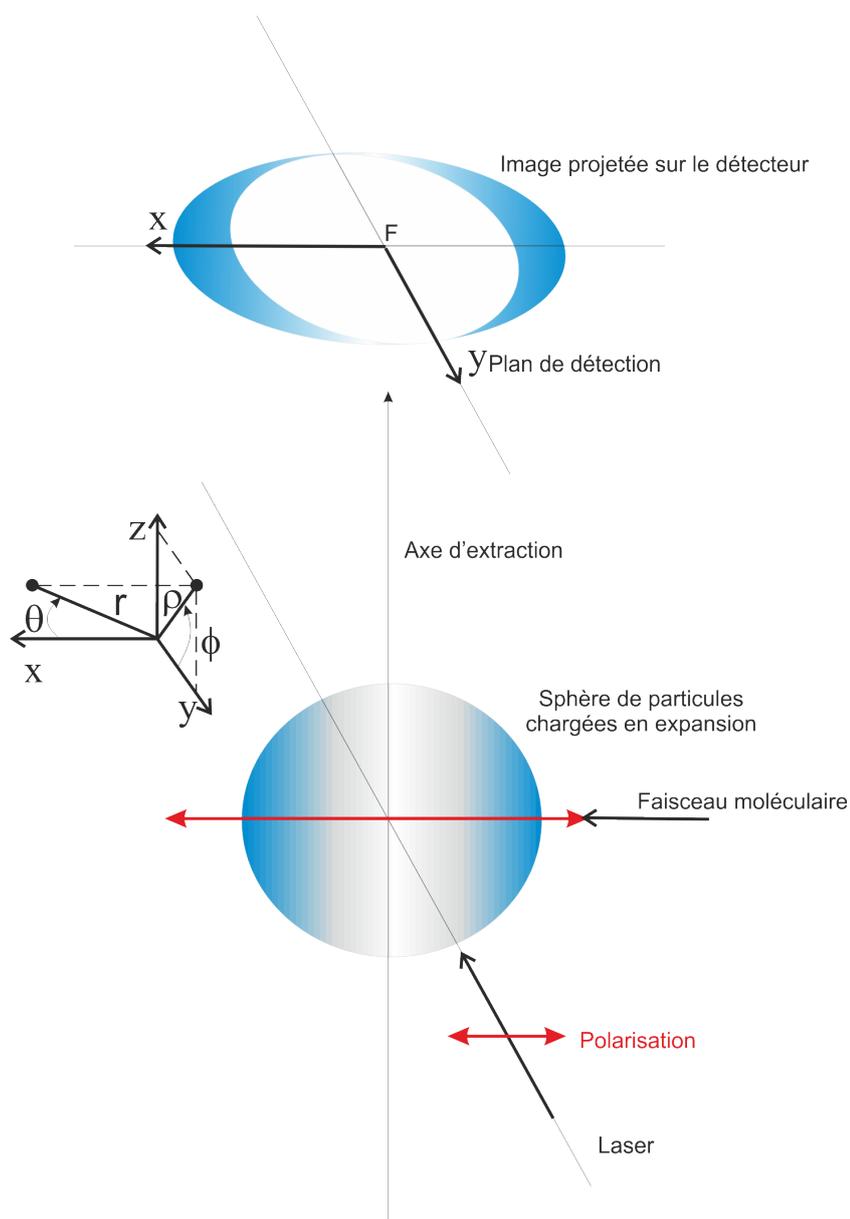


FIGURE III.6 – Principe de l'imagerie de vitesse (VMI). Tiré de la référence. [63].

En tenant compte de la distribution statistique des orientations possibles dans le faisceau moléculaire et en supposant que l'ionisation ne mette en jeu qu'un seul laser, le seul axe privilégié pour la collection de molécules est l'axe de polarisation du laser (axe \mathbf{x} sur la figure). Il en résulte que la distribution des particules aura une symétrie de révolution autour de cet axe. À partir de cette symétrie, il est alors possible de retrouver la distribution spatiale originale (avant projection sur le détecteur) à l'aide de l'inversion d'Abel.

Il existe plusieurs procédés d'inversion [64–66], nous avons choisi d'utiliser la méthode pBASEX qui est une méthode de convolution inverse [64].

Cette méthode utilise deux bases, l'une permettant de décrire l'image brute issue du détecteur et l'autre l'image exacte (en 3D). En effet, l'image brute est décrite sur une base de fonctions (notées $F(\theta, r)$), calculées par transformée d'Abel. Celles-ci sont obtenues en inversant des fonctions d'essai (notées $f(\theta, r)$). On peut alors exprimer l'image exacte en passant d'une base à l'autre.

Les fonctions d'essai sont prises de la forme d'une gaussienne multipliée par un polynôme de Legendre (noté P_l), soit :

$$f_{kl}(\theta, r) = e^{\left(\frac{-r-r_k}{\sigma}\right)^2} \times P_l(\cos(\theta)) \quad (\text{III.9})$$

la fonction gaussienne (de centre r_k et de largeur σ) permet de prendre en compte la dépendance radiale et le polynôme de Legendre la dépendance angulaire. Sur la Figure III.7 sont représentées quelques fonctions $f_{kl}(\theta, r)$.

L'intérêt de ces fonctions est que l'on peut écrire leur forme analytique après application de l'inversion d'Abel (noté $F_{kl}(\theta, r)$). Ces fonctions $F_{kl}(\theta, r)$ sont déterminées une seule fois. Il suffit ensuite d'ajuster l'image brute par la formule suivante :

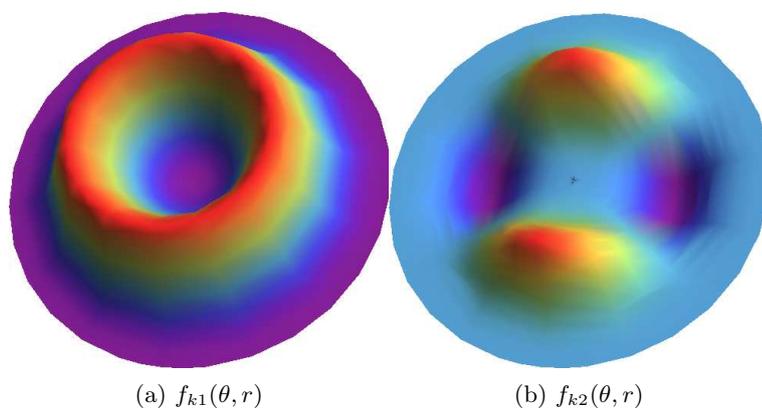
$$S(r, \theta) = \sum_k \sum_l c_{kl} F_{kl}(\theta, r) \quad (\text{III.10})$$

où $S(r, \theta)$ représente l'image brute ; k la taille de la base (en nombre de gaussiennes), choisie de façon à couvrir tout l'espace et l le nombre de polynômes nécessaires⁷. Les coefficients c_{kl} sont déterminés sur cette base.

On peut alors en déduire simplement l'image dans la vraie représentation (3D) $s(r, \theta)$, en écrivant :

$$s(r, \theta) = \sum_k \sum_l c_{kl} f_{kl}(\theta, r) \quad (\text{III.11})$$

7. Par exemple, dans un processus avec une ionisation à un photon linéairement polarisé, il est nécessaire de prendre : $l = 0, 2$. De manière générale, il faut prendre $l = 2n$, où n est le nombre de photons mis en jeu dans le phénomène observé [64].

FIGURE III.7 – Exemples de fonctions d'essai $f_{kl}(\theta, r)$

Exploitation des images inversées

En faisant un changement de variable (lié à la calibration), on peut écrire la relation suivante sur les images inversées :

$$s_E(E_c, \theta) dE_c d\theta = s(r, \theta) dr d\theta \quad (\text{III.12})$$

où $s(r, \theta)$ représente le nombre de particules détectées sur l'image inversée à un rayon r et un angle θ donné alors que $s_E(E_c, \theta)$ représente la quantité de particules détectées à l'énergie cinétique E_c à l'angle θ donné.

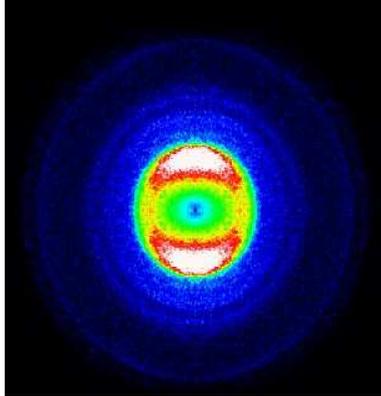
Dans le cas de détection d'électrons, on obtient l'équivalent d'un spectre de photo-électrons $s_E(E_c)$ en intégrant sur tous les θ soit :

$$s_E(E_c) = \int_0^{2\pi} s_E(E_c, \theta) d\theta \quad (\text{III.13})$$

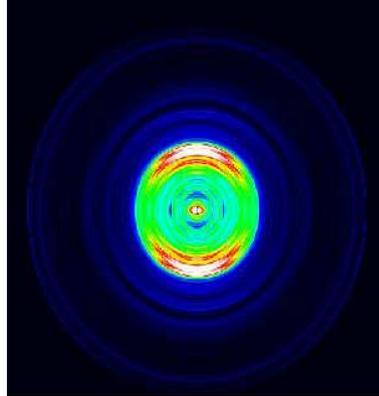
Le spectre de photo-électrons $s_E(E_c)$ correspondant à l'image inversée de la Figure III.8b est représenté sur la Figure III.8c.

Dans la description pBASEX, $s_E(E_c)$ correspond à la partie isotrope du signal, soit $s_E(E_c) = F_{k0}$, généralement noté P_0 . En fonction de la base pBASEX utilisée, on peut également déterminer les parties anisotropiques de l'image, à partir des valeurs de P_2 , P_4 ...

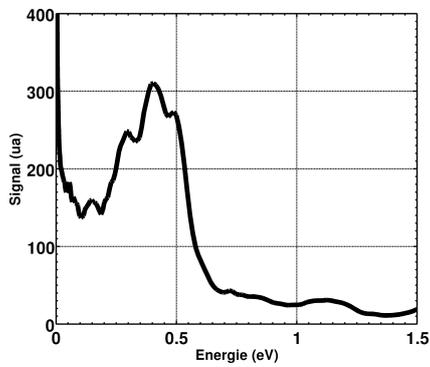
L'imageur permet donc de mesurer une intensité de signal en fonction de l'énergie cinétique des ions et des électrons ainsi que leur anisotropie dans le référentiel moléculaire en fonction du délai pompe-sonde. Pour cela, à chaque délai pompe-sonde, il est effectué une image (telle que celle de la Figure (a)) qui sera ensuite inversée puis analysée.



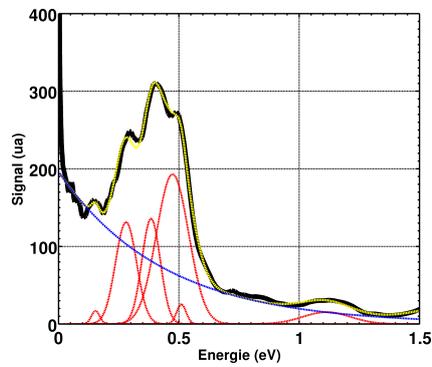
(a) Image brute directement enregistrée sur le VMI, l'intensité est représentée en fausse couleur du bleu au rouge.



(b) Image inversée par pBASEX.



(c) Spectre de photo-électrons $S_E(E_c)$ issu de l'image inversée.



(d) Spectre de photo-électrons ajusté par la méthode MCMC, voir Section III.2.5.

FIGURE III.8 – Étapes du traitement des données en imagerie de vitesse : l'image issue du détecteur (a) est inversée (b) ; on peut alors en déduire un spectre de photo-électrons (c) et l'analyser (d).

III.2.4 Mesure résolue en masse : Le TOF

L'expérience possède également un spectromètre à temps de vol (ou TOF pour Time Of Flight). Celui-ci est un dispositif de type MacLaren [67] permettant de connaître la masse des espèces présentes dans le jet moléculaire.

Nous avons utilisé le TOF afin de vérifier que le baryum était bien emporté par l'agrégat d'argon : en présence d'agrégats et lorsque le four est à la bonne température, nous avons détecté les masses correspondant aux isotopes du baryum. Ce signal disparaît lorsque le four et/ou le jet d'agrégats sont arrêtés.

III.2.5 Traitement des résultats

Afin d'obtenir les composantes intéressantes du spectre de photo-électrons (tel que celui présenté à la Figure III.8c), nous avons utilisé un ajustement à base de gaussiennes. L'ajustement utilisé permet de ne pas avoir d'a priori sur le contenu du spectre. En effet, la technique développée par Vincent Mazet (appelée MCMC) permet d'optimiser le spectre de manière "automatique" : le nombre de gaussiennes, ainsi que leurs positions, largeurs⁸ et amplitudes sont choisies de manière à ajuster au mieux le spectre de photo-électrons (la méthode d'ajustement est résumée à l'Annexe A et dans les Réf. [58, 68]). Afin de prendre en compte le continuum présent dans les spectres, une exponentielle décroissante est également ajustée par l'algorithme d'optimisation.

La formule générale de l'ajustement est alors :

$$S_E(E_c) = A_0 e^{-B_0 E_c} + \sum_{k=1}^N A_k e^{\left(\frac{E_c - C_k}{L_k}\right)^2} \quad (\text{III.14})$$

où :

- A_0 et B_0 représentent respectivement, l'amplitude et le coefficient de l'exponentielle décroissante.
- N est le nombre de gaussiennes.
- A_k , C_k , L_k représentent respectivement, l'amplitude, le centre et la largeur de la gaussienne k .

Chacune de ces variables est optimisée par un critère Monte-Carlo.

Un exemple d'ajustement avec cette méthode est représenté à la Figure III.8d.

L'intérêt de cette technique pour notre étude est qu'elle va permettre une analyse indépendante de chaque composante (notamment de la position) pour chaque délai pompe-sonde. Ce principe est intéressant, car par exemple avec un fit non-linéaire

8. La largeur des gaussiennes ne peut être inférieure à la résolution expérimentale *i.e.* $\Delta E(eV) = 0.1E(eV)$ dans notre cas.

ordinaire, les résultats obtenus peuvent dépendre des conditions initiales (et également du nombre de gaussiennes mises dans l'ajustement). L'inconvénient de cette technique est que l'évolution temporelle des composantes n'est pas utilisée dans l'ajustement : les spectres sont indépendants les uns des autres. De nouvelles méthodes sont en cours de développement pour palier ce problème [69, 70].

SECTION III.3

Dispositifs expérimentaux pour l'expérience en mesure de fluorescence

Cette partie présente la deuxième expérience utilisée durant cette thèse. Il s'agit de l'expérience CICR [71], pour Cluster Isolated Chemical Reactions. Celle-ci a été utilisée pour étudier la spectroscopie par fluorescence de Ca_2 déposée sur agrégats d'hélium ou déposée sur agrégats mixte hélium/argon.

III.3.1 Principe général de l'expérience

Le principe général de l'expérience est représenté par un schéma à Figure III.9. L'expérience est composée de différentes chambres permettant de :

1. Générer des agrégats d'hélium.
2. De doper ces agrégats avec des atomes d'argon et/ou de la diatomique Ca_2 (par capture successive de 2 atomes de calcium).
3. D'exciter le système $CaAr_n$ ou $Ca_2Ar_mHe_n$ à l'aide d'un laser continu accordable et de récolter la fluorescence induite.

Chacun de ces dispositifs sont détaillés dans les sous-parties suivantes.

Source d'agrégats d'hélium

La Figure III.10 présente le schéma de la source d'agrégats d'hélium. Il s'agit d'un jet supersonique de type Campargue [44]. Celui-ci utilise une tête cryogénique permettant d'avoir une température génératrice (T_g) comprise entre 5 et 10 K. Cette tête permet de refroidir un gaz d'hélium de la température de la pièce (environ 300 K) à la température d'environ 10 K. Afin de refroidir de manière optimale une grande quantité d'hélium, la tête possède un premier étage à 30 K qui possède une puissance de dissipation plus grande.

La variation de pression d'hélium a pour conséquence de modifier la capacité thermique de la tête, ce qui se traduit par un réchauffement de celle-ci, lorsque la pression

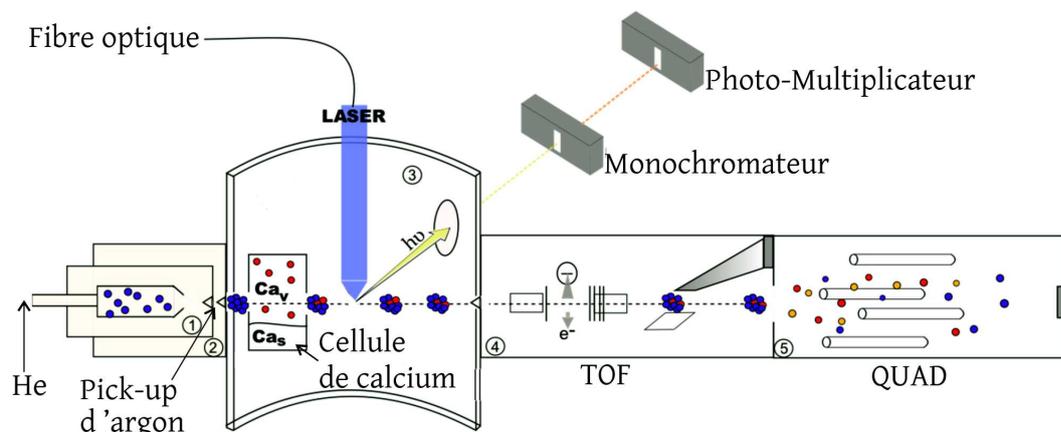


FIGURE III.9 – Schéma de principe de l'expérience CICR. La source d'agrégats est présentée en détail à la Figure III.10

d'hélium augmente. Afin de pouvoir travailler à température génératrice constante (T_g), le deuxième étage est doté d'un câble chauffant. On peut alors déterminer la température, (T_g) au dixième de Kelvin près grâce à un PID utilisant la mesure de température au niveau de la source.

Une fois le gaz d'hélium refroidi, il passe dans la chambre ② au travers d'une tuyère sonique de $5 \mu\text{m}$. Un écorceur permet d'extraire du jet supersonique des agrégats d'hélium de quelques milliers d'atomes.

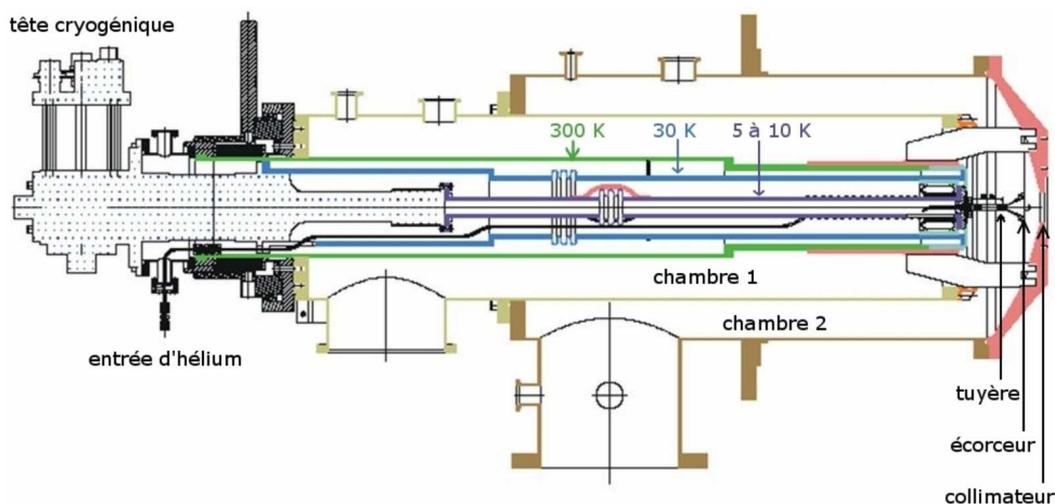


FIGURE III.10 – Schéma de la source d'agrégat d'hélium.

Technique de dopage

Deux dopants sont ajoutés par Pick-up à l'agrégat d'hélium : il s'agit d'atomes d'argon et/ou de la diatomique Ca_2 .

Les atomes d'argon sont ajoutés à l'agrégat d'hélium dans la chambre ② (Voir Figure III.9), par une aiguille placée sur le trajet des agrégats. L'argon (gazeux) passe par l'aiguille et collisionne les agrégats d'hélium. La pression d'argon dans le Pick-up est contrôlée grâce à un PID pilotant une vanne en amont du Pick-up.

Les deux atomes de calcium sont ajoutés grâce au chauffage d'un barreau de calcium dans un four (ce four se trouve dans la chambre ③). L'agrégat passant dans la zone d'évaporation du four, il emporte avec lui deux atomes de calcium par collisions successives d'un atome de calcium (la température du four étant choisie de manière à ce que la probabilité que les agrégats comportant deux atomes de calcium soit maximale). La température est réglée grâce à une mesure de température sur le four (Thermocoax) à $T_{four} = 505^{\circ} C$.

III.3.2 Dispositifs d'excitation et de détection

Une fois le système $CaAr_n$ ou $Ca_2Ar_mHe_n$ réalisé en jet moléculaire, l'expérience effectuée sur un de ces systèmes consiste à l'exciter par un laser UV accordable (dans la plage d'énergie de 365 à 385 nm) et à recueillir la fluorescence (dans la plage d'énergie correspondant au visible) provoquée par la dynamique.

Source d'excitation : laser UV accordable

La source d'excitation utilisée est un laser continu UV accordable dans la plage de 365 à 385 nm (soit 25975 à 27395 cm^{-1}), celle-ci est obtenue par doublage d'un laser Ti-Sa (Infrarouge) accordable. Un wavemeter permet de déterminer la longueur d'onde pompe (avant doublage) avec une précision à 0.1 cm^{-1} près.

La puissance de sortie du doubleur est comprise entre 100 et 400 mW (pour 2 à 3 W d'excitation pompe infrarouge), suivant la longueur d'onde choisie⁹. Le faisceau lumineux est ensuite injecté dans une fibre optique dont la sortie est située dans la chambre ③ de l'expérience (voir Figure III.9) : le faisceau de lumière sort perpendiculairement au jet moléculaire.

Mesure de la fluorescence

Le signal de fluorescence est collecté perpendiculairement au laser (et au jet moléculaire) dans la chambre ③ (voir Figure III.9). Ce signal traverse un monochromateur, qui permet de résoudre l'énergie des photons émis. La mesure du nombre de photons est réalisée par un photomultiplicateur relié à une échelle de comptage rapide informatisée.

9. La puissance réelle utilisée dans l'expérience (en sortie de fibre) est d'environ égale à 10% de celle du laser (en entrée de fibre).

La position du monochromateur et le temps de comptage pour chaque position sont gérés au moyen de l'ordinateur. Le temps de comptage pour chaque pas du monochromateur dépend des fentes choisies sur le monochromateur : une fente large assure un très bon signal mais une mauvaise résolution sur l'énergie, une fente fine fait l'inverse. Nous avons utilisé un temps compris entre 1 et 10 s pour chaque position du monochromateur, suivant le système étudié et les fentes utilisées.

L'expérience est également dotée de deux autres dispositifs de mesures : un TOF (dans la chambre ④) et un quadripôle (dans la chambre ⑤). Ce dernier est utilisé dans notre expérience afin d'estimer le flux d'hélium (masse 4) présent dans le jet moléculaire.

Méthode utilisée pour travailler à différentes résolutions

Il peut être nécessaire de travailler en même temps à différentes résolutions au niveau du monochromateur. En effet, dans le cas du système $Ca_2Ar_mHe_n$ (voir Section VII.2) trois composantes sont visibles et elles ne peuvent pas être observées à la même résolution : une des composantes ne peut être observée qu'en basse résolution (et les deux autres en haute). Nous présentons ici la méthode utilisée permettant de résoudre les 3 composantes contenues dans le spectre d'émission à l'aide de deux résolutions différentes.

Soit $\mathcal{S}_e(h\nu)$ le spectre d'émission exact à une énergie de photon $h\nu$ donnée. Le spectre mesuré par le monochromateur (\mathcal{S}_m) dépend de sa résolution (notée Δ), soit :

$$\mathcal{S}_m = \mathcal{S}_e * \Delta \quad (\text{III.15})$$

où $*$ est le produit de convolution.

Le spectre d'émission obtenu avec une basse résolution (\mathcal{S}_m^{BR}) est représenté en noir sur la Figure III.11, il peut être ajusté sur une base de deux gaussiennes, soit :

$$\mathcal{S}_m^{BR}(h\nu) = \sum_{i=1}^2 G_i^{BR}(h\nu) \quad (\text{III.16})$$

où G_i est la fonction gaussienne d'amplitude, de centre et de largeur à mi-hauteur i .

Le spectre d'émission obtenu avec une haute résolution (\mathcal{S}_m^{HR}) est représenté en rouge sur la Figure III.11, il peut être ajusté sur une base de trois gaussiennes, soit :

$$\mathcal{S}_m^{HR}(h\nu) = \sum_{i=1}^3 G_i^{HR}(h\nu) \quad (\text{III.17})$$

Il apparaît que l'une des gaussiennes en basse résolution (G_1^{BR}) est en réalité constituée de trois composantes : G_1^{HR} , G_2^{HR} et G_3^{HR} qui se retrouvent mélangées dans un pic large, car la résolution Δ^{BR} est trop grande (55 cm^{-1}).

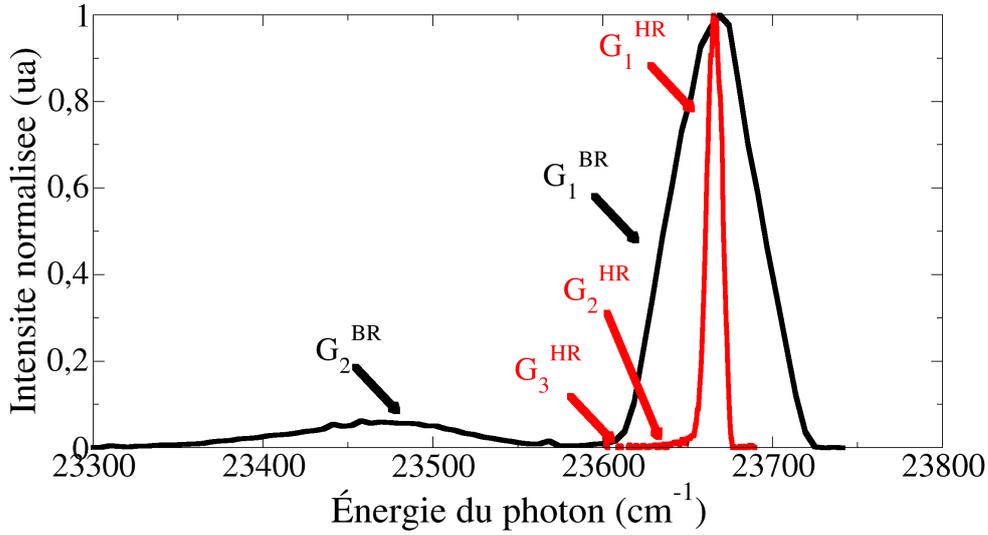


FIGURE III.11 – Spectres d'émissions (normalisés à l'unité) de Ca_2 sur agrégat mixte $Ca_2Ar_mHe_n$. En rouge le spectre obtenu avec une haute résolution (S_m^{HR}), en noir en basse résolution (S_m^{BR}).

Afin de pouvoir comparer toutes les composantes entre elles, il suffit d'exprimer $G_{1,2,3}^{HR}$ comme si elles étaient observées avec les fentes larges (en basse résolution), cela revient à écrire :

$$G_1^{BR} = (G_1^{HR} + G_2^{HR} + G_3^{HR}) * \Delta_{HR \rightarrow BR} \quad (\text{III.18})$$

où $\Delta_{HR \rightarrow BR}$ est la fonction permettant de passer de la haute résolution à la basse résolution, elle est obtenue en posant :

$$\Delta_{BR} = \Delta_{HR \rightarrow BR} * \Delta_{HR} \quad (\text{III.19})$$

Dans la pratique, les résolutions expérimentales Δ_{BR} et Δ_{HR} sont considérées comme gaussiennes et déterminées en regardant l'émission du laser (en considérant qu'il soit un dirac) à l'aide du monochromateur.

En injectant l'équation III.18 dans III.16, il apparaît que l'on peut comparer les composantes les unes par rapport aux autres. Cette technique sera nécessaire lorsque que l'utilisation de deux résolutions du monochromateur est obligatoire pour avoir un bon rapport signal sur bruit.

IV

Méthodes théoriques : structure électronique et dynamique

Introduction

CE chapitre présente l'ensemble des techniques théoriques utilisées au cours de cette thèse. Le but de ce travail est de modéliser la dynamique d'un atome de baryum au contact d'un agrégat d'argon composé de plusieurs centaines d'atomes.

Pour cela, il a fallu développer des techniques permettant :

1. d'une part, de calculer l'hamiltonien du système $BaAr_n$ pour n grand afin d'en déduire un ensemble d'observables.
2. d'autre part, de mettre en œuvre une dynamique non-adiabatique dans les états excités de $BaAr_n$, l'excitation initiale (qui déclenche la dynamique) étant relativement haute en énergie (de l'ordre de 4.5 eV).

Ce chapitre est divisé en plusieurs parties. En première partie, nous présenterons les équations quantiques générales d'un système moléculaire ainsi que les méthodes de résolution offertes par la chimie théorique. La partie suivante (Section IV.2) regroupe les méthodes *ab initio* utilisées dans cette thèse. Ensuite, à la Section IV.3, nous présenterons la méthode "Diatomics In Molecules", utilisée pour construire une modélisation du système $BaAr_n$. Les techniques de dynamique non-adiabatique seront développées à la Section IV.4. Enfin, nous introduirons les techniques utilisées pour optimiser les géométries dans l'état fondamental de $BaAr_n$ et celles utilisés pour calculer les spectres d'absorption à une température donnée à la Section IV.5.

Les courbes de potentiel de $BaAr$ et Ba^+Ar , l'optimisation de la géométrie de $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n , ainsi que les spectres d'absorption de $BaAr_n$ obtenus par les méthodes

théoriques présentées ici, sont regroupés au Chapitre V. Les résultats de la dynamique du système $BaAr_n$ théoriques et expérimentaux seront discutés au Chapitre VI.

SECTION IV.1

Hamiltonien d'un système moléculaire

La mécanique quantique postule que l'ensemble de l'information d'un système physique est contenu dans sa fonction d'onde. Celle-ci dépend de manière générale de l'ensemble des coordonnées spatiales du système (notées ici \mathbf{R} pour les noyaux et \mathbf{r} pour les électrons) et du temps (noté t).

Soit $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ la fonction d'onde d'un système physique donné. Son évolution temporelle est déterminée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (\text{IV.1})$$

où \mathcal{H} représente l'hamiltonien total du système physique.

Dans le cas où \mathcal{H} ne dépend pas explicitement du temps (système conservatif) et où l'on s'intéresse aux états stationnaires, on peut factoriser la fonction d'onde en deux parties : une dépendant uniquement du temps et une autre dépendant uniquement des coordonnées spatiales, *i.e.* :

$$\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \times \Omega_i(t) \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{avec } : \Omega_i(t) = e^{-i\mathcal{E}_i t} \quad (\text{IV.3})$$

et $\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathcal{H} \Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{E}_i \Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{IV.4})$$

où \mathcal{E}_i est la valeur propre i de l'opérateur \mathcal{H} .

Il est possible, à partir des états stationnaires, de déterminer l'évolution temporelle de n'importe quelle fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ sous forme de paquet d'ondes dépendant du temps [72], avec :

$$|\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\rangle = \sum_i C_i(t) |\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \quad (\text{IV.5})$$

Il est intéressant de remarquer que comme les $|\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ sont indépendants du temps, toute la dépendance temporelle est contenue dans les coefficients $C_i(t)$.

IV.1.1 Hamiltonien d'un système moléculaire

Les systèmes physiques étudiés au cours de cette thèse sont des systèmes moléculaires. Ils sont composés de N noyaux et de N_e électron(s). Chaque noyau A est défini par sa

masse M_A , sa charge Z_A et sa position dans l'espace \mathbf{R}_A . Chaque électron i est défini par sa masse m_e , sa charge $-e$ et sa position \mathbf{r}_i .

L'hamiltonien total d'un système moléculaire s'écrit (en unités atomiques : $m_e = 1, \hbar = 1, e = 1$) :

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{IV.6})$$

où T_n , représente l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = \sum_{A=1}^N -\frac{1}{2M_A} \Delta_A \quad (\text{IV.7})$$

T_e , l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{1}{2} \Delta_i \quad (\text{IV.8})$$

V_{ne} , le potentiel d'interaction électrons-noyaux :

$$V_{ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \quad (\text{IV.9})$$

V_{ee} , le potentiel d'interaction électrons-électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{IV.10})$$

et V_{nn} , le potentiel d'interaction noyaux-noyaux :

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (\text{IV.11})$$

La détermination des grandeurs physiques stationnaires est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans la plupart des cas il est impossible de déterminer les fonctions propres de \mathcal{H} , il est alors nécessaire d'en calculer une forme approchée.

IV.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer et au delà

Les mouvements électroniques et nucléaires ne sont pas séparables, cependant il est intéressant de remarquer que la masse du proton est environ 2000 fois supérieure à celle de l'électron. L'énergie cinétique des particules (Équation IV.7 et IV.8) étant inversement proportionnelle à leur masse, les électrons ont donc une vitesse beaucoup plus élevée que celle des noyaux. On peut alors découpler les deux mouvements.

Dans l'approximation B.O. (Born-Oppenheimer), on postule que les électrons s'adaptent instantanément au potentiel créé par les noyaux et l'on étudie le mouvement des électrons pour une configuration nucléaire \mathbf{R} donnée.

Dans le formalisme stationnaire, l'approximation de B.O. [73] consiste à écrire la fonction d'onde totale d'un système moléculaire comme un produit simple :

$$\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_i^{(a)}(\mathbf{R}) \times \varphi_i^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{IV.12})$$

où $\Phi_i^{(a)}(\mathbf{R})$ représente la fonction d'onde des noyaux pour un état électronique i et $\varphi_i^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ représente la fonction d'onde des électrons à une position des noyaux \mathbf{R} donnée.

Les fonctions $\varphi_i^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ sont les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien électronique :

$$\mathcal{H}_{el} = \mathcal{H} - T_n = T_e(\mathbf{r}) + V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{nn}(\mathbf{R}) \quad (\text{IV.13})$$

On a alors :

$$\mathcal{H}_{el}\varphi_i^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{U}_i^{(a)}(\mathbf{R})\varphi_i^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{IV.14})$$

L'ensemble des $\varphi_i^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ forme une base électronique que l'on appelle adiabatique ou encore base Born-Oppenheimer. Les valeurs propres $\mathcal{U}_i^{(a)}(\mathbf{R})$ constituent les surfaces d'énergie potentielle des différents états électroniques i .

Nous présenterons dans les parties suivantes un ensemble de techniques permettant la résolution de cette équation de Schrödinger électronique (Équation IV.14).

Prise en compte des couplages non-adiabatiques

Au delà de l'approximation B.O., la fonction d'onde du système s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i \varphi_i^{(a)}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi_i^{(a)}(\mathbf{R}) \quad (\text{IV.15})$$

En introduisant cette expression dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$[T_n + \mathcal{H}_{el} - E] \Psi = 0 \quad (\text{IV.16})$$

en multipliant à gauche par $\langle \varphi_j^{(a)} |$ et en intégrant sur les coordonnées électroniques uniquement, on obtient le système d'équations suivant pour les fonctions nucléaires :

$$\sum_i \sum_A -\frac{1}{2M_A} \left[\Gamma_{ji,A}^{(2)} + 2\Gamma_{\mathbf{j}\mathbf{i},\mathbf{A}}^{(1)} \cdot \nabla_{\mathbf{A}} \right] \phi_i^{(a)}(\mathbf{R}) + \left[\sum_A -\frac{1}{2M_A} \Delta_A + \mathcal{U}_j^{(a)}(\mathbf{R}) - E \right] \phi_j^{(a)}(\mathbf{R}) = 0 \quad (\text{IV.17})$$

où :

$$\Gamma_{\mathbf{j}\mathbf{i},\mathbf{A}}^{(1)} = \langle \varphi_j | \nabla_{\mathbf{R}_A} \varphi_i \rangle \quad (\text{IV.18})$$

$$\text{et } \Gamma_{ji,A}^{(2)} = \langle \varphi_j | \Delta_A | \varphi_i \rangle \quad (\text{IV.19})$$

sont les matrices de couplage non-adiabatique, appelées aussi couplages cinétiques. On note que les fonctions d'onde nucléaires sont obtenues par la résolution d'un système d'équations où les différents états électroniques sont couplés par les couplages non-adiabatiques. Les mouvements électroniques et nucléaires ne sont donc pas indépendants.

Représentation diabatique Il existe des bases électroniques dans lesquelles les matrices de couplage non-adiabatique sont nulles ou quasi-nulles. Ces bases sont obtenues par transformation des fonctions de la base adiabatique :

$$\varphi_j^{(d)} = \sum_i M_{ji} \varphi_i^{(a)} \quad (\text{IV.20})$$

La nouvelle base $(\{\varphi_j^{(d)}\})$ vérifiant les conditions $\Gamma_{ji,\mathbf{A}}^{(1)} = 0$ et $\Gamma_{ji,A}^{(2)} = \mathbf{0}$ est appelée base diabatique.

Dans ce type de base, l'équivalent de l'équation IV.17 est :

$$\left[\sum_A -\frac{1}{2M_A} \Delta_A + \mathcal{U}_{jj}^{(d)}(\mathbf{R}) - E \right] \phi_j^{(d)}(\mathbf{R}) + \sum_{i \neq j} \mathcal{U}_{ij}^{(d)}(\mathbf{R}) \phi_i^{(d)}(\mathbf{R}) = 0 \quad (\text{IV.21})$$

où $U_{ij}^{(d)}$ représente la matrice de l'hamiltonien électronique dans la base diabatique.

L'intérêt de la représentation diabatique est qu'elle ne nécessite pas le calcul des éléments non-adiabatiques et que l'équation (Éq. IV.21) dans cette base est plus simple. Par contre, $U_{ij}^{(d)}$ n'est ni diagonale, ni unique.

Dans une représentation diabatique, les différents états électroniques sont couplés par des couplages potentiels.

Exprimés dans des bases infinies, les deux représentations sont équivalentes et l'on peut choisir l'une ou l'autre suivant les cas.

IV.1.3 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique, calcul d'états excités

La résolution de l'équation de Schrödinger (que nous traiterons ici, uniquement dans le cas non-relativiste) a donné lieu à la conception de nombreuses techniques. Il existe deux grandes familles de ces méthodes de résolution quantique :

1. Les méthodes fondées sur la fonction d'onde (appelée également *ab initio*) : Hartree-Fock et méthodes post Hartree-Fock ainsi que des méthodes statistiques basées sur une résolution de l'équation de Schrödinger de type Monte Carlo Quantique QMC [74]. Toutes ces techniques cherchent (à des degrés d'approximation divers) à calculer la fonction d'onde électronique φ_i du système moléculaire.
2. Les méthodes fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT [75] et TDDFT [76]. Contrairement aux méthodes *ab initio*, ces techniques ne calculent pas la fonction d'onde mais la densité électronique du système. En théorie, densité électronique et fonction d'onde permettent de retrouver les grandeurs physiques, en particulier l'énergie grâce à une fonctionnelle $E[\rho]$. Il est à noter que la fonctionnelle est inconnue et que son choix conditionne grandement le résultat obtenu.

Méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock La méthode Hartree-Fock a été développée dans les années 30 par Hartree et Fock. Elle permet de calculer une fonction d'onde approchée dans laquelle chaque électron est soumis à un potentiel moyen créé par les autres électrons (champ moyen). Elle néglige les fluctuations de l'interaction électronique qui exprime explicitement l'interaction d'un électron avec un autre. De plus, la fonction d'onde Hartree-Fock, décrit la fonction d'onde électronique totale par un seul déterminant de Slater, ce qui en général ne décrit pas correctement les états excités.

À l'heure actuelle, la méthode Hartree-Fock n'est plus utilisée seule que dans des cas bien particuliers. Elle n'a généralement pas la précision suffisante pour décrire correctement la physique d'un problème.

Il existe ainsi différentes méthodes permettant d'améliorer le calcul de l'état fondamental et/ou le calcul d'états excités. Nous résumons brièvement l'ensemble des grandes méthodes connues :

Méthode perturbative Moller-Plesset [77] Cette méthode utilise un développement limité (Rayleigh-Schrödinger) dans lequel la corrélation électronique est traitée de façon perturbative. Elle permet une amélioration notable de l'énergie du fondamental. Elle est connue sous le nom de MP \mathbf{x} , où \mathbf{x} désigne l'ordre de perturbation ($\mathbf{x}=2,4$).

Interaction de configuration Cette méthode consiste à résoudre explicitement le calcul de la fonction d'onde sous forme de plusieurs déterminants de Slater. La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\varphi_{CI} = T\Phi_0 \quad (\text{IV.22})$$

où Φ_0 est la référence Hartree-Fock et T l'opérateur d'excitation (simples, doubles, triples...) défini par :

$$T = C_0 + \sum C_i^k X_i^k + \sum C_{ij}^{kl} X_{ij}^{kl} \dots \quad (\text{IV.23})$$

L'utilisation du principe variationnel permet d'obtenir l'état fondamental mais également les états excités. Généralement, il n'est pas possible de générer tous les déterminants possibles (interaction de configuration complète ou Full-CI) car le nombre engendré devient rapidement ingérable pour les ordinateurs actuels.

Il existe un ensemble de méthodes permettant de tronquer cet espace en ne gardant que les déterminants importants et/ou en n'en optimisant qu'une partie par des méthodes variationnelles. Citons notamment les méthodes MCSCF [78] et CASSCF [79] qui tronquent le nombre de déterminants tout en optimisant les orbitales ; les méthodes qui traitent variationnellement un certain nombre de déterminants et les autres par perturbation : CIPSI [80], CASPT2 [81]. Certaines de ces méthodes peuvent être couplées les unes aux autres afin d'améliorer la précision du calcul.

Méthode Coupled-Cluster [82] Cette technique permet d'ajouter au déterminant Hartree-Fock un opérateur d'excitation exponentiel. Dans ce cas, la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi_{CC} = e^T \Phi_0 \quad (\text{IV.24})$$

L'intérêt de l'opérateur exponentiel est qu'il assure la séparabilité de la fonction d'onde et l'additivité des énergies (pour des systèmes sans interaction) et la *size consistence*. Le nom commun de cette technique est CCSD. Cela signifie que dans l'opérateur sont présents les termes des excitations simples et doubles. CCSD(T) signifie que les excitations triples sont traitées de manière perturbative et ainsi de suite.

Pour le moment, cette technique n'est applicable que sur l'état fondamental car le déterminant utilisé est uniquement celui de l'état fondamental. Afin de permettre le calcul des états électroniques excités, des techniques sont en cours de développement.

SECTION IV.2

Méthodes *ab initio* utilisées pour la modélisation de la structure électronique de $BaAr$

Le but final est de pouvoir calculer les états électroniques excités de $BaAr_n$ où n est grand (supérieur à 50). Il n'est pas possible pour le moment d'utiliser directement une des techniques citées ci-dessus pour résoudre un tel problème. Ce calcul sera donc réalisé en utilisant une méthode d'approximation (DIM) détaillée par la suite (Section IV.3). Cependant, la méthode DIM utilise les courbes de potentiel de $BaAr$ qu'il a fallu calculer. Nous présenterons dans les parties suivantes les méthodes utilisées pour calculer les états excités de la diatomique $BaAr$.

Le choix d'une méthode parmi les méthodes décrites dans la partie précédente est important. En effet, toutes ne sont pas équivalentes et chacune possède son domaine de validité (et également de faisabilité).

Notre étude nécessitant le calcul d'un grand nombre d'états excités de $BaAr$, il serait possible d'utiliser deux techniques : *ab initio* post Hartree-Fock et TDDFT.

Malheureusement, la (TD)DFT décrit relativement mal les interactions à longue portée (du type Van der Waals) ainsi que les états excités sur l'ensemble des valeurs de \mathbf{R} (problème de self-interaction [83]). Ces deux raisons font qu'à l'heure actuelle les méthodes de la densité électronique ne sont pas optimales pour le calcul envisagé.

Nous avons donc choisi d'utiliser un ensemble de pseudo-potentiels qui permettent de réduire le nombre d'électrons du système. Puis nous avons utilisé la méthode d'Interaction de Configurations Complète sur deux électrons, permettant ainsi de décrire correctement les états excités.

Les parties suivantes présentent l'ensemble des techniques utilisées. Les paramètres du calcul seront indiqués à la Section IV.3.2.

IV.2.1 Interaction de Configuration Complète

La méthode d'interaction de configuration complète (FCI) décrit la fonction d'onde électronique φ_k sous la forme :

$$\varphi_k = \sum_{i=0}^N C_i^k \Phi_i \quad (\text{IV.25})$$

où Φ_i représente un déterminant de Slater résultant de l'excitation électronique d'un déterminant de référence. Notons que Φ_0 , correspondant au déterminant de Slater où tous les électrons sont dans l'état fondamental, est celui utilisé par la méthode Hartree-Fock.

Les coefficients C_i^k sont calculés par méthode variationnelle.

La méthode FCI signifie que la base de Φ_i est complète c.a.d. qu'elle contient l'ensemble des excitations possibles dans la base d'orbitales choisie¹. Pour estimer le nombre de déterminants N , prenons un système de $2k$ électrons distribués dans m orbitales. Pour un tel système (sans aucune symétrie et pour $M_s = 0$), le nombre de déterminants varie comme $(C_m^k)^2$ (ce nombre est représenté au Tableau IV.1 pour quelques valeurs de k). En raison de la rapide augmentation du nombre de déterminants, il n'est possible d'utiliser la méthode FCI que pour des petits systèmes (en nombre d'électrons et/ou en nombre d'orbitales). Dans la partie suivante, nous présentons une technique couramment utilisée pour réduire le nombre d'électrons.

IV.2.2 Pseudo-potentiels

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la dimensionalité d'un calcul de type CI varie fortement en fonction du nombre d'électrons. Il est alors intéressant de se demander s'il est nécessaire de garder tous les électrons actifs dans le calcul. En effet, les propriétés physico-chimiques sont généralement dues aux électrons de valence et non aux électrons de cœur.

1. Notons que la méthode FCI ne dépend pas du type d'orbitales choisies (atomiques, moléculaires...). Ceci est dû au fait que la méthode FCI utilise une base complète.

$2k$	N
2	4
4	36
6	400
8	4 900
10	63 504
12	853 776
14	11 778 624
16	165 636 900
18	2 363 904 400
20	34 134 779 536

TABLE IV.1 – Nombre N de déterminants en FCI pour $2k$ électrons dans $2k$ orbitales (base minimale).

L'utilisation d'un pseudo-potentiel revient à “remplacer” les électrons de cœur par un potentiel fictif qui va “simuler” leur action sur les électrons de valence. Le pseudo-potentiel doit donc vérifier les propriétés suivantes :

- Il doit représenter l'exclusion de Pauli des électrons de cœur sur les électrons de valence.
- Sa forme doit, à grande distance, représenter l'écrantage du noyau positif par les électrons de cœur.
- L'énergie des niveaux de valence doit être respectée.
- Étant exprimé et déterminé sur les atomes et en général sur les états électroniques les plus bas, il doit être transférable aux molécules et/ou dans les états excités.

Principe

Pour un système moléculaire composé de N_c électrons de cœur et N_v électrons de valence, l'hamiltonien électronique de valence \mathcal{H}^v (à partir de l'équation IV.13), s'écrit alors :

$$\mathcal{H}^v = \sum_{i=1}^{N_v} -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^{N_v} \frac{\mathcal{Z}_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} + \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^{N_v} V_{PS}^A(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N_v} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + V_{nn} \quad (\text{IV.26})$$

où $V_{PS}^A(\mathbf{r}_i)$ est l'opérateur pseudo-potentiel et \mathcal{Z}_A la charge effective définie par $\mathcal{Z}_A = Z_A - N_c$.

Le pseudo-potentiel est généralement développé sous forme semi-locale : $V_{PS}^A(r) = \sum_l |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| V_l^A(r)$ avec $r = |\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|$.

Détermination de V_{PS}^A : Extraction orbitale-consistante La détermination de V_{PS}^A se fait selon les étapes suivantes :

1. Un calcul tous électrons (cœur+valence) Hartree-Fock sur l'atome permet d'obtenir toutes les orbitales φ_i de l'atome et leurs énergies ϵ_i au niveaux champ moyen.
2. On détermine les pseudo-orbitales de valence $\tilde{\varphi}_i$ à partir des vraies orbitales de valence φ_i (voir Figure IV.1). Les pseudo-orbitales sont identiques aux vraies orbitales au delà d'un rayon de coupure R_c .
3. En dessous de R_c , le comportement de la pseudo-orbitale est choisi régulier (sans nœuds) vers l'origine.
4. La pseudo-orbitale $\tilde{\varphi}_i$ est normalisée.
5. L'opérateur pseudo-potentiel (l dépendent) V_l^A est déterminé par l'inversion de l'équation champ moyen (Hartree-Fock) de valence :

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_i}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^A + V_{HF}^{val} \right) \tilde{\varphi}_{il} = \epsilon_{il} \tilde{\varphi}_{il} \quad (\text{IV.27})$$

où cette opération est faite pour chaque $l \in s, p, d, f$.

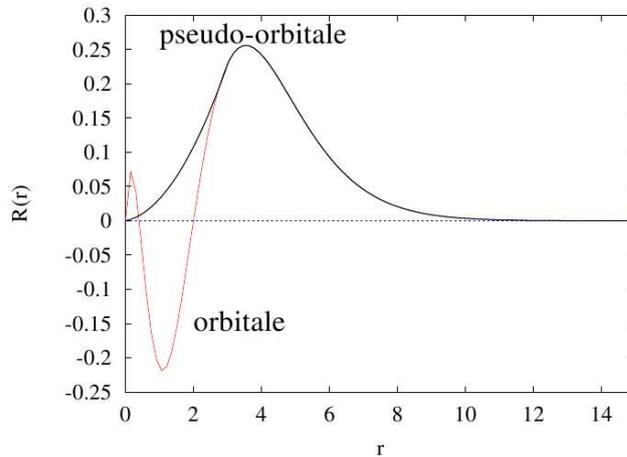


FIGURE IV.1 – Principe du pseudo-potentiel : Remplacement de l'orbitale atomique exacte par une pseudo orbitale sans nœud.

Cas des pseudo-potentiels très grand cœur (0 électron actif) Ce type de potentiel permet d'enlever tous les électrons des gaz rares (He , Ar , Kr , Xe), tout en prenant en compte leur influence sur les autres atomes. La détermination de V_{PS}^A devrait se faire en ajoutant un électron au gaz rare, malheureusement les ions négatifs des gaz rares ne sont pas stables. On utilise alors des données se rapportant aux états non-liés telles que les sections efficaces de collision élastiques [84, 85] d' $Ar + e^-$.

IV.2.3 Polarisation de cœur

Afin de prendre en compte la polarisation du cœur et la corrélation cœur-valence, il est souhaitable d'ajouter un opérateur spécifique (phénoménologique) V_{CCP} . Cet opérateur permet de prendre en compte la réponse dipolaire des électrons de cœur à la situation de valence (Réf. [86]) :

$$V_{CCP} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \alpha_A \mathbf{f}_A \mathbf{f}_A \quad (\text{IV.28})$$

où α_A est la polarisabilité du cœur de l'atome A et \mathbf{f}_A le vecteur champ électrique créé par les électrons de valence et les ions effectifs des atomes A . Généralement, cet opérateur est tronqué par une fonction de coupure pour éviter les problèmes de divergence.

SECTION IV.3

Méthode D.I.M. et application à $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n

Le but de cette partie est de construire l'hamiltonien quantique du système $BaAr_n$ jusqu'à des tailles n relativement grandes (de l'ordre de la centaine). L'utilisation de calculs *ab initio* tels que ceux présentés dans les parties précédentes n'est pas possible. En effet, même en réduisant le nombre d'électrons grâce à l'utilisation de pseudo-potentiels, on est confronté à un ensemble de coordonnées nucléaires et électroniques beaucoup trop grandes pour les ordinateurs actuels. La réalisation d'une étude dynamique impliquant le calcul de gradient de potentiel dans les états excités reste à fortiori impossible actuellement.

Nous avons pallié ce problème en utilisant une méthode de modélisation développée par Ellison [87] : la méthode Diatomics In Molecule (appelée DIM par la suite). L'intérêt de la méthode DIM est qu'elle permet le calcul d'un hamiltonien d'une molécule, à partir des fragments des diatomiques qui la composent. Dans le cas d'un agrégat $BaAr_n$, cela revient à utiliser les diatomiques $BaAr$ et $ArAr$ pour construire l'hamiltonien de $BaAr_n$.

Nous présenterons tout d'abord le principe général de la méthode DIM, puis son application à $BaAr_n$. Dans les deux sous-parties suivantes sont développés le calcul du gradient de potentiel à partir de l'hamiltonien DIM ainsi que le calcul des moments dipolaires de transition. Enfin, la dernière partie résume une modélisation similaire, utilisée pour décrire l'agrégat ionisé Ba^+Ar_n .

IV.3.1 Principe général de la méthode DIM

La méthode DIM consiste à écrire l'hamiltonien d'interaction de configuration (tel que ceux présentés à la Section IV.2.1) à partir des éléments de matrice des fragments di-atomiques qui composent la molécule.

Dans cette formulation, on peut réécrire l'hamiltonien électronique total (eq. IV.13) de la manière suivante :

$$\mathcal{H} = \sum_A H_A + \sum_A \sum_{B>A} V_{AB} \quad (\text{IV.29})$$

où H_A contient les opérateurs intra-atomiques de l'atome A et V_{AB} contient les potentiels d'interaction entre atomes A et B de la molécule.

Pour une diatomique $A - B$ l'hamiltonien est :

$$\mathcal{H}_{AB} = H_A + H_B + V_{AB} \quad (\text{IV.30})$$

$$\Leftrightarrow V_{AB} = \mathcal{H}_{AB} - H_A - H_B \quad (\text{IV.31})$$

Si on injecte IV.31 dans l'équation IV.29, on obtient :

$$\mathcal{H} = \sum_A \sum_{B>A} H_{AB} - (N - 2) \sum_A H_A \quad (\text{IV.32})$$

où N est le nombre total d'atomes dans la molécule.

Comme dans le formalisme de l'interaction de configurations, la fonction d'onde électronique d'un état k est exprimée sur une base de déterminants de Slater :

$$|\varphi_k\rangle = \sum_{i=0}^N C_i^k |\Phi_i\rangle \quad (\text{IV.33})$$

où

$$C_i^k = \langle \Phi_i | \varphi_k \rangle \quad (\text{IV.34})$$

Chaque déterminant $|\Phi_i\rangle$ est constitué à partir des états électroniques de chaque fragment (base valence-bond). Ce qui revient à écrire :

$$|\Phi_i\rangle = \mathcal{A}_N \prod_A |\Psi_{aA}\rangle \quad (\text{IV.35})$$

où chaque ket $|\Psi_{aA}\rangle$ est une fonction d'onde antisymétrique de l'atome A sur la base a et \mathcal{A}_N est l'opérateur anti-symétriseur inter-systèmes normalisé.

Dans la pratique la méthode DIM implique les approximations suivantes :

- Les éléments de matrice entre atomes et entre états électroniques se résument à des potentiels à 2 corps.
- La base est tronquée en se limitant aux éléments jouant un rôle dans la spectroscopie.
- La méthode est souvent utilisée en supposant orthogonale la base de $|\Phi_i\rangle$.

IV.3.2 Construction du modèle DIM pour $BaAr_n$

Le système moléculaire auquel on s'intéresse est un atome de baryum photo-excité en interaction avec un agrégat d'argon. Les énergies d'excitation mises en jeu sont telles que :

$$E_{Ba} \ll E_{agrégat} \quad (IV.36)$$

L'utilisation d'un modèle DIM dans ce cas est très intéressant car l'excitation électronique reste essentiellement portée par l'atome de baryum. En effet, aux énergies utilisées, les atomes d'argon resteront toujours dans leur état fondamental². Les états excités du système $BaAr_n$ se réduisent alors aux excitations de l'atome de baryum seul. La taille de l'hamiltonien DIM est donc fixée indépendamment du nombre d'atomes d'argon constituant l'agrégat (elle ne dépend que du nombre d'états excités de Ba).

D'après l'équation IV.32, l'hamiltonien DIM du système $BaAr_n$ s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{\text{paire}BaAr} H_{BaAr} + \sum_{\text{paire}ArAr} H_{ArAr} - (N_{Ar} - 1)H_{Ba} - (N_{Ar} - 1)H_{Ar} \quad (IV.37)$$

Éléments de la base

L'état fondamental de $BaAr_n$, Φ_0 , est décrit par le déterminant de Slater suivant (à partir de l'éq. IV.35) :

$$\Phi_0 = \mathcal{A}_N \left\{ \underbrace{(1s\bar{1}s \dots 6s\bar{6}s)_{Ba}}_A \prod_{Ar}^{N_{Ar}} \underbrace{(1s\bar{1}s \dots 3p_x\bar{3}p_x\bar{3}p_y\bar{3}p_y\bar{3}p_z\bar{3}p_z)_{Ar}}_B \right\} \quad (IV.38)$$

La partie A représente la fonction d'onde de l'atome de baryum et la partie B l'ensemble (le produit) des fonctions d'onde des atomes d'argon.

Construction des configurations excitées Comme les atomes d'argon restent dans leur niveau fondamental, leur description reste identique dans tous les déterminants excités (partie B de l'éq. IV.38). On peut alors factoriser l'ensemble des déterminants par la partie de l'argon. Les déterminants des états excités sont alors formés à partir des états excités de l'atome de baryum uniquement.

En seconde quantification et en formalisme électron-trou, ceci est réalisé par l'applicable des opérateurs création (a^+) et annihilations (a). Soit pour les mono-excitations

2. Le premier niveau excité de l'argon est à 11.5 eV [88], alors que l'énergie totale de photoexcitation ne dépasse pas 7 eV.

et di-excitations :

$$\Phi^{mono} = a_{l\mu\alpha}^+ a_{s\gamma} \Phi_0 \quad (\text{IV.39})$$

$$\Phi^{di} = a_{l'\mu'\alpha'}^+ a_{s\gamma'} a_{l\mu\alpha}^+ a_{s\gamma} \Phi_0 \quad (\text{IV.40})$$

On peut exprimer les déterminants dans l'espace de configuration des spins, ce qui permet de séparer les états singulets des triplets. Nous avons ainsi généré une base de 150 déterminants, à partir des états excités singulet du baryum (décrivant tous les états jusqu'au 1P ($6s10p$)). L'ensemble des états électroniques du baryum utilisés est résumé à l'Annexe B.

Éléments de matrice

Les éléments de la matrice DIM sont obtenus à partir de l'Équation de \mathcal{H} (Éq. IV.37) projeté sur la base des $|\Phi_i\rangle$, soit :

$$\mathcal{H}_{ij} = \langle \Phi_i | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle \quad (\text{IV.41})$$

que l'on peut décomposer comme :

$$H_{BaAr}^{ij} = \langle \Phi_i | H_{BaAr} | \Phi_j \rangle \quad (\text{IV.42})$$

$$H_{ArAr}^{ij} = \langle \Phi_i | H_{ArAr} | \Phi_j \rangle \quad (\text{IV.43})$$

$$H_{Ba}^{ij} = \langle \Phi_i | H_{Ba} | \Phi_j \rangle = E_i^{Ba} \delta_{ij} \quad (\text{IV.44})$$

$$H_{Ar}^{ij} = \langle \Phi_i | H_{Ar} | \Phi_j \rangle \quad (\text{IV.45})$$

où E_i^{Ba} est la valeur propre de l'état i de l'atome de baryum seul et δ_{ij} l'opérateur de Dirac défini comme :

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases}$$

Comme la base est factorisée sur les états de l'argon, les équations IV.43 et IV.45 peuvent se réécrire comme suit :

$$H_{ArAr}^{ij} = V_{ArAr} \delta_{ij} \quad (\text{IV.46})$$

$$H_{Ar}^{ij} = E_0^{Ar} \delta_{ij} \quad (\text{IV.47})$$

où V_{ArAr} est l'énergie d'interaction de la molécule $ArAr$ et E_0^{Ar} l'énergie du fondamental de l'atome d'argon (généralement mis à zéro). Le potentiel V_{ArAr} est détaillé à la Section IV.3.2.

On remarque alors que les éléments de matrice décrits par les équations IV.43, IV.44 et IV.45 se résument à un scalaire ajouté à la diagonale de la matrice \mathcal{H}^{ij} totale.

Calcul des éléments de matrice H_{BaAr}^{ij} : Les éléments de la base $|\Phi_i\rangle$ sont exprimés dans le repère cartésien du laboratoire (fixe), alors que l'énergie d'interaction de $BaAr$ est exprimée dans le repère de la diatomique $BaAr_p$ où p représente la paire baryum-argon utilisée. Il est alors nécessaire d'exprimer l'énergie d'interaction de la diatomique $BaAr$ dans le repère fixe du laboratoire alors que les éléments connus sont exprimés dans le repère (variable) de chaque diatomique (voir Figure IV.2). Cette opération est réalisée par l'emploi des matrices de rotation.

La formule générale pour calculer H_{BaAr}^{ij} est :

$$H_{BaAr}^{ij}(\mathbf{R}_p) = \sum_{M'_i=1}^{2L_i+1} \sum_{M'_j=1}^{2L_j+1} \zeta_{(L_i)}^{M_i M'_i}(\mathbf{R}_p) \times v_{BaAr}^{M'_i M'_j}(|\mathbf{R}_p|) \times \zeta_{(L_j)}^{M_j M'_j}(\mathbf{R}_p) \quad (IV.48)$$

où :

- \mathbf{R}_p est le vecteur position (exprimé dans le repère du laboratoire) de la paire p , $BaAr_p$ dans $BaAr_n$.
- M_i et M_j représentent la projection du moment angulaire (M_L) respectivement des états i et j .
- $v_{BaAr}^{ab}(|\mathbf{R}_p|)$ représente l'élément de matrice a, b de l'hamiltonien électronique de la diatomique $BaAr$ pour la distance inter-atomique $|\mathbf{R}_p|$ donnée.
- $\zeta_{(L)}^{ab}(\mathbf{R})$ représente l'élément $[a, b]$ de la matrice de rotation³ d'un état de symétrie L , qui permet d'exprimer cet état du repère lié à la paire $BaAr_p$ au repère cartésien fixe (laboratoire).

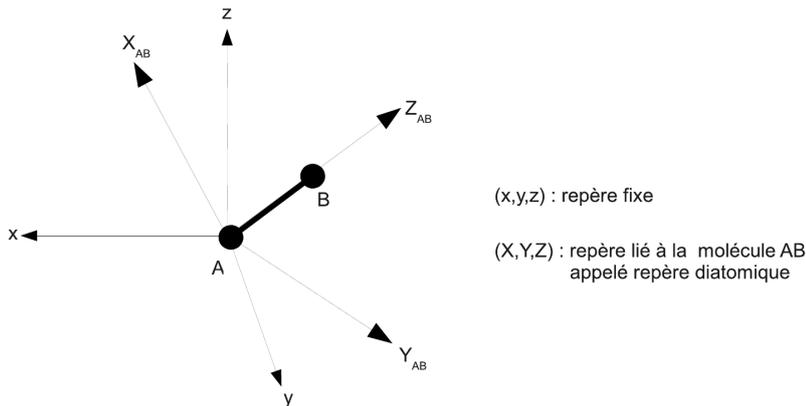


FIGURE IV.2 – Repère fixe (laboratoire) et repère lié à la diatomique

3. Les matrices de rotation sont exprimées en coordonnées cartésiennes. Ce sont des matrices carrées de dimension $2L + 1$. La méthode de calcul ainsi que quelques matrices sont résumées à l'Annexe C

De ces équations, il ressort qu'il faut connaître $v_{BaAr}^{ab}(d) = \langle \Phi'_a | H_{BaAr} | \Phi'_b \rangle$ où les $|\Phi'_i\rangle$ sont les déterminants des états excités de la diatomique *BaAr*. Ces éléments de matrice diabatiques ne sont malheureusement pas publiés dans la littérature. Il faut donc les calculer.

Calcul de $\langle \Phi'_a | H_{BaAr} | \Phi'_b \rangle$

Les éléments de matrice $\langle \Phi'_a | H_{BaAr} | \Phi'_b \rangle$ sont calculés en deux étapes : dans un premier temps, les énergies et fonctions d'onde adiabatiques sont calculées par la méthode d'interaction de configurations complète présentée à la Section IV.2.1. Après ce calcul *ab initio*, il faut "diabatiser" les courbes de potentiel afin de les exprimer non pas dans la base adiabatique mais dans la base diabatique utilisée dans la méthode DIM ($\{\Phi'_i\}$). Les deux parties suivantes présentent d'une part la méthode de "diabatisation" utilisée et d'autre part les paramètres du calcul.

Méthode de "diabatisation" : Nous avons choisi d'utiliser une méthode de "diabatisation" d'optimisation par recouvrement [89, 90]. De nouvelles fonctions d'onde, qui ont un recouvrement maximum avec les fonctions d'onde atomiques, sont déterminées à partir des fonctions d'onde moléculaires adiabatiques calculées par le calcul *ab initio*.

Plus précisément, après le calcul FCI, nous avons un ensemble de fonctions d'onde moléculaires (adiabatiques) $|\varphi_n^{(a)}(d)\rangle$ calculées à une position d . On cherche alors à calculer la transformation unitaire suivante :

$$|\Gamma_m(d)\rangle = \sum_n U_{mn} |\varphi_n^{(a)}(d)\rangle \quad (\text{IV.49})$$

de façon à ce que la nouvelle base $|\Gamma_m\rangle$ ait un recouvrement maximum avec les états atomiques. Les états atomiques étant $|\varphi_n^{(a)}(\infty)\rangle$, cela revient à calculer et maximiser la quantité :

$$\sum_m \left| \langle \Gamma_m | \varphi_n^{(a)}(\infty) \rangle \right|^2 \quad (\text{IV.50})$$

À la fin de l'optimisation, nous obtenons une matrice dont la diagonale correspond aux énergies des états quasi-diabatiques et les éléments hors diagonaux à leurs couplages. Cette transformation n'est pas unique (à cause de l'arbitraire du nombre de fonctions moléculaires et du choix des références). La diagonalisation de cette matrice dans la base diabatique redonne exactement les énergies des états adiabatiques.

Paramètres du calcul : Le calcul *ab initio* de la diatomique *BaAr* procède en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous réduisons le nombre d'électrons actifs à l'aide de deux pseudo-potentiels (un sur le baryum et un sur l'argon); grâce à ces

pseudo-potentiels, nous avons pu réduire le nombre d'électrons⁴ de 74 à 2 électrons actifs. Pour cela nous avons utilisé des pseudo-potentiels grand cœur à 2 électrons pour le baryum et un pseudo-potential spécifique à 0 électron pour l'argon.

Le pseudo-potential du baryum a été obtenu à partir d'un calcul Hartree-Fock tous électrons relativistes [91–93]. Le pseudo-potential de l'argon a été obtenu par l'ajustement de données expérimentales de sections efficaces de collisions élastiques [84,85]. La polarisation du cœur a été prise en compte par l'opérateur CPP décrit à la Section IV.2.3. Les paramètres de cet opérateur utilisés dans le calcul sont indiqués au tableau IV.3.

Le calcul des états excités est réalisé par la méthode FCI, c'est à dire que l'on va créer la totalité des déterminants mono et di-excités possibles⁵ dans la base d'orbitales utilisée. La base utilisée sur le baryum est composée de 11 fonctions GTO s , 12 fonctions GTO p , 12 fonctions GTO d et 8 f , la base sur l'argon est composée de 5 fonctions GTO s et 4 fonctions GTO p ; le tableau IV.2, regroupe les exposants des gaussiennes utilisées. Les excitations FCI dans cette base génèrent ≈ 9200 déterminants répartis dans 5 symétries différentes⁶.

Le calcul a été mené à l'aide de la chaîne de calcul CIPSI de Toulouse [80,94].

Potentiel V_{ArAr}

Nous avons utilisé le potentiel calculé par Aziz [95]. Ce potentiel, ajusté sur un certain nombre de valeurs expérimentales est de la forme :

$$V_{ArAr}(x) = \epsilon \left[A * \exp(-\alpha x + \beta x^2) - \left(\frac{C_6}{x^6} + \frac{C_8}{x^8} + \frac{C_{10}}{x^{10}} \right) F(x) \right] \quad (\text{IV.51})$$

avec $x = \frac{r}{R_e}$ où r est la distance $ArAr$ et R_e la position d'équilibre. $F(x)$ est une fonction de coupure définie comme :

$$F(x) = \begin{cases} \exp[-(\frac{D}{x} - 1)^2] & \text{si } x < D \\ 1 & \text{si } x \geq D \end{cases} \quad (\text{IV.52})$$

avec comme paramètres :

$\epsilon(\text{cm}^{-1})$	$R_e(\text{\AA})$	A	α	β	C_6	C_8	C_{10}	D
99.54	3.759	$2.043626 \cdot 10^5$	10.540486	2	1.0948575	0.5917572	0.370013	1.0914254

Ce potentiel correspond à une position à l'équilibre de 3.759 Å pour une profondeur de puits de 0.012 eV (100 cm^{-1}). Une représentation graphique de ce potentiel est comparée à celle de l'état fondamental de $BaAr$ sur la Figure IV.3.

4. Le baryum apporte 56 électrons et l'argon 18.

5. Il n'y a besoin que des déterminants mono et di-excités car il n'y a que deux électrons actifs.

6. Le calcul de la diatomique $BaAr$ est effectué dans la symétrie $C_{\infty v}$.

Atome	s	p	d	f
<i>Ba</i>	3.078928	6.204	22.0	0.3
	1.880208	3.0	4.717	0.1
	0.46	1.290995	1.261	0.05
	0.21	0.714	0.371	0.025
	0.10	0.28	0.18	0.01
	0.05	0.11	0.08	0.005
	0.025	0.04	0.04	0.002
	0.01	0.02	0.02	0.001
	0.005	0.01	0.01	
	0.0025	0.005	0.005	
	0.00125	0.0025	0.0025	
		0.00125	0.00125	
	<i>Ar</i>	0.2	0.2	
0.07		0.09		
0.06		0.035		
0.04		0.01		
0.015				

TABLE IV.2 – Exposants sur la base GTO des différentes gaussiennes utilisées pour le calcul de $BaAr$ et Ba^+Ar

Atome	$R_c(ua)$	α
<i>Ba</i>	2.57	10.3
<i>Ar</i>	2.8	11.08

TABLE IV.3 – Paramètres de l'opérateur CPP utilisés pour le calcul de $BaAr$ et Ba^+Ar . R_c correspond au rayon de coupure de l'opérateur et α à la polarisabilité utilisée.

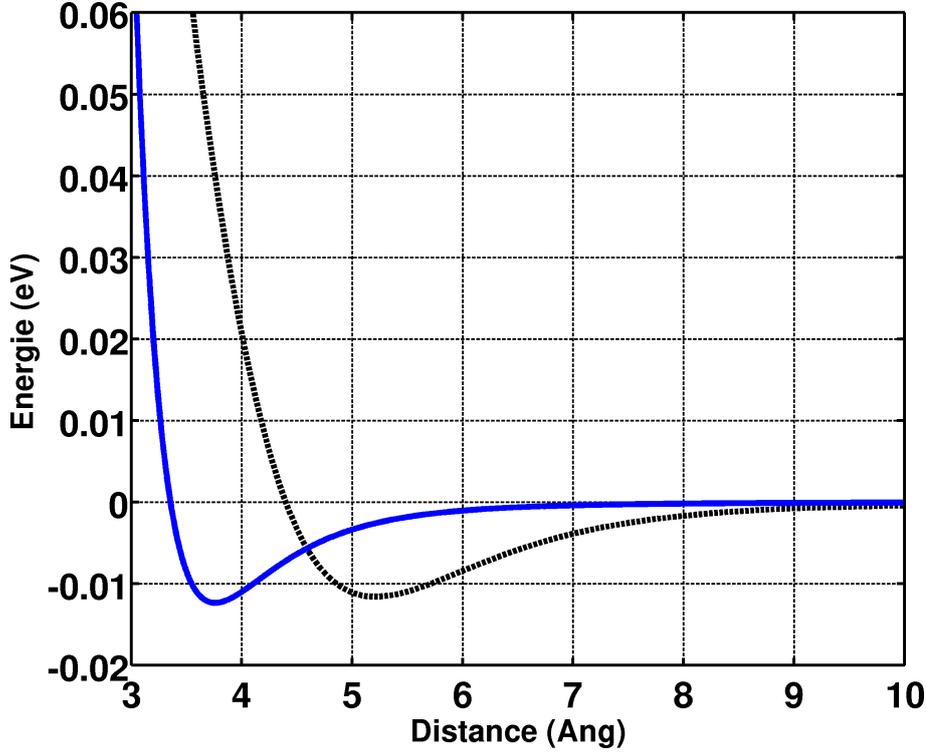


FIGURE IV.3 – Représentation graphique des courbes de potentiel de l'état électronique fondamental de $ArAr$ (en bleu) et de $BaAr$ (en noir pointillé).

IV.3.3 Calcul du gradient de potentiel

L'utilisation du gradient de potentiel en dynamique moléculaire classique est nécessaire afin de pouvoir calculer les forces appliquées à chaque noyau. Comme nous allons le voir, le gradient de la matrice hamiltonienne DIM est calculable analytiquement. L'intérêt du gradient analytique est qu'il se calcule plus rapidement qu'un gradient calculé numériquement et qu'il ne présente pas de problème lié à la dérivation numérique.

Soit χ_n^κ la coordonnée $\kappa \in (X, Y, Z)$ d'un atome n . Le gradient de l'élément de matrice de l'hamiltonien par rapport à la coordonnée de ce noyau s'écrit :

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{ij}}{\partial \chi_n^\kappa} \quad (\text{IV.53})$$

À partir de l'équation IV.37, il est évident que les seuls éléments à dériver par rapport aux coordonnées nucléaires sont H_{BaAr} et H_{ArAr} .

On peut distinguer deux cas selon que χ_n^κ est une coordonnée d'un noyau de baryum ou d'un noyau d'argon :

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{ij}}{\partial \chi_n^\kappa} = \begin{cases} -\sum_{n'=1}^{argon} \frac{\partial H_{BaAr}^{ij}(\mathbf{R}_{Ba,n'})}{\partial R_{Ba,n'}^\kappa} & \text{si } \chi_n^\kappa \in Ba \\ \frac{\partial H_{BaAr}^{ij}(\mathbf{R}_n, \mathbf{Ba})}{\partial R_{n,Ba}^\kappa} - \sum_{n'=1 \neq n}^{argon} \frac{\partial H_{ArAr}^{ij}(\mathbf{R}_n, n')}{\partial R_{n,n'}^\kappa} & \text{si } \chi_n^\kappa \in Ar \end{cases} \quad (\text{IV.54})$$

où $\mathbf{R}_{n,n'}$ est le vecteur position entre deux atomes n et n' , défini comme : $\mathbf{R}_{n,n'}^\kappa = \chi_{n'}^\kappa - \chi_n^\kappa$.

Calcul de $\frac{\partial H_{BaAr}^{ij}}{\partial R_{n,n'}^\kappa}$

À partir de l'équation IV.48 on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_{BaAr}^{ij}}{\partial R_{n,n'}^\kappa} &= \sum_{M'_i=1}^{2L_i+1} \sum_{M'_j=1}^{2L_j+1} \frac{\partial \zeta_{(L_i)}^{M_i M'_i}(\mathbf{R}_{n,n'})}{\partial R_{n,n'}^\kappa} v_{BaAr}^{M'_i M'_j}(|\mathbf{R}_{n,n'}|) \zeta_{(L_j)}^{M_j M'_j}(\mathbf{R}_{n,n'}) \\ &+ \zeta_{(L_i)}^{M_i M'_i}(\mathbf{R}_{n,n'}) \frac{\partial v_{BaAr}^{M'_i M'_j}(|\mathbf{R}_{n,n'}|)}{\partial |\mathbf{R}_{n,n'}|} \frac{\partial |\mathbf{R}_{n,n'}|}{\partial R_{n,n'}^\kappa} \zeta_{(L_j)}^{M_j M'_j}(\mathbf{R}_{n,n'}) \\ &+ \zeta_{(L_i)}^{M_i M'_i}(\mathbf{R}_{n,n'}) v_{BaAr}^{M'_i M'_j}(|\mathbf{R}_{n,n'}|) \frac{\partial \zeta_{(L_j)}^{M_j M'_j}(\mathbf{R}_{n,n'})}{\partial R_{n,n'}^\kappa} \end{aligned} \quad (\text{IV.55})$$

Calcul de $\frac{\partial H_{ArAr}^{ij}}{\partial \chi_n^\kappa}$

À partir de l'équation IV.43 on peut écrire :

$$\frac{\partial H_{ArAr}^{ij}}{\partial R_{n,n'}^\kappa} = \frac{\partial V_{ArAr}(|\mathbf{R}_{n,n'}|)}{\partial |\mathbf{R}_{n,n'}|} \frac{\partial |\mathbf{R}_{n,n'}|}{\partial R_{n,n'}^\kappa} \delta_{ij} \quad (\text{IV.56})$$

Il ressort de ces équations que pour calculer le gradient, il est nécessaire, comme pour l'hamiltonien, de connaître les éléments de matrice $\langle \Phi'_a | H_{BaAr} | \Phi'_b \rangle$ et les matrices de rotation mais il faut également connaître leurs dérivées premières par rapport aux coordonnées d'espace.

La dérivée des matrices de rotation est calculée analytiquement pour chaque L et chaque coordonnée $\kappa \in (X, Y, Z)$, tandis que la dérivée des potentiels de $BaAr$ est issue de la dérivée des splines qui sont utilisées pour ajuster les potentiels en tout point. Pour le potentiel argon-argon, l'équation du potentiel (Éq. IV.51) est dérivée analytiquement.

IV.3.4 Calcul des moments de transition dipolaire

En représentation DIM, la fonction d'onde n'est pas calculée explicitement. Il est alors difficile de calculer certains opérateurs, notamment le moment dipolaire de transition entre l'état fondamental et un état excité.

Celui-ci s'exprime comme :

$$\mathcal{D}^{0n} = \langle \Psi_0 | \mathbf{D} | \Psi_n \rangle \quad (\text{IV.57})$$

où $|\Psi_0\rangle$ est la fonction d'onde de l'état fondamental, \mathbf{D} l'opérateur moment dipolaire et $|\Psi_n\rangle$ la fonction d'onde d'un état excité n .

Pour pallier ce problème dans l'approximation DIM, nous avons choisi d'utiliser l'approximation "Atoms In Molecules" (AIM) qui a pour principe d'exprimer la fonction d'onde moléculaire sur la base des états atomiques qui la constituent. Cela revient à écrire :

$$\mathcal{D}^{0n} = \sum_i \sum_j C_{i0} C_{jn} \langle \Phi_i | \mathbf{D} | \Phi_j \rangle \quad (\text{IV.58})$$

où $|\Phi_i\rangle$ est l'ensemble des fonctions propres de la base DIM, et C_{im} les composantes de l'état m dans la base DIM.

On peut faire l'approximation que $|\Psi_0\rangle \approx |6s^2\rangle$ ce qui revient à dire que $C_{i0} = \delta_{i0}$; ceci est une bonne approximation, puisque la valeur propre de l'état fondamental est exprimée à plus de 99.9% sur l'état fondamental $6s^2$ du baryum.

L'équation IV.57 devient alors :

$$\mathcal{D}^{0n} \approx \sum_j C_{jn} \langle 6s^2 | \mathbf{D} | \Phi_j \rangle = \sum_j C_{jn} \mathbf{D}_{0j} \quad (\text{IV.59})$$

où \mathbf{D}_{0j} est l'élément de matrice du moment dipolaire de l'atome de Baryum seul, entre le fondamental et l'état excité j . Ces éléments de matrice sont calculés par calcul *ab initio* en prenant le baryum seul.

IV.3.5 Méthode DIM pour Ba^+Ar_n

Pour simuler l'expérience à deux photons (excitation et ionisation), il est nécessaire de connaître les énergies de Ba^+Ar_n pour les premiers états excités.

La méthode utilisée est la même que celle utilisée pour $BaAr_n$ (méthode DIM), sauf que les éléments de matrice H_{BaAr}^{ij} de l'équation IV.42 sont remplacés par $H_{Ba^+Ar}^{ij}$ et que la base d'états excités n'est plus celle de Ba mais celle de Ba^+ .

La base utilisée ne contient que 9 déterminants formés à partir des états $6s$, $5d$ et $6p$ de Ba^+ . Le calcul des éléments de matrice $H_{Ba^+Ar}^{ij}$ suit le même principe que celui de $BaAr$ (Section IV.3.2) sauf que le problème est alors plus simple puisque le calcul des états de la diatomique Ba^+Ar est réduit à un seul électron actif, rendant inutile l'utilisation de l'interaction de configurations.

SECTION IV.4

Méthode de dynamique multi-surfaces

La dynamique moléculaire a pour but de déterminer l'évolution temporelle d'un système moléculaire au cours du temps. Elle peut être divisée en trois catégories :

1. les dynamiques entièrement quantiques, c.a.d. résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps (Éq. IV.1). Ces méthodes propagent donc de manière exacte le mouvement électronique et le mouvement des noyaux.
2. la dynamique classique où les trajectoires des noyaux sont obtenues par la résolution de l'équation de Newton. Les noyaux sont soumis aux forces dérivant d'un potentiel électronique calculé quantiquement.
3. les méthodes mixtes classique-quantique où une partie du système est traité quantiquement et l'autre classiquement, les deux parties étant couplées.

Les méthodes entièrement quantiques ne sont utilisables (le plus souvent) que sur des petits systèmes contenant peu d'atomes. La dynamique classique ne peut être utilisée que dans le cas où les transitions entre états électroniques peuvent être complètement négligées (Dynamique Born-Oppenheimer), aboutissant à une séparation complète entre mouvement électronique et nucléaire (voir Figure IV.4a). Les méthodes mixtes ont généralement pour principe de différencier mouvement électronique et mouvement nucléaire, le mouvement électronique étant traité de façon quantique alors que le mouvement nucléaire est traité classiquement. Toute la subtilité de ces méthodes consiste à rétablir certains couplages entre les déplacements nucléaires et électroniques (Dynamique non Born-Oppenheimer).

Méthode utilisée : Nous souhaitons traiter la dynamique des états excités du système $BaAr_n$ dans la gamme d'énergie autour de 4.7 eV. Ce système peut être qualifié de complexe car il est nécessaire de traiter à la fois de nombreux degrés de libertés nucléaires ($n \sim 100$) et de nombreux états électroniques (de l'ordre de 150 états excités).

Une approche purement quantique étant inenvisageable, nous avons choisi d'utiliser une méthode mixte. En effet Ba et Ar sont des atomes lourds, dont les mouvements vibrationnels peuvent être traités par la mécanique classique.

Néanmoins, il est nécessaire de prendre en compte, même de manière approchée, les possibilités de transitions non-adiabatiques entre les différents états électroniques. Nous avons choisi d'utiliser une méthode mixte où les noyaux sont traités classiquement et les électrons quantiquement.

Méthodes connues : Dans la littérature, il existe essentiellement deux techniques mixtes classique-quantique [96] : la méthode dite de champ moyen d'Ehrenfest [72, 97] et la méthode dite de "saut de surface" de Tully [98–100].

Cependant, aucune de ces deux techniques ne peut être utilisée dans notre cas. Nous avons donc utilisé une méthode hybride (Section IV.4.3) s'inspirant des deux approches. La Figure IV.4 présente d'une manière schématique le comportement de l'ensemble des techniques présentées ci-dessous. Bien que l'ensemble de ces méthodes soient valables

pour tout type de bases, nous avons choisi d'utiliser la représentation diabatique dans nos simulations. Sauf indication contraire, les équations seront exprimées dans cette base par la suite.

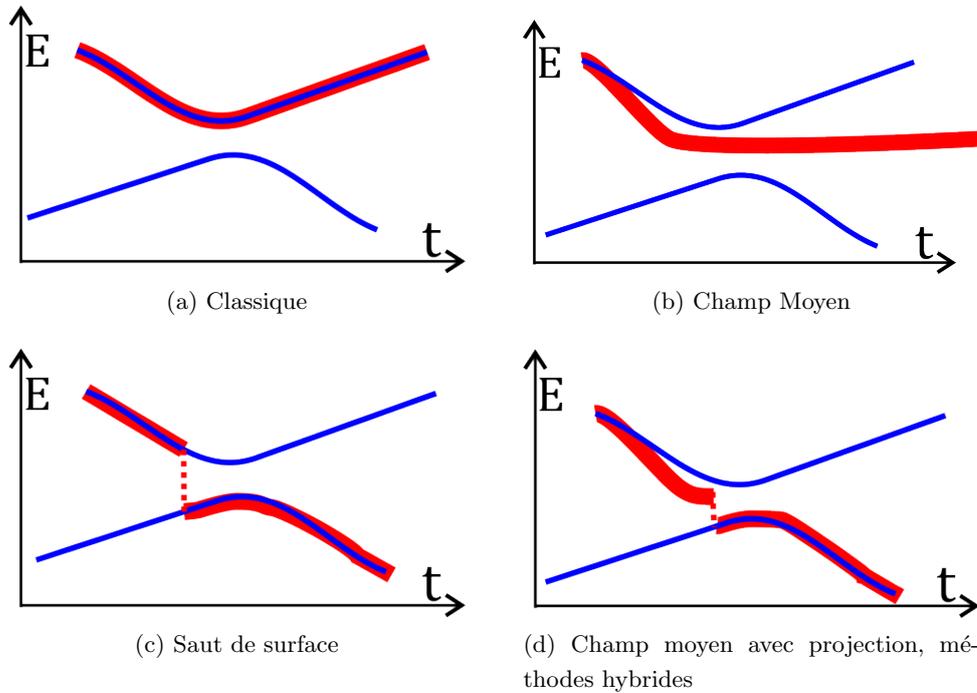


FIGURE IV.4 – Représentation schématique de différentes méthodes de dynamique au cours du temps. Le potentiel utilisé par les noyaux est représenté en rouge, et les états propres en bleu.

IV.4.1 Champ moyen : Ehrenfest

La méthode d'Ehrenfest [72,97] propose de propager un paquet d'ondes selon l'équation de Schrödinger simultanément en considérant les couplages entre états électroniques, la force subie par les noyaux étant déduite d'un potentiel moyen. Ce potentiel moyen est une moyenne des surfaces de potentiels correspondant aux états peuplés par le paquet d'ondes, pondérée par les populations des états électroniques (ce potentiel est également appelé barycentre du paquet d'ondes).

Principe

Soit $|\varphi(t)\rangle$ la fonction d'onde électronique à un temps t . On peut écrire cette fonction sur la base diabatique (Section IV.1.2) soit : $|\varphi(t)\rangle = \sum_i C_i(t) |\Phi_i^{(d)}\rangle$.

L'équation de Schrödinger dépendante du temps est :

$$i \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \mathcal{H} \varphi \quad (\text{IV.60})$$

où \mathcal{H} est l'hamiltonien électronique. On peut en déduire l'évolution temporelle des coefficients $C_i(t)$. En effet, en projetant sur $|\Phi_i\rangle$, on obtient un ensemble d'équations différentielles couplées :

$$i \frac{\partial C_i(t)}{\partial t} = \sum_k \mathcal{H}_{ik} C_k(t) \quad (\text{IV.61})$$

$$\text{où } \mathcal{H}_{ik} = \langle \Phi_i^{(d)} | \mathcal{H} | \Phi_k^{(d)} \rangle \quad (\text{IV.62})$$

En écrivant $C_i(t) = \alpha_i(t) + i\beta_i(t)$, on peut réécrire l'équation IV.61, en séparant partie réelle et imaginaire et obtenir alors le système d'équations couplées suivant :

$$\frac{\partial \alpha_i(t)}{\partial t} = \sum_k H_{ik} \beta_k(t) \quad (\text{IV.63})$$

$$\frac{\partial \beta_i(t)}{\partial t} = - \sum_k H_{ik} \alpha_k(t) \quad (\text{IV.64})$$

L'intégration de ces équations donne l'évolution des coefficients $C_i(t)$ au cours du temps.

Le champ de force subi par les noyaux dérive d'un potentiel moyen déduit du gradient diabatique calculé à partir de la relation d'Hellmann-Feynman [72] :

$$\frac{\partial \langle \varphi | \mathcal{H} | \varphi \rangle}{\partial \chi_n^\kappa} \equiv \frac{\partial E(t)}{\partial \chi_n^\kappa} = \sum_i^i \sum_j^j C_i^*(t) C_j(t) \frac{\partial \mathcal{H}_{ij}}{\partial \chi_n^\kappa} \quad (\text{IV.65})$$

où $\frac{\partial \mathcal{H}_{ij}}{\partial \chi_n^\kappa}$ est calculé à l'équation IV.54.

Intérêt, validité

La méthode de champ-moyen présente de nombreux intérêts :

- Elle conserve l'énergie totale, les modifications d'énergie potentielle étant intégralement converties en énergie cinétique des noyaux.
- Le potentiel moyen est continûment dérivable et il ne présente pas de variation brutale même en présence de nombreux potentiels.
- Elle est relativement peu coûteuse en temps de calcul, par rapport à une méthode entièrement quantique.

La principale limitation du champ moyen est due au caractère moyen du potentiel. Prenons comme exemple, un croisement évité conduisant à deux états aux comportements très différents (attractif et répulsif par exemple). Si le paquet d'ondes évolue de manière équivalente entre les deux, la moyenne des deux conduit à un état moyen entre les deux qui ne représente pas la réalité. Ce problème est représenté sur la Figure IV.4b. Dans ce cas, la dissociation conduit le champ moyen à ne pas aboutir aux bonnes asymptotes. Cette erreur devient négligeable si un des deux états est fortement plus probable que l'autre ou dans le cas de potentiels parallèles.

IV.4.2 Saut de surface : Méthode de Tully

Contrairement à la méthode du champ moyen où le déplacement des noyaux se fait sur un potentiel issu d'un ensemble d'états, Tully [98–100] propose d'utiliser un seul état (adiabatique ou diabatique) pour déplacer les noyaux. À chaque pas de calcul est calculée une probabilité de saut sur un autre état (voir Figure IV.4c). Cette probabilité de saut est proportionnelle au couplage entre les états.

La force subie par les noyaux est calculée à partir de l'état électronique utilisé au temps t . En cas de saut (qui modifie l'énergie potentielle), l'énergie cinétique des noyaux est ajustée afin de conserver l'énergie totale. Cette procédure de "saut" impose de réaliser plusieurs trajectoires afin que la statistique soit correcte.

Principe

La méthode de Tully procède en deux étapes : une première consiste à propager un paquet d'ondes électronique selon l'équation de Schrödinger et une seconde qui permet de décider quel état utiliser pour déplacer les noyaux.

Propagation du paquet d'ondes électronique À partir de l'équation IV.61, on peut écrire l'équation de Schrödinger dépendante du temps en notation de la matrice densité soit :

$$i \frac{\partial a_{kj}(t)}{\partial t} = \sum_l a_{lj} H_{kl} - a_{kl} H_{lj} \quad (\text{IV.66})$$

$$\text{avec } a_{kj} = C_k C_j^* \quad (\text{IV.67})$$

Dans la notation matrice densité, a_{jj} représente la population de l'état électronique j , et les éléments hors-diagonaux a_{kj} la cohérence entre états.

À partir de l'équation IV.66, on peut écrire la dérivée de la population comme :

$$\frac{\partial a_{kk}(t)}{\partial t} = \sum_{l \neq k} b_{kl} \quad (\text{IV.68})$$

$$\text{avec } b_{kl} = 2\text{Im}(a_{kl}^* H_{kl}) \quad (\text{IV.69})$$

Propagation des noyaux, paramètres de saut La propagation des noyaux se fait sur un seul état et, à chaque pas de temps, on calcule une probabilité de changer d'état. Soit i l'état peuplé au temps t , on définit la fonction de saut vers un état j (appelée également "fewest switches function") comme :

$$g_{ij} = \frac{\Delta t \times b_{ji}}{a_{ii}} \quad (\text{IV.70})$$

où Δt est le pas d'intégration entre deux pas de calcul.

Cette expression signifie que la probabilité de "sauter" vers un état j est proportionnelle à son couplage avec l'état i .

Le principe du saut est le suivant : prenons par exemple $i = 1$ au temps t , on désire savoir si on doit changer d'état à $t = t + \Delta t$. Soit ζ un nombre aléatoire entre 0 et 1, le saut vers l'état 2 aura lieu si $g_{12} \leq \zeta$, vers l'état 3 si $g_{12} < \zeta \leq g_{12} + g_{13}$ et ainsi de suite pour tous les autres états (si g_{ij} est négatif il vaut alors 0).

En cas de saut (processus minoritaire) vers j' , les noyaux évolueront maintenant selon la surface d'énergie potentielle de l'état j' . Cette modification d'énergie potentielle nécessite une modification de l'énergie cinétique des noyaux afin de conserver l'énergie totale.

Intérêt, validité

La méthode de saut de surface de Tully présente de nombreux intérêts :

- Elle permet de traiter les processus compétitifs. Par exemple, lorsque deux courbes de potentiel s'écartent et tendent vers deux asymptotes distinctes, un choix s'effectue vers l'une ou l'autre de ces courbes (ce choix pouvant être différent à chaque trajectoire).
- Elle est relativement peu coûteuse en temps de calcul, par rapport à une méthode entièrement quantique.
- Elle est générale et peut s'appliquer à de nombreux systèmes.
- Elle prend en compte certains phénomènes quantiques (comme les oscillations de Stueckelberg) dans la limite de la théorie semi-classique et semble meilleure que le champ moyen (Réf. [101]).

Cependant elle présente aussi quelques inconvénients :

- Afin de bien représenter l'ensemble de la dynamique, il est nécessaire d'avoir une bonne statistique, celle-ci pouvant être difficile à atteindre en cas de nombreux couplages/sauts.
- Le processus de saut n'est pas un processus physique permis en mécanique classique, il est donc raisonnable qu'il ne se produise pas trop fréquemment le long d'une trajectoire.

IV.4.3 Méthodes hybrides : Champ moyen avec projection

De nombreuses méthodes dites hybrides ont été développées⁷. Ces méthodes couplent les deux approches : champ moyen et saut de surface. La différence essentielle entre ces

7. La Référence [102] présente un tableau regroupant un grand ensemble de ces méthodes.

méthodes est la manière dont le saut a lieu. L'algorithme de chaque méthode conduit à une décohérence du champ moyen lorsque la propagation électronique l'impose.

Nous avons choisi une technique proposée par Janecek *et al* [103,104]. Celui-ci propose de projeter le paquet d'ondes électronique sur un état propre adiabatique, à intervalles de temps réguliers. Dans l'implémentation que nous avons choisie, l'état est sélectionné de façon aléatoire proportionnellement à sa population. La Figure IV.5 présente de manière schématique le principe de cette méthode.

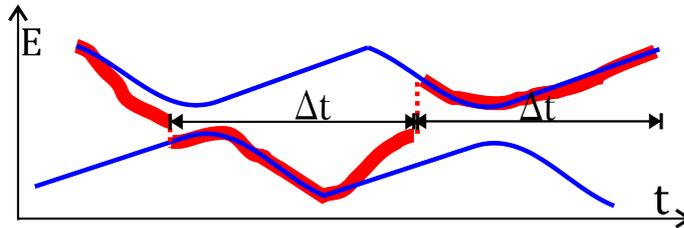


FIGURE IV.5 – Méthode de dynamique utilisée : Le potentiel moyen est projeté sur un état adiabatique à Δt_p fixé. Le potentiel utilisé par les noyaux est représenté en rouge, et les états propres en bleu.

Principe

Le principe de la dynamique est proche de celui décrit pour le champ moyen dans la section IV.4.1 : les équations de propagation des coefficients des états diabatiques $C_i(t)$ sont celles de l'équation IV.61 et les noyaux subissent une force dérivée du potentiel moyen définie par l'équation IV.65. La différence avec le champ moyen standard réside dans la projection du paquet d'ondes (entraînant une modification des $C_i(t)$) à intervalles de temps fixés.

Procédure de projection du paquet d'ondes Soit $|C_i^{(d)}(t)|^2$ la population de l'état diabatique i dans le paquet d'ondes au temps t . En diagonalisant l'hamiltonien et en faisant un changement de base, on peut calculer les populations des états adiabatiques notées $|C_i^{(a)}(t)|^2$

Tous les Δt_p on effectue l'opération suivante :

1. On calcule $C_i^a(t_p)$, les coefficients adiabatiques au temps courant t_p .
2. Soit ζ un nombre aléatoire entre 0 et 1.
3. Si pour un état k de la base adiabatique $\sum_{l < k} |C_l^{(a)}(t_p)|^2 < \zeta \leq \sum_{l \leq k} |C_l^{(a)}(t_p)|^2$ alors $C_k^{(a)}(t_p) = 1$ et $C_i^{(a)}(t_p) = 0$ pour $i \neq k$.
4. Un réajustement des vitesses est nécessaire pour conserver l'énergie totale.

À intervalles réguliers, on projette donc le paquet d'ondes électronique sur un état adiabatique donné. Celui-ci est sélectionné aléatoirement d'après les populations électroniques. L'évolution du paquet d'ondes reprend selon les équations du champ moyen pour une durée Δt_p .

Intérêt, validité

Nous avons choisi cette méthode hybride parce que ni la méthode de champ moyen ni la méthode de saut de surface n'étaient adaptées au traitement de notre système $BaAr_n$. En effet, la photoexcitation de $BaAr_n^*$ aux énergies considérées est susceptible de conduire à différents processus compétitifs comme la relaxation électronique du baryum sur l'agrégat ou sa désorption impliquant des surfaces de potentiel d'allures très différentes. Ce type de situation ne peut en général pas être décrit par un potentiel moyen (Voir la Section IV.4.1).

Ce type de situation pourrait être correctement traité par la méthode de saut de surfaces. Cependant, étant donné la grande densité d'états électroniques couplés, il faudrait pouvoir calculer un très grand nombre de trajectoires afin de faire converger, par des sauts stochastiques, les probabilités de transitions non-adiabatiques entre tous les états excités. De plus, la méthode de saut de surface, dans ce cas, serait à appliquer dans la base adiabatique nécessitant de diagonaliser la matrice \mathcal{H} à chaque pas de calcul ainsi que de calculer les couplages non-adiabatiques, augmentant ainsi le temps de calcul de manière non négligeable.

Par l'approche hybride, nous avons tenté de combiner les avantages des deux approches. L'emploi des équations de champ moyen entre deux projections permet de considérer les couplages entre de nombreux états et permet l'utilisation de la base diabatique (base dans laquelle est exprimé l'hamiltonien DIM), évitant ainsi de trop fréquentes diagonalisations. Le processus de projection du paquet d'ondes sur un seul état à intervalle de temps fixe, permet de décrire des processus compétitifs, en empêchant les "blocages" dus au champ moyen. Il est bien sûr nécessaire de calculer tout un ensemble de trajectoires afin d'avoir une bonne statistique. Néanmoins, comme expliqué ci-dessus, le champ moyen permet de limiter grandement le nombre de trajectoires nécessaires.

IV.4.4 Propagation électronique et déplacement des noyaux : méthodes utilisées

Cette partie résume à la fois les méthodes et paramètres utilisés pour la propagation électronique et le déplacement des noyaux ainsi que les méthodes de calcul des grandeurs utilisées pour simuler l'expérience.

Dans une première partie est détaillée la manière dont on obtient les conditions initiales pour les dynamiques. La seconde reprend dans les grandes lignes les équations de propagation. La troisième présente la méthode utilisée pour intégrer ces équations. La quatrième présente la méthode utilisée pour ajuster l'énergie lors des projections sur les états électroniques. Enfin la cinquième partie présente la méthode utilisée pour calculer les spectres de photo-électrons.

Conditions initiales

Quelque soit la technique de dynamique utilisée, il est nécessaire de créer un ensemble de conditions initiales en accord avec les conditions expérimentales. En particulier, l'expérience ne se fait pas sur un système unique mais sur un ensemble statistique (en nombre d'atomes, en température, etc.).

Nous avons donc généré un ensemble de géométries permettant :

1. de prendre en compte la température initiale de l'agrégat et de son chromophore.
2. de calculer en fonction de la géométrie le paquet d'ondes électronique initial créé par le laser de pompe.

Typiquement nous avons sélectionné aléatoirement des configurations (positions et vitesses) le long d'une trajectoire classique effectuée sur l'état fondamental. La trajectoire est générée pour avoir une température vibrationnelle de $T = 35 \text{ K}$ ⁸ en accord avec les conditions expérimentales [106]. Enfin, pour chaque géométrie sélectionnée, on génère un paquet d'ondes électronique.

Paquet d'ondes initial Nous voulons établir l'expression du paquet d'ondes électronique créé par l'impulsion pompe à une géométrie initiale donnée⁹. Ce paquet d'ondes servira comme condition initiale dans la résolution des équations de propagation électronique ($C_i(t=0)$ dans l'équation IV.61).

On considère que le champ électrique de la pompe est de la forme :

$$\tilde{E}(t) = E_0(t) \cos(\omega_p t) \quad (\text{IV.71})$$

avec $E_0(t)$ le profil temporel de l'impulsion de type gaussien :

$$E_0(t) = \epsilon_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^2} \quad (\text{IV.72})$$

où : ω_p est la fréquence centrale et τ_p la largeur temporelle de l'impulsion¹⁰.

8. La température initiale est simulée en donnant une vitesse aléatoire à chaque atome selon une distribution de Maxwell-Boltzmann, correspondant à la température T [105].

9. On suppose que pendant l'impulsion pompe, les configurations nucléaires sont figées.

10. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est définie par : $\text{FWHM} = 2\sqrt{\ln 2}\tau_p$.

En se plaçant dans le cadre de la théorie des perturbations du 1^{er} ordre, on obtient l'expression du paquet d'ondes électronique initial exprimé dans la base adiabatique :

$$C_k^{(a)}(t=0) \sim -i\mathcal{D}^{0k} \exp \left[-\frac{\tau_p^2}{4} (E_k - E_0 - \omega_p)^2 \right] \quad (\text{IV.73})$$

où :

- \mathcal{D}^{0k} est le moment dipolaire de transition entre l'état fondamental, et l'état adiabatique k (calculé par l'équation IV.59)
- E_k, E_0 respectivement l'énergie de l'état adiabatique k et du fondamental.

Les coefficients sur la base diabatique sont donnés par :

$$C_i^{(d)}(t=0) = \sum_k T_{ki} C_k^{(a)}(t=0) \quad (\text{IV.74})$$

où T_{ki} est la composante i de l'état adiabatique k dans la base diabatique.

L'ensemble des $C_i^d(t_0)$ est ensuite normalisé à 1 et utilisé comme paquet d'ondes initial¹¹

Principe général de la dynamique

La méthode de simulation utilise un paquet d'ondes électronique qui est projeté sur un état adiabatique à intervalles de temps fixes (Section IV.4.3).

La propagation nucléaire et électronique requiert la résolution de $6 * N + 2 * \mathcal{N}$ équations couplées où N est le nombre de noyaux et \mathcal{N} le nombre d'états excités.

Ces équations couplées contiennent :

- Propagation nucléaire pour chaque noyau n :
 - Intégration de la vitesse des noyaux pour en déduire la position :

$$\frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial t} = \mathbf{V}_n(t) \quad (\text{IV.75})$$

- Intégration du gradient de l'hamiltonien pour en déduire la vitesse

$$\frac{\partial \mathbf{V}_n}{\partial t} = -\frac{1}{m_n} \nabla_{\mathbf{R}_n} \langle \varphi | \mathcal{H} | \varphi \rangle \quad (\text{IV.76})$$

où m_n représente la masse de l'atome, $\nabla_{\mathbf{R}_n} \langle \varphi | \mathcal{H} | \varphi \rangle$ le gradient calculé à partir de l'équation IV.65 et $\varphi(t) = \sum_i c_i(t) \Psi_i^{(d)}$.

11. La normalisation à l'unité pourrait avoir comme conséquence de rendre probable des phénomènes peu probables. La norme des $C_i^d(t_0)$ est alors utilisée pour pondérer chaque trajectoire dans les calculs d'analyse afin de conserver les probabilités du paquet d'ondes initial.

- Propagation électronique pour chaque état i ayant comme coefficient diabatique $C_i(t) = \alpha_i(t) + i\beta_i(t)$:

- Intégration de la partie réelle de l'équation de Schrödinger (Éq. IV.63) :

$$\frac{\partial \alpha_i(t)}{\partial t} = \sum_k H_{ik} \beta_k(t)$$

- Intégration de la partie imaginaire de l'équation de Schrödinger (Éq. IV.64) :

$$\frac{\partial \beta_i(t)}{\partial t} = - \sum_k H_{ik} \alpha_k(t)$$

- Après une durée de propagation Δt_p , il y a modification des coefficients du champ moyen par la méthode de saut décrite à la Section IV.4.3.

Ainsi, pour chaque pas d'intégration, on obtient un nouveau jeu de positions, vitesses et coefficients diabatiques qui permettent de recalculer un hamiltonien, un gradient et de recommencer.

Toutes les 15 fs, sont calculées les valeurs propres de l'hamiltonien du système $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n , permettant ainsi de calculer les spectres de photo-électrons.

Méthode d'intégration

Le système d'équations présenté ci-dessus est intégré numériquement¹² : il faut donc choisir un pas d'intégration (Δt_i) qui permette de vérifier les principes fondamentaux de la physique et de conserver les grandeurs correspondantes.

- L'énergie totale doit se conserver .
- La position du centre de masse des noyaux doit être inchangé.
- Le moment angulaire total et l'impulsion totale doivent se conserver.
- La norme de la fonction d'onde doit se conserver (égale à 1).
- Les oscillations de chaque coefficient $C_i(t)$ de la base doivent être décrites correctement (théorème de Nyquist-Shannon¹³).

Il existe deux temps caractéristiques dans les équations de propagation : celui relatif au mouvement des noyaux et celui correspondant aux électrons. En effet, les électrons évoluent beaucoup plus rapidement que les noyaux.

Le calcul du gradient est l'étape la plus coûteuse en temps de calcul, il est donc intéressant de la minimiser. Pour cela, on effectue les intégrations des électrons et des noyaux sur deux pas d'intégration différents (noté Δt_i^e pour les électrons et Δt_i^n pour les noyaux), Δt_i^e étant beaucoup plus petit que Δt_i^n .

12. On utilise un algorithme d'intégration par Runge-Kutta d'ordre 4 [107].

13. Le théorème de Nyquist-Shannon [108] impose que, pour bien décrire un système oscillant, le pas d'échantillonnage doit être au moins 2 fois inférieur à la période d'oscillation.

Dans nos simulations, nous avons optimisé le pas d'intégration pour les électrons à $\Delta t_i^e = 6.10^{-2} fs$, et celui pour les noyaux à $\Delta t_i^n = 1.2 fs$ (soit 20 intégrations électroniques pour une intégration de noyaux).

Les résultats obtenus avec cette approximation ont été comparés à ceux d'un calcul mené avec toutes les équations intégrées au même pas de temps (le plus petit, *i.e.* celui des électrons), les résultats sont identiques jusqu'à la précision de la machine.

Pour une simulation en champ moyen (méthode de la Section IV.4.1) au bout de 30 ps, la conservation de l'énergie est assurée à $3.10^{-5} eV$. La norme de la fonction d'onde est conservée à 1.10^{-7} près. La position du centre de masse fixe ainsi que la conservation du moment angulaire et de l'impulsion totale, sont vérifiées à la précision de la machine près. La bonne description des oscillations des $C_i(t)$ (partie réelle et imaginaire) a été vérifiée en analysant l'évolution des coefficients du paquet d'ondes au cours du temps.

Conservation de l'énergie en cas de projection

L'utilisation de méthodes utilisant des "sauts" (ou des projections) nécessite une réadaptation de l'énergie : en effet, le saut d'une surface de potentiel à une autre modifie brusquement l'énergie potentielle électronique. Afin de garantir la conservation de l'énergie totale au cours de la dynamique, un réajustement de l'énergie cinétique des noyaux est nécessaire¹⁴.

Cela revient à écrire :

$$\mathbf{P}' = \mathbf{P} + \alpha * \mathbf{U} \quad (\text{IV.77})$$

où \mathbf{P}' est le nouveau vecteur¹⁵ impulsion utilisé après le saut, \mathbf{P} le vecteur impulsion avant le saut, \mathbf{U} le vecteur selon lequel se fait l'ajustement et α un scalaire déterminé pour que l'énergie totale soit conservée¹⁶.

Dans la littérature, on trouve essentiellement trois types d'adaptations qui permettent de calculer \mathbf{U} [103] dans le cas d'un saut/projection d'un état i vers k :

- Par un réajustement de toutes les impulsions, dans ce cas $\mathbf{U} = \mathbf{P}$.
- Dans la direction du couplage non-adiabatique [100,109], dans ce cas $\mathbf{U} = Re[\mathbf{\Gamma}_{\mathbf{ik}}^{(1)}]$, où $Re[\mathbf{\Gamma}_{\mathbf{ik}}^{(1)}]$ est la partie réelle du vecteur non-adiabatique défini à la Section IV.1.2.
- Dans la direction de la différence des gradients [103,104,109], dans ce cas $\mathbf{U} = \nabla_{\mathbf{R}}(E_k - E_i)$

14. Dans le cas d'un saut où il n'est pas possible de conserver l'énergie totale (car l'énergie cinétique est trop faible), le saut est tout simplement refusé.

15. \mathbf{P}' , \mathbf{P} et \mathbf{U} sont des vecteurs de dimension $3N$ où N est le nombre total de noyaux.

16. La référence [100] sera utile au lecteur désireux de calculer α .

Nous avons choisi d'utiliser la troisième méthode, où E_k est l'énergie de l'état adiabatique k sur lequel le paquet d'ondes est projeté et E_i , la valeur du champ moyen avant la projection. Ce choix du vecteur \mathbf{U} présente l'intérêt de ne pas nécessiter le calcul des couplages non-adiabatiques et de conserver le moment angulaire total [109].

Spectre de photo-électrons

Une des grandeurs les plus importantes à calculer est le spectre de photo-électrons. En effet, l'information principale fournie par l'expérience est un spectre de photo-électrons résolu en temps (voir Section III.2). L'interprétation de ce type de signal n'est pas toujours simple et un support théorique est souvent utile. Ce paragraphe indique comment obtenir le spectre de photo-électrons à partir des calculs de dynamique. Celui-ci sera comparé à l'expérience afin de fournir une interprétation globale de la dynamique.

Comme pour l'impulsion du laser pompe, on considère que le champ électrique de l'impulsion du laser sonde est de la forme :

$$\tilde{E}(t) = E_0(t) \cos(\omega_s t) \quad (\text{IV.78})$$

avec $E_0(t)$ le profil temporel de l'impulsion

$$E_0(t) = \epsilon_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_s}\right)^2} \quad (\text{IV.79})$$

où : ω_s est la fréquence centrale et τ_s la largeur temporelle de l'impulsion.

Pour l'ensemble des trajectoires le spectre de photo-électrons à un temps t est défini comme [16] :

$$P_m(E, t) = \sum_{\text{trajectoire}} \sum_{j \in \text{neutre}} \sum_{j' \in \text{ion}} |C_j^{(a)}(t)|^2 \exp \left[-(E_{j'}^i - E_j^n - m\omega_s + E)^2 \times \frac{\tau_s^2}{2} \right] \quad (\text{IV.80})$$

où :

- m est un entier représentant les effets multi-photoniques de la sonde (si nécessaire)
- $|C_j^{(a)}(t)|^2$ est la population de l'état adiabatique j au temps t
- $E_{j'}^i$ est l'énergie de l'état électronique j' de l'ion Ba^+Ar_n (voir Section IV.3.5)
- E_j^n est l'énergie de l'état électronique j du neutre $BaAr_n$ (voir Section IV.3)
- E est l'énergie cinétique de l'électron.

Remarques : Ce modèle d'obtention du spectre de photo-électrons suppose que :

- la probabilité de transition, depuis n'importe quel état peuplé du neutre, vers un état de l'ion vaille 1 (la sélection ne se fait qu'en énergie).
- un processus multi-photonique, s'il est possible en énergie, l'est avec une probabilité de 1, et que chaque processus multi-photonique soit indépendant.
- il n'y ait pas d'interaction entre l'électron éjecté et l'ion.

SECTION IV.5

Optimisation de la géométrie et spectre d'absorption

Cette partie regroupe deux méthodes que nous avons utilisées d'une part, pour calculer les géométries à l'équilibre de $BaAr_n$ pour différents n et d'autre part, le calcul des spectres d'absorption depuis l'état électronique fondamental de $BaAr_n$ à une température T fixée. Les deux processus utilisant un échantillonnage Monte-Carlo, cette méthode sera présentée de manière générale en première partie. Les résultats d'optimisation de géométrie et de spectre d'absorption sont regroupés au Chapitre V.

IV.5.1 Méthode Monte-Carlo

La méthode Monte-Carlo permet de simplifier la taille numérique d'un système, le rendant ainsi numériquement accessible.

On considère un système composé d'un nombre N de particules classiques (non-quantiques) occupant un volume V constant et en équilibre avec un thermostat à la température T . Dans ces conditions macroscopiques, l'ensemble canonique (mécanique statistique de Gibbs) est adapté à la description du système. Dans cet ensemble statistique, la densité de probabilité (non normalisée) dans l'espace des phases¹⁷ vaut :

$$\rho_{NVT} = e^{-\beta E} \text{ avec } \beta = \frac{1}{k_b T} \quad (\text{IV.81})$$

La valeur moyenne d'équilibre d'une grandeur physique, A , peut s'écrire à l'aide d'une moyenne pondérée par la densité de probabilité :

$$\langle A \rangle_{NVT} = \int A \frac{e^{-\beta E}}{Q} d\mathbf{R}^N d\mathbf{P}^N \quad (\text{IV.82})$$

Le dénominateur est la fonction de partition, Q , de l'ensemble canonique définie comme :

$$Q(N, V, T) = \int e^{-\beta E} d\mathbf{R}^N d\mathbf{P}^N \quad (\text{IV.83})$$

Généralement, les propriétés physiques ne dépendent pas explicitement des quantités de mouvement. On peut alors réécrire la valeur moyenne d'équilibre en séparant les intégrales sur les positions des intégrales sur les quantités de mouvement et ainsi éliminer les termes cinétiques :

$$\langle A \rangle_{NVT} = \int A(\mathbf{R}^N) \frac{e^{-\beta E(\mathbf{R}^N)}}{Z} d\mathbf{R}^N \quad (\text{IV.84})$$

17. L'espace des phases est de dimension $6N$, défini par l'ensemble des coordonnées de position et des quantités de mouvement. Chaque point de cet espace correspond à un état déterminé du système et réciproquement.

où

$$Z = \int e^{-\beta E(\mathbf{R}^N)} d\mathbf{R}^N \quad (\text{IV.85})$$

est appelée intégrale de configuration. On remarque immédiatement que pour calculer l'équation IV.84, il faut effectuer une intégrale multi-dimensionnelle (de dimension $3N$).

L'idée de la méthode de Monte-Carlo est de réussir à calculer ces intégrales en échantillonnant un ensemble de points au hasard dans l'espace considéré. L'algorithme de Monte-Carlo Métropolis est expliqué dans la partie suivante.

La méthode Monte-Carlo permet donc de simuler un ensemble de géométrie à une température T , dans l'ensemble canonique. Elle permet ainsi de calculer des moyennes statistiques d'un système en interaction avec un bain thermique.

Algorithme de Monte-Carlo Métropolis

L'algorithme de Monte-Carlo Métropolis [110] permet la simulation d'un ensemble d'atomes en équilibre à une température T . Il est décrit dans les étapes suivantes :

1. À l'étape k , on évalue l'énergie E_k du système moléculaire pour une géométrie \mathbf{R}_k
2. À l'étape $k + 1$, on modifie les coordonnées selon l'équation suivante :

$$\mathbf{R}_{k+1}^i = \Delta_{mc}(\zeta - 0.5) + \mathbf{R}_k^i \quad (\text{IV.86})$$

où \mathbf{R}_{k+1}^i est le vecteur position d'un atome i ¹⁸, Δ_{mc} le pas de déplacement et ζ un nombre aléatoire entre 0 et 1.

3. On calcule l'énergie E_{k+1} de cette nouvelle géométrie \mathbf{R}_{k+1}
4. La différence en énergie : $\Delta E = E_{k+1} - E_k$ sert de critère d'acceptation ou de rejet :
 - Si $\Delta E < 0$, la géométrie \mathbf{R}_{k+1} est acceptée.
 - Si $\Delta E > 0$, alors l'acceptation de la nouvelle géométrie est traitée selon un critère probabiliste. La probabilité d'acceptation est conditionnée par le facteur de Boltzmann :

$$\eta = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right) \quad (\text{IV.87})$$

où k_b est la constante de Boltzmann et T la température de la simulation.

- Si $\eta > \zeta'$ alors la géométrie \mathbf{R}_{k+1} est acceptée.
 - Si $\eta < \zeta'$ alors la géométrie \mathbf{R}_{k+1} est refusée et on garde celle de l'étape précédente (\mathbf{R}_k) en la comptant une nouvelle fois.
5. On calcule les grandeurs physiques.

18. Le choix de l'atome i peut se faire selon deux choix : soit on choisit un atome de manière aléatoire soit on déplace tous les atomes.

Influence du pas Δ_{mc} Le pas maximal de déplacement des noyaux Δ_{mc} de l'équation IV.86 est un paramètre important. En effet, s'il est trop petit, il va conduire à un taux d'acceptation trop grand, amenant une convergence lente de l'algorithme; à l'inverse, s'il est trop grand, le taux de rejet va devenir trop important. Afin d'obtenir une convergence optimale, il peut être intéressant d'adapter Δ_{mc} afin que le taux d'acceptation (et de rejet) soit proche de 50%.

IV.5.2 Optimisation par saut de bassin

La recherche de géométrie à l'équilibre (*i.e.* trouver le minimum d'énergie en fonction de la position des atomes) n'est pas un problème trivial. En effet, la présence de nombreux minima locaux associés à de hautes barrières de potentiel peut être un vrai défi à résoudre. Une méthode simple, dite de saut de bassin, a été développée par Wales *et al.* [111]. Elle consiste à modifier la surface de potentiel afin d'optimiser la recherche de minimum.

La modification apportée est la suivante :

$$\tilde{V}(\mathbf{R}) = \min_{local}(V(\mathbf{R})), \forall \mathbf{R} \quad (\text{IV.88})$$

où $\tilde{V}(\mathbf{R})$ est le minimum local obtenu par un algorithme de minimisation locale à partir de la configuration \mathbf{R} . $\tilde{V}(\mathbf{R})$ est la nouvelle surface de potentiel utilisée pour l'optimisation.

La Figure IV.6 présente les modifications apportées sur une surface de potentiel à une dimension.

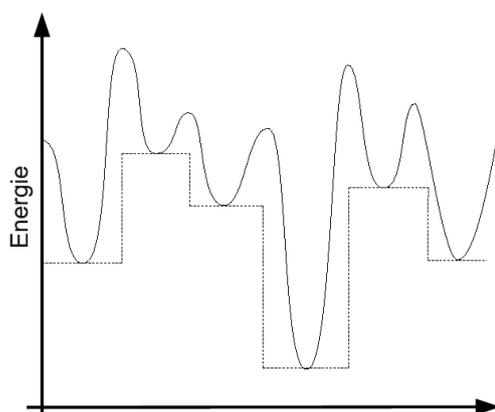


FIGURE IV.6 – Modifications apportées à un potentiel à une dimension par la méthode des sauts de bassin. Est dessiné en trait plein le potentiel du système et en pointillé le potentiel transformé par l'équation IV.88.

L'intérêt de cette technique est immédiat : elle transforme la surface de potentiel en succession de "marche d'escalier" où les minima sont plats (tout en conservant leur

valeur). Ceci a pour conséquence de supprimer les barrières (elles deviennent infinitésimales).

Pour déplacer les atomes, on utilise alors une optimisation Monte-Carlo où la température n'est qu'un paramètre qui permet d'explorer l'espace des phases. Dans cette technique, on fait de grands pas Monte-Carlo (Δ_{mc} de l'équation IV.86) permettant une exploration rapide et aisée de l'ensemble de l'espace des phases.

IV.5.3 Spectre d'absorption à température finie

Nous présentons ici la méthode utilisée pour le calcul du spectre d'absorption de $BaAr_n$ depuis l'état fondamental.

Soit \mathbf{R} l'ensemble des coordonnées des atomes de $BaAr_n$.

Le spectre de photo-absorption est calculé par une méthode semi-classique supposant une transition verticale (approximation Franck-Condon) depuis le niveau fondamental (noté $E_0(\mathbf{R})$) et vers un ensemble d'état excité (noté $E_k(\mathbf{R})$).

À chaque configuration \mathbf{R} , la section efficace d'absorption d'un état k (notée $\sigma_k(\omega, \mathbf{R})$) est exprimée comme [112] :

$$\sigma_k(\omega, \mathbf{R}) \propto \omega \delta(\omega_{k0} - \omega) |\langle E_k | \mathbf{e} \cdot \mathbf{d} | E_0 \rangle|^2 \quad (\text{IV.89})$$

où $|E_k\rangle$ et $|E_0\rangle$ représentent respectivement l'état final et l'état initial, ω l'énergie du photon et ω_{k0} l'énergie de transition définie comme : $\omega_{k0} = E_k - E_0$. L'élément $\langle E_k | \mathbf{e} \cdot \mathbf{d} | E_0 \rangle$ est le moment dipolaire de transition dont on a décrit la formule en approximation DIM à la Section IV.3.4 (noté \mathcal{D}^{0k}).

L'excitation, depuis la surface de potentiel de l'état fondamental, conduit à une intensité d'absorption non normalisée $I(\omega)$ [113]. Celle-ci est déterminée par la somme sur tous les états excités : $I(\omega) = \sum_k I_k(\omega)$. L'intensité $I_k(\omega)$ d'un état k depuis le fondamental est définie par :

$$I_k(\omega) = \frac{1}{Z} \int \sigma_k(\omega, \mathbf{R}) e^{-\frac{E_0}{k_b T}} d\mathbf{R} \quad (\text{IV.90})$$

où $Z(T)$ est la fonction de partition calculée à partir de l'état fondamental.

Ce calcul peut être effectué par la méthode Monte-Carlo (éq. IV.84) décrite en début de cette partie. Nous avons ainsi pu simuler le spectre d'absorption du système $BaAr_n$ à une température T finie à l'aide de l'équation IV.90 et d'une méthode Monte-Carlo. Les résultats de ces simulations sont regroupés au Chapitre V.



**Potentiels d'interaction de $BaAr$ et Ba^+Ar .
Propriétés des agrégats $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n**

Introduction

CE chapitre regroupe un ensemble de résultats théoriques obtenus par les méthodes présentées au Chapitre IV.

Dans les Sections V.1 et V.2 sont présentés les résultats du calcul des courbes de potentiel des diatomiques $BaAr$ et Ba^+Ar . Les Sections V.3 et V.4 regroupent les résultats obtenus sur les agrégats $BaAr_n$. Dans la première de ces sections sont présentées les optimisations de géométrie pour différentes tailles d'agrégat. Ces optimisations seront utilisées comme configuration géométrique initiale dans les études utilisant le système $BaAr_n$ (pour un n fixé). La deuxième de ces sections contient les spectres d'absorption du système $BaAr_n$ dans la plage de 0 à 5 eV depuis l'état fondamental.

Nous n'avons étudié aucune de ces questions expérimentalement au cours de cette thèse, l'ensemble de ces résultats sera donc comparé aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature.

SECTION V.1

Courbes de potentiels de $BaAr$

L'état fondamental de la diatomique $BaAr$ est un état $^1\Sigma^+$ de configuration dominante $|6s\sigma^2|$ à couches fermées où l'orbitale σ est essentiellement portée par l'orbitale $6s$ de Ba .

Configuration atomique nl	Orbitales moléculaires
ns ($l = 0$)	σ
np ($l = 1$)	σ, π_x, π_y
nd ($l = 2$)	$\sigma, \pi_x, \pi_y, \delta_{x^2-y^2}, \delta_{xy}$
nf ($l = 3$)	$\sigma, \pi_x, \pi_y, \delta_{z(x^2-y^2)}, xyz, \phi_{x(x^2-3y^2)}, \phi_{y(3x^2-y^2)}$

TABLE V.1 – Jeux d’orbitales moléculaires de $BaAr$ en fonction de nl dans les configurations $|6s\sigma nl\phi|$

Les états di-excités seront détaillés plus loin. En première approximation les états mono-excités peuvent se décrire par des configurations du type $|6s\sigma nl\phi|$ générant des états singulets et triplets dont le caractère liant dépend de la nature de l’orbitale $nl\phi$. En fonction de la configuration électronique nl , le tableau V.1 présente les orbitales moléculaires qu’il est possible de générer.

L’ion Ba^+Ar présente un niveau fondamental $^2\Sigma^+$ ($|6s\sigma|$) qui possède un puits de 550 cm^{-1} essentiellement dû à la polarisation de l’argon par Ba^+ . Dans le cas des états excités de $BaAr$, l’association d’un cœur moléculaire Ba^+Ar avec une orbitale excitée dépend de la répulsion de cette orbitale avec l’argon ainsi que de l’écrantage de l’ion Ba^+ .

Par exemple, pour les orbitales les plus basses telles que celles issues de la configuration $6p$, les orbitales π_x et π_y sont perpendiculaires à l’axe de la diatomique $BaAr$ ce qui occasionne une répulsion nulle et un faible écrantage (à cause de la symétrie, ces deux orbitales sont dégénérées). L’autre orbitale σ , quant à elle, est dirigée parallèlement à l’axe. Il en résulte une forte répulsion et un fort écrantage.

On s’attend donc à ce que les états de configuration $^1\Pi(|6s\sigma 6p\pi|)$ soient attractifs et ceux $^1\Sigma(|6s\sigma 6p\sigma|)$ plutôt répulsifs. De même, pour les états issus d’autres orbitales (tels que nd , nf et ng), on peut prévoir : $E(^1\Gamma) < E(^1\Phi) < E(^1\Delta) < E(^1\Pi) < E(^1\Sigma)$.

Plus n est grand, plus les orbitales possèdent un caractère diffus, les états devenant des états de Rydberg : ils convergent alors vers les états de l’ion, avec un électron lointain et un cœur Ba^+Ar .

Le spectre est compliqué par la présence d’états di-excités engendrant une série de Rydberg $|5d nl\phi|$ qui converge vers le premier état excité de l’ion Ba^+Ar de configuration $\Sigma(5d)$, $\Pi(5d)$, $\Delta(5d)$.

La section suivante (Section V.1.1) commente les courbes de potentiel présentées sur la Figure V.1 et fournit quelques grandeurs numériques. La section V.1.2 compare les quelques données disponibles à celles obtenues par notre calcul.

V.1.1 Courbes de potentiel

Le nombre de courbes de potentiel calculées pour $BaAr$ étant très élevé (supérieur à 300), nous avons choisi de n'en représenter que quelques unes qui sont caractéristiques¹. Celles-ci sont représentées sur la Figure V.1.

On distingue :

- L'état fondamental (a) qui présente un petit puits (Van der Waals) de 0.012 eV (90 cm^{-1}) pour une distance à l'équilibre de 5.2 \AA .
- Les premiers états excités (b) et (c) ayant une énergie asymptotique comprise entre 1.1 et ≈ 4.2 eV, possèdent des puits dont la profondeur est comprise entre 0.01 eV (90 cm^{-1}) et 0.05 eV (450 cm^{-1}).
- Les états de Rydberg (d) se situent environ au dessus de 4.3 eV. Ils possèdent des puits nettement plus profonds entre 0.06 eV (500 cm^{-1}) et 0.10 eV (800 cm^{-1}), à une distance d'équilibre plus petite (entre 3.5 et 4.0 \AA). La particularité des états de Rydberg est qu'ils sont tous attractifs, ce qui aboutit à des potentiels parallèles relativement identiques. La ressemblance entre ces courbes et les courbes de potentiel de Ba^+Ar (Voir Section V.2) est vérifiée (voir discussion précédente). En effet, pour l'état fondamental de Ba^+Ar le puits est de 0.07 eV de profondeur (550 cm^{-1}) à une distance d'équilibre de 3.6 \AA .

V.1.2 Comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques

Le Tableau V.2 compare les constantes spectroscopiques disponibles dans la littérature sur la diatomique $BaAr$ à celles obtenues par notre calcul.

On remarque que :

- Le niveau fondamental de $BaAr$ n'est connu que par des calculs de Czuchaj *et al* [114]. Ce calcul *ab initio* a été effectué pour les premiers états excités de $BaAr$. Si la position d'équilibre (5.23 \AA dans notre cas, 5.55 dans la Réf. [114]) est relativement similaire, l'état fondamental est légèrement plus profond de 17 cm^{-1} dans notre cas.
- Le deuxième état excité $^1P(6s6p)$ se décompose en Σ^+ et Π sur $BaAr$.
 - L'état $^1\Sigma^+$ (répulsif) est relativement différent entre notre calcul et celui de la Réf. [114] : la position d'équilibre est de 6.68 \AA dans notre calcul pour 10.56 \AA dans la Réf. [114] et le puits est plus profond de 30 cm^{-1} environ dans notre cas.

1. La motivation de ne pas représenter toutes les courbes de potentiel de $BaAr$ vient également du fait qu'aucune expérience ou calcul théorique n'a été effectué dans les zones d'énergies correspondantes. Par contre, les états asymptotiques de $BaAr$ (niveaux atomiques du Ba) sont comparés à ceux connus expérimentalement à l'Annexe B.

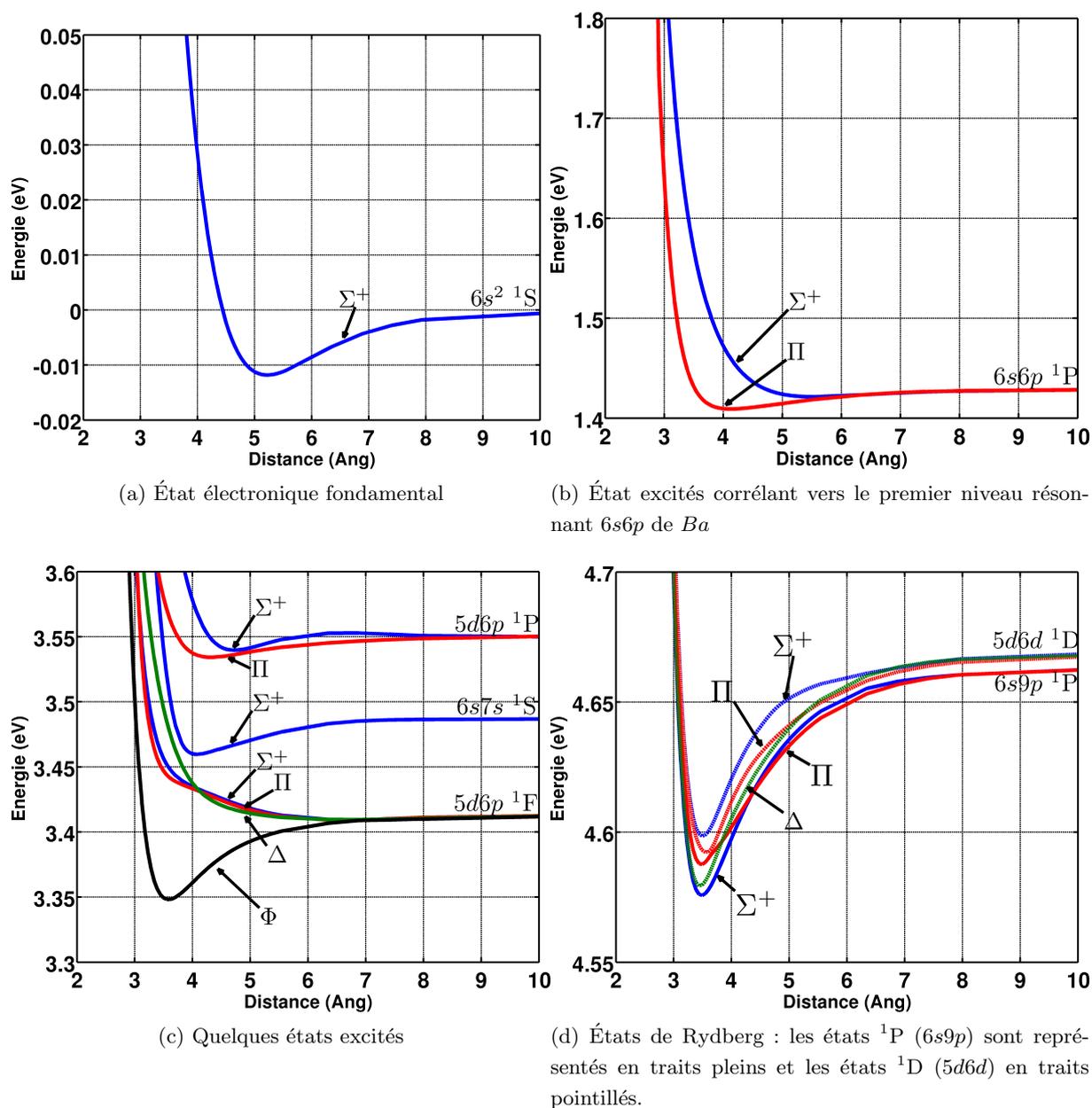


FIGURE V.1 – Représentation graphique de quelques courbes de potentiel (adiabatiques) de BaAr.

- Concernant l'état $^1\Pi$, les résultats obtenus par les deux calculs sont voisins. Notons que dans notre calcul, la distance d'équilibre est plus petite (4.78 Å pour notre calcul, 5.39 Å dans la Réf. [114]) et le puits est légèrement plus profond dans notre cas (27 cm^{-1}).

Une expérience de spectroscopie sur $BaAr$ a été menée par Kowalski *et al* [115]; les résultats sont très incomplets en raison d'un manque important de signal. Néanmoins, elle fournit quelques grandeurs que l'on peut comparer à nos résultats :

$$D_e\{^1\Pi(6s6p)\} - D_e\{^1\Sigma^+(6s^2)\} \equiv \Delta D_e = 47\text{ cm}^{-1} \quad (\text{V.1})$$

$$\frac{R_e\{^1\Sigma^+(6s^2)\}}{R_e\{^1\Pi(6s6p)\}} \equiv \eta = 1.04 \quad (\text{V.2})$$

$$\omega_e\{^1\Pi(6s6p)\} = 13\text{ cm}^{-1} \quad (\text{V.3})$$

La comparaison de notre calcul des mêmes grandeurs à celui de la Réf. [114] donne :

Grandeur	Notre calcul	Réf. [114]
ΔD_e	26 cm^{-1}	17 cm^{-1}
η	1.09	1.0
$\omega_e(\Pi)$	13 cm^{-1}	16 cm^{-1}

La différence de 21 cm^{-1} sur le ΔD_e semble indiquer que nos états $\Pi(6s6p)$ et/ou $\Sigma^+(6s^2)$ n'ont pas la bonne profondeur. Le bon accord sur les rapports des R_e (η) indique que nos positions d'équilibres semblent correctes. Il est à noter qu'à quelques différences près, la Réf. [114] trouve les mêmes ordres de grandeur que notre calcul.

Il n'existe malheureusement pas d'autres données sur $BaAr$ (notamment pour tous les autres états excités calculés). Seules les énergies asymptotiques (Ba seul) sont connues (Réf. [88, 116, 117]); 80% des 74 asymptotes de notre calcul (singulet et triplet confondus) se situent dans une fourchette d'erreur de $\pm 200\text{ cm}^{-1}$ autour des valeurs expérimentales, ce qui est tout à fait satisfaisant. L'ensemble des asymptotes et leur comparaison avec l'expérience sont regroupés à l'Annexe B.

SECTION V.2

Courbes de potentiels de Ba^+Ar

Les courbes de potentiel de Ba^+Ar sont représentées sur la Figure V.2. En plus du niveau fondamental, notre calcul contient les états excités corrélant vers les niveaux atomiques $5d$ et $6p$ de Ba^+ .

Les états de Ba^+Ar sont globalement plus attractifs que ceux du neutre (si l'on excepte les niveaux de Rydberg). Cela s'explique par la présence d'une charge positive

Réf	État	$R_e(\text{Å})$	$D_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e\chi_e(\text{cm}^{-1})$
Th. (notre calcul)	$^1\Sigma^+ (6s^2)$	5.23	90.9	13	0.89
Th. [114]	$^1\Sigma^+ (6s^2)$	5.55	73	16	NC
Th. (notre calcul)	$^1\Sigma^+ (6s6p)$	6.86	41.8	NC	NC
Th. [114]	$^1\Sigma^+ (6s6p)$	10.56	12	3	NC
Th. (notre calcul)	$^1\Pi (6s6p)$	4.78	117	13	0.45
Th. [114]	$^1\Pi (6s6p)$	5.39	90	16	NC
Exp. [115] (voir texte)	$^1\Pi (6s6p)$	NC	NC	≈ 13	NC

TABLE V.2 – Constantes spectroscopiques de $BaAr$. Comparaison entre les résultats de notre calcul et ceux disponibles dans la littérature.

qui va polariser le cœur électronique de l'atome d'argon.

V.2.1 Courbes de potentiels et comparaison avec d'autres résultats

Le Tableau V.3 regroupe les constantes spectroscopiques de Ba^+Ar obtenues par notre calcul et les compare à celles disponibles dans la littérature. Le Tableau V.4 compare les niveaux atomiques de Ba^+ avec les données spectroscopiques.

Les courbes d'énergie potentielle de Ba^+Ar sont représentées sur la Figure V.2 et commentées ci-dessous.

- Dans notre calcul, l'état fondamental (a) de Ba^+Ar présente un puits de 0.07 eV (550 cm^{-1}) pour une distance à l'équilibre de 3.6 Å. Dans la littérature, cet état a été étudié par spectroscopie en phase gazeuse [118] et par un calcul *ab initio* CCSD(T) [119]. Si le calcul de Mc-Guirk [119] est tout à fait en accord avec l'expérience, le nôtre présente un puits légèrement moins profond de 130 cm^{-1} par rapport à l'expérience. Par contre, la position d'équilibre (3.36 Å dans l'expérience, pour 3.6 Å dans notre calcul) présente un bon accord.
- Le premier état excité (b) de l'ion Ba^+ ($5d$) génère des états de symétrie Σ , Π et Δ dans Ba^+Ar . Ces états présentent des puits dont les profondeurs sont comprises entre 280 et 995 cm^{-1} , pour une distance d'équilibre comprise entre 3.2 et 4.0 Å. À notre connaissance, il n'existe pas de données spectroscopiques pour ces états.
- Le deuxième état excité (c) de Ba^+ ($6p$) génère des états de symétrie Σ et Π dans Ba^+Ar .
 - L'état Π a été également étudié dans l'expérience de spectroscopie [118]. Les constantes spectroscopiques (corrigées du spin-orbite) donnent une distance à l'équilibre de 3.23 Å ce qui est très proche de celle trouvée dans notre calcul (3.34 Å). Nous trouvons un puits moins profond de 360 cm^{-1} par rapport à l'expérience (mesuré à 1755 cm^{-1}).

◦ L'état Σ présente un caractère répulsif avec un léger puits à 5.7 Å ayant une profondeur de 114 cm^{-1} .

La position des niveaux asymptotiques (Tableau V.4) pour les niveaux atomiques $6s$ et $5d$ de Ba^+ est en bon accord avec l'expérience (l'erreur se situant dans une fourchette de 200 cm^{-1}); par contre, l'erreur sur le niveau $6p$ est importante : de 952 cm^{-1} entre théorie et expérience. Cette erreur ne semble pas trop affecter le calcul de la diatomique $BaAr$ car les résultats obtenus sont proches de l'expérience².

Un calcul effectué par notre groupe sur $CaAr$ [120], avec les mêmes outils que ceux que nous avons utilisés pour calculer $BaAr$, donne une très bonne comparaison théorie/expériences (puisque pour $CaAr$ un grand nombre d'expériences est disponible) même pour les états de Rydberg calculés. Bien que ce ne soit pas une preuve formelle, les outils et méthodes étant les mêmes, on peut raisonnablement penser que nos calculs pourront être comparés avec les expériences qui pourraient avoir lieu.

Réf	État	$R_e(\text{Å})$	$D_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e\chi_e(\text{cm}^{-1})$
Th. (notre calcul)	$2\Sigma^+(6s)$	3.6	550	39	1.10
Exp. [118]	$2\Sigma^+(6s)$	3.36	680	62	2.3
Th. [119]	$2\Sigma^+(6s)$	3.38	693	58	2.2
Th. (notre calcul)	$2\Sigma^+(5d)$	4.3	280	27	0.93
Th. (notre calcul)	$2\Pi(5d)$	3.5	940	68	2.83
Th. (notre calcul)	$2\Delta(5d)$	3.4	995	71	2.65
Th. (notre calcul)	$2\Sigma^+(6p)$	5.7	114	14	0.71
Th. (notre calcul)	$2\Pi(6p)$	3.3	1400	80	2.06
Exp. [118]	$2\Pi(6p)$	3.23	1755	100	2.53

TABLE V.3 – Constantes spectroscopiques de Ba^+Ar . Comparaison entre notre calcul et celles disponibles dans la littérature.

État	E_{the} (cm^{-1})	E_{exp} [88] (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
$6s$	41920	42035	-115
$5d$	47505	47389	116
$6p$	64375	63423	952

TABLE V.4 – Comparaison des potentiels d'ionisation (depuis $Ba(6s^2)$) théoriques (E_{the}) et expérimentaux (E_{exp}) de Ba .

2. À noter que l'erreur théorique des asymptotes est corrigée lors de son utilisation dans le DIM en réajustant les asymptotes diabatiques sur les asymptotes expérimentales.

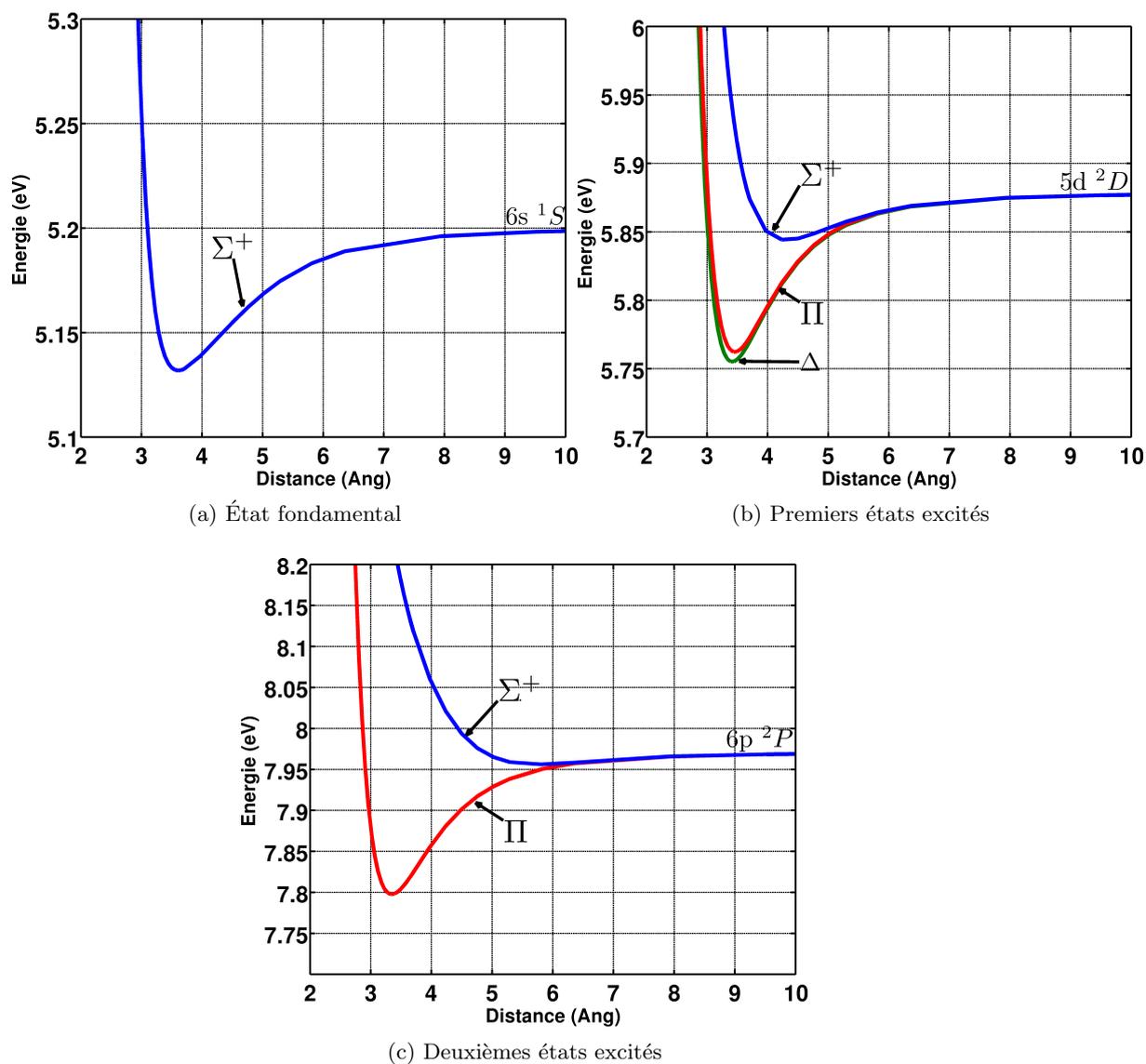


FIGURE V.2 – Représentation graphique des courbes de potentiel (adiabatiques) de Ba^+Ar .

SECTION V.3

Géométries d'équilibre des agrégats $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n à l'état fondamental

Afin de connaître les géométries à l'équilibre et les énergies de $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n pour différents n , nous avons utilisé la méthode d'optimisation des sauts de bassin décrite à la Section IV.5.2. Cette méthode [111] permet de trouver la géométrie d'équilibre en modifiant la surface de potentiel. Chacune des géométries proposées par un algorithme Monte-Carlo est remplacée par le minimum local associé, ce qui permet de supprimer facilement les barrières. La surface de potentiel de $BaAr_n$ fondamentale est calculée dans notre cas à l'aide de la méthode DIM présentée à la Section IV.3 mais avec une base qui ne contient que l'état fondamental de Ba ce qui, dans ce cas "extrême", revient à écrire l'hamiltonien comme une simple somme de potentiel de paires $ArAr$ et $BaAr$.

Nous avons optimisé les structures de $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n pour $n = 12, 55, 125, 147, 250, 309$. Ceci permet de connaître la localisation du baryum sur l'agrégat en fonction du nombre d'atomes d'argon. Les nombres $n = 55, 147, 309$ que l'on appelle également nombres magiques, correspondent à des structures particulières de l'agrégat isolé. En effet, dans ce cas, l'agrégat est à couches complètes et présente un haut degré de symétrie (icosaèdre ou cubique face centrée suivant le nombre de couches, Voir Réf. [106, 121–124]).

Les parties suivantes présentent les résultats obtenus.

Pour $BaAr_n$: les géométries de plus basse énergie obtenues sont celles où le baryum est à la surface de l'agrégat : ceci est conforme aux études, expérimentales et théoriques, réalisées précédemment [10] (les mesures expérimentales étant effectués sur des tailles d'agrégat plus grande entre 300 et 3800 atomes d'argon). Dans cette étude, la comparaison entre spectre d'excitation expérimental et théorique a permis de mettre en évidence que le baryum est à la surface de l'agrégat d'argon.

La structure de l'agrégat, quelque soit le nombre d'argon, est icosaédrique, ce qui est conforme aux résultats de la littérature pour ces petites tailles [106].

Pour Ba^+Ar_n : les géométries les plus stables sont celles où Ba^+ est à l'intérieur de l'agrégat (voire au centre dans certain cas) : ce point s'explique par la nature plus liante de l'ion par rapport au neutre.

Le fait que le chromophore ne soit pas toujours au centre de l'agrégat provient très certainement de la différence en énergie très faible entre la position centrale et une position où le chromophore est déjà très entouré d'atomes d'argon. Ceci conduit l'optimisation de géométrie à ne pas toujours trouver la géométrie où l'atome de baryum

est au centre³. Ce cas a été vérifié avec Ba^+Ar_{55} : la géométrie où Ba^+ est au centre (bloqué) est de (légère) moindre énergie que la structure présentée ici.

La Figure V.3 présente quelques géométries optimisées de $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n . Le Tableau V.5 présente les énergies de $BaAr_{55}$ et Ba^+Ar_{55} pour différentes localisations du chromophore.

Géométrie	$BaAr_{55}$	Ba^+Ar_{55}
G_1	-0.17	-0.27
G_2	+2.28	-1.14

TABLE V.5 – Énergies (en eV) de $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n dans leurs états fondamentaux. La géométrie G_1 correspond à la géométrie optimisée pour $BaAr_{55}$ (à la surface) alors que G_2 correspond à la géométrie optimisée pour Ba^+Ar_{55} (au centre). Le zéro d'énergie correspond à l'énergie des éléments isolés $E(Ar_n) + E(Ba)$.

Ces géométries de $BaAr_n$ sont celles utilisées comme géométrie initiale dans les calculs de dynamique du Chapitre VI et ,également, dans les spectres d'absorption présentés à la section suivante.

SECTION V.4

Spectres d'absorption des agrégats $BaAr_n$ à

$$T = 35 \text{ K}$$

La température de l'agrégat dans le jet supersonique a été mesurée à environ 35 K [48, 106]. Pour déterminer le spectre d'absorption du système $BaAr_n$, il est donc nécessaire de prendre en compte cette température. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de simulation Monte-Carlo présentée à la Section IV.5.3.

Afin d'avoir une bonne statistique, nous avons fait typiquement $4 \cdot 10^5$ cycles Monte-Carlo, à une température de 35 K. Le pas de déformation Δ_{mc} du Monte-Carlo est adapté de manière à ce que le taux d'acceptation soit de 50%.

Pour chaque géométrie acceptée à cette température, on calcule la section efficace d'absorption depuis l'état fondamental vers les états excités (Équation IV.90). La base d'états excités utilisée dans le calcul permet d'obtenir le spectre d'absorption de 0 à 5 eV environ.

3. À noter, également, que la méthode d'optimisation utilise un algorithme Monte-Carlo, l'augmentation du nombre d'atomes peut rendre complexe l'échantillonnage de l'espace des phases (problème d'ergodicité).

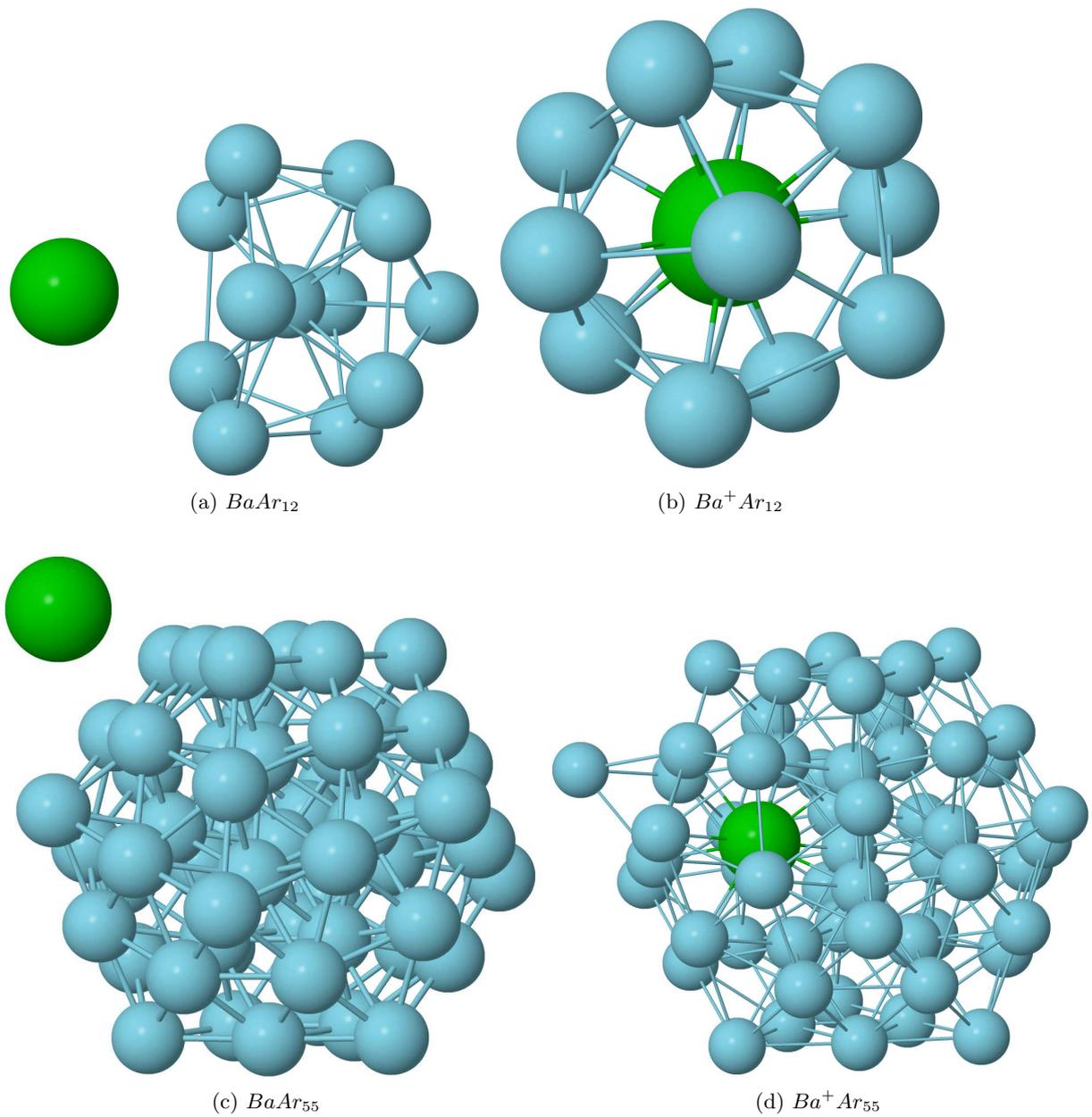


FIGURE V.3 – Géométries optimisées de $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n pour $n = 12, 55$ par méthode de saut de bassin

Niveau atomique	E_{exp} [88] (eV)	\mathcal{D}^{0n} (u. arb.)
$6s6p$	2.24	1.00
$5d6p$	3.54	0.23
$6s7p$	4.03	0.25
$6s8p$	4.45	0.07
$6s9p$	4.68	$4.6 \cdot 10^{-2}$
$5d7p$	4.77	0.12
$6s10p$	4.87	$7.4 \cdot 10^{-3}$

TABLE V.6 – Énergies expérimentales (E_{exp}) et moment dipolaire de transition (\mathcal{D}^{0n}) calculés entre le niveau fondamental et les niveaux 1P excités de Ba .

Les spectres d’absorption de $BaAr_n$ ont été calculés pour $n = 12, 55, 125, 147, 250, 309$.

La partie suivante (Section V.4.1) présente les différents résultats obtenus. La comparaison entre les résultats obtenus et les résultats connus dans la littérature est commentée à la Section V.4.2.

V.4.1 Spectres calculés

Les zones où le spectre d’absorption présente des bandes d’intensité non nulle sont représentées sur les Figures V.4 à V.7. L’absorption maximale est normalisée à l’unité (Bande à 2.21 eV pour $BaAr_{55}$) ce qui permet de comparer les absorptions relatives à différentes tailles et différentes énergies. Le Tableau V.7 regroupe les caractéristiques des bandes d’absorption pour $BaAr_{250}$ et $BaAr_{309}$.

Les spectres d’absorption montrent 4 grandes zones énergétiques où $BaAr_n$ absorbe avec des intensités très variables : de 1.40 à 1.45 eV, de 2.18 à 2.34 eV, de 3.40 à 4.10 eV et de 4.10 à 4.90 eV.

Ces zones correspondent approximativement aux positions des énergies des niveaux 1P du baryum atomique. En effet, depuis le niveau fondamental de l’atome, il n’y a que ces niveaux qui absorbent (dans l’approximation dipolaire). Le Tableau V.6 présente les énergies des niveaux atomiques du baryum ainsi que leurs moments dipolaires de transition obtenus par le calcul *ab-initio* présenté à la Section IV.3.2. On remarque que des niveaux $5dnl$ absorbent même au niveau de l’atome seul. Ceci est dû au caractère “non-pur” des états très excités de Ba : les états $5dnl$ se mélangent avec les états $6sn'l'$ ce qui leur permet d’avoir un moment de transition dipolaire non nul. Ces valeurs sont celles utilisées dans le calcul du moment dipolaire de $BaAr_n$ dans l’approximation AIM (Voir Section IV.3.4).

De 1.40 à 1.45 eV (Figure V.4) Une bande relativement faible est visible. Elle ne

semble pas dépendre de la taille de l'agrégat. Cette absorption est due aux états qui corrélaient aux niveaux asymptotiques $Ba(6s5d)$. Sur l'agrégat, ces états sont légèrement couplés aux états qui corrélaient aux niveaux asymptotiques $6s6p$ et $5d6p$ qui, eux, possèdent une force d'oscillateur.

De 2.18 à 2.34 eV (Figure V.5) cette zone où l'intensité d'absorption est maximale est essentiellement due aux états corrélaient aux niveaux asymptotiques $6s6p$. On distingue deux comportements suivant que l'agrégat est de taille magique ou quelconque :

- dans le cas des nombres magiques, on remarque deux bandes : une identique quelque soit la taille à 2.21 eV et une seconde dans le bleu qui dépend de la taille (la position de cette bande est 2.24 eV pour $BaAr_{309}$ alors qu'elle est positionnée à 2.26 eV pour $BaAr_{55, 147}$).
- dans le cas des nombres non-magiques, le spectre montre une structure composée de trois bandes où la largeur totale et la position varient légèrement en fonction de la taille.

Ce comportement différent entre nombre magique et non-magique est dû à la grande symétrie des agrégats à nombre magique (symétrie que l'on ne retrouve pas dans les agrégats à taille quelconque). Lorsque Ba est à la surface celle-ci mène à la dégénérescence des états $\Pi(6s6p)$ (attractifs) qui se retrouvent alors confondus dans un seul pic. Cette dégénérescence est levée dans le cas des nombres non-magiques, ce qui explique l'apparition d'une bande supplémentaire. Ceci a déjà été remarqué dans le calcul du spectre d'absorption de $CaAr_n$ [113, 125] : dans cette étude, sur le même principe que la nôtre mais uniquement sur le premier état résonnant du système $CaAr_n$, il est montré que suivant la taille de l'agrégat, deux ou trois pics sont visibles. Il y est montré également que l'élévation de température modifie la surface de l'agrégat, ce qui a pour conséquence de modifier la position et l'intensité des pics.

La troisième bande (dans le bleu) dans le spectre varie avec la taille de l'agrégat, à la fois en position et en largeur : elle est essentiellement due au niveau $\Sigma^+(6s6p)$ de $BaAr$ répulsif. Cette dépendance du comportement de la bande en fonction de la taille montre qu'il ne sera pas forcément simple de comparer les données expérimentales avec nos simulations.

De 3.40 à 4.10 eV (Figure V.6) Cette zone se décompose en deux : de 3.40 à 3.70 eV ($Ba(5d6p)$), et de 3.8 à 4.10 eV ($Ba(6s7p)$). Chacune de ces zones est composée pour chaque taille de plusieurs bandes de positions et d'intensités variables (qu'il n'est pas toujours évident à distinguer).

On remarque que l'augmentation de la taille a un effet sur le décalage des bandes : plus la taille augmente, plus le décalage dans le rouge des bandes (globalement) est important. Par exemple, la position de la bande la plus intense entre 3.4 et 3.7 eV, est centrée à 3.53 eV pour $BaAr_{55}$ alors qu'elle est centrée à 3.52 eV pour

$BaAr_{309}$.

La taille de l'agrégat a également un impact sur la levée de dégénérescence entre les états. Plus la taille augmente, plus l'écart entre les bandes est important : dans le cas de $BaAr_{55}$ on voit à 3.99 eV une bande composée de plusieurs composantes très rapprochées, alors que pour des tailles plus grandes, on remarque que ces composantes se sont espacées d'environ 0.02 eV.

De 4.10 eV à 4.9 eV (Figure V.7 Cette dernière zone est relativement complexe, car à ces énergies plusieurs états couplés et proches en énergie sont présents (voir Tableau V.6). Néanmoins, plusieurs comportements se dessinent :

- Pour les premières tailles (12 et 55) les spectres sont globalement identiques.
- Pour les plus grandes tailles, on remarque que les non-magiques (125 et 250) et les magiques (147 et 309) forment chacune un groupe distinct.

Les remarques sur la position et la levée de dégénérescence en fonction de la taille sont également observées pour ces états. Cette levée importante de dégénérescence amène une absorption possible entre 4.2 et 4.8 eV.

La dépendance en taille (entre petit et gros) pour les états très excités (Figure V.6 et V.7), semble montrer qu'il y a une interaction importante entre la taille de l'agrégat et la taille de l'orbitale. En effet, pour ces états excités il est probable que la taille de l'orbitale soit non négligeable par rapport à la taille de l'agrégat. Les petites tailles d'agrégat (*i.e.* 13 et 55) donnent un spectre d'absorption relativement similaire car la taille de l'orbitale est tellement grande qu'elle est peu modifiée par la présence de l'agrégat (alors que pour des états moins excités, les deux tailles donnent des spectres différents, voir Figure V.6).

La température semble également jouer un rôle important sur l'allure du spectre [125] : dans cette étude menée par F. Calvo, on voit que l'augmentation de la température cause une diminution de la dégénérescence entre les états mais également change la position des bandes : dans le cas de $Ca Ar_{147}$ l'augmentation de la température a pour conséquence de décaler tout le spectre dans le rouge et à réunir les 3 états du $4s4p$ en un pic très large. Nous n'avons pas étudié l'influence de la température sur nos spectres (nous n'avons utilisé qu'une température unique), étudier cette influence sur les états plus excités pourrait être intéressant.

La partie suivante présente la comparaison entre les résultats théoriques présentés ci-dessus et les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

V.4.2 Comparaison Théorie/Expériences

À notre connaissance, il existe deux expériences sur le système $BaAr_n$ permettant de fournir des informations utiles à comparer à nos résultats théoriques : une étude

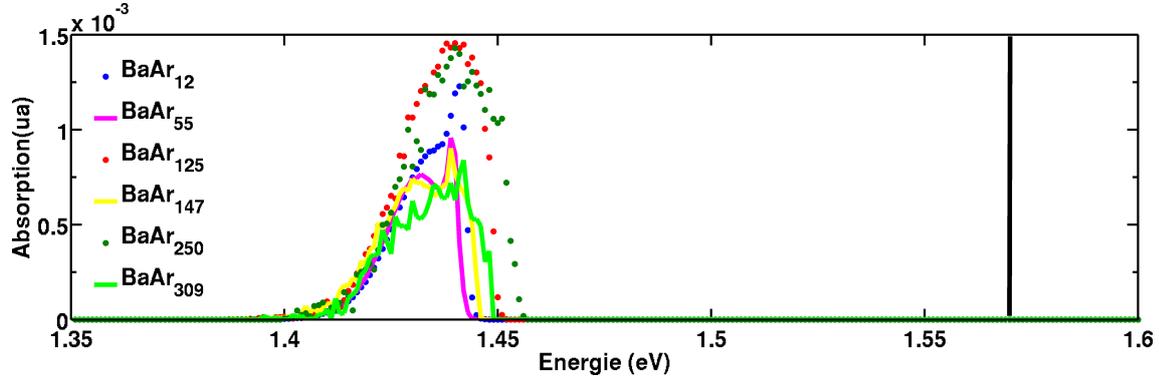
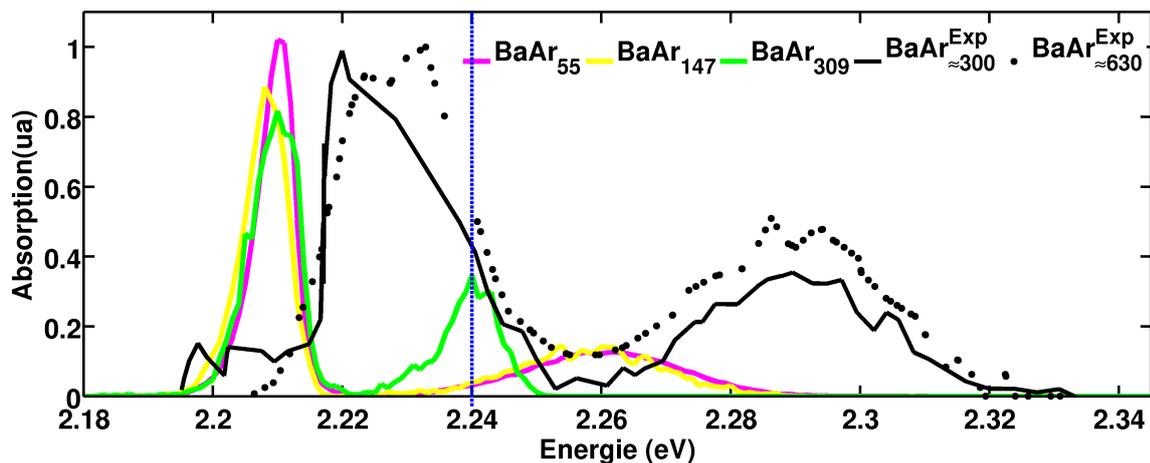


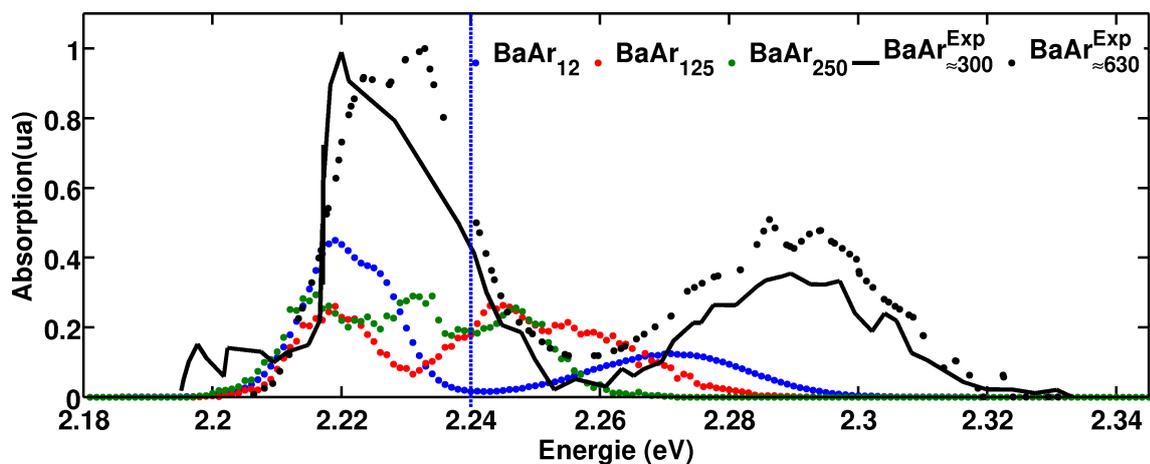
FIGURE V.4 – Spectres d'absorption de 1.35 à 1.60 eV depuis le fondamental pour différentes tailles de $BaAr_n$ avec une température de 35 K. Les tailles correspondant à un nombre magique sont représentées en traits pleins colorés alors que les tailles non-magiques sont en pointillés colorés. Les données expérimentales [58] sont représentées en noir. Les niveaux atomiques possédant une force d'oscillateur sont représentés par des traits verticaux bleus (Voir Tableau V.6).

Plage	$BaAr_{250}$			$BaAr_{309}$		
	Position	$FWHM$	Intensité	Position	$FWHM$	Intensité
De 1.40 à 1.45 eV	1.44	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	1.44	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-4}$
	2.21	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.30	2.21	0.01	0.81
De 2.18 à 2.34 eV	2.22	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.30	2.24	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.34
	2.25	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.30			
De 3.40 à 4.10 eV	3.45	0.03	$2.5 \cdot 10^{-3}$	3.44	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
	3.50	0.03	$5.8 \cdot 10^{-3}$	3.52	0.04	$1.5 \cdot 10^{-2}$
	3.65	0.04	$4.8 \cdot 10^{-3}$	3.65	0.03	$4.8 \cdot 10^{-3}$
	3.82	0.05	$7.0 \cdot 10^{-3}$	3.85	0.04	$9.5 \cdot 10^{-3}$
	3.90	0.05	$1.5 \cdot 10^{-2}$	3.92	0.05	$1.1 \cdot 10^{-2}$
				4.00	0.06	$2.0 \cdot 10^{-3}$
De 4.10 à 4.90 eV	4.23	0.07	$8.0 \cdot 10^{-4}$	4.25	0.07	$5.0 \cdot 10^{-4}$
	4.32	NC	$3.0 \cdot 10^{-4}$	4.32	0.05	$5.0 \cdot 10^{-4}$
	4.44	0.04	$6.0 \cdot 10^{-4}$	4.40	0.07	$6.0 \cdot 10^{-4}$
	4.50	0.06	$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.53	0.05	$6.0 \cdot 10^{-4}$
	4.60	0.05	$3.0 \cdot 10^{-4}$	4.64	0.07	$1.1 \cdot 10^{-3}$
	4.70	0.12	$3.0 \cdot 10^{-4}$	4.78	0.06	$6.0 \cdot 10^{-4}$

TABLE V.7 – Caractéristiques des bandes d'absorption pour $BaAr_{250}$ et $BaAr_{309}$ de 0 à 4.90 eV. Les positions (maximum) et les largeurs à mi-hauteur ($FWHM$) sont exprimées en eV. L'intensité des bandes est exprimée en unité arbitraire normalisée.

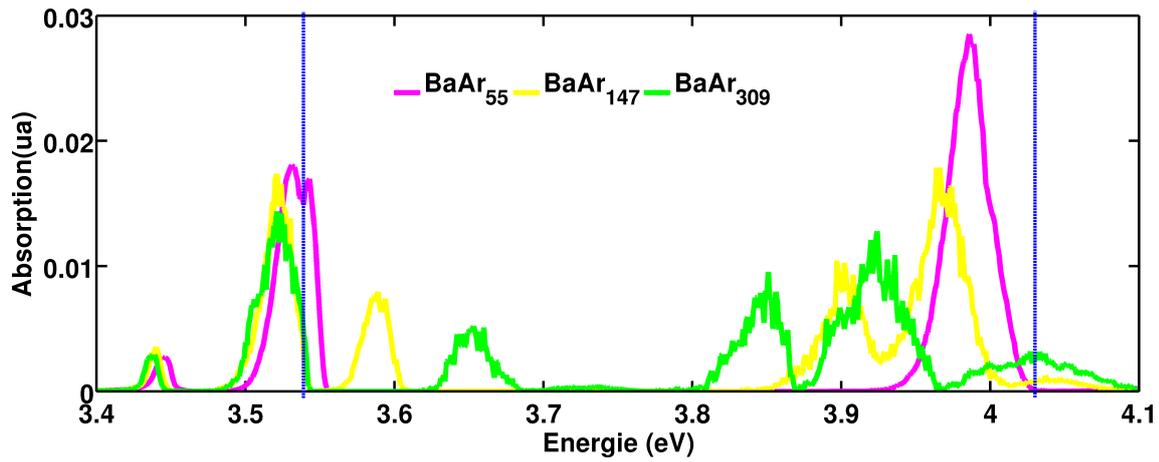


(a) Agrégats de tailles magiques

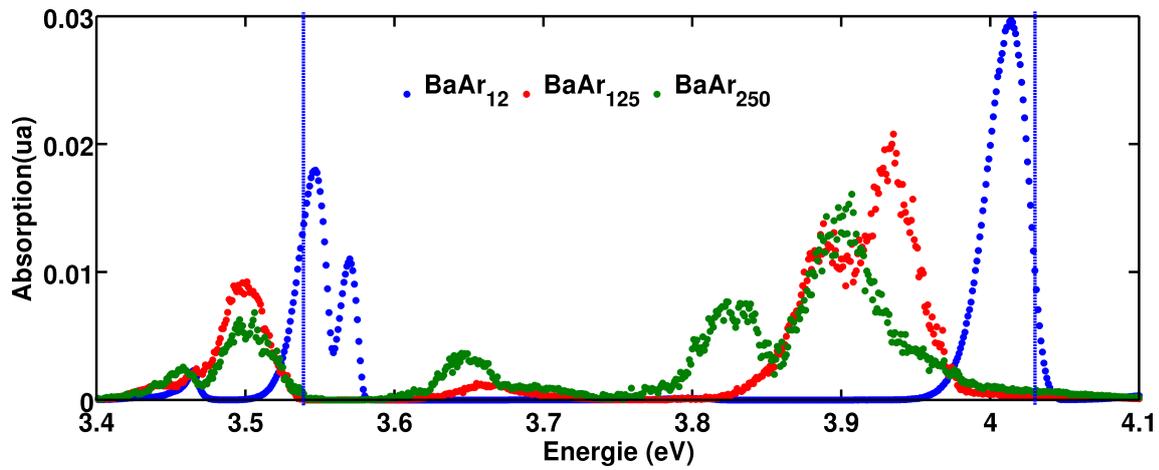


(b) Agrégats de tailles non-magiques

FIGURE V.5 – Spectres d’absorption de 2.18 à 2.34 eV depuis le fondamental pour différentes tailles de $BaAr_n$ avec une température de 35 K. Les tailles correspondant à un nombre magique sont représentées en traits pleins colorés (a) alors que les tailles non-magiques sont en pointillés colorés (b). Les données expérimentales [10] sont représentées en noir. Les niveaux atomiques possédant une force d’oscillateur sont représentés par des traits verticaux bleus (Voir Tableau V.6).

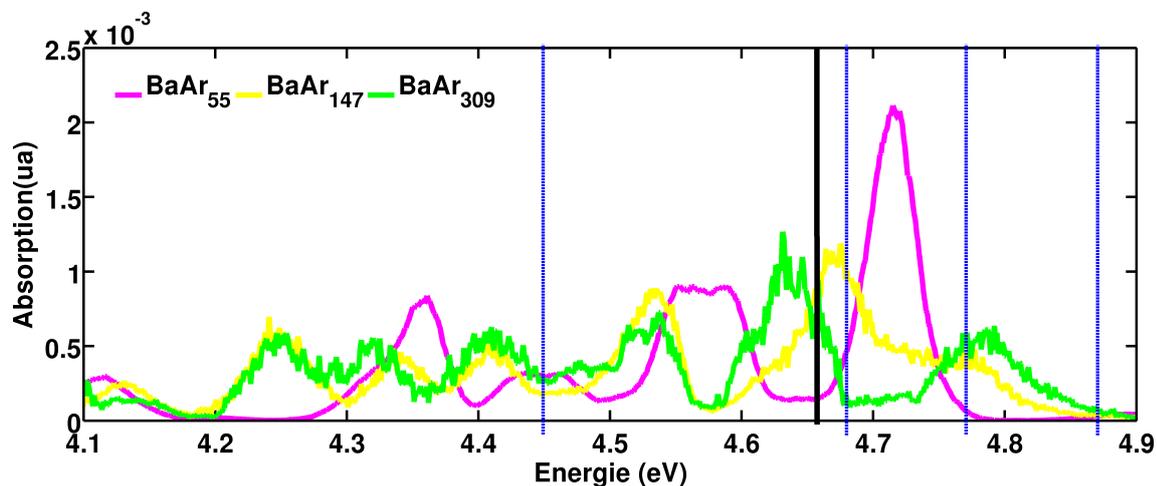


(a) Agrégats de tailles magiques

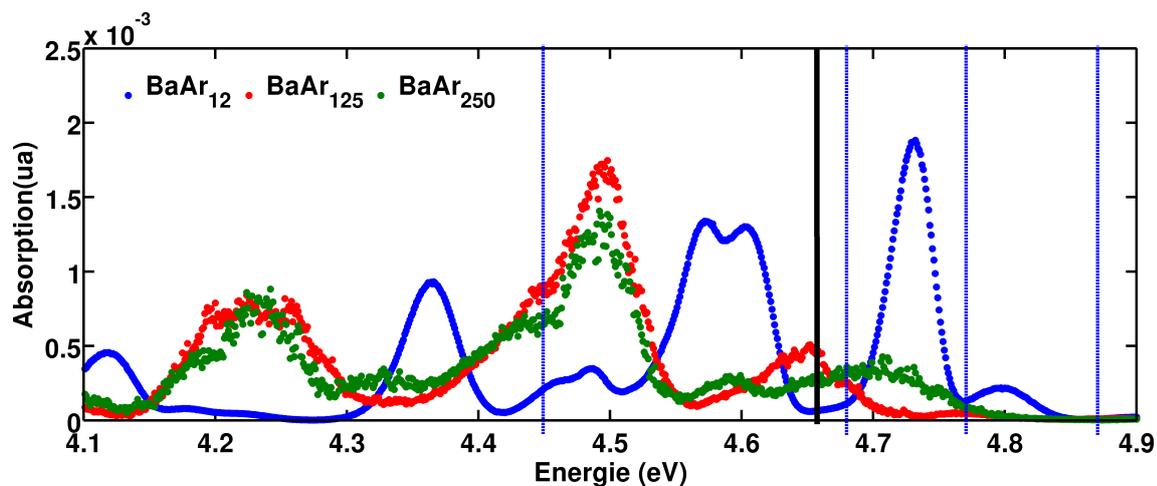


(b) Agrégats de tailles non-magiques

FIGURE V.6 – Spectres d'absorption de 3.40 à 4.10 eV depuis le fondamental pour différentes tailles de $BaAr_n$ avec une température de 35 K. Les tailles correspondant à un nombre magique sont représentées en traits pleins colorés (a) alors que les tailles non-magiques sont en pointillés colorés (b). Les niveaux atomiques possédant une force d'oscillateur sont représentés par des traits verticaux bleus (Voir Tableau V.6).



(a) Agrégats de tailles magiques



(b) Agrégats de tailles non-magiques

FIGURE V.7 – Spectres d'absorption de 4.10 à 4.90 eV depuis le fondamental pour différentes tailles de $BaAr_n$ avec une température de 35 K. Les tailles correspondant à un nombre magique sont représentées en traits pleins colorés (a) alors que les tailles non-magiques sont en pointillés colorés (b). Les données expérimentales [58] sont représentées en noir. Les niveaux atomiques possédant une force d'oscillateur sont représentés par des traits verticaux bleus (Voir Tableau V.6).

par fluorescence de l'absorption de $BaAr_n$ dans la plage de 2.18 à 2.34 eV [10] et une étude (dont est issue cette thèse) sur la dynamique femto-seconde de $BaAr_n$ où deux absorptions à 1.57 et à 4.66 eV ont été observées (Réf. [58] et Chapitre VI).

Les informations expérimentales sont résumées au Tableau V.8. Elles sont utilisées dans les paragraphes ci-dessous pour discuter nos résultats théoriques.

Expérience de spectroscopie entre 2.18 à 2.34 eV [10] : L'expérience effectuée sur plusieurs tailles d'agrégat (de ≈ 300 à ≈ 3850 atomes d'argon) donne un spectre d'absorption relativement identique quelle que soit la taille : une bande intense centrée à 2.22 eV dont la largeur à mi-hauteur est d'environ 0.02 eV et une bande plus large centrée à environ 2.3 eV pour une largeur à mi-hauteur de 0.03. Les spectres expérimentaux pour $BaAr_{\approx 300}$ et $BaAr_{\approx 630}$ sont représentés en noir sur la Figure V.5.

Le spectre simulé montre également deux composantes. La comparaison entre l'expérience réalisée sur $BaAr_{\approx 300}$ et notre calcul sur $BaAr_{309}$, donne une erreur pour la première composante de $\Delta E \equiv E_{exp} - E_{theo} = +0.01 \text{ eV}$ (80 cm^{-1}) en position et en largeur. La deuxième composante a une erreur de 0.06 eV (480 cm^{-1}) en position et de $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ (120 cm^{-1}) en largeur.

L'erreur sur la première composante est tout à fait acceptable. L'erreur plus importante sur la deuxième composante (480 cm^{-1}) est certainement due au fait que la partie Σ^+ corrélant vers l'asymptote $Ba(6s6p)$ n'est pas assez répulsive. En effet, une courbe plus répulsive décalerait la bande vers le bleu ce qui correspondrait mieux à l'expérience.

Dans la Réf. [10], une simulation du spectre d'absorption a été réalisée (en plus de l'expérience) en utilisant des potentiels de $BaAr$ ajustés sur des valeurs expérimentales de Kowalski [115] et d'autres diatomiques proches de $BaAr$. Cette simulation semble donner de meilleurs résultats pour représenter la deuxième composante sur les spectres d'absorption.

Expérience de dynamique sur $BaAr_{\approx 800}$ [58] : Cette expérience femto-seconde ne permet pas de comparer la totalité de nos spectres car le laser est à énergie fixe. Deux énergies ont été utilisées : 1.57 et 4.66 eV⁴ et une dynamique a été observée à ces deux énergies. Cela signifie qu'il existe une absorption à ces énergies depuis le fondamental.

Il est intéressant de remarquer qu'à ces deux énergies, une absorption dans nos spectres simulés est également prédite. Cela est particulièrement juste pour l'énergie 4.66 eV (Voir Figure V.7) où quelle que soit la taille de l'agrégat, une absorption est possible à cette énergie. Par contre à l'énergie 1.57 eV, nous avons un décalage dans le

4. Bien que l'étude de la dynamique se fasse à l'énergie pompe de 4.66 eV, les auteurs indiquent qu'ils ont observé une dynamique à l'énergie 1.57 eV correspondant à la sonde.

rouge de 0.1 eV (800 cm^{-1}) entre la théorie et l'expérience. Ce décalage n'est pas expliqué pour le moment car même si l'expérience se fait à des agrégats de tailles différentes, le calcul ne semble pas montrer de différence entre les tailles.

Il serait intéressant de pouvoir changer l'énergie d'excitation expérimentalement, afin de balayer l'ensemble du spectre d'absorption pour confirmer l'ensemble du calcul.

Référence	Taille d'agrégat	Position	$FWHM$	Intensité
Réf. [58] (voir texte)	≈ 800	≈ 1.57	NC	NC
Réf. [10]	≈ 300	2.22	0.02	1.0
Réf. [10]	≈ 300	2.30	0.03	0.36
Réf. [58](voir texte)	≈ 800	≈ 4.66	NC	NC

TABLE V.8 – Caractéristiques des bandes d'absorptions expérimentales connues sur $BaAr_n$. Les positions (centre) et les largeurs à mi-hauteur ($FWHM$) sont exprimées en eV. Les intensités des bandes sont exprimées en unité arbitraire normalisée.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre présente un ensemble de résultats théoriques : les deux premières parties présentent les résultats sur les diatomiques $BaAr$ et Ba^+Ar , la partie suivante présente les géométries à l'équilibre pour les agrégats $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n et la dernière partie regroupe les spectres d'absorption de $BaAr_n$ pour différents n , à une température fixe de 35 K.

Les courbes de potentiel de $BaAr$ et Ba^+Ar jouent un rôle important pour la modélisation de $BaAr_n$ car (après "diabatisation") elles sont au cœur de l'approximation DIM.

Le peu d'informations expérimentales ne permet pas de discuter le grand ensemble d'états excités de $BaAr$ calculés. La seule comparaison possible est celle des états asymptotiques (niveau atomique de Ba). Celle-ci est relativement bonne puisque 80% des asymptotes calculées se trouvent dans une fourchette d'erreur de $\pm 200\text{ cm}^{-1}$ par rapport à l'expérience.

La littérature sur les états calculés de Ba^+Ar est plus riche. La comparaison entre données théoriques et expérimentales de Ba^+Ar est plutôt bonne.

Outre la validation des calculs, la comparaison théorie/expériences permet de donner l'intervalle de confiance des calculs. Il apparaît que sur la diatomique, on peut s'attendre à des erreurs sur les puits de l'ordre⁵ de 140 cm^{-1} . Cet ordre de grandeur sera à prendre

5. Cette erreur est calculée sur une moyenne des erreurs de Ba^+Ar entre théorie et expérience.

en compte lorsque, sur l'agrégat, le nombre de voisin du baryum sera nettement plus grand, augmentant de ce fait l'erreur théorique commise.

L'optimisation de géométrie permet d'une part de fournir des géométries initiales pour la dynamique mais également de montrer qu'entre le neutre $BaAr_n$ et l'ion Ba^+Ar_n , la position du baryum n'est pas la même : dans le cas du neutre, le baryum est à la surface de l'agrégat alors que pour l'ion, sa plus grande affinité avec l'argon le stabilise à l'intérieur. Cette différence de localisation permettra de discuter de la dynamique effectuée sur des états de Rydberg (à 4.7 eV), plus proches des états de l'ion que du neutre.

Bien que non utilisés par la suite, les spectres d'absorption révèlent qu'aux hautes énergies (supérieures à 3 eV) les structures des bandes d'absorption deviennent complexes et dépendent fortement de la taille de l'agrégat. Une étude expérimentale dans cette gamme d'énergie permettrait d'une part de valider le modèle de simulation des spectres et d'autre part serait un moyen indirect de valider le calcul des courbes de potentiel de $BaAr$ dans les états excités.

VI

Dynamique de $BaAr_n$

Introduction

CE chapitre traite de la dynamique d'états excités d'un atome de baryum, déposé sur un agrégat d'argon ($BaAr_n$). Bien que ce système ait déjà été étudié [10, 11, 13, 126], l'originalité de cette thèse réside dans plusieurs points :

- La dynamique est observée en temps réel, c.a.d. que l'on peut étudier le chemin réactionnel au cours du temps. L'ensemble des résultats obtenus dans les études précédentes provenait de mesures de fluorescence ne permettant que d'observer l'état final.
- L'excitation électronique n'est absolument pas du même ordre de grandeur : l'excitation utilisée ici est relativement élevée (environ 4.7 eV) alors que les résultats précédents étudiaient le premier état résonnant du baryum (aux alentours de 1 eV).
- Les résultats expérimentaux de ce chapitre seront comparés à la simulation de l'expérience afin d'apporter un maximum d'informations sur la dynamique observée. Cette simulation représente également un défi pour les connaissances actuelles, au regard du nombre d'états électroniques et du nombre de degrés de liberté à traiter.

Comme nous allons le voir, l'excitation électronique amène une dynamique relativement riche et complexe entre le baryum et l'agrégat. L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté à la Section VI.1, ceux de la simulation le sont à la Section VI.2. La discussion (Section VI.3) sera axée essentiellement sur deux points, la comparaison théorie/expérience et la dynamique observée.

Résultats expérimentaux

L'expérience permet, grâce à l'utilisation d'une technique pompe-sonde (présentée au Chapitre III), de mesurer la dynamique en temps réel du système $BaAr_n$. La mesure peut être réalisée soit par des spectres de photo-électrons résolus en temps (Section VI.1.1) pour différentes énergies de la sonde soit par des spectres de photo-ions également résolus en temps (Section VI.1.2). Les spectres de photo-électrons renseignent sur l'évolution des niveaux électroniques au cours de la dynamique alors que les photo-ions renseignent sur l'évolution des ions (en quantité et en énergie).

VI.1.1 Spectres de photo-électrons

Un exemple de spectre de photo-électrons est représenté sur la Figure VI.1 (en trait noir), Ce spectre obtenu à partir du VMI (voir Section III.2.3) permet de résoudre l'énergie cinétique (exprimée ici en eV) des électrons¹. L'ajustement du spectre par MCMC (voir Section III.2.5) est également représenté : les gaussiennes trouvées par la méthode sont représentées en trait rouge, le fond exponentiel décroissant est représenté en trait bleu. Enfin, le résultat de l'ajustement (*i.e.* la somme des gaussiennes et du fond) est représenté en trait jaune sur la figure.

Pour chaque délai pompe-sonde, on obtient un spectre de photo-électrons tel que celui présenté ci-dessus. On obtient une représentation en trois dimensions (temps, énergie, signal). Les deux parties suivantes présentent les spectres de photo-électrons résolus en temps pour deux énergies sondes (l'énergie de la pompe étant toujours la même : 4.66 eV) : 1.56 ou 3.12 eV. L'optimisation automatique est également effectuée sur chaque spectre permettant d'indiquer la dépendance temporelle de chaque composante.

Sonde à 1.56 eV (800 nm)

Le spectre de photo-électrons résolu en temps obtenu par la sonde à 1.56 eV est représenté sur la Figure VI.2. La position des gaussiennes obtenues par l'ajustement des spectres est représentée par des points blancs.

1. Le VMI permet également d'accéder à la direction de la particule éjectée (son anisotropie). Bien que les images obtenus sont polarisées, nous n'avons pas remarqué de dépendance temporelle de cette polarisation. Nous n'avons considéré que la partie isotrope des images (soit P_0 dans le développement pBASEX (voir Chapitre III))

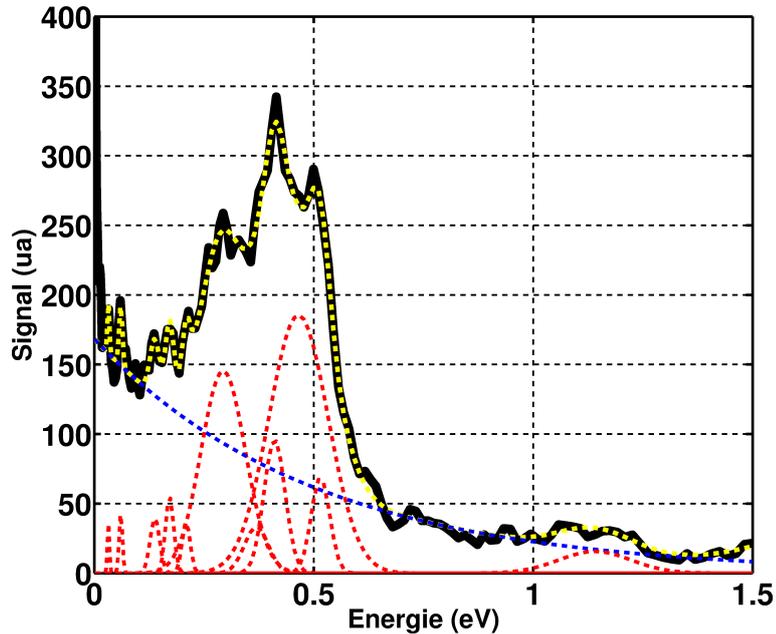


FIGURE VI.1 – Spectre de photo-électrons obtenu à $t = 70$ ps. Le signal expérimental est représenté en noir, les fonctions de l'ajustement MCMC (voir texte) sont représentées en rouge et bleu, le signal ajusté est représenté en jaune.

Le rapport signal sur bruit faible ne rend pas aisée la discussion des résultats ; cependant, on remarque essentiellement quatre zones temporelles : de 0 à 0.7 ps, de 0.7 à 4 ps, de 4 à 7 ps et après 7 ps.

Un signal constant entre 0.1 eV et 0.3 eV est observé, il est également visible avec la pompe ou la sonde seule. Ce signal est dû à une ionisation multi-photonique de la pompe ou de la sonde seule, il sera ignoré par la suite.

Le paragraphe suivant présente l'évolution du signal des photo-électrons au cours du temps :

De 0 à 0.7 ps On observe une bande intense aux alentours de 0.5 eV ainsi qu'une composante à 1.2 eV. La bande à 0.5 eV augmente très légèrement en énergie durant cette période (d'environ 0.1 eV) alors que la bande à 1.2 eV semble constante.

De 0.7 à 4 ps La bande à 0.5 eV diminue fortement en intensité, il n'est plus véritablement possible de suivre son comportement. La bande à 1.2 eV chute en énergie pour terminer à environ 1.0 eV à 4 ps, elle n'est plus observable au delà de 4 ps à cause de la faiblesse du signal.

De 4 à 7 ps On observe une grande augmentation de l'intensité du signal, avec des photo-électrons ayant des énergies cinétiques comprises entre 0 et 0.6 eV.

À partir de 7 ps Le spectre de photo-électrons devient approximativement constant. Le spectre de photo-électrons a été moyenné (afin d'améliorer le signal sur bruit)

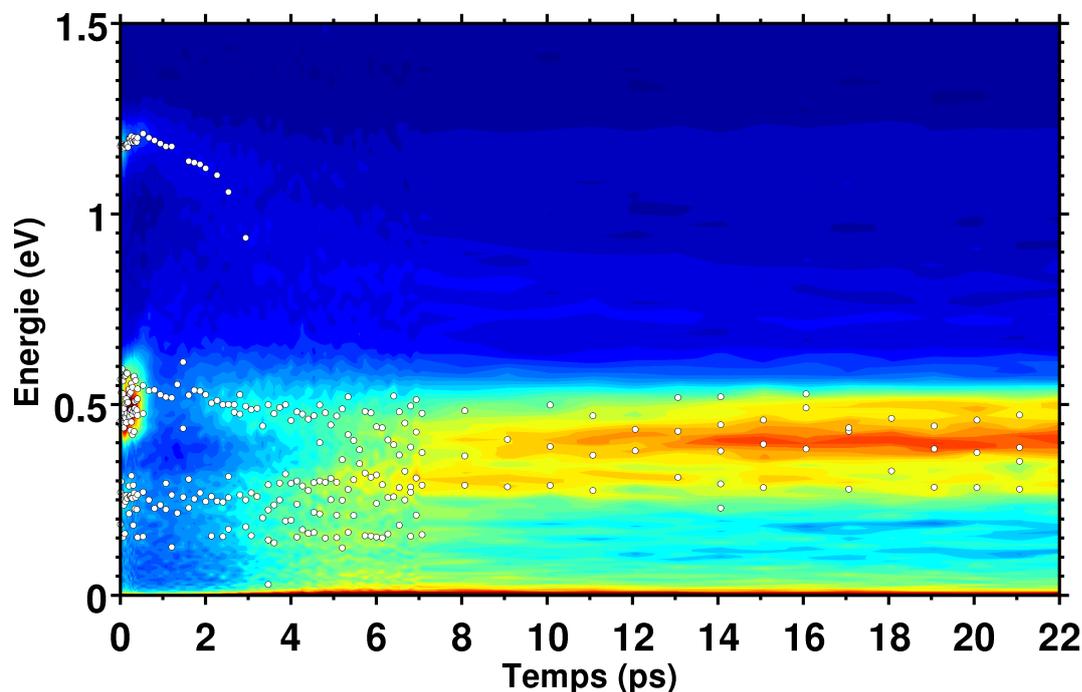


FIGURE VI.2 – Spectre de photo-électrons (expérimental) résolu en temps avec la sonde à 1.56 eV. L'intensité est représentée en fausse couleur du bleu au rouge. Les points blancs représentent la position des gaussiennes de l'ajustement MCMC.

de 10 à 100 ps. Il est représenté sur la Figure VI.3. L'ajustement (en rouge sur la figure) trouve des gaussiennes centrées à 0.15, 0.28, 0.38, 0.47, 0.51, et 1.1 eV.

Sonde à 3.12 eV (400 nm)

Le spectre de photo-électrons résolu en temps obtenu par la sonde à 3.12 eV est représenté sur la Figure VI.4.

Le spectre est uniquement composé d'un signal constant en énergie : seule son intensité varie au cours du temps. Le signal augmente fortement à partir de 7 ps. L'ajustement du signal moyenné entre 7 et 100 ps donne des composantes centrées sur les mêmes positions que celles obtenues avec la sonde à 1.56 eV. La ressemblance à partir de 7 ps entre les sondes à 1.56 et 3.12 eV doit être soulignée. Elle sera discutée ultérieurement.

VI.1.2 Détection de Ba^+

Le principe de détection des ions est le même que pour les électrons, sauf que l'on change le signe des potentiels d'extractions sur le VMI de manière à attirer les charges de signe différent.

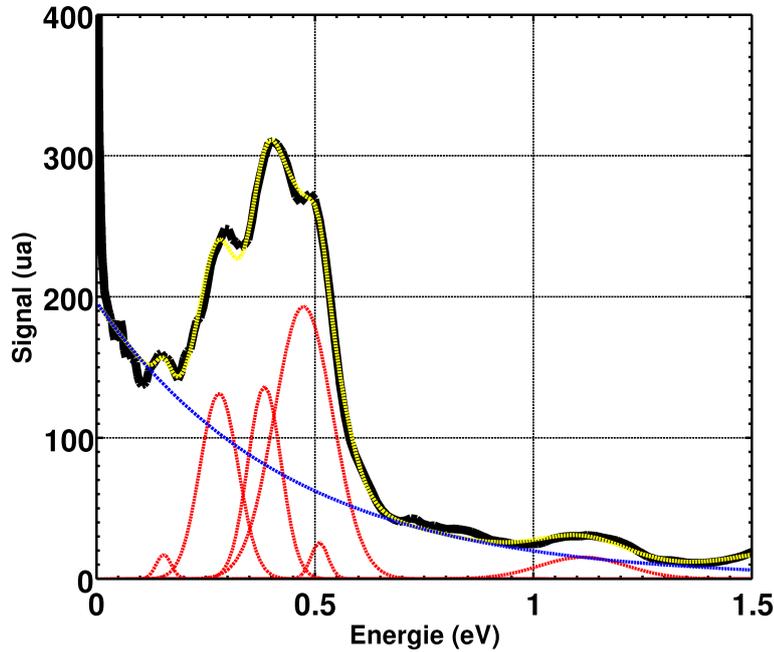


FIGURE VI.3 – Spectre de photo-électrons expérimental moyenné de 10 à 100 ps. Le signal expérimental est représenté en noir, les fonctions de l’ajustement sont représentées en rouge et bleu, le signal ajusté est représenté en jaune.

Dans la configuration actuelle, il n’est pas possible de détecter $Ba^+ Ar_n$. En effet, un système avec une telle masse (environ 10^4 *mua*) ne peut être dévié par les potentiels électrostatiques appliqués sur le VMI. Par contre, on peut détecter des masses plus petites. En particulier, nous avons détecté² Ba^+ . Nous obtenons des spectres de photo-ions permettant de résoudre l’énergie cinétique de Ba^+ au cours du temps.

En intégrant sur toutes les vitesses de l’ion Ba^+ , on obtient le signal total d’ion au cours du temps, celui-ci est représenté par des carrés noirs sur la Figure VI.5. La vitesse moyenne³ de Ba^+ , obtenue en intégrant sur le temps, est représentée sur la Figure VI.6.

L’ajustement du signal d’ion par une base (le résultat de l’ajustement est présenté en rouge sur la Figure VI.5) permet de déterminer la distribution de probabilité de détection $f(t)$ définie par $S(t) = \int_0^t f(t') dt'$ où $S(t)$ est le signal expérimental au temps t . La fonction de distribution est représentée en bleu sur la Figure VI.5. Elle montre que la détection de Ba^+ est composée d’un pic important, centré à 9.4 ps avec une largeur de ± 8 ps, puis d’une queue moins importante jusqu’à 60 ps.

La vitesse de Ba^+ éjecté est comprise entre 0 et 500 m.s^{-1} avec un maximum à environ

2. La présence de Ba^+ seul a été vérifiée d’une part à l’aide du spectromètre à temps de vol (voir Chapitre III) mais également en analysant les images. En particulier, nous avons la certitude que Ba^+ n’est pas accompagné d’atomes d’argon.

3. La vitesse moyenne de Ba^+ est pertinente car, dans les spectres de photo-ions, la vitesse de l’ion Ba^+ est constante quelque soit le délai pompe-sonde.

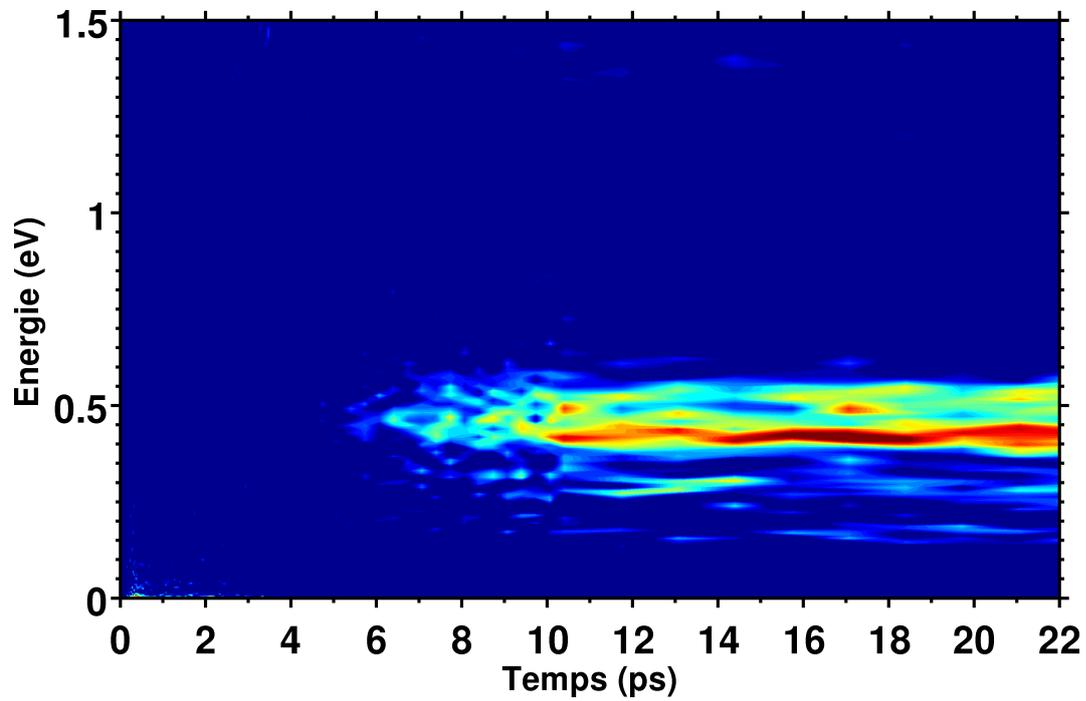


FIGURE VI.4 – Spectre de photo-électrons (expérimental) résolu en temps avec la sonde à 3.12 eV. L'intensité est représentée en fausse couleur du bleu au rouge.

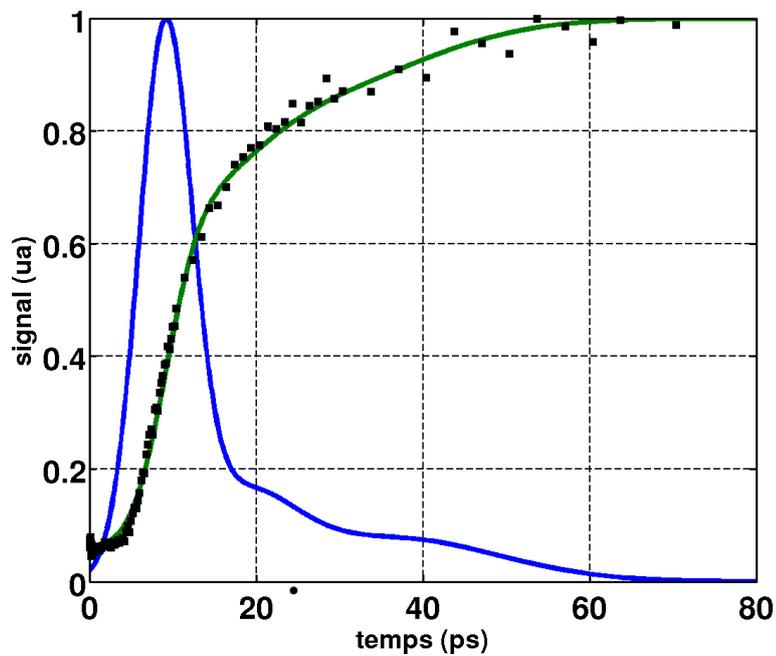


FIGURE VI.5 – Signal de l'ion Ba^+ au cours du temps (carrés noirs). La courbe rouge représente l'ajustement de ce signal et la courbe bleue la distribution de probabilité de détection $f(t)$ qui en est déduite (voir texte).

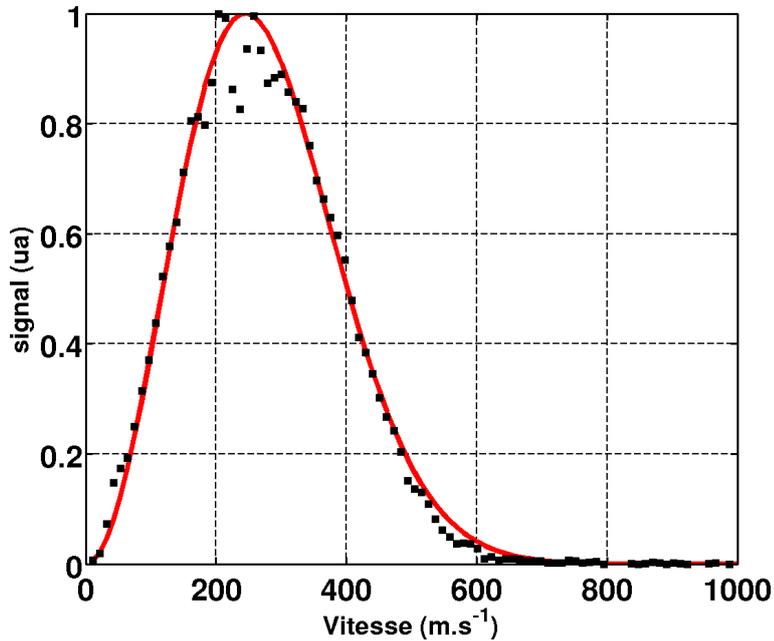


FIGURE VI.6 – Vitesse moyenne (de 0 à 100 ps) de l’ion Ba^+ . Les données expérimentales sont représentées par des carrés noirs, la courbe en rouge représente l’ajustement des données expérimentales par une maxwellienne centrée à une température de 495 K.

250 m.s^{-1} . L’ajustement des données expérimentales par une maxwellienne (en rouge sur la Figure VI.5) fait correspondre cette distribution de vitesse à une température égale à 495 K.

Une mesure des taux de comptage à 42 ps entre ions et électrons au niveau du VMI a été effectuée [127]. En retranchant les contributions des lasers pompe et sonde seuls, on mesure 70 électrons par tir laser, pour 39 ions Ba^+ . On peut en déduire que le ratio entre électron et ion Ba^+ est de $55 \pm 10\%$. Ce qui signifie que la quantité d’ions est relativement importante vis à vis du nombre d’électrons (les autres ions étant $Ba^+ Ar_n$). On peut alors supposer que le nombre de Ba^+ éjecté est relativement important.

VI.1.3 Conclusion expérimentale

À la lumière des résultats expérimentaux, on peut affirmer :

- L’absence de détection de Ba^+ avant 7 ps prouve que la dynamique observée avant ce temps est uniquement une dynamique de Ba au contact avec l’agrégat d’argon.
- Par contre, après 7 ps, il existe un canal qui conduit à l’éjection du baryum hors de l’agrégat, ce canal est probable à près de 55% (à 42 ps).
- À partir de 7 ps environ, l’ionisation devient multi-photonique. En effet, à partir de ce temps, la similitude des spectres de photo-électrons entre la sonde à 800 et 400 nm indique que le spectre obtenu à 800 nm est en réalité un spectre à deux

photons, équivalent à un photon 400 nm (Voir Figure VI.7). Si ce résultat peut surprendre au premier abord, nous verrons plus loin qu'il est la conséquence d'une relaxation électronique⁴ importante du système, cette relaxation étant liée à la dynamique.

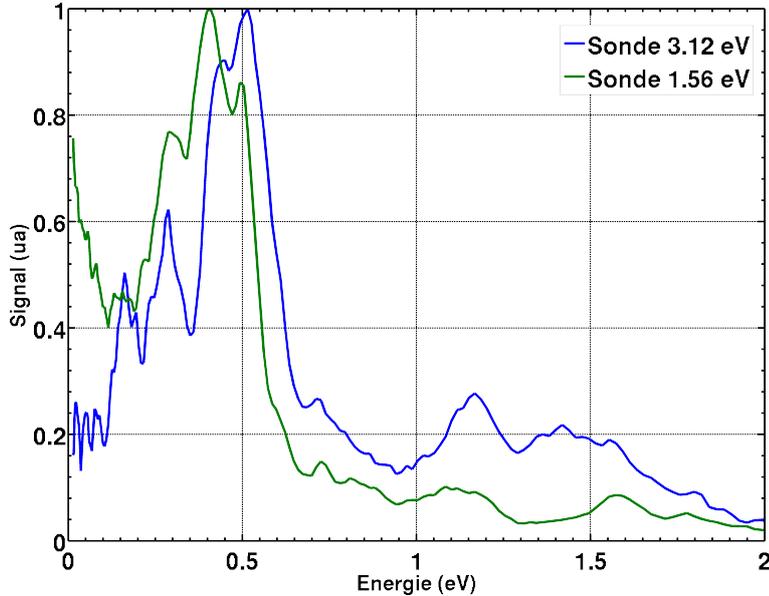


FIGURE VI.7 – Comparaison des spectres de photo-électrons expérimentaux, moyennés à partir de 12 ps, pour les sondes à 1.56 eV (en vert) et 3.12 eV (en bleu)

L'interprétation de la dynamique sera réalisée ultérieurement (Section VI.3.2) à l'aide des résultats théoriques qui vont compléter les résultats expérimentaux.

SECTION VI.2

Résultats théoriques

L'utilisation de mesures résolues en temps ainsi que l'excitation électronique importante ont nécessité le développement d'une technique de dynamique originale dont le principe est décrit au Chapitre IV. L'idée principale de la dynamique est de simuler l'expérience, cela suppose de simuler au mieux le système physique mais également les résultats expérimentaux.

La première partie (Section VI.2.1) présente le système utilisé par la suite et l'influence du pas de projection (Δt_p) sur la dynamique. Les parties suivantes regroupent les résultats obtenus sur la simulation de la dynamique : les spectres de photo-électrons (Sec-

4. On peut déjà estimer que cette relaxation est comprise entre 1.5 et 3 eV (valeur du deuxième photon permettant d'ioniser à cette énergie).

Paramètres	Valeur	
Taille de l'agrégat	250 atomes Ar	
Température Initiale	35 K	Sec. IV.4.4
Nombre de trajectoires	300	
Δt_p	50 fs	Sec. IV.4.3
Laser pompe : ω_p	4.68 eV	Eq. IV.71
Laser pompe : τ_p (FMWH)	100 fs	Eq. IV.72
Laser sonde : ω_p	1.56 eV	Eq. IV.78
Laser sonde : τ_p (FMWH)	100 fs	Eq. IV.79
Laser sonde : m	1,2	Eq. IV.80
Taille de la base DIM pour $BaAr_n$	170 déterminants	Sec. IV.3.2
Taille de la base DIM pour Ba^+Ar_n	9 déterminants	Sec. IV.3.5

TABLE VI.1 – Paramètres de la simulation

tion VI.2.2), l'éjection de Ba^+ (Section VI.2.3) ainsi que d'autres observables comme la vitesse des noyaux ou certaines distances caractéristiques (Section VI.2.4).

VI.2.1 Paramètres de la simulation

Afin de simuler au mieux l'expérience, il est nécessaire d'adapter les paramètres de la simulation. Les deux principaux choix dans notre méthode sont : la taille de l'agrégat (en nombre d'atomes d'argon) et le choix du pas temporel de projection (Δt_p , voir Section IV.4).

Le Tableau VI.1 regroupe l'ensemble des paramètres de la simulation ainsi que les sections de ce manuscrit auxquels ces paramètres se rattachent. Les deux parties suivantes détaillent plus précisément deux de ces paramètres : la taille du système $BaAr_n$ et le Δt_p choisi.

Choix de la taille d'agrégat

L'expérience est menée sur le système $BaAr_n$ où la distribution de taille n est centrée sur environ 800 atomes d'argon. Le temps de calcul deviendrait beaucoup trop grand pour simuler à la fois une telle taille d'agrégat et la distribution. Nous avons donc choisi d'utiliser une taille d'agrégat fixe mais également plus petite.

Pour tester la méthode, nous avons utilisé le système $BaAr_{55}$, ensuite nous avons mené quelques dynamiques sur des systèmes plus gros tels que $BaAr_{250}$ et $BaAr_{309}$. Les dynamiques (notamment les énergies) ne sont bien sûr pas totalement identiques, cependant les mécanismes et les tendances de la dynamiques sont similaires pour ces trois tailles.

La partie suivante présente les tests que nous avons menés sur $BaAr_{55}$ en faisant varier le paramètre de saut Δt_p .

Par la suite, nous utiliserons dans les simulations un $\Delta t_p = 50 \text{ fs}$ avec le système $BaAr_{250}$ (voir Tableau VI.1).

Influence du pas de projection (Δt_p)

L'influence du Δt_p a été étudiée sur deux observables de la dynamique : la valeur moyenne du champ moyen et les spectres de photo-électrons aux temps longs ($t > 10 \text{ ps}$). Ces études ont été menées sur 300 trajectoires de $BaAr_{55}$ ayant comme température initiale 35 K.

Valeur du champ moyen La distribution des valeurs du potentiel moyen pour différents Δt_p est représentée sur la Figure VI.8. Chaque graphique est obtenu en prenant la valeur du potentiel moyen pour chacune des trajectoires, cette valeur est ensuite représentée sur un histogramme.

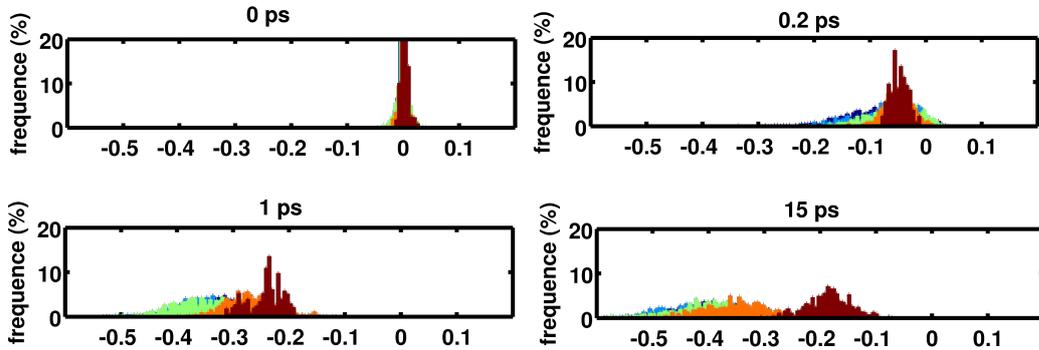


FIGURE VI.8 – Distribution (en eV) du potentiel moyen ($\langle E_p \rangle$) au cours du temps pour 300 trajectoires sur $BaAr_{55}$. Le temps de la dynamique est indiqué en haut des graphiques en ps. Les couleurs dépendent du Δt_p : bleu foncé : 15 fs, bleu clair : 50 fs, vert : 100 fs, orange : 1000 fs et rouge foncé : ∞ .

L'étude a été menée pour $\Delta t_p = 15, 50, 100, 1000 \text{ fs}$ mais également avec $\Delta t_p = \infty$ c.a.d. en champ moyen "classique". Cette étude montre que :

- la projection à un intervalle de temps régulier permet une exploration plus grande par le paquet d'ondes des surfaces de potentiel, par rapport à un champ moyen sans projection. En effet, on remarque que la distribution du potentiel moyen sans saut ($\Delta t_p = \infty$) reste essentiellement centrée entre -0.1 et -0.25 eV à 15 ps alors que celle-ci s'étale de -0.3 à -0.6 eV dans le cas où $\Delta t_p = 15, 50, 100 \text{ fs}$ et de -0.2 à -0.5 eV dans le cas où $\Delta t_p = 1000 \text{ fs}$.

- d'un point de vue statistique pour les trajectoires utilisant un $\Delta t_p = 15, 50, 100 \text{ fs}$, les distributions deviennent rapidement équivalentes (après 400 fs). Le cas avec $\Delta t_p = 1000 \text{ fs}$ atteint également la même distribution mais au bout d'un délai beaucoup plus grand (de l'ordre de 20 ps).

Le peu de différence entre $\Delta t_p = 15, 50, 100 \text{ fs}$ semble indiquer que l'influence du Δt_p est négligeable pour chacun de ces pas. Ceci est confirmé par les dynamiques qui suivent un comportement similaire pour chacun de ces temps de projection (voir paragraphe suivant). La plus grande différence entre chacun de ces pas est le temps caractéristique des différents processus. Cela signifie que dans nos dynamiques, le temps n'est pas forcément "exact", puisqu'il dépend du Δt_p . Néanmoins, la différence de temps entre toutes les dynamiques (à $\Delta t_p = 15, 50, 100 \text{ fs}$) est de l'ordre de 1 ps, ce qui est raisonnable dans notre étude et nous donne l'erreur commise (sur le temps) par la théorie.

Spectre de photo-électrons après 20 ps Pour les dynamiques à $\Delta t_p = 15, 50, 100 \text{ fs}$ les spectres de photo-électrons deviennent constants à partir d'environ 10 ps (les autres Δt_p ne sont pas présentés car ils ne sont pas pertinents). Ils sont représentés pour chaque Δt_p sur la Figure VI.9. On remarque que pour ces trois intervalles de projection, le spectre de photo-électrons est identique pour ce qui est des énergies, seule l'intensité relative de chacune des bandes est différente⁵ (en particulier pour $\Delta t_p = 15 \text{ fs}$).

Le peu de différence entre les spectres de photo-électrons après un temps aussi grand confirme que le Δt_p modifie peu les mécanismes de la dynamique. Par la suite, nous l'avons fixé arbitrairement à 50 fs.

Les prochains résultats seront présentés (sauf indication particulière) pour des dynamiques de $BaAr_{250}$ avec $\Delta t_p = 50 \text{ fs}$.

VI.2.2 Spectres de photo-électrons

Les spectres de photo-électrons sont calculés pour différents temps de la dynamique à partir des équations décrites à la Section IV.4.4 et des paramètres résumés au Tableau VI.1. Les spectres ont été calculés pour deux énergies sondes (en changeant le m de l'Équation IV.80) avec pour énergie sonde, celle de l'expérience, soit 1.56 eV.

5. La similitude des énergies dans le spectre de photo-électrons est due au fait que les états finaux pour les $\Delta t_p = 15, 50, 100 \text{ fs}$ sont identiques. Par contre, le ratio entre ces états finaux est légèrement différent pour le $\Delta t_p = 15 \text{ fs}$ par rapport aux deux autres, conduisant à une intensité différente de chacun de ces canaux.

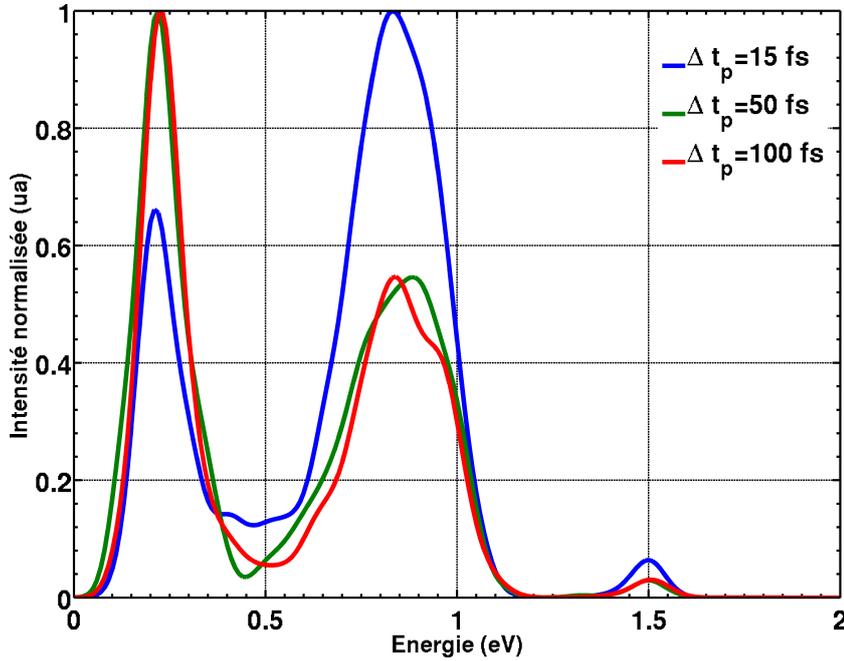


FIGURE VI.9 – Spectres de photo-électrons sur $BaAr_{55}$, à $t = 20 ps$ pour $\Delta t_p = 15, 50, 100 fs$.

Sonde à 1.56 eV ($m = 1$)

Le spectre de photo-électrons calculé pour un photon sonde de 1.56 eV est représenté sur la Figure VI.10. Il est composé de plusieurs zones temporelles :

De 0 à 100 fs On voit deux structures à énergie constante dont le maximum est à 0.55 et 1.26 eV.

De 100 à 400 fs La bande à 0.55 eV présente deux comportements : d'une part elle s'élargit de 0.5 à 0.7 eV et d'autre part, elle augmente en énergie. À $t = 400 fs$, le maximum de la bande est à 0.7 eV. La bande à 1.12 eV commence à diminuer en énergie : elle devient non visible après $t = 5.5 ps$ à l'énergie 0.85 eV.

de 1.0 à 4.9 ps La bande à 0.7 eV diminue très lentement en énergie : elle est à 0.38 eV à $t = 4.8 ps$.

de 4.9 à 8.0 ps La bande à 0.38 eV chute brutalement, elle n'est plus visible après 8.0 ps. C'est également à ce moment (8 ps) que la bande de haute énergie (0.9 eV) ne devient plus facilement visible.

Au delà de 8.0 ps Le spectre de photo-électrons ne contient plus aucun signal : il n'est plus possible d'ioniser avec un seul photon sonde.

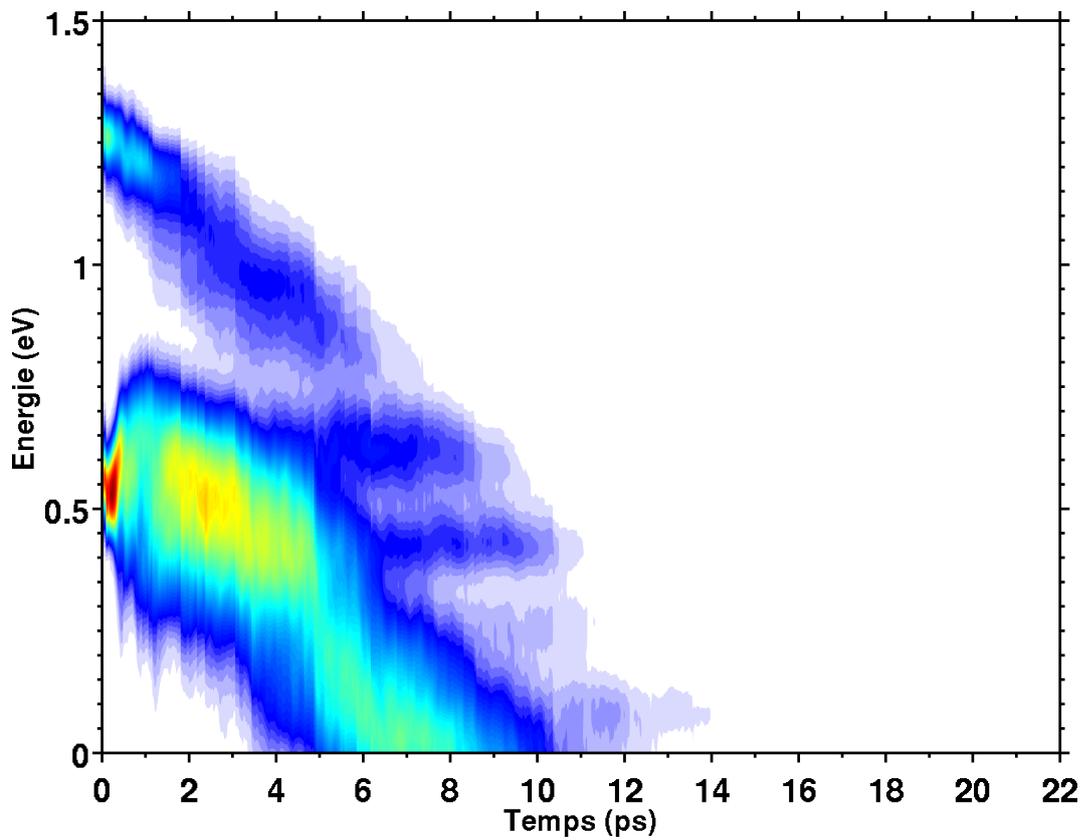


FIGURE VI.10 – Spectre de photo-électrons simulé pour une sonde 1.56 eV ($m = 1$). L'intensité est représentée en fausse couleur du bleu au rouge (le zéro est en blanc).

Sonde à 3.12 eV ($m = 2$)

Le spectre de photo-électrons calculé pour deux photons sonde de 1.56 eV (soit 3.12 eV) est représenté sur la Figure VI.11.

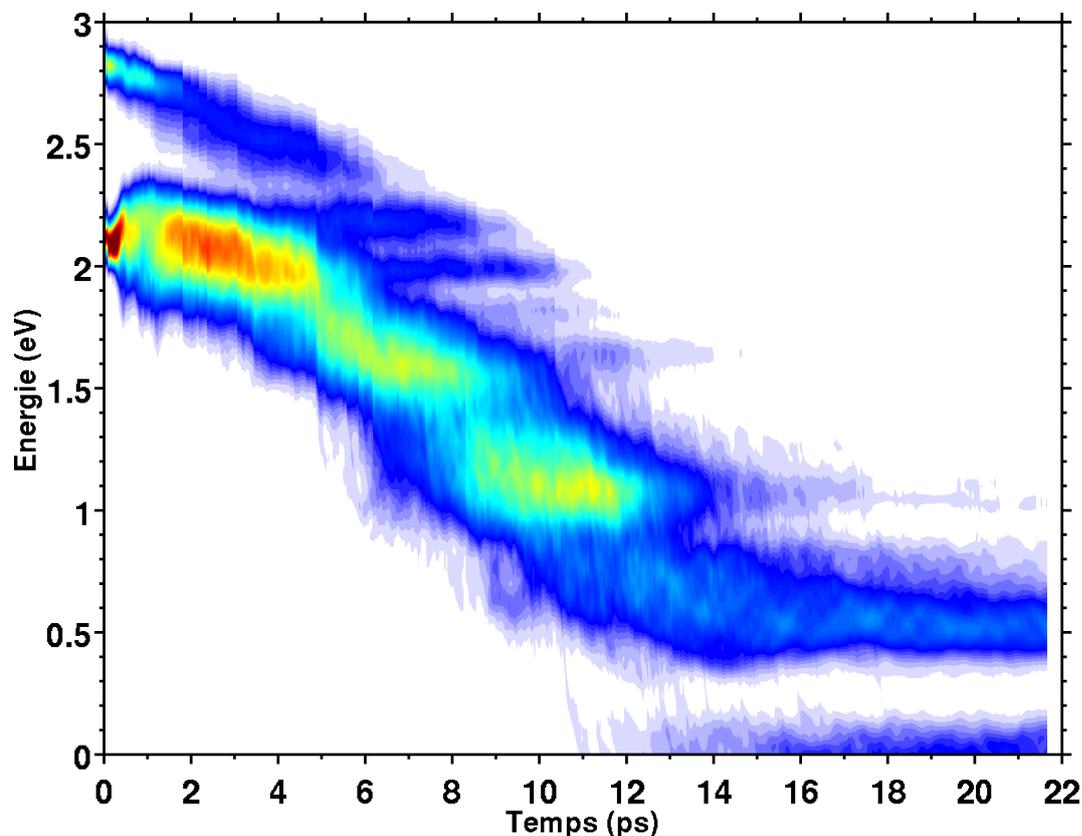


FIGURE VI.11 – Spectre de photo-électrons simulé pour une sonde 3.12 eV ($m = 2$). L'intensité est représentée en fausse couleur du bleu au rouge (le zéro est en blanc).

De 0 à 8 ps, le spectre de photo-électrons à deux photons sonde est identique au spectre précédent (à un photon sonde) à ceci près que les énergies des électrons sont décalées d'un photon (soit +1.56 eV). Ceci est dû au fait que le modèle ne prend pas en compte les moments dipolaires de transition vers le continuum : toutes les ionisations sont équivalentes, quand elles sont possibles en énergie.

Après 8 ps, le spectre montre des différences : le signal qui n'est plus visible à un photon sonde, l'est toujours à 2 photons :

De 8 à 12 ps Le spectre contient une bande assez large qui diminue légèrement en énergie au cours du temps : à $t = 8$ ps le maximum de la bande est 1.21 eV, alors qu'il est à 0.7 eV pour $t = 12$ ps.

À partir de 11 ps On observe une bande à énergie nulle (proche de 0 eV), celle-ci augmente légèrement en intensité au cours du temps.

Au delà de 12 ps Le spectre devient constant : on observe une bande dont le maximum est à 0.6 eV.

La simulation montre donc qu’après environ 8 ps, l’ionisation est possible uniquement à deux photons sondes avec des énergies de photo-électrons comprises entre 0 et 1 eV environ. Comme nous le verrons au moment de la discussion, la comparaison avec les résultats expérimentaux est très bonne.

VI.2.3 Éjection

Cette partie traite de l’éjection du baryum hors de l’agrégat. On recherche alors pour toutes les trajectoires si l’atome de baryum quitte l’agrégat.

Il apparaît que sur les simulations des gros agrégats tels que $BaAr_{250}$ et $BaAr_{309}$, il n’y a pas d’éjection d’atome de baryum hors de l’agrégat.

Sur des agrégats plus petits tel que $BaAr_{55}$, certaines trajectoires conduisent à l’éjection du baryum. Ce processus est relativement rare, il est donc difficile de faire une statistique dessus. Sur 300 trajectoires, 12 trajectoires conduisent à l’éjection (soit 4 %) pour $\Delta t_p = 50$ et 100 fs. Par contre pour le $\Delta t_p = 15$ fs, il n’y a qu’une seule trajectoire qui conduit à l’éjection (soit 0.3%)⁶.

Les seules informations que l’on puisse avoir sont (pour les $\Delta t_p = 50, 100$ fs sur $BaAr_{55}$) :

- La vitesse de l’atome Ba éjecté est comprise entre 100 et 200 $m.s^{-1}$.
- Les temps d’éjections sont compris entre 18 et 28 ps (avec un “maximum” à 20 ps).
- Le baryum est éjecté quelque fois avec un atome d’argon.

Il est clair que la simulation ne permet pas de reproduire et d’expliquer le processus d’éjection du baryum hors de l’agrégat. L’origine de la différence entre expérience et théorie sera traité lors de la discussion (Section VI.3).

VI.2.4 Distribution des distances et des vitesses

Afin de comprendre les processus se déroulant pendant la dynamique, il peut être intéressant de mesurer d’autres grandeurs. Deux grandeurs sont présentées ici : la distance minimale $BaAr$ et la vitesse du baryum pendant la dynamique.

Distance minimale $BaAr$

La distribution de la distance minimale $BaAr$ au cours du temps pour toutes les trajectoires est représentée sur la Figure VI.12.

6. Pour les autres Δt_p (1 ps et infini), il n’y pas d’éjection.

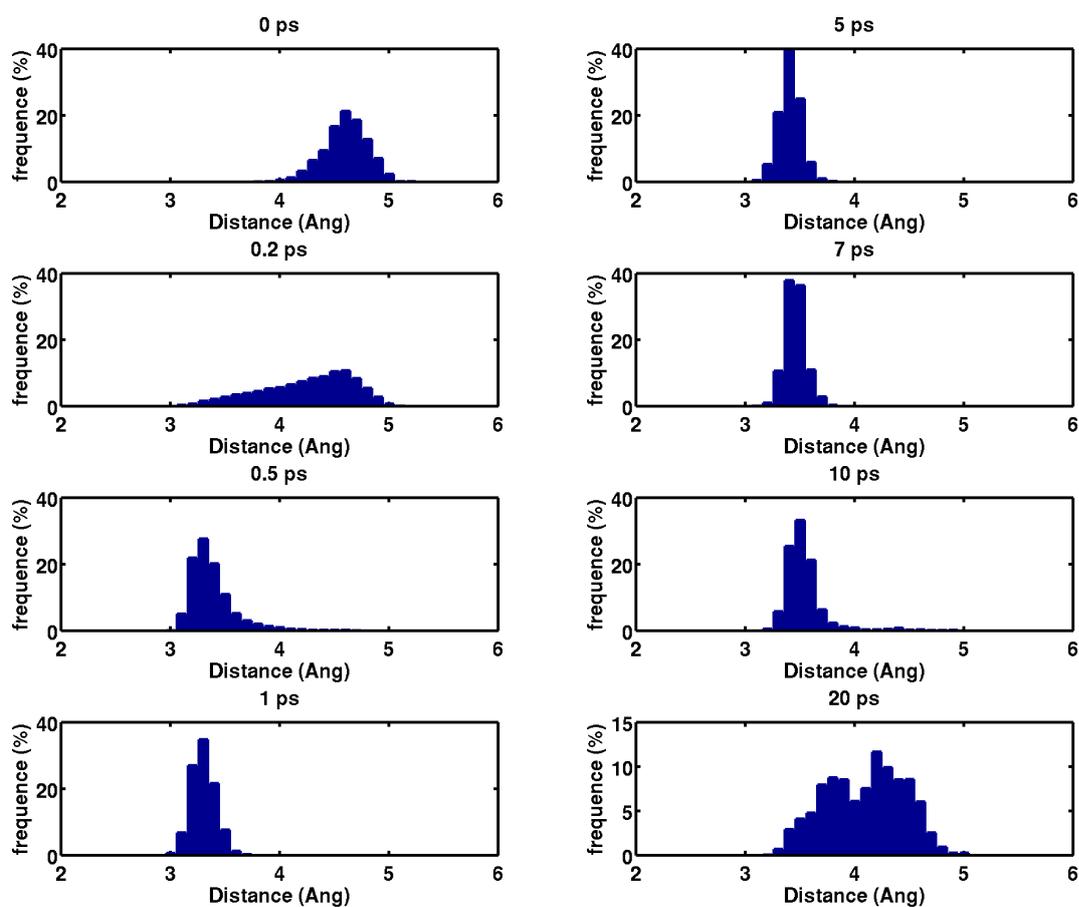


FIGURE VI.12 – Distribution de la distance minimale $BaAr$ (en Å) au cours du temps (indiqué en haut de chaque graphique).

La distance minimale renseigne sur l'environnement d'argon au cours du temps⁷.

Son évolution au cours du temps est :

À $t=0$ ps La distance minimale $BaAr$ est comprise entre 4 et 5 Å avec un maximum à 4.7 Å.

De 0.2 à 1.0 ps La distance diminue au cours de ce temps, la distribution se resserre autour de 3.3 Å à 1 ps.

De 1.0 ps à 10.0 ps La distribution de distance s'élargit et son maximum augmente légèrement : il est à 3.5 Å pour $t = 7$ ps.

Au delà de 10.0 ps La distribution présente deux maxima : à 3.8 Å et à 4.2 Å.

Vitesse de Ba

La distribution de la vitesse de l'atome Ba au cours du temps pour toutes les trajectoires est représentée sur la Figure VI.13.

Son évolution au cours du temps est :

À $t=0$ ps La vitesse est comprise entre 0 et 300 $m.s^{-1}$ avec un maximum à 40 $m.s^{-1}$. Cette distribution de vitesse est due à la température initiale de l'agrégat (35 K).

De 0 à 0.5 ps La vitesse de Ba augmente jusqu'à 0.5 ps où elle est comprise entre 200 et 600 $m.s^{-1}$.

Au delà de 0.5 ps La vitesse diminue. À partir de $t = 5$ ps, la distribution n'évolue plus : elle est comprise entre 0 et 200 $m.s^{-1}$ avec un maximum à 100 $m.s^{-1}$.

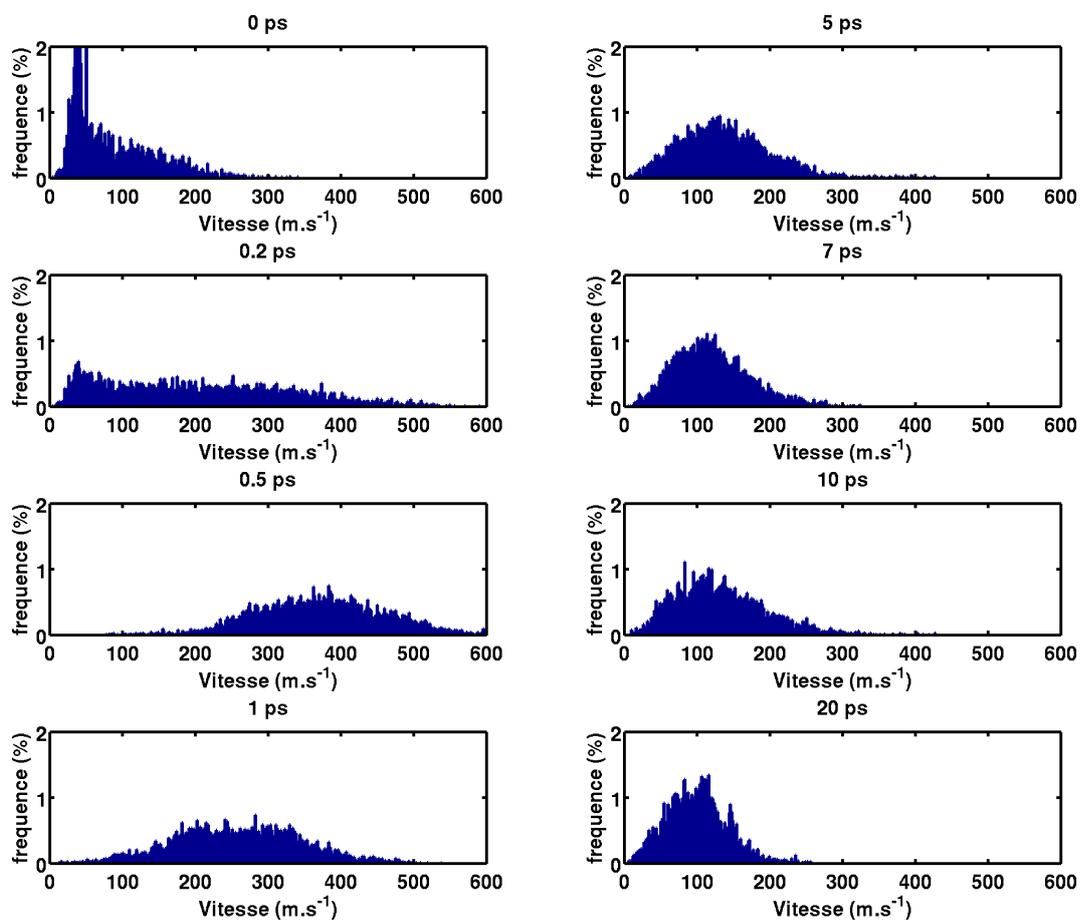
Comme l'atome de baryum reste au contact de l'agrégat, la diminution d'énergie cinétique à partir de 0.5 ps correspond au transfert d'énergie vibrationnelle vers l'agrégat, qui se réchauffe. Ce mécanisme est représenté sur la Figure VI.14 où la température de l'agrégat augmente au cours du temps : elle est de 35 K à $t = 0$ ps, pour se stabiliser à 61 K à $t = 15$ ps. À $t = 20$ ps, en moyenne 1 à 2 atomes d'argon sur les 250 sont éjectés de l'agrégat.

SECTION VI.3

Discussion

La première partie de la discussion (Section VI.3.1) compare les résultats expérimentaux avec ceux issus de la simulation. Ceci permet de discuter de la validité du modèle théorique et d'en déduire ses limites.

7. On peut également utiliser la position de l'atome de baryum par rapport au centre de masse de l'agrégat. Cependant à cause de la modification importante de l'agrégat, nous avons trouvé que cette dernière était moins lisible que la distance minimale présentée ici.

FIGURE VI.13 – Distribution de la vitesse de Ba (en $m.s^{-1}$) au cours du temps.

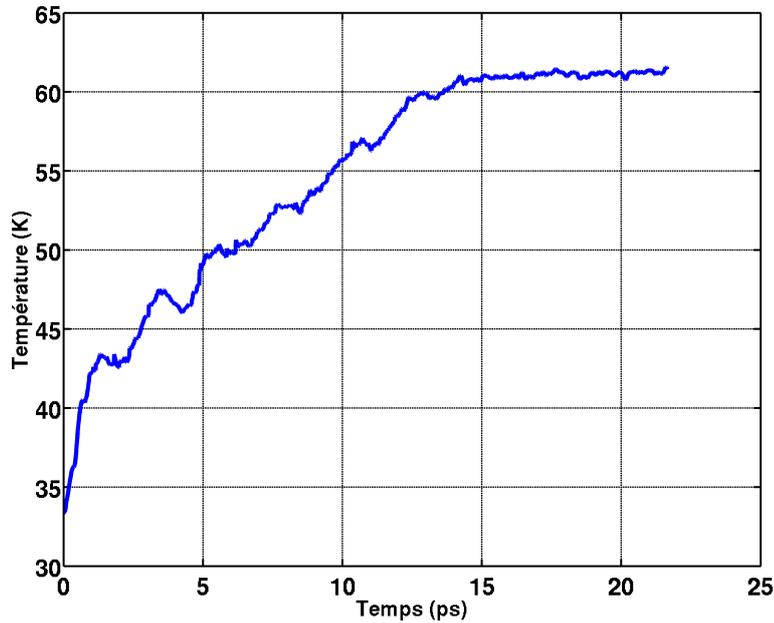


FIGURE VI.14 – Température de l’agrégat d’argon au cours de la dynamique.

La seconde partie (Section VI.3.2) présente à partir des résultats (expérimentaux et théoriques), les mécanismes mis en jeu dans cette dynamique complexe.

VI.3.1 Comparaison théorie/expérience

L’expérience fournit essentiellement deux informations : des spectres de photo-électrons résolus en temps et une détection de l’ion Ba^+ . Les parties suivantes comparent ces résultats à ceux obtenus dans la simulation.

Spectres de photo-électrons

La comparaison des spectres de photo-électrons expérimentaux et simulés est divisée en deux paragraphes : les similitudes et les différences.

Similitudes : Les spectres de photo-électrons expérimentaux et simulés pour un photon sonde (respectivement, Figures VI.2 et VI.10) montrent des similitudes :

- À $t = 0$ ps, deux bandes sont visibles : 0.5 et 1.2 eV pour l’expérience, 0.55 et 1.26 eV pour la simulation. La bande de haute énergie (1.2 eV) provient de l’ionisation vers le niveau fondamental de l’ion alors que la seconde bande de moindre énergie (0.5 eV) provient du premier état excité.
- La bande à 0.5 eV dans le spectre de photo-électrons expérimental augmente en énergie d’environ 0.1 eV entre 0 et 700 fs. Cette augmentation est également présente sur le spectre simulé où l’augmentation est d’environ 0.15 eV entre 0 et 400 fs.

- La bande à 1.2 eV chute en énergie entre 0 et 5.5 ps. Cette chute se termine dans l'expérience à 1.0 eV pour $t = 4.0$ ps, dans le cas de la simulation (où le signal est plus important) elle termine à environ 0.85 eV pour $t = 5.5$ ps. À $t = 4.0$ ps, elle vaut environ 0.90 eV dans le spectre théorique soit une différence de 0.05 eV (403 cm^{-1}) entre expérience et simulation.
- De 4.0 à 7.0 ps, le spectre expérimental montre une grande bande de photo-électrons comprise entre 0 et 0.6 eV. Ceci est également observé dans la simulation où, entre $t = 5.0$ et 8.0 ps, des photo-électrons sont attendus entre 0 et 0.7 eV (à noter que la théorie est mieux résolue que l'expérience dans cette partie).
- Après 7.0 ps, le spectre expérimental devient constant. Dans le cas de la simulation, le spectre à un photon sonde ne contient aucun signal, par contre le spectre à deux photons sonde (Figure VI.11) devient constant à partir de 11 ps.

Le fait que l'ionisation soit à deux photons sonde est vérifié également par l'expérience (voir Section VI.1.3). La correspondance entre théorie et expérience est donc bonne puisque la théorie montre également une ionisation à deux photons sonde (Figure VI.11).

Les spectres de photo-électrons à temps long (après 19 ps) sont représentés sur la Figure VI.15, le spectre expérimental est représenté en noir, le spectre simulé (à deux photons sonde) en rouge.

Le spectre expérimental possède une composante à énergie quasi-nulle (entre 0 et 0.19 eV), celle-ci est également vue dans la simulation (entre 0 et 0.22 eV). Le spectre expérimental possède un massif entre 0.2 et 0.6 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0.32 eV. Il possède trois structures à 0.3 eV, à 0.4 eV (maximum du massif) et à 0.5 eV. Dans le cas du spectre simulé, il y a également un massif dont le maximum est 0.53 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0.26 eV. L'erreur entre les maxima est de 0.13 eV (1050 cm^{-1}) entre expérience et simulation et elle est de 0.06 eV (480 cm^{-1}) pour la largeur à mi-hauteur. Le spectre simulé ne semble pas posséder de structures aussi marquées que dans le cas de l'expérience. Ces différences seront discutées en fonction de la dynamique à la section suivante (Section VI.3.2).

Différences : Il y a également des différences entre les spectres simulés et expérimentaux :

- Entre $t = 0.6$ et 4.8 ps, dans le cas du spectre simulé, il y a une bande de photo-électrons entre l'énergie 0.38 et 0.61 eV, celle-ci ne semble pas être visible dans le spectre expérimental. Cette bande est issue de l'ionisation vers le premier état excité de l'ion. Une raison possible de la différence entre simulation et expérience est que dans le cas de la simulation, les moments de transition dipolaire ne sont pas pris en compte. Il est tout à fait possible qu'il y ait des variations de moments dipolaires de transition le long des surfaces d'énergie potentielle parcourues entre

0.6 et 4.8 ps, ce qui a pour conséquence de ne plus rendre ce canal d'ionisation possible.

- Il y a également une différence entre le spectre expérimental et celui simulé à 2 photons sonde. Entre $t = 0$ et 7 ps le spectre expérimental ne contient que du bruit, alors que le spectre simulé indique que l'on devrait voir la même dynamique que celle observée à un photon sonde mais décalée en énergie du photon supplémentaire (soit environ +1.5 eV). Cette différence entre théorie et expérience est, là aussi, due à la non prise en compte du moment dipolaire de transition : il apparaît dans les études d'ionisation [128] que plus l'énergie d'ionisation est importante et moins l'ionisation est probable. Les probabilités d'ionisation ne sont pas prises en compte dans le calcul : l'ionisation est toujours possible, ce que l'expérience contredit.

On peut alors conclure que d'une manière générale, les spectres de photo-électrons simulés sont proches de ceux mesurés expérimentalement. Ceci prouve que notre méthode de dynamique permet de bien simuler l'expérience.

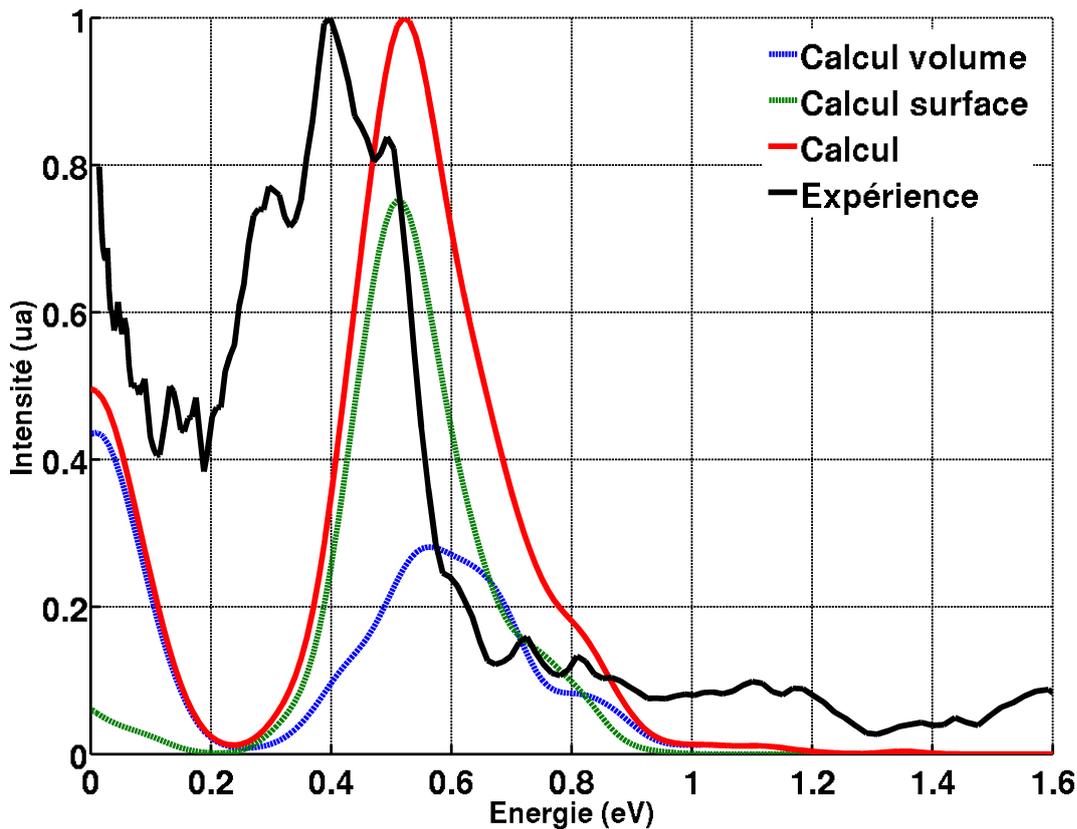


FIGURE VI.15 – Spectres de photo-électrons moyennés entre $t = 19$ et 21 ps. Le spectre expérimental est représenté en noir et celui simulé (à deux photons sonde) en rouge. Le spectre simulé provenant des trajectoires où Ba est en volume est représenté par des tirets bleus alors que celui où Ba est en surface est représenté par des tirets verts (voir Section VI.3.2).

Éjection

L'autre grandeur mesurée expérimentalement est l'éjection de l'ion Ba^+ (voir Figure VI.5), celle-ci est détectée à partir de $t = 5$ ps avec un maximum à 10 ps et continue jusqu'à 60 ps. La vitesse mesurée expérimentalement décrit une maxwellienne à la température de 495 K. Une mesure des taux de comptage [127], indique que le ratio entre électrons et ions Ba^+ est de $55 \pm 10\%$. On peut alors supposer que le nombre de Ba^+ est relativement important (Voir Section VI.1.2). Or, dans les simulations, l'éjection de Ba est extrêmement rare, voir inexistante pour les gros agrégats.

On peut remarquer que la température correspondant à la vitesse du baryum éjecté est très élevée par rapport à la température de l'agrégat (495 K pour 35 à 60 K), ceci indique que la dissociation de Ba n'est pas un processus thermique, tel qu'une évaporation de l'agrégat mais plutôt, par exemple, qu'elle résulte d'une courbe dissociative permettant à l'atome de baryum d'acquérir de l'énergie cinétique.

Cette différence importante entre théorie et expérience peut provenir de plusieurs possibilités :

1. l'éjection est due aux états triplets, ceux-ci n'étant pas présents dans le calcul,
2. l'éjection a lieu après, lorsque le baryum est ionisé par la sonde : il s'agit alors d'une dynamique de l'ion non prise en compte dans le calcul,
3. la méthode de dynamique utilisée ne permet pas à ce canal de dissociation d'exister.

Ces différentes possibilités sont discutées dans les paragraphes suivants.

États triplets L'idée que les état triplets seraient responsables de l'éjection provient de notre premier article⁸ sur ce sujet [58] où nous avons attribué les structures visibles dans le spectre de photo-électrons à temps long (Voir Figure VI.15) à des transitions atomiques provenant du baryum libre (éjecté). Afin d'ajuster au mieux les énergies mesurées, il a été nécessaire d'utiliser des états triplets (et singulets) du baryum (notamment les états $6s6p$, $6s7s$, $5d6p$ et $5d^2$). De plus, pour que l'ajustement soit optimal nous avons dû ajouter une gaussienne centrée à 0.45 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0.16 eV, cette gaussienne étant attribuée à des atomes de baryum restés au contact avec l'agrégat.

La correspondance de cette gaussienne pourrait être celle obtenue dans notre spectre simulé dont le centre est à 0.53 eV et la largeur à mi-hauteur de 0.26 eV (soit une erreur de 0.05 eV (403 cm^{-1}) sur la position et 0.1 eV (806 cm^{-1}) sur la largeur). L'absence des

8. Cet article [58] a été rédigé avant que la simulation présentée ici ne soit réalisée : il repose essentiellement sur les résultats expérimentaux.

états triplets dans notre simulation aurait donc comme conséquence l'absence d'éjection mais également la justification de l'absence de ces structures dans les spectres simulés. Cependant, lorsque que l'on analyse les états triplets de $BaAr$, on ne voit pas de différence fondamentale avec les états singulets présents aux mêmes énergies. On peut alors se demander en quoi ils apporteraient une dynamique différente des états singulets. D'ailleurs, plus les états sont excités (haut en énergie), plus le couplage spin-orbite est faible, ce qui signifie que la probabilité de passer d'un état singulet à un état triplet est faible. On peut alors supposer que si les états triplets conduisent à l'éjection du baryum, il est fortement probable que les états singulets le pourraient aussi, ce qui n'est pas le cas.

Dynamique de l'ion Comme nous le verrons dans la partie suivante traitant du mécanisme de la dynamique (Section VI.3.2), la dynamique simulée se termine sur deux cas possibles : soit l'atome de baryum reste dans le volume de l'agrégat, soit il quitte le volume pour retourner à la surface. Dans nos simulations, au bout de 20 ps, 63% des simulations ont conduit Ba à la surface de l'agrégat. Ce taux relativement élevé est proche de celui trouvé expérimentalement pour le taux de Ba^+ détecté. De plus, ce passage de l'intérieur à la surface n'est pas immédiat : il commence dans nos simulations à environ $t = 9$ ps, ce qui correspond au moment où, expérimentalement, on détecte l'éjection de Ba^+ .

On peut alors se demander :

1. Si nos potentiels ne sont pas trop liants par rapport à la réalité, piégeant trop efficacement l'atome de baryum lorsqu'il retourne à la surface.
2. Si l'éjection n'est pas une conséquence de l'ionisation par la sonde, l'éjection résulte alors d'une dynamique de l'ion et non pas du neutre.

Le premier point pourrait expliquer pourquoi l'agrégat se réchauffe énormément sans éjecter d'atomes d'argon (voir Figure VI.14), l'éjection d'atomes d'argon pourrait alors faciliter l'éjection de l'atome de baryum (c'est ce mécanisme qui se produit pour les petits agrégats où l'on constate l'éjection de $BaAr_x$ où $x = 0, 1, 2$). En effet, une importante éjection d'atomes d'argon peut conduire l'atome de baryum à ne plus être suffisamment lié et à partir tout seul. Ce point est contredit par l'expérience qui montre que la vitesse du baryum est trop importante par rapport à ce phénomène thermique, il est également contredit par la simulation qui indique que la vitesse du baryum est très faible après 9 ps (voir Figure VI.13).

Le deuxième point pourrait être dû à des états répulsifs de l'ion qui seraient peuplés par la sonde. Il y a par exemple dans les états $5d$ de Ba^+ des états répulsifs qui pourraient jouer ce rôle. On peut alors supposer que le double effet du passage du volume à la surface de l'agrégat et de l'excitation sur un niveau plutôt répulsif de l'ion, fournirait à la fois des électrons du système $BaAr_n$ et des ions Ba^+ avec une vitesse liée à cette

dissociation. Ce modèle expliquerait pourquoi la simulation retrouve les spectres de photo-électrons expérimentaux et ne retrouve pas l'éjection puisque la dynamique de l'ion n'est pas prise en compte. Cependant, pour le moment, il n'a pas été mis en évidence un caractère répulsif des états de l'ion lors de la dynamique. Une solution serait de réaliser une dynamique de l'ion permettant de simuler l'action du laser sonde.

Méthode de dynamique La méthode de dynamique peut également jouer un rôle dans la différence du taux d'éjection. En effet, en reconvertissant l'énergie électronique en énergie cinétique à intervalle de temps constant, on peut peut-être défavoriser certains canaux dissociatifs. Il est à noter que cette technique de dynamique a été peu testée [103, 104] et qu'il est difficile de connaître ses limites. Une solution pour vérifier la méthode de dynamique serait d'essayer d'en utiliser une autre, par exemple une méthode plus générale comme celle de Tully (voir Chapitre IV).

Validité

Le problème de l'éjection reste non résolu pour le moment. Néanmoins, vu le peu de différences entre l'expérience et la simulation (au moins jusqu'à environ 7 ps), on peut considérer que notre simulation décrit relativement bien les processus qui ont lieu au cours de la dynamique. En particulier, expérience et simulation s'accordent à dire la même chose : jusqu'à environ 7 ps, la seule dynamique observée concerne un atome de baryum au contact avec l'agrégat d'argon (puisque Ba^+ n'est pas détecté expérimentalement). On peut alors affirmer que jusqu'à 7 ps, la simulation fournit de bons résultats qui seront utiles pour documenter les processus ayant lieu au cours de la dynamique. Au delà de 7 ps, on ne peut considérer que des résultats qualitatifs.

VI.3.2 Étude de la dynamique

Pour illustrer la dynamique, nous avons utilisé plusieurs figures :

- La Figure VI.16 représente le comportement au cours du temps des différents états électroniques le long des trajectoires (par un schéma simplifié). Cette figure permet d'expliquer les spectres de photo-électrons et également les étapes de la dynamique.
- Les graphiques de la Figure VI.17 représentent l'évolution des états adiabatiques : la Figure VI.17a représente l'évolution des énergies au cours du temps et la Figure VI.17b représente la population des états électroniques sur la base adiabatique.

Suite à l'excitation électronique, fournie par le laser pompe, la dynamique se décompose en plusieurs étapes :

1. Le baryum se déplace vers l'intérieur de l'agrégat où il s'entoure de nombreux voisins (**Étape A**).

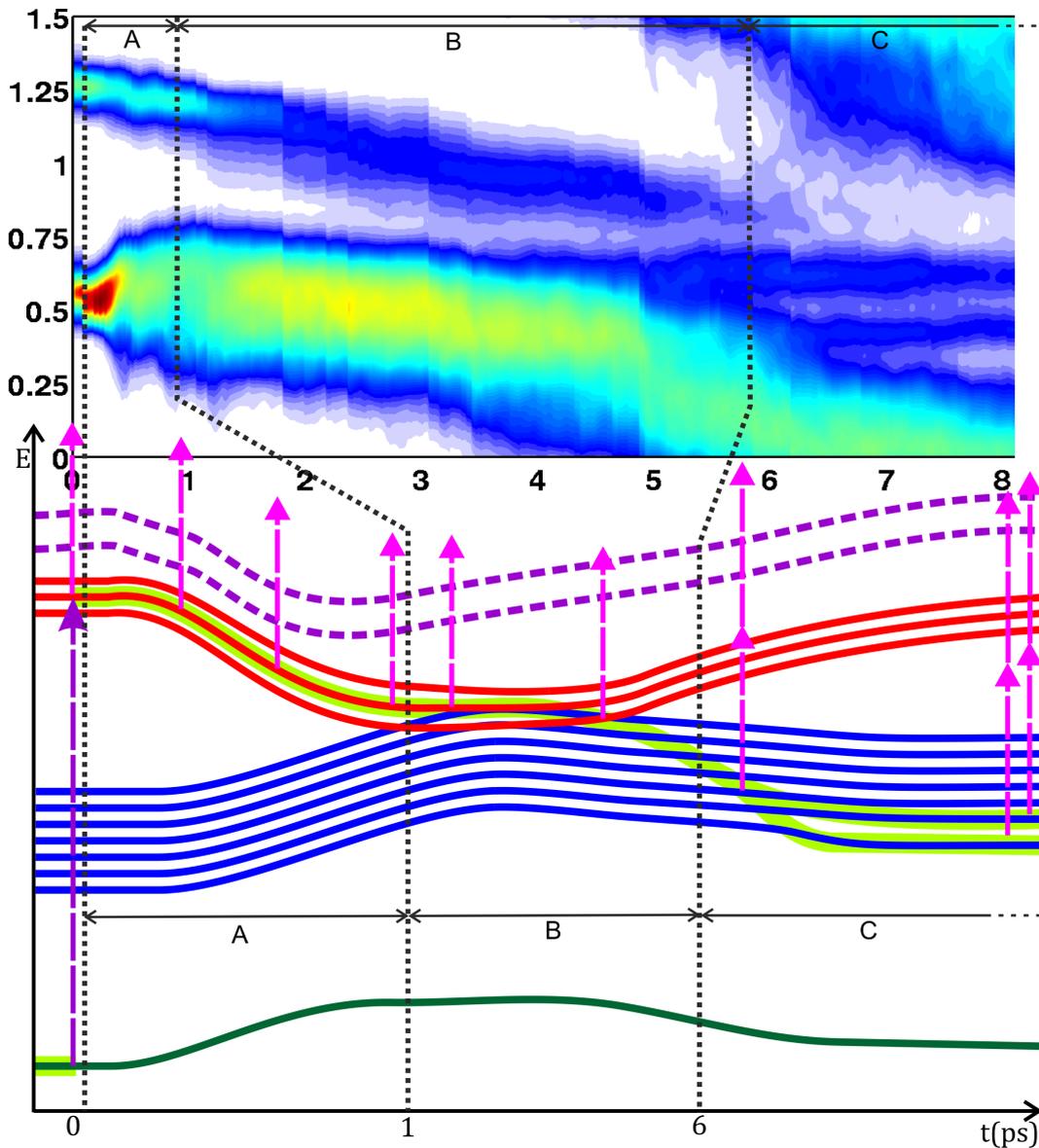
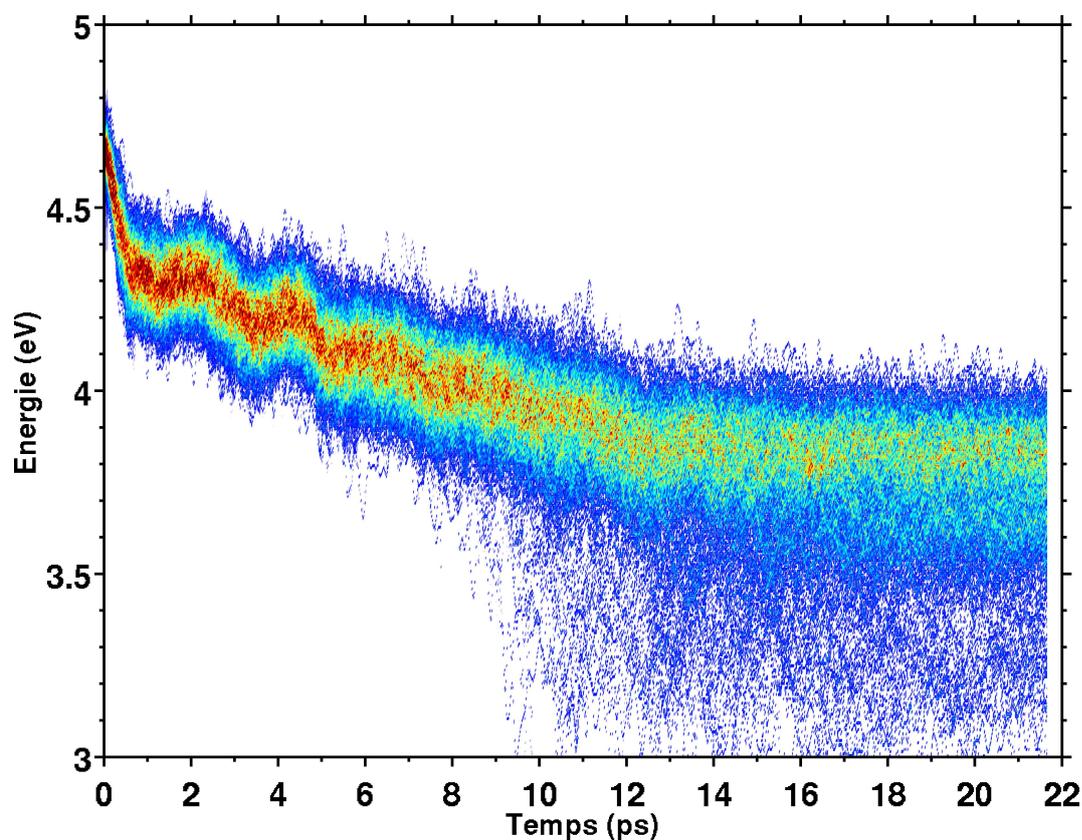
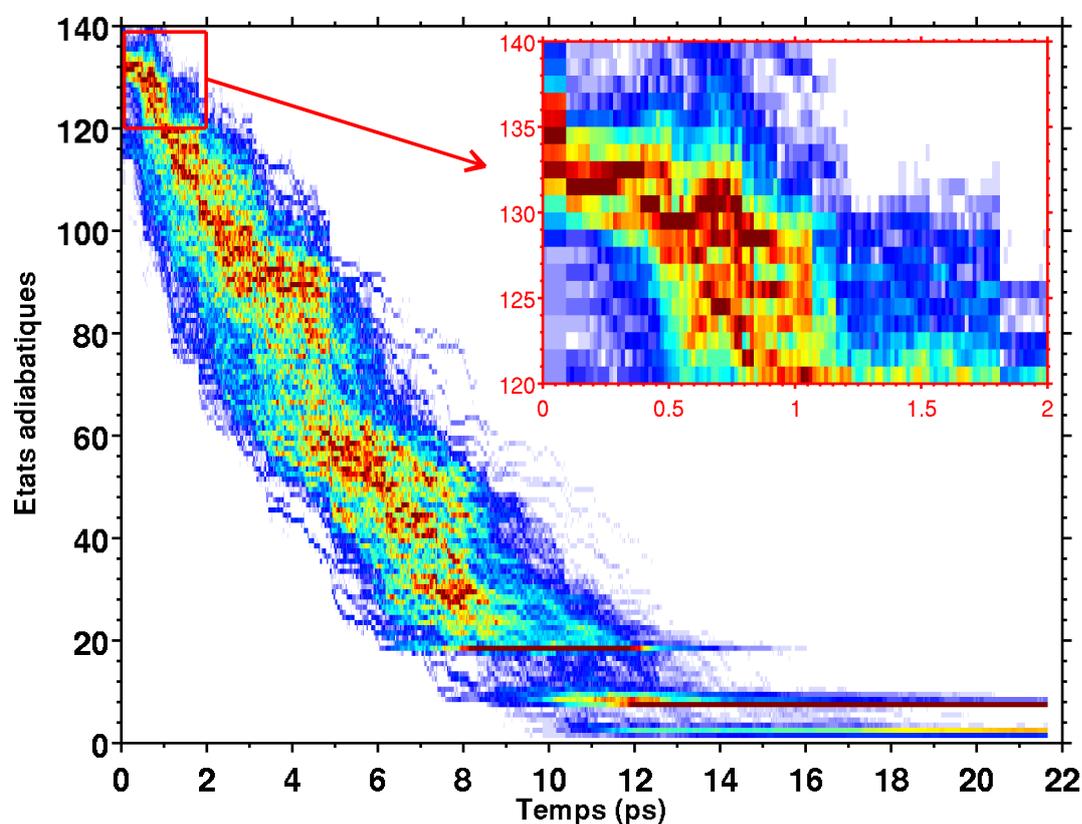


FIGURE VI.16 – Schéma illustrant le principe de la dynamique. Les traits verticaux en pointillés noirs séparent les étapes de la dynamique. Le spectre de photon-électrons théorique (en haut sur la figure) est la somme du spectre à un et deux photons sonde. La partie basse de la figure illustre le comportement moyen des niveaux électroniques de $BaAr_n$ et Ba^+Ar_n . Ils sont représentés par des traits pleins de différentes couleurs : en vert le niveau fondamental de $BaAr_n$, en bleu les niveaux de valence non Rydberg, en rouge les niveaux de Rydberg. Le surlignage vert indique quels niveaux sont peuplés. Les traits en pointillés violets représentent respectivement le niveau fondamental et le premier niveau excité de l'ion Ba^+Ar_n . Les flèches verticales schématisent les impulsions laser : en violet la pompe (à $t = 0$ fs) et en rose (pour certains instants) la sonde à un photon (à 1.56 eV).



(a) Distribution des énergies électroniques.



(b) Population des états adiabatiques au cours du temps.

FIGURE VI.17 – Évolution des états adiabatiques. Les populations (énergétiques ou sur la base adiabatique) sont représentées par des fausses couleurs du bleu au rouge (le zéro est blanc).

2. La réorganisation de la géométrie du système provoque de nombreux couplages qui vont permettre une évolution du paquet d'ondes vers des états de moindre énergie (Étape B).
3. Dans un troisième temps, cette relaxation électronique va avoir comme conséquence la modification de la géométrie du système : suivant les états peuplés, le baryum restera entouré d'argon (en volume) ou alors il se déplacera de nouveau à la surface de l'agrégat (Étape C).

Les parties suivantes décrivent plus en détail chacune de ces étapes. Les temps indiqués sont issus de la dynamique théorique.

État initial ($t = 0$)

À $t = 0$, deux bandes de photo-électrons sont visibles : une à 1.2 eV et une autre à 0.5 eV. La bande à plus haute énergie est due à l'ionisation vers l'état fondamental de l'ion, alors que celle de moindre énergie est due à l'ionisation vers le premier état excité de l'ion (décalé de 0.7 eV sur l'agrégat). Le deuxième état excité de l'ion (corrélant vers le $6p$ de Ba^+) n'est jamais utilisé car l'énergie du photon sonde n'est pas suffisante pour l'atteindre.

L'impulsion laser pompe fait passer le paquet d'ondes du niveau fondamental aux niveaux de Rydberg de $BaAr_n$ (à 4.7 eV). Sur l'ensemble des trajectoires, l'état initial (créé par le laser pompe) est réparti sur 6 états adiabatiques. Ces états sont répartis sur la base diabatique à 37% sur le niveau $6s9d \ ^1D(60)$, 12% sur le $6s6f \ ^1F(59)$ et 5% sur le $6s10 \ ^1S(56)$. Le reste du paquet d'ondes est sur des niveaux dont la population est inférieure à 5%, notamment les niveaux $5d6d \ ^1D(49)$ et $6s10p \ ^1P(74)$ qui possèdent une force d'oscillateur non nulle (voir Tableau V.6). Les numéros entre parenthèses permettent de retrouver ces états atomiques dans le Tableau B.1.

Afin de vérifier la dépendance de la simulation aux conditions initiales du laser pompe (et de prendre en compte les erreurs théoriques), nous en avons essayé plusieurs. Sur la dizaine de cas simulés (tels que prendre un seul état propre, plusieurs...), nous n'avons pas observé de différences dans la dynamique en fonction de ces conditions initiales. Ceci est la conséquence de la similitude des états de Rydberg (voir Section V.1) : quelques soient les états de Rydberg peuplés, ils conduisent tous à la même dynamique initiale.

Vers l'intérieur de l'agrégat... (Étape A)

La modification de la localisation de l'atome de baryum est due au peuplement des états très excités (par le laser pompe) qui eux sont beaucoup plus attractifs, que le niveau fondamental (voir Section V.1). Il en résulte que le baryum initialement à la surface "entre" dans l'agrégat et s'entoure de nombreux atomes d'argon.

Cette modification d'environnement se traduit sur les états électroniques du système :

- D'une part, les niveaux peuplés (de Rydberg) se stabilisent ce qui a pour conséquence de diminuer l'énergie électronique qui est convertie en énergie cinétique. Cette modification est illustrée par l'augmentation de la vitesse de Ba (voir Figure VI.13) durant cette période.
- D'autre part, les niveaux de l'ion Ba^+Ar_n se stabilisent également (puisque Ba^+Ar_n est plus stable avec Ba^+ au centre, voir Section V.3)

Cette stabilisation des niveaux de Rydberg est représentée sur la Figure VI.17. En effet, de 0 à 0.8 ps (correspondant à l'étape A), la répartition sur la base des états adiabatiques (b) ne change pas pendant ce temps : le paquet d'ondes reste globalement sur les mêmes états propres ; tandis que pendant ce temps, l'énergie électronique (a) diminue de 0.4 eV.

Les niveaux de l'ion se stabilisent comme les niveaux de Rydberg, ce qui explique les énergies de photo-électrons relativement constantes dans cette plage temporelle (Voir Figure VI.16). Cependant, l'environnement d'argon change, il en résulte que les niveaux du premier état excité de l'ion perdent leur dégénérescence. Cette levée de dégénérescence est la conséquence de l'élargissement de la bande de photo-électrons à 0.5 eV qui commence à 0.4 ps et qui continue au-delà.

Stabilisation à l'intérieur et couplages... (Étape B)

À $t = 1$ ps, l'environnement d'argon est très compact autour du baryum. Ceci est mis en évidence par la distribution des distances minimales $BaAr$ centrée à 3.3 Å (voir Figure VI.12). Cette compactification a une action sur la stabilisation des niveaux de Rydberg mais également sur les niveaux excités de valence (de moindre énergie) : ceux-ci sont déstabilisés car ils sont fortement répulsifs pour ces géométries (Voir Figure VI.16).

La stabilisation des niveaux de Rydberg et la déstabilisation des niveaux de valence permettent à ces deux ensembles de se croiser. Les couplages non-adiabatiques entre ces états permettent au paquet d'ondes de relaxer sur ces états de moindre énergie. Cette relaxation est illustrée sur la Figure VI.17 : les états adiabatiques (b) changent de 0.8 ps à ≈ 11 ps (correspondant à l'étape B). Ce changement d'états modifie l'énergie (a) : ≈ 0.4 eV sont relaxés en 10 ps.

Le passage de niveaux de Rydberg à des niveaux de valence modifie également la géométrie : les atomes d'argon sont légèrement repoussés (la distance minimale étant de 3.3 Å à 1 ps, elle est de 3.5 Å à 7 ps). Cette "décompactification" ainsi que le passage du paquet d'ondes dans des états de moindre énergie a plusieurs conséquences :

- D'une part, les énergies des états neutres continuent légèrement de chuter.
- D'autre part, les états de l'ion ne sont plus autant stabilisés, ce qui provoque une augmentation de leurs énergies (Voir Figure VI.16).

- La levée de dégénérescence du premier niveau de l'ion est à ce moment la plus importante : elle est de 0.5 eV entre les deux extrêmes des 5 niveaux (le premier niveau excité corrèle vers le niveau $5d$ de Ba^+)

La diminution d'énergie des états du neutre et l'augmentation de celles de l'ion ont pour conséquence la diminution des énergies des photo-électrons observée entre 1.0 et 6 ps.

À partir d'environ 10 ps, l'ionisation n'est possible qu'à deux photons sonde : ceci est la conséquence de l'augmentation de l'énergie des états de l'ion et de la diminution en énergie des états peuplés dans le neutre : la différence d'énergie entre ces niveaux est telle qu'un photon n'est alors plus suffisant pour ioniser (Voir Figure VI.16).

Au final... (Étape C)

À partir de 10 ps, le système a perdu environ 1.0 eV d'énergie électronique. Il se trouve essentiellement dans des niveaux de valence, ceux-ci conduisent à deux possibilités⁹ soit l'atome de baryum reste entouré d'atomes d'argon mais dans un environnement moins compact soit l'atome de baryum retourne à la surface. Ce comportement est illustré dans la distribution de la distance minimale $BaAr$ (Figure VI.12) où, à $t = 20$ ps, elle présente deux valeurs moyennes : 3.8 et 4.2 Å.

Le passage de volume à surface a lieu à différents temps pour chaque trajectoire. Il semble que ce processus soit prédominant : à $t = 20$ ps, 63% des trajectoires se terminent avec le baryum à la surface. On peut supposer qu'à des temps plus longs, la totalité des trajectoires arrive à cette configuration de moindre énergie.

La séparation des géométries où le baryum est en surface ou en volume permet d'étudier les différences entre ces deux états finaux. Notamment, sur les spectres de photo-électrons, après 20 ps. Ceux-ci sont représentés sur la Figure VI.15 où le spectre de photo-électrons issu des géométries où le baryum est à la surface est représenté par des traits verts et celui où il est en volume par des traits bleus.

Le spectre de photo-électrons issu de l'atome de baryum en surface est composé d'une bande ayant un maximum à 0.51 eV et une largeur à mi-hauteur de 0.20 eV. Il y a également une composante à 0.7 eV avec une largeur à mi-hauteur d'environ 0.1 eV (La partie à l'énergie quasi-nulle (entre 0 et 0.2 eV) est due à une mauvaise séparation entre les types de localisation).

Le spectre de photo-électrons issu de l'atome de baryum en volume possède deux composantes : une à énergie quasi-nulle (entre 0 et 0.2 eV) et une autre à 0.6 eV avec

9. À noter que ces deux configurations géométriques différentes illustrent le fait que la méthode de dynamique utilisée (champ moyen avec projection régulière) permet de traiter des processus compétitifs (avec bifurcations) comme espéré à la Section IV.4.3.

0.27 comme largeur à mi-hauteur. Il y a également une petite composante à 0.84 eV ayant environ 0.1 eV de largeur.

Expérimentalement, à partir de 7 ps, le baryum est éjecté de l'agrégat. Ce canal n'est pas observé dans la simulation (voir Section VI.3.1).

État final

L'état final est essentiellement porté sur deux états adiabatiques (voir Figure VI.17b). Si on sépare les trajectoires en fonction de la localisation du baryum (surface ou volume), on remarque que chaque état propre correspond à une situation. Autrement dit, à chaque situation correspond un seul et unique état propre.

L'état propre correspondant à la situation où le baryum est en volume est composé, sur la base diabatique, à 75% sur le niveau $6d5d(3)$ de Ba , à 10% sur le $6s6p(5)$ et à 6% sur le $6s11s(64)$ le reste ayant une population inférieure à 0.5% sur d'autres niveaux de la base diabatique.

L'état propre correspondant à la situation où le baryum est en surface est composé à 72% sur le niveau $6s6p(5)$, à 24% sur le $6s11s(64)$, à 11% sur $6s5d(3)$ et à 11% sur le niveau fondamental $6s^2(1)$ le reste ayant une population inférieure à 0.5% sur d'autres niveaux de la base diabatique.

À noter que pour ces niveaux relativement bas en énergie (tel que le $6s6p^1P$) le couplage spin-orbite n'est pas forcément négligeable. On peut alors se demander si la non prise en compte de ce couplage dans notre calcul serait à l'origine de la non éjection de Ba . Pour le moment, cette question est toujours ouverte.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre présente la dynamique dans des états très excités de $BaAr_n$. La dynamique a été étudiée par une expérience femto-chimie et par une méthode de simulation originale. Ces résultats ont permis d'une part, de comprendre un grand ensemble de mécanismes de cette dynamique et d'autre part, de démontrer la faisabilité de la simulation théorique d'un tel système.

La dynamique est extrêmement riche. En effet, elle débute par une modification importante dans l'environnement d'argon où l'atome de baryum passe de la surface au volume de l'agrégat. Cette relaxation géométrique amène les surfaces de potentiel à se croiser et entraîne la relaxation électronique du système par transitions non-adiabatiques.

En particulier, les surfaces des états de valence, de moindre énergie, se retrouvent peuplées. Ces dernières amènent une dynamique différente, où le baryum peut soit, rester entouré d'atomes d'argon soit, retourner à la surface.

La simulation montre un bon accord avec l'expérience et apporte une grande aide à la compréhension de la dynamique. Cependant, toutes les données expérimentales ne sont pas retrouvées, en particulier l'éjection du baryum est observée expérimentalement et non observée dans la simulation. Pour le moment, l'origine de l'éjection du baryum n'est pas comprise, il serait intéressant d'approfondir ce point d'une part, d'un point de vue expérimental et d'autre part, d'un point de vue théorique.

En effet, d'un point de vue expérimental on pourrait essayer de séparer les électrons provenant uniquement du baryum éjecté, ce qui fournirait de précieuses informations sur les états électroniques finaux du système. D'un point de vue théorique, l'amélioration réside essentiellement dans l'ajout des états triplets dans la base DIM ainsi que de la prise en compte des probabilités d'ionisation.

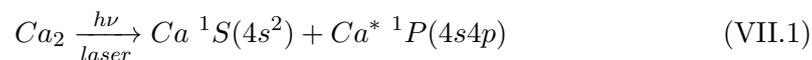
VII

Spectroscopie de la dissociation de Ca_2 sur agrégats d'hélium et agrégats mixtes hélium-argon

Introduction

CE chapitre, traite l'étude de la photo-dissociation du dimère de calcium, déposé sur agrégats d'hélium ou agrégats mixtes hélium-argon. La dissociation étudiée est effectuée par laser, dans la zone de 26500 cm^{-1} (380 nm). L'ensemble des techniques expérimentales utilisées à savoir, la génération des agrégats, la formation du dimère, l'excitation laser, la mesure de la fluorescence sont décrites au Chapitre III.

Le canal de dissociation étudié s'écrit :



il conduit à la présence de deux atomes de calcium, l'un dans son état fondamental ($4s^2$) et l'autre dans un état excité ($4s4p$).

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier un système possédant une dynamique quantique (dissociation moléculaire), couplé à un solvant¹ (l'agrégat). Ce solvant pouvant être composé uniquement d'hélium ou d'un mélange d'hélium et d'argon (le nombre d'atomes d'argon étant très inférieur aux atomes d'hélium).

Les deux prochaines parties regroupent les travaux antérieurs relatifs à cette étude, puis une discussion des éléments montrant la présence du dimère de calcium dans nos expériences.

1. L'agrégat d'hélium pouvant également avoir un caractère quantique (tel que la superfluidité de l'agrégat d'hélium [129]).

Travaux antérieurs Dans le cas plus général de Ca_2 au contact d'agrégats de gaz rare, une étude dans la plage de 23000 à 25000 cm^{-1} et 17500 à 18800 cm^{-1} (respectivement de 400 à 430 nm et 530-570 nm) a été menée sur agrégats d'argon et de néon dans notre laboratoire [130].

Plus récemment, une étude dans la zone de 26500 cm^{-1} , sur agrégats d'hélium et d'argon a été réalisée par notre groupe [131]. La vérification de la formation du dimère de calcium ainsi que l'étude de son spectre d'excitation d'un point de vue expérimental et théorique y sont discutées. Ce travail est le point de départ de l'ensemble des études réalisées dans ce chapitre, une partie des résultats présentés par la suite provient de cet article initial. À partir des travaux présentés dans ce chapitre, un article a également été réalisé [132].

Il existe également des travaux, non pas sur le dimère de calcium, mais sur l'atome de calcium au contact d'agrégats d'hélium. Citons notamment les expériences de Stienkemeier *et coll.* [133] et un ensemble d'études théoriques [134–136]. L'ensemble de ces travaux, à partir de l'étude du spectre d'absorption, montre que l'atome de calcium à l'état fondamental est à la surface de l'agrégat d'hélium.

Enfin il existe des études sur le dimère de calcium seul. Citons notamment des mesures sur la détermination des constantes spectroscopiques du niveau fondamental [137–140] et de certains niveaux excités [141, 142]. Récemment, une étude théorique des courbes de potentiel de Ca_2 a été réalisée [143]. Ce travail porte sur le calcul d'un grand nombre d'états excités de Ca_2 (jusqu'à 30000 cm^{-1}) : en plus des quelques valeurs expérimentales disponibles, y est repris l'ensemble des données théoriques connues à ce jour.

Bien entendu, il existe de nombreuses autres études d'atomes ou de molécules déposés sur agrégats (voir Chapitre II), certaines seront utilisées par la suite.

Les expériences sur agrégats mixtes ont déjà été présentées dans l'introduction. Proches de notre sujet d'étude, on peut distinguer plusieurs travaux : notamment un travail de notre groupe [126] dans lequel est étudiée la dynamique d'un atome de baryum sur agrégats mixtes xénon-argon. La présence d'exciplexes $Ba^* Xe_m @ Ar_n$ y a été mise en évidence.

On peut également citer le travail de Toennies *et coll.* [3, 8] dans lequel l'agrégat d'hélium est utilisé comme un micro-réacteur chimique. L'intérêt de ces études pour nous est que Toennies a montré que l'ajout d'atomes de xénon à l'intérieur de l'agrégat d'hélium permet d'attirer à l'intérieur de l'agrégat des espèces qui, sinon, resteraient à la surface de celui-ci.

Présence de Ca_2 La présence de Ca_2 dans notre expérience est un point qu'il est indispensable de discuter en détail. En effet, la formation du dimère est réalisée par

collisions successives sur l'agrégat de deux atomes de calcium. On peut alors se demander si la dynamique observée n'est pas celle d'un seul Ca et non de deux. Plusieurs observations permettent d'affirmer que la dynamique observée est bien celle du dimère de calcium :

- Dans la gamme des longueurs d'onde d'excitation laser (aux environs de 26500 cm^{-1}), il n'existe pas pour Ca de niveau atomique connu [88]. La faible interaction hélium-calcium ne permettant pas une forte modification de la position des niveaux [133], il est donc raisonnable de penser que notre laser ne peut pas exciter directement l'atome de calcium.
- Dans la cellule de Pick-up (voir Chapitre III), la variation de pression de calcium représentée sur la Figure VII.1 montre une dépendance du signal de fluorescence, selon une loi de Poisson d'ordre 2 [131]. Ceci signifie que le signal observé provient bien de deux atomes calcium et non d'un seul.
- Une étude du dimère de calcium en matrice d'argon [144] a montré une absorption dans la zone de 26500 cm^{-1} . Cette absorption a été attribuée à une transition $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ du dimère de calcium.
- Un calcul *ab initio* des courbes de potentiel de Ca_2 , couplé à une simulation de nos spectres d'excitation [131], donne des résultats en accord avec ceux de notre expérience (la comparaison théorie-expérience est discutée plus en détail dans la Section VII.1.5). L'ensemble des courbes de potentiel mis en jeu à l'énergie d'excitation utilisée dans l'expérience est représenté sur la Figure VII.2. On remarque qu'à l'énergie correspondant à l'excitation laser, il existe un canal de sortie conduisant à la dissociation de Ca_2 ayant comme fragment l'un des deux atomes de calcium excité et l'autre dans son état fondamental.

À partir de tous ces points, on peut affirmer que la dynamique observée est bien la dissociation de Ca_2 (décrite par l'équation VII.1).

Ce chapitre est divisé en deux parties : dans la première est présenté l'ensemble des résultats de la dynamique de Ca_2 sur agrégats d'hélium pur (Section VII.1), dans la seconde est présentée la dynamique de Ca_2 sur agrégats mixtes hélium-argon (Section VII.2).

SECTION VII.1

Dynamique de Ca_2^* déposée sur agrégats d'hélium

Cette partie traite de la dynamique de Ca_2^* sur agrégats d'hélium pur après excitation laser dans la région de 26500 cm^{-1} .

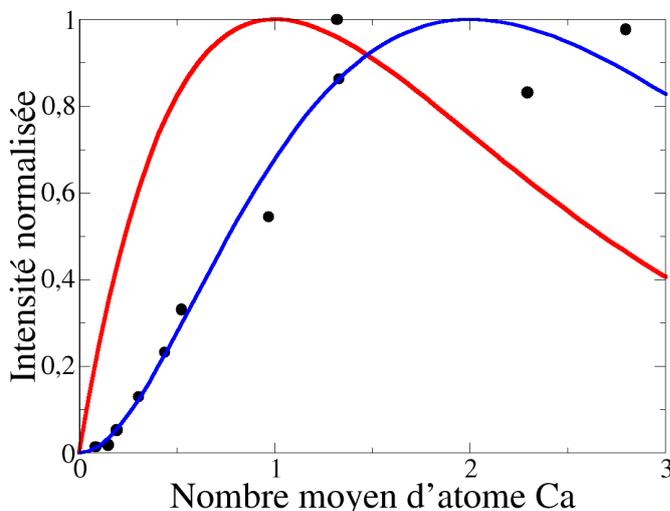


FIGURE VII.1 – Évolution de l'émission de fluorescence $Ca^*(4s_2\ ^1S \rightarrow 4s4p\ ^1P)$, en fonction du nombre moyen d'atomes de calcium déposés sur agrégats d'argon [131]. L'énergie du photon d'excitation est fixée à 26500 cm^{-1} . Les courbes, notées P_1 et P_2 , représentent respectivement les courbes issues des lois de Poisson d'ordre 1 et 2 (normalisées au maximum du signal).

Dans un premier temps (Section VII.1.1) est présenté le spectre d'émission obtenu. Puis deux études de la dynamique sont menées : l'une en fonction de la taille de l'agrégat d'hélium (Section VII.1.2) et l'autre en fonction de l'excitation laser entre 25500 et 27500 cm^{-1} (Section VII.1.3).

Dans la Section VII.1.4, on discute l'influence de la modification de la taille des agrégats d'hélium lors de l'expérience et dans la Section VII.1.5, les étapes de la dynamique suite à l'excitation électronique.

VII.1.1 Spectre d'émission

Le spectre d'émission, obtenu en fixant la longueur d'onde laser (ici 26500 cm^{-1}) et en enregistrant le signal de fluorescence en balayant le monochromateur, est représenté en noir sur la Figure VII.3a. Afin d'ajuster correctement ce spectre, il est nécessaire d'utiliser deux à trois gaussiennes (en bleu et vert sur la figure), l'ajustement total (la somme des gaussiennes) est représenté en rouge sur la figure.

La composante bleue (ajustée par une gaussienne) est centrée à 23660 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 10 cm^{-1} . L'autre composante (ajustée par une ou deux gaussiennes), en vert, est centrée à 23645 cm^{-1} et a une largeur à mi-hauteur de 25 cm^{-1} . L'ensemble des données de l'ajustement est résumé dans le Tableau VII.1.

La composante bleue, ayant une largeur égale à la résolution expérimentale, laisse

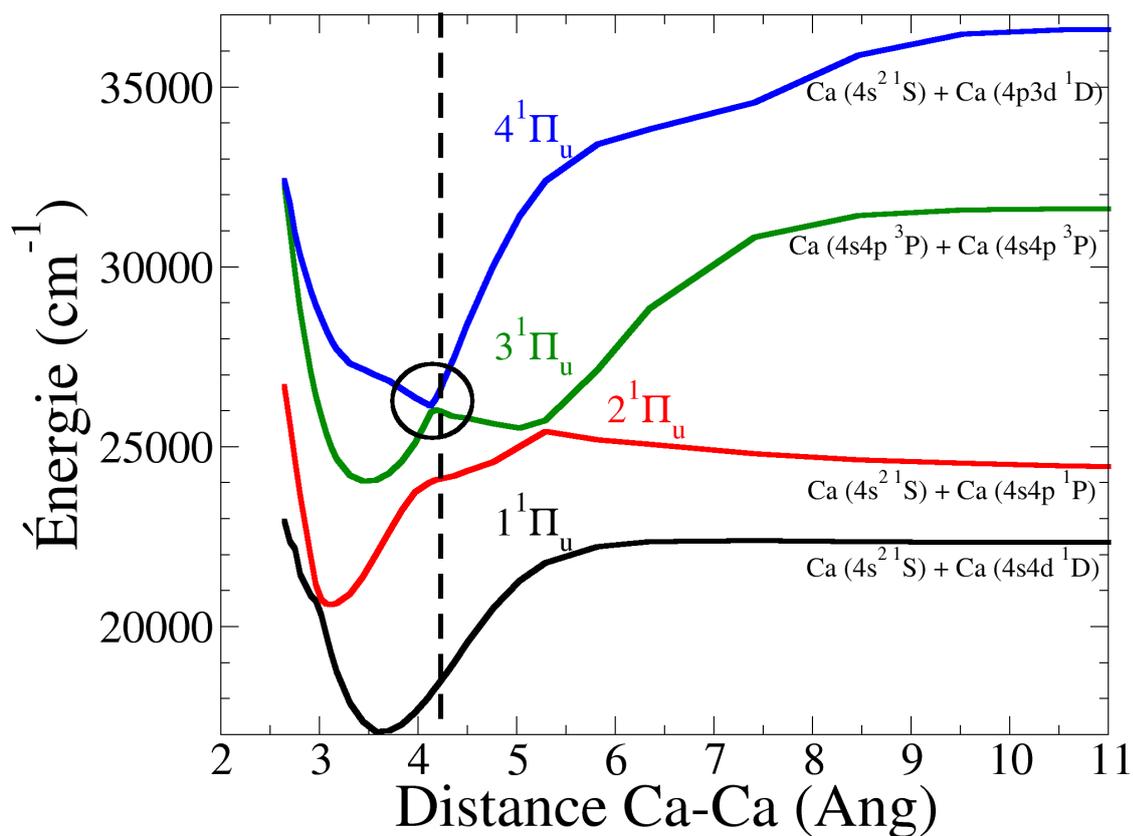


FIGURE VII.2 – Courbes de potentiel de Ca_2 (état 1, 2, 3, 4 $^1\Pi_u$) [130, 143] (seules les courbes Π_u sont représentées car ce sont les seules couplées avec l'état fondamental Σ_g). Le trait pointillé vertical correspond à la position d'équilibre de l'état fondamental. Le cercle noir indique la zone d'énergie d'excitation laser.

supposer qu'il s'agit d'une raie atomique, convoluée par la fonction d'appareil. Elle est attribuée à la transition $^1P \rightarrow ^1S$ de Ca qui est mesurée à 23652 cm^{-1} (Réf. [88]). L'autre composante (verte) est plus large que la résolution expérimentale : il s'agit vraisemblablement d'une transition entre états moléculaires, dont l'origine est discutée par la suite.

Si la présence de calcium atomique libre correspond bien au canal de dissociation attendu (Équation VII.1), la présence d'une bande provenant d'une transition moléculaire est surprenante. Cependant, comme nous allons le voir, ce genre de spectre a déjà été observé, même dans le cadre d'études d'atome seul déposé sur agrégats.

Comparaison avec d'autres études Dans de nombreuses études menées sur des atomes déposés sur agrégats (par exemple $BaAr_n$ [10] ou $CaAr_n$ [15]), on retrouve le même type de spectre : une raie atomique et une bande large décalée dans le rouge, par rapport à cette raie.

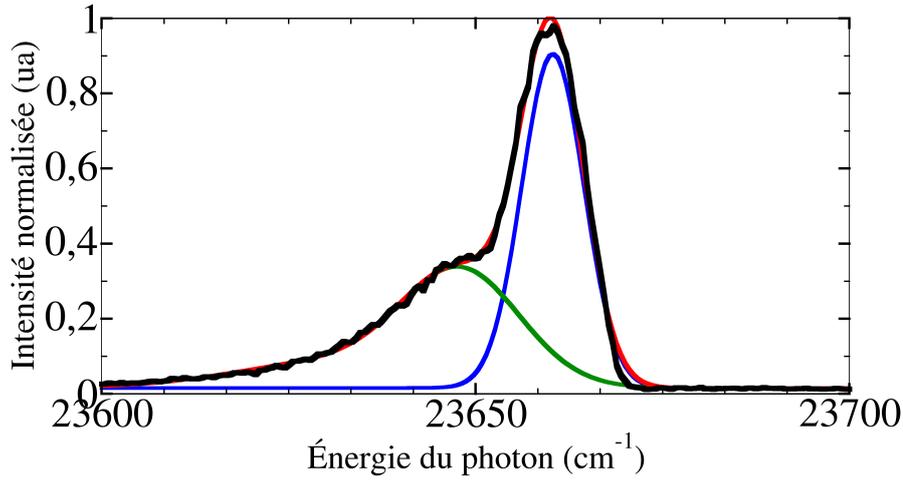
Dans ces études, la bande a été assignée à un atome resté en contact avec l'agrégat (*i.e.* solvaté), puis se désexcitant sur celui-ci. Cette désexcitation conduit à une émission large et de moindre énergie que l'atome libre. En effet, la dégénérescence de l'état excité 1P est levée par l'interaction avec l'agrégat. L'atome a alors deux "choix" de fluorescence :

- soit depuis l'état le plus bas (Π) possédant un puits plus profond que le fondamental : il en résulte une émission d'un photon d'énergie plus faible (dans le rouge) par rapport à la transition libre
- soit depuis l'état plus haut (Σ) répulsif, provoquant l'éjection de l'atome de l'agrégat, celui-ci se désexcitant alors seul (d'où la transition atomique).

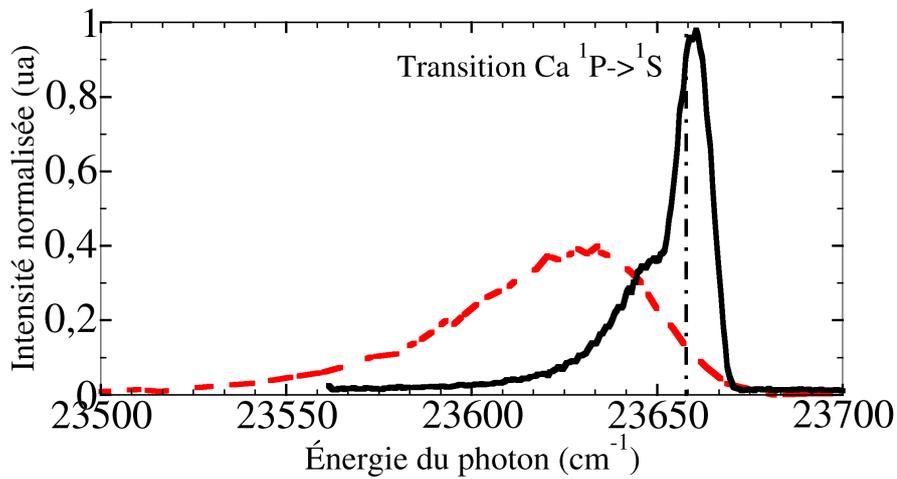
Il est intéressant de savoir si une même analogie peut être faite avec le spectre que nous avons obtenu.

À notre connaissance, aucun spectre d'émission d'alcalino-terreux sur agrégats d'hélium n'a été publié. Cependant, deux études proches (avec spectre d'émission), ont été menées : la spectroscopie de Ca en hélium liquide [145] et la spectroscopie d'alcalins (Ke [146], Li [146], Na [146], Rb [147]) déposés sur agrégats d'hélium. Le spectre d'émission de Ca dans l'hélium liquide est reproduit sur la Figure VII.3b (en rouge) et l'ensemble des données spectroscopiques d'atomes déposés dans différents environnements (He_n , Ar_n) est résumé dans le Tableau VII.1.

Le spectre d'émission de Ca en hélium liquide est composé uniquement d'une bande relativement large dans le rouge de la raie libre. En hélium liquide, il ne peut exister que du calcium entouré d'hélium (on peut considérer qu'il n'y a pas de bord) : cette bande est alors attribuée à une émission de Ca^* entouré d'un grand nombre d'atomes d'hélium.



(a) Spectre d'émission (en noir), ajusté par une somme de gaussiennes (en rouge), les composantes (gaussiennes) de l'ajustement sont représentées en vert et bleu (voir texte).



(b) Spectre d'émission (en noir) et spectre d'émission de Ca dans l'hélium liquide (re-normalisé) en rouge (Réf. [145]). La transition de résonance $^1P \rightarrow ^1S$ de Ca (23652 cm^{-1} (Réf. [88])) est indiquée par le trait vertical en pointillé noir.

FIGURE VII.3 – Spectre d'émission dans la plage de 23500 à 23700 cm^{-1} issu de la dissociation de Ca_2He_n à 26500 cm^{-1} . (a) : spectre ajusté par des gaussiennes. (b) : comparaison entre expériences sur agrégats d'hélium et hélium liquide.

La bande observée dans nos spectres peut être comparée à celle en hélium liquide. La différence de décalage et de largeur entre les deux études, respectivement 25 et 50 cm^{-1} dans l'hélium liquide et 5 et 25 cm^{-1} pour notre étude sur agrégats d'hélium, peut s'expliquer par la différence d'environnement. En effet, dans le cas d'agrégats, on peut raisonnablement supposer, que le nombre d'atomes d'hélium entourant le calcium est moins élevé, conduisant à une solvatation plus faible. Ceci conduit alors à une bande moins décalée et moins large.

Exciplexe Dans le cas d'atomes d'alcalin déposés sur agrégats d'hélium [146,147], la bande correspondant à l'émission de l'atome solvaté sur l'agrégat est très large (environ 1500 cm^{-1}) et très fortement décalée vers le rouge (de l'ordre de 2500 cm^{-1}) par rapport à la transition atomique (voir Tableau VII.1). Ceci est dû à la formation d'un exciplexe.

Le terme d'état exciplexe correspond à la présence d'un état lié (ou quasi lié) dans un état excité alors que l'état fondamental n'est pas liant. Les exciplexes en environnement d'hélium ont été beaucoup étudiés : citons notamment, le potassium [148], le rubidium [147] sur agrégats d'hélium, ainsi que les atomes (Li,Na,K) en jet d'hélium froid [149]. Toutes ces études ont montré que la présence d'une bande large et fortement décalée était la signature d'un exciplexe.

Dans notre cas, le faible décalage (-5 cm^{-1}) et la faible largeur (25 cm^{-1}) de la bande de solvatation semblent indiquer qu'il n'y a pas d'exciplexe pour l'état $^1\Pi$ du calcium en présence d'agrégats d'hélium (ou alors que celui-ci est très peu lié dans l'état excité).

Expériences	Taille	Bande solvatée		Présence d'atomes libres
		Largeur	Décalage	
$CaHe_n$ en liquide [145]	∞	50	-25	Non
$CaHe_n$ sur agrégats (ce travail)	≈ 3000	25	-5	Oui
$CaAr_n$ sur agrégats [15]	≈ 2000	150	-350	Oui
$(Na, K, Li, Rb)@He_n$ sur agrégat [146,147]	$\approx 10^4$	≈ 2500	≈ -1500	Oui

TABLE VII.1 – Données spectroscopiques (en cm^{-1}) d'atomes déposés sur différents environnements de gaz rare. Sont reportés, la largeur à mi-hauteur de la bande solvatée ainsi que son décalage par rapport à la transition atomique. La présence d'une transition atomique (éjection) est également indiquée.

À partir de ces différentes études, on peut conclure que notre spectre possède deux composantes conduisant respectivement à deux canaux : un conduisant à l'éjection de calcium excité se désexcitant seul ($^1P \rightarrow ^1S$) et un à la solvation d'un calcium excité se désexcitant alors sur l'agrégat d'hélium. Ces deux canaux provenant du même processus initial, *i.e.* la dissociation de Ca_2^* , ils sont donc en "compétition" l'un par rapport à l'autre.

Nous avons choisi d'étudier l'influence de deux paramètres sur ces deux voies de sortie. À savoir d'une part, l'influence de la taille de l'agrégat à une énergie laser donnée (Section VII.1.2) et, d'autre part, l'influence de l'excitation laser (*i.e.* la longueur d'onde du laser) à une taille d'agrégat moyenne donnée (Section VII.1.3).

VII.1.2 Influence de la taille de l'agrégat

Il est possible de faire varier la taille de l'agrégat en changeant la pression génératrice (P_g , voir Chapitre III). Nous avons fait varier la pression² de 7 à 11 bars en laissant les autres paramètres fixes, en particulier la température génératrice ($T_g = 10\text{ K}$)³, et l'excitation laser ($\lambda_{laser} = 26500\text{ cm}^{-1}$).

La Figure VII.4a représente l'intégrale de toutes les composantes du spectre d'émission, en fonction de la pression P_g . Cette courbe présente un maximum à 8.5 bar.

On peut également intégrer chaque composante (libre, solvatoé), obtenant ainsi la proportion (ratio) de chaque composante dans le spectre d'émission, en fonction de la pression génératrice (P_g), ces valeurs sont représentées sur la Figure VII.4b.

On remarque que la variation de pression a une influence sur le rapport entre solvation et éjection : plus la pression augmente (*i.e.* plus la taille de l'agrégat augmente), plus le signal provenant de la solvation augmente (au détriment de l'éjection).

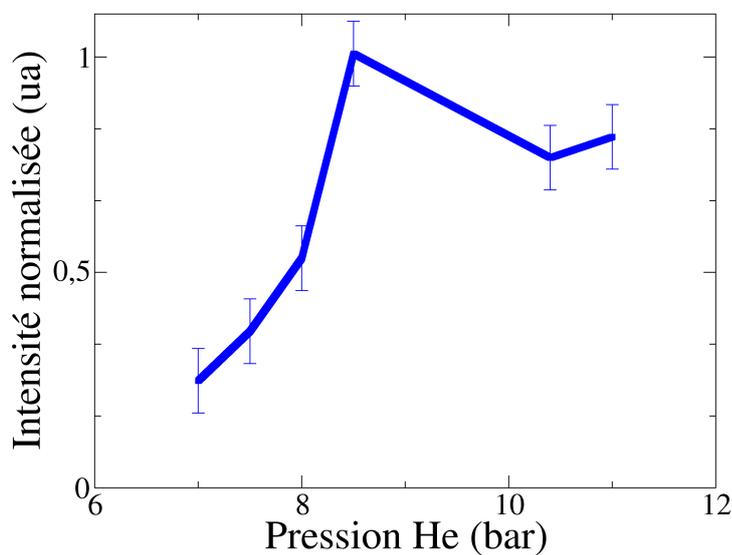
L'interprétation de ces résultats est effectuée à la Section VII.1.4.

VII.1.3 Spectre d'action de $CaHe_n$ dans la plage de 25000 à 27500 cm^{-1}

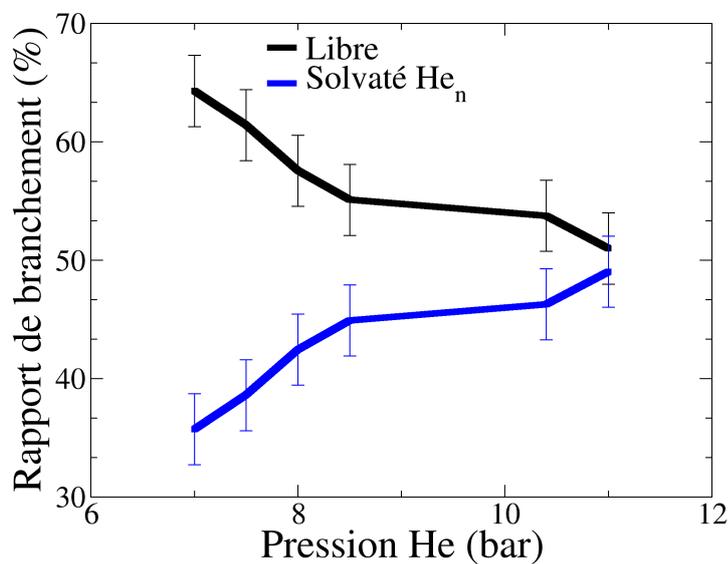
Le spectre d'action est obtenu en traçant l'intensité de fluorescence totale, toutes composantes du spectre d'émission confondues, en fonction de la longueur d'onde du laser d'excitation.

2. Il est difficile de savoir pour chaque pression à quelles tailles d'agrégats cela correspond. En effet dans la plage de pressions utilisée, il n'existe pas à notre connaissance de loi d'échelle. La taille de nos agrégats ne peut alors qu'être estimée : elle est de l'ordre de la dizaine de milliers d'atomes (voir chapitre III).

3. Sauf mention contraire dans toutes les études suivantes la température génératrice T_g est toujours fixée à 10 K.



(a) Intégrale du signal de fluorescence en fonction de la pression génératrice du jet.



(b) Taux de solvatation et d'éjection, en fonction de la pression génératrice du jet.

FIGURE VII.4 – Influence de la taille de l'agrégat sur les composantes du spectre d'émission, à longueur d'onde laser fixée ($\lambda_{laser} = 26500 \text{ cm}^{-1}$).

Le spectre d'action, dans la plage d'excitation de 25000 à 27500 cm^{-1} est représenté (en noir) sur la Figure VII.5a (la pression génératrice d'hélium est fixée à 9.2 bar). Il est formé de deux composantes : une importante entre 26100 et 26850 cm^{-1} , avec une largeur à mi-hauteur de 295 cm^{-1} et une plus petite entre 26880 et 27300 cm^{-1} , avec une largeur à mi-hauteur approximativement égale à 420 cm^{-1} .

La Figure VII.5b représente les rapports de branchement des deux canaux (solvaté et libre), en fonction de la longueur d'onde du laser d'excitation. On remarque que celle-ci a une très grande influence sur la compétition entre les deux canaux : dans le rouge (26300 cm^{-1}) l'éjection est majoritaire à 85 %. Puis, on distingue trois grandes parties (représentées par les traits verticaux en pointillé sur les graphes et notées par une lettre majuscule) :

- À une énergie inférieure à 26735 cm^{-1} (A) : le taux de solvatation croît (au détriment de l'éjection) lorsque l'énergie d'excitation croît.
- De 26735(A) à 26845 cm^{-1} (B) : les taux d'éjection et de solvatation s'inversent : le taux d'éjection croît lorsque l'énergie d'excitation croît.
- De 26845(B) à 27500 cm^{-1} : les taux de solvatation et éjection deviennent égaux dans toute ces plages⁴.

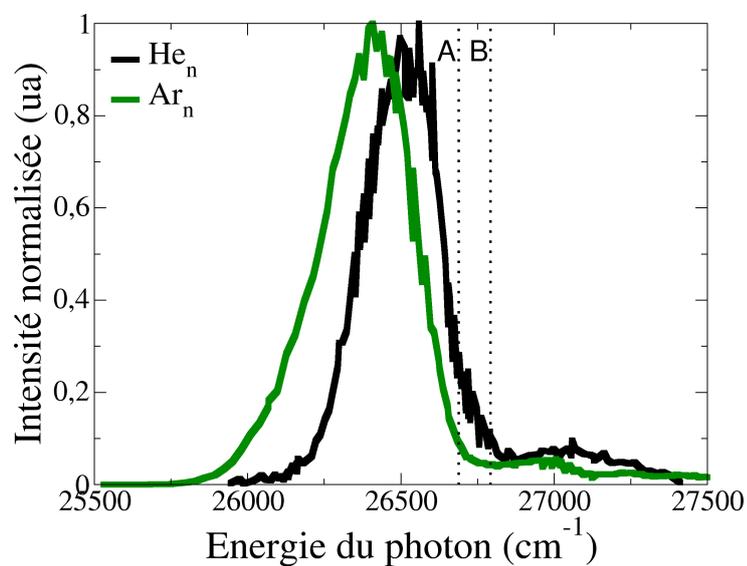
Agrégat	Grande composante ($3^1\Pi_u$)			Petite composante ($4^1\Pi_u$)		
	Largeur	Centre	Intensité	Largeur	Centre	Intensité
Hélium	295	26540	1.0	$\approx 420 \pm 100$	$\approx 27100 \pm 100$	0.08
Argon	355	26420	1.0	$\approx 350 \pm 100$	$\approx 27000 \pm 100$	0.08

TABLE VII.2 – Caractéristiques des composantes spectrales (centre et largeur à mi-hauteur en cm^{-1} , intensité normalisée en unité arbitraire), des spectres d'action en agrégats d'hélium et d'argon. L'assignation des états $3^1\Pi_u$ et $4^1\Pi_u$ est réalisée grâce à la simulation théorique discutée à la Section VII.1.5.

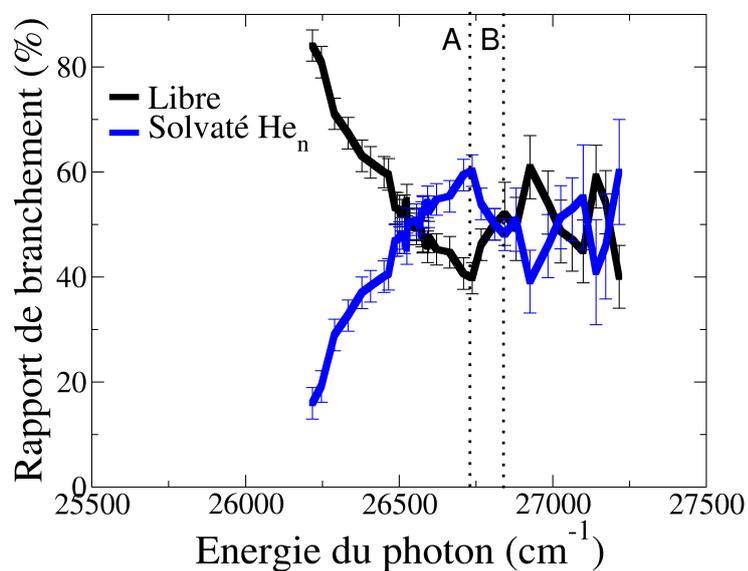
Une étude similaire à celle présentée ici a été réalisée sur agrégats d'argon pur [150]. Le spectre d'action est reproduit en vert sur la Figure VII.5a. La différence entre agrégats d'hélium et d'argon est minime : dans le cas de l'argon, le spectre est décalé vers le rouge de 120 cm^{-1} et la composante la plus intense est plus large de 60 cm^{-1} par rapport à celle obtenue en agrégats d'hélium. L'ensemble des valeurs numériques est regroupé au Tableau VII.2.

Les rapports de branchement entre solvatation et éjection, en fonction de l'excitation

4. La réalité des oscillations qui semblent apparaître entre 26850 et 27200 cm^{-1} est difficile à établir. En effet, la puissance du laser décline fortement dans ces longueurs d'onde, ainsi que l'absorption, ce qui conduit à un signal très faible de fluorescence : le rapport signal sur bruit devient alors faible.



(a) Spectres d'action, en noir sur agrégats d'hélium et en vert sur agrégats d'argon.



(b) Taux d'éjection (en noir) et de solvation (en bleu).

FIGURE VII.5 – Étude en fonction de l'énergie d'excitation laser. La taille de l'agrégat d'hélium (environ 10^4 atomes) est fixe. Les traits verticaux permettent de comparer les zones d'intérêt : A : 26735 cm^{-1} , B : 26845 cm^{-1} .

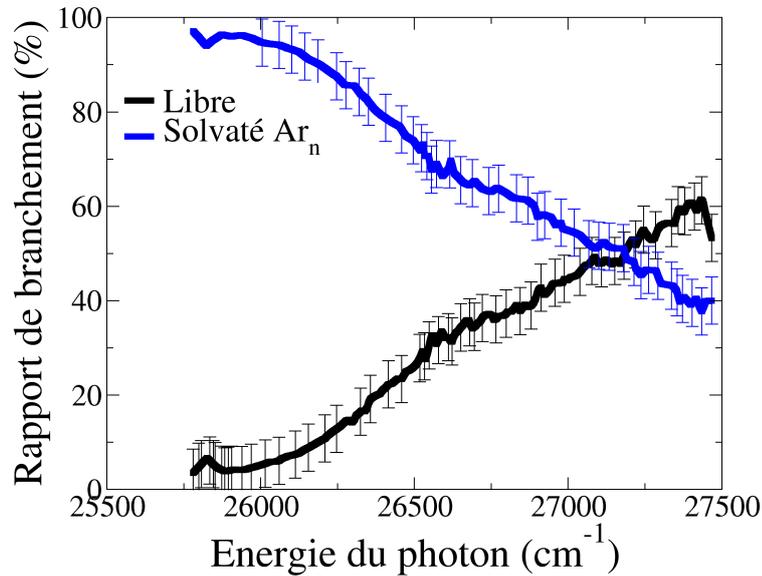


FIGURE VII.6 – Étude des composantes du spectre d'émission en fonction de l'énergie d'excitation laser des taux d'éjection (en noir) et de solvation (en bleu) sur agrégats d'argon [150]. La taille des agrégats (environ 2000 atomes) est fixe.

laser sont représentés sur la Figure VII.6. Dans le cas d'agrégats d'argon, la solvation est maximale dans le rouge (autour de 26000 cm^{-1}), elle diminue au profit de l'éjection lorsque l'énergie du photon d'excitation augmente.

Ce comportement extrêmement différent entre agrégats d'hélium et d'argon est surprenant, des éléments de réponses sont présentés dans la discussion.

Discussion

Les sections suivantes discutent les résultats présentés dans les parties précédentes.

Dans une première partie, la modification de la taille de nos agrégats d'hélium est discutée en fonction de l'énergie apportée par la formation, puis de la dissociation de Ca_2 (Section VII.1.4).

Dans une seconde partie (Section VII.1.5), sont discutés les processus ayant lieu pendant la photo-dissociation de Ca_2 sur agrégats d'hélium pur, depuis l'absorption de l'énergie laser jusqu'à la dissociation.

VII.1.4 Taille des agrégats et évaporation

Cette partie a pour but de donner un ordre de grandeur de la diminution de taille (évaporation) de l'agrégat d'hélium lors de la capture des atomes de calcium et lors de

la dissociation de Ca_2^* causé par l'excitation laser. Les résultats expérimentaux seront discutés ensuite à la lumière des ordres de grandeur calculés.

Énergie dissipée dans la collision entre l'agrégat d'hélium et les atomes de calcium

On peut estimer l'énergie dégagée au moment de la collision entre les deux atomes de calcium et l'agrégat d'hélium (le principe de l'expérience est détaillé au Chapitre III), obtenant ainsi une estimation de l'énergie que l'agrégat doit absorber. Ceci permet de connaître approximativement le nombre d'atomes d'hélium évaporés suite à cette collision.

Pour cela, on peut utiliser la vitesse moyenne \bar{v} d'un atome de calcium à une température T :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (\text{VII.2})$$

où k est la constante de Boltzmann et m la masse de l'atome.

Pour $T = 800 \text{ K}$ (correspondant à la température de la cellule de Ca), on obtient : $\bar{v}_{Ca} \approx 650 \text{ m.s}^{-1}$. La vitesse de l'agrégat d'hélium a été mesurée à $\approx 300 \text{ m.s}^{-1}$ [151]. Dans le cas d'une collision frontale (cas le plus extrême), la vitesse relative est alors égale à la somme des deux vitesses, soit $v_{rel} = 950 \text{ m.s}^{-1}$.

En considérant que l'agrégat a une masse infinie, on peut en déduire que l'énergie de collision⁵ entre un calcium et l'agrégat est égale à $E_{col} \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$. L'énergie de liaison entre un atome d'hélium et l'agrégat valant 4.9 cm^{-1} [51, 152], on peut alors estimer qu'au maximum la capture d'un atome de calcium évapore environ 300 atomes d'hélium.

La formation de Ca_2 se faisant par collision de deux atomes de calcium, il faut prendre en compte la profondeur du puits de Ca_2 soit $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ [143]. Ceci conduit à la dissipation totale d'une énergie totale d'environ 4000 cm^{-1} soit à une évaporation totale d'environ 800 atomes d'hélium au maximum.

La taille de nos agrégats étant comprise entre 10^4 et 10^5 atomes, on peut estimer que lors de la formation de Ca_2 , les agrégats ne voient pas leur taille varier de façon significative.

5. L'énergie de collision E_{col} est définie par : $E_{col} = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2$ où μ est la masse réduite du système. Si on considère que l'agrégat a une masse infinie, l'équation devient : $E_{col} = \frac{1}{2}m_{Ca}v_{rel}^2$ où m_{Ca} est la masse de l'atome de calcium.

Énergie dissipée lors de la dissociation de Ca_2^*

L'énergie dissipée dans l'agrégat au moment de la dissociation de Ca_2^* est essentiellement de l'énergie cinétique provenant des atomes de calcium. En effet, l'énergie initiale est celle du photon d'excitation valant environ 26500 cm^{-1} . L'énergie électronique finale est celle de la transition atomique $^1P \rightarrow ^1S$ valant 23652 cm^{-1} . La différence d'énergie entre les deux (soit 2850 cm^{-1}) est alors transformée en énergie cinétique des deux atomes de calcium. On peut estimer qu'au maximum, chaque atome possède à la fin de la dissociation $2850/2 = 1425 \text{ cm}^{-1}$ d'énergie cinétique.

La modification de la taille de l'agrégat (Section VII.1.2) a deux effets sur les signaux de fluorescence :

- L'intégrale du signal présente un maximum pour une taille donnée (Figure VII.4a)
- Plus la taille de l'agrégat augmente, plus la proportion de solvaté augmente (Figure VII.4b)

La probabilité de capture entre chaque atome de calcium et l'agrégat obéit à une loi de Poisson (Éq. III.6). Dans cette loi, la taille de l'agrégat intervient dans la section efficace de collision (σ). Une modification de la taille de l'agrégat modifie alors la probabilité de collision, ce qui a pour conséquence de modifier la quantité du signal total. Ceci explique alors la présence d'un maximum lors de la variation de taille (liée à la pression génératrice P_g) ; ce maximum correspondant à l'optimum de capture de deux atomes de calcium.

Le second point montre que la variation de la solvatation est proportionnelle à la taille de l'agrégat. Ceci peut être expliqué par le fait que le calcium excité possède une énergie cinétique provenant de la dissociation. Une plus grande quantité d'atomes d'hélium sera alors capable de le ralentir (jusqu'à le stopper) plus efficacement. L'atome se désexcitera alors sur l'agrégat plus facilement si celui-ci est plus gros.

VII.1.5 Dynamique de la dissociation

Comme nous l'avons montré dans l'introduction de ce chapitre, la dynamique observée provient de la dissociation de Ca_2^* . Elle se décompose en plusieurs étapes qui seront étudiées dans les parties suivantes :

1. Le spectre d'action nous renseigne sur les canaux d'entrée de la photo-dissociation.
2. L'excitation électronique provoque la dynamique dans les états excités de Ca_2He_n . Cette étape n'est pas réellement connue mais les informations expérimentales ainsi que les courbes de potentiel de Ca_2 permettent une discussion au moins qualitative.
3. L'état final de la dissociation peut être discuté grâce aux spectres d'émission.

Spectre d'action : état initial

Ainsi que nous l'avons observé précédemment, le spectre d'action obtenu expérimentalement (voir Figure VII.5a) montre deux composantes d'intensités très différentes centrées à 26540 et 27100 cm^{-1} (voir Tableau VII.2).

Afin d'apporter des informations supplémentaires, nous avons déterminé le spectre d'absorption de Ca_2 seul d'un point de vue théorique [131].

Le calcul des moments dipolaires de transition de Ca_2 montre que les seules courbes adiabatiques qui absorbent ^{6 7} dans la zone d'énergie d'excitation du laser sont les états $3^1\Pi_u$ et $4^1\Pi_u$.

Le calcul du moment de transition indique que l'absorption du $4^1\Pi_u$ se fait à gauche de la position d'équilibre du fondamental de Ca_2 soit pour une distance $Ca - Ca$ comprise entre $2.6 \text{ \AA} < R_{Ca-Ca} < 4.3 \text{ \AA}$, alors que l'absorption du $3^1\Pi_u$ se fait quant à elle, à droite de cette position, soit pour une distance comprise entre $4.3 \text{ \AA} < R_{Ca-Ca} < 5.3 \text{ \AA}$.

La simulation du spectre d'absorption a été réalisée en propageant un paquet d'ondes le long des courbes de potentiel de Ca_2 (sans considérer les couplages non-adiabatiques entre les états), $3^1\Pi_u$ et $4^1\Pi_u$, tout en calculant la transformée de Fourier de sa fonction d'autocorrélation (en moyennant les structures vibrationnelles) [112, 130]. Cette simulation montre également deux structures (voir Figure VII.7) qui ressemblent à celles observées dans l'expérience (avec un décalage global du spectre théorique de 450 cm^{-1} dans le bleu). Cette structure est la conséquence des croisements évités, entre les états simplement et doublement excités proches de la région de Franck-Condon (à 4.3 \AA). Modifier l'énergie d'excitation revient à changer la zone d'excitation au niveau du croisement évité, ce qui modifie alors l'état peuplé : la bande dans le rouge correspond à l'excitation de l'état $3^1\Pi_u$ alors que la petite structure dans le bleu correspond à l'excitation de l'état $4^1\Pi_u$ de Ca_2 .

La simulation théorique est en très bon accord (en particulier sur la largeur de la bande) avec l'expérience pour la partie rouge du spectre d'absorption (la plus intense), par contre la partie bleue est calculée beaucoup plus pointue. Cette différence est peut-être due à l'agrégat qui va modifier les couplages entre états et modifier l'allure des courbes de potentiel.

6. D'autres états peuvent absorber dans cette zone d'énergie, en particulier les états $2^1\Sigma^+$ et $3^1\Sigma^+$ présentant un moment de transition dipolaire non nul. Cependant, ce dernier est environ 1/30 plus faible que ceux des états $3^1\Pi_u$ et $4^1\Pi_u$, on peut alors négliger ces états : ils ne seront pas pris en compte dans le calcul.

7. Cette absorption des états $3^1\Pi_u$ et $4^1\Pi_u$ est due à l'état diabatique qui corrèle à l'asymptote $Ca(4s^2 \ ^1S) + Ca(4s4p \ ^1P)$. Cependant, en représentation adiabatique, à cause de la présence de deux croisements évités (à 5.3 et 4.2 \AA), il se retrouve mélangé avec les états diabatiques provenant des asymptotes $Ca(4s4p \ ^3P) + Ca(4s4p \ ^3P)$ et $Ca(4s^2 \ ^3p) + Ca(4s4p \ ^3D)$ (voir Figure VII.2).

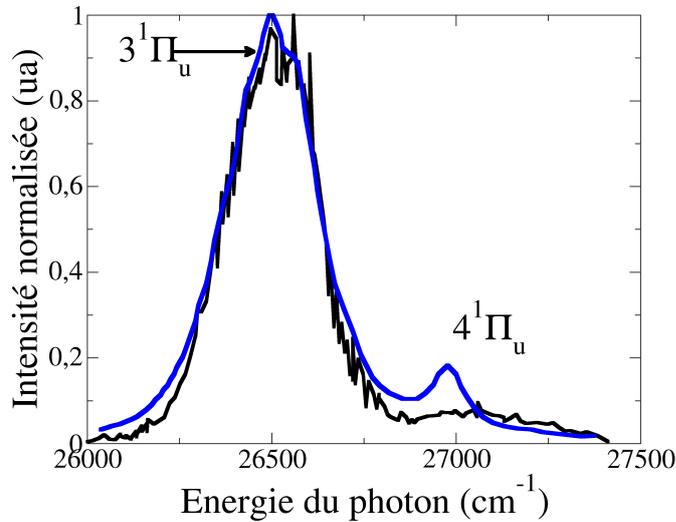


FIGURE VII.7 – Comparaison entre le spectre d'action expérimental sur He_n (en noir) et le spectre d'absorption calculé (en bleu)

La légère différence dans le spectre d'action (Figure VII.5a et Tableau VII.2) entre agrégats d'argon et hélium, montre que le milieu a une influence sur la zone d'excitation. Cependant, la relative similarité entre les deux agrégats et la bonne concordance du calcul (qui lui se fait avec Ca_2 seul) laissent supposer que cette influence est faible. Cette interaction faible de l'agrégat avec Ca_2 peut être expliquée par la localisation de Ca_2 .

La localisation de Ca_2 par rapport à l'agrégat d'hélium n'est pas connue, cependant d'autres études nous permettent de discuter de sa localisation.

La localisation de Ca au contact d'un agrégat, qu'il soit d'hélium ou d'argon, a été bien étudiée. En effet, il a été démontré que Ca est à la surface de l'agrégat d'hélium (voir l'introduction de ce chapitre); c'est également le cas pour le calcium déposé sur agrégats d'argon [15].

La localisation de Ca_2 par rapport à l'agrégat d'argon a été calculée pour des agrégats de 0 à 55 atomes d'argon [153]. Cette étude montre d'une part que le dimère de calcium est également à la surface de l'agrégat et d'autre part qu'il s'oriente parallèlement à la surface, quelle que soit la taille de l'agrégat.

La localisation de Ca_2 sur agrégats d'hélium n'a, à notre connaissance, pas été étudiée pour l'instant. Cependant, plusieurs éléments de notre expérience permettent d'étayer la discussion :

- Les spectres d'action de Ca_2 sur agrégats d'argon et d'hélium sont relativement similaires et ils sont également proches de celui calculé.
- Une légère modification de la taille de l'agrégat d'hélium modifie de façon assez nette le rapport de branchement entre le canal de solvatation et le canal d'éjection :

l'augmentation de la taille de l'agrégat a pour conséquence d'augmenter le canal de solvatation.

Le peu de différences entre les spectres d'action semble indiquer que le dimère de calcium est plutôt à la surface de l'agrégat d'hélium qu'à l'intérieur. En effet, le plus souvent, une localisation en volume va modifier fortement le spectre d'action en le décalant dans le bleu [4, 145]. Ce décalage est dû à "l'effet cage" que l'environnement exerce sur les orbitales excitées du chromophore piégé dans l'hélium⁸.

L'orientation par rapport à la surface peut être également discutée : en effet, si une légère augmentation de la taille entraîne une augmentation du taux de solvatation, cela signifie que le Ca^* a collisionné plus d'atomes d'hélium pour le freiner et le stopper (voir la partie précédente).

Si le dimère de calcium est parallèle à la surface au moment de la dissociation, il paraît difficile d'expliquer ce résultat. En effet, une légère modification de la taille de l'agrégat (quelques milliers d'atomes d'hélium) ne devrait pas modifier la surface de l'hélium "vue" par le dimère de manière considérable. Par contre, si le dimère est perpendiculaire à la surface, l'interaction entre l'atome de calcium et l'hélium sera beaucoup plus forte au moment de la dissociation.

Cette discussion sur l'orientation du dimère par rapport à la surface de l'agrégat est un point qu'il serait intéressant d'étoffer (comme par exemple dans le cas de Mg_2 sur He_n [154]). Il est également à noter que la dissociation n'est pas directe : il est tout à fait possible que l'orientation de Ca_2 change suite à l'excitation laser qui amène une dynamique dans les états excités de Ca_2^* .

Vers la dissociation

D'après les courbes de potentiel de Ca_2 (voir Figure VII.2), la dissociation ne se fait pas directement le long d'une courbe dissociative : entre la zone d'excitation (aux alentours de 23500 cm^{-1}) et l'asymptote qui conduit à la dissociation ($Ca(4s^2)+Ca^*(4s4p)$), on remarque la présence de deux croisements évités. Le premier entre l'état adiabatique $4^1\Pi_u$ et $3^1\Pi_u$ est situé à 4.2 \AA pour une énergie voisine de 26500 cm^{-1} et le second entre l'état adiabatique $3^1\Pi_u$ et $2^1\Pi_u$ est situé à 5.3 \AA autour de 25000 cm^{-1} .

C'est ce second croisement évité qui conduit le paquet d'ondes provenant de l'état $3^1\Pi_u$ vers l'asymptote dissociative (partie droite du $2^1\Pi_u$). Il est intéressant de remarquer que le croisement évité autorise également le passage du paquet d'ondes vers

8. Un effet cage apparaît généralement car l'orbitale excitée du système prend plus de place que celle de l'état fondamental. Ces orbitales étant complètement entourées par les atomes de l'agrégat, il en résulte une augmentation d'énergie (un décalage dans le bleu) afin de donner suffisamment d'énergie pour que l'agrégat puisse se déformer face à cette excitation.

d'autres états, en particulier la partie gauche de l'état adiabatique $2^1\Pi_u$ qui possède un grand puits à 3.1 Å. Pourtant, aucune transition de Ca_2 à partir de cet état n'a été observée lors de nos mesures.

Cela suggère que :

- soit la dissociation est totale, c.a.d. que l'ensemble du paquet d'ondes traverse le croisement évité et aboutit à la dissociation de Ca_2 ;
- soit le temps de fluorescence issu des autres canaux de la dynamique est trop grand de sorte qu'ils ne puissent pas être observés dans nos expériences. En effet, pour qu'un signal de fluorescence soit observé, il faut qu'il ait lieu dans la zone d'observation du monochromateur (voir Chapitre III).

État final

L'état final de la dynamique entre agrégats d'argon et agrégat d'hélium en fonction de l'excitation laser est représenté par les rapports de branchement entre l'éjection et la solvation (Figures VII.5b et VII.6). On observe de réelles différences selon que la photo-dissociation est déclenchée sur agrégats d'hélium ou d'argon.

Sur agrégats d'hélium (Figure VII.5b), on repère deux énergies particulières (indiquées par des lettres majuscules et des traits verticaux) :

- L'énergie 26735 cm^{-1} (A) correspond au retournement des rapports de branchement : avant cette position la solvation augmente quand l'énergie d'excitation augmente ; après cette position elle diminue avec l'énergie d'excitation. Cette position en énergie ne semble pas correspondre à une position particulière dans le spectre d'action.
- L'énergie 26845 cm^{-1} (B) correspond au moment où les taux de solvation et éjection deviennent équivalents. Ils le restent ensuite pendant toute l'excitation du $4^1\Pi_u$ (entre 26845 cm^{-1} et 27500 cm^{-1}). Cette position en énergie correspond au passage entre $3^1\Pi_u$ et $4^1\Pi_u$ dans le spectre d'action.

Sur agrégats d'argon (Figure VII.6), les rapports de branchements de l'éjection et de la solvation ne présentent pas de structure particulière : le taux d'éjection augmente au fur et à mesure que l'énergie d'excitation augmente.

Ce comportement sur agrégats d'argon n'est pas surprenant dans un modèle dissipatif de l'éjection face à la solvation. En effet, l'augmentation de l'énergie du photon se traduit par une augmentation de l'énergie cinétique des fragments (l'énergie de la transition atomique étant constante) ; on s'attend donc à ce que l'éjection soit plus probable quand l'énergie du photon augmente puisque les fragments ont plus d'énergie cinétique pour s'échapper de l'agrégat. Si le comportement de l'argon suit ce modèle simple, l'hélium a un comportement inverse dans les basses énergies. La partie suivante essaye d'apporter des éléments de réponse qui expliqueraient la différence entre les deux types d'agrégats.

VII.1.6 Relations entre états initial et final

Il est intéressant de remarquer que, d'une part la modification de l'état initial (*i.e.* l'énergie d'excitation laser) modifie l'état final (*i.e.* le ratio entre solvatation et éjection) et d'autre part, que cette modification de l'état final dépend du type d'agrégats.

Les différences entre agrégats d'argon et d'hélium sont importantes : pour une énergie d'excitation comprise entre 26000 et 26700 cm^{-1} , dans le cas d'agrégats d'hélium, la solvatation augmente avec l'énergie, alors que pour le cas d'agrégats d'argon, elle diminue. Ceci prouve donc que l'interaction de Ca_2 et de Ca^* avec ces deux types d'agrégats est très différente.

Les différences et points communs "physiques" entre agrégats d'argon et d'hélium sont :

1. Les deux agrégats sont des agrégats de gaz rare, donc liés par des interactions de Van der Waals.
2. La température des agrégats d'argon est mesurée à environ 35 K [106], alors que celle des agrégats d'hélium est mesurée à 0.4 K [4], soit une température 90 fois plus faible pour l'hélium par rapport à l'argon.
3. Pour les calciums éjectés, l'agrégat d'hélium n'est en principe pas superfluide car leurs énergies cinétiques ($\approx 1400 cm^{-1}$) sont nettement supérieures à l'énergie critique de Landau ($0.5 cm^{-1}$, Réf. [4, 129]), énergie cinétique maximale pour laquelle l'agrégat d'hélium est superfluide vis à vis du corps qui se déplace.
4. Les agrégats d'argon ont une masse de $\approx 8 \cdot 10^4$ uma (2000 atomes \times 40 uma) alors que les agrégats d'hélium ont une masse $\approx 4 \cdot 10^4$ uma (10000 atomes \times 4 uma), soit une masse environ 2 fois plus petite que celle des agrégats d'argon.
5. L'interaction de l'agrégat d'hélium avec son chromophore est plus faible que celle de l'agrégat d'argon [4]. Ceci est visible dans les spectres d'émission où la bande provenant du solvate Ca^* est décalée de 300 cm^{-1} de plus vers le rouge dans le cas des agrégats d'argon que dans le cas des agrégats l'hélium (voir Tableau VII.1). Ceci prouvant que l'état excité Ca (1P) est beaucoup plus lié à l'agrégat d'argon qu'à l'agrégat d'hélium.
6. Les agrégats d'hélium sont moins liés que leurs homologues en argon, ceci est dû au faible potentiel $He - He$ [152] et à une énergie de point zéro importante. Il en résulte une interaction plus faible que le potentiel $Ar - Ar$ [155].

La différence des rapports de branchement entre les types d'agrégat ne réside peut être pas dans leurs différences physiques, mais dans leurs interactions différentes avec Ca_2 durant la dynamique. En effet, la modification de l'énergie d'excitation modifie l'état excité peuplé de Ca_2 (voir Section VII.1.5). Le fait que le spectre d'action soit similaire pour les deux types d'agrégats (Figure VII.5a) laisse supposer que la zone

du premier croisement évité (*i.e.* la voie d'entrée) est peu affectée par la nature de l'agrégat. Néanmoins la dissociation nécessite le passage par le deuxième croisement évité : on peut alors supposer que le passage par celui-ci n'est pas le même suivant la nature de l'agrégat.

Un calcul de dynamique moléculaire quantique sur Ca_2 (seul) [156] montre que l'excitation du $3^1\Pi_u$ (dans le rouge) conduit directement à la dissociation au niveau du deuxième état excité. Il en résulte que 87% du paquet d'ondes aboutissent à la dissociation $Ca(^1P) + Ca(^1S)$ en étant passé par l'état $2^1\Pi_u$ après le deuxième croisement évité. Les autres canaux sont : la dissociation vers $Ca(^1D) + Ca(^1S)$ (10%), le paquet d'ondes est alors passé de l'état $2^1\Pi_u$ à l'état $1^1\Pi_u$ par le croisement évité à 3 Å entre ces deux états. Enfin, le reste du paquet d'ondes (3%) continue dans les états excités de Ca_2 .

L'excitation du $4^1\Pi_u$ (dans le bleu), conduit le paquet d'ondes à osciller au niveau du premier croisement, puis du deuxième. Il en résulte d'une part, que la dissociation est beaucoup moins rapide et d'autre part, moins probable : 71% du paquet d'ondes aboutissent à la dissociation $Ca(^1P) + Ca(^1S)$, le reste finissant à 13% dans d'autres états excités de Ca_2 (en particulier le $3^1\Pi_u$) ou dans l'autre canal de dissociation $Ca(^1D) + Ca(^1S)$ à 16%. Ces deux dernières voies ne sont malheureusement pas observées expérimentalement : la raison est très certainement le temps de fluorescence beaucoup trop grand pour la transition $Ca\ 4s4d(^1D) \rightarrow 6s^2(^1S)$ et la faible proportion de Ca_2^* qui est très certainement en dessous du seuil de détection.

On peut alors supposer, à l'aide de ce calcul, ce qui se produit sur l'agrégat. En effet, comme nous l'avons vu, l'augmentation de l'énergie d'excitation conduit à une dissociation de Ca_2 moins rapide. Sur agrégat ceci conduit à ce que Ca_2^* soit plus longtemps en interaction avec celui-ci lorsque l'énergie du photon augmente. Cette augmentation de la durée d'interaction pourrait donc être à l'origine du comportement différent de la dynamique entre agrégats d'hélium et d'argon. En effet, si la durée d'interaction est plus grande il peut en résulter une modification du système pour les agrégats d'hélium, telles qu'une évaporation plus importante ou une réorganisation des atomes d'hélium causée par l'excitation vibrationnelle de Ca_2^* . Par contre, cette longue durée n'aura pratiquement aucun effet sur les agrégats d'argon dans la mesure où ils sont beaucoup plus liés et compacts que les agrégats d'hélium.

Cette interaction différente durant la dynamique pourrait être l'explication des différences observées entre les deux types d'agrégats et le fait que l'interaction avec l'hélium soit différente expliquerait la complexité des résultats obtenus (voir Figure VII.5b) en fonction de l'énergie d'excitation (complexité qui n'existe pas pour les agrégats d'argon).

Malheureusement, il n'est pas possible pour le moment d'avoir plus d'informations à propos de cette dynamique. Cependant, nous espérons que les résultats montrés dans

les parties précédentes seront complétées par d'autres, afin d'apporter une vision plus complète de la dynamique.

SECTION VII.2

Dynamique de Ca_2^* déposée sur agrégats mixtes $He_n Ar_m$

L'ajout d'atomes d'argon revient à étudier le système $Ca_2Ar_mHe_n$. Comme nous allons le voir, le fait d'ajouter des atomes de gaz rare lourd va modifier la nature de la dynamique car ils sont solvatés au cœur de l'agrégat d'hélium.

Le spectre d'émission obtenu pour une faible pression d'argon est représenté sur la Figure VII.8. L'ajout d'argon a pour conséquence d'ouvrir un nouveau canal de fluorescence : outre les deux composantes étudiées précédemment, une troisième est également observée dans le rouge. Cette nouvelle bande correspond à la fluorescence de Ca^* en présence d'atomes d'argon dans l'agrégat d'hélium.

Sur le graphique deux spectres sont représentés : en rouge, celui obtenu à haute résolution ($\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$) et un second (en noir) en basse résolution ($\Delta\nu = 55 \text{ cm}^{-1}$). La raison de l'utilisation de deux résolutions expérimentales est liée au fait qu'en haute résolution, il n'est possible de résoudre que les composantes d'éjection et de solvata-tion par l'agrégat d'hélium alors qu'il n'est pas possible d'étudier la bande issue de la solvata-tion par l'argon (en raison de sa grande largeur et de sa faible intensité). Par contre en basse résolution, il est possible de résoudre cette dernière alors que les deux autres composantes ne peuvent être résolues au sein d'une seule bande très large. En utilisant successivement ces deux résolutions, il est possible de déterminer l'intensité et la position des trois composantes (la méthode utilisée est détaillée au Chapitre III).

Les parties suivantes présentent les résultats expérimentaux et les rapports de bran-chement vers chacun des trois canaux à savoir : éjection (notée Ca^*), solvata-tion par l'hélium (notée $CaHe_n$) et solvata-tion par l'argon entouré d'hélium (notée $CaAr_mHe_n$) de l'émission de Ca (1P).

Nous avons choisi de les étudier en fonction :

- du nombre d'atomes d'argon présents dans la gouttelette d'hélium (Section VII.2.1) ;
- de la longueur d'onde d'excitation laser (Section VII.2.2).

VII.2.1 Effet du nombre d'atomes d'argon

Modifier la pression d'argon dans le Pick-up revient à modifier le nombre moyen d'atomes d'argon à l'intérieur des agrégats d'hélium (voir Section III.1.2). Cette modification du nombre d'atomes déposés a pour conséquence de changer les rapports de

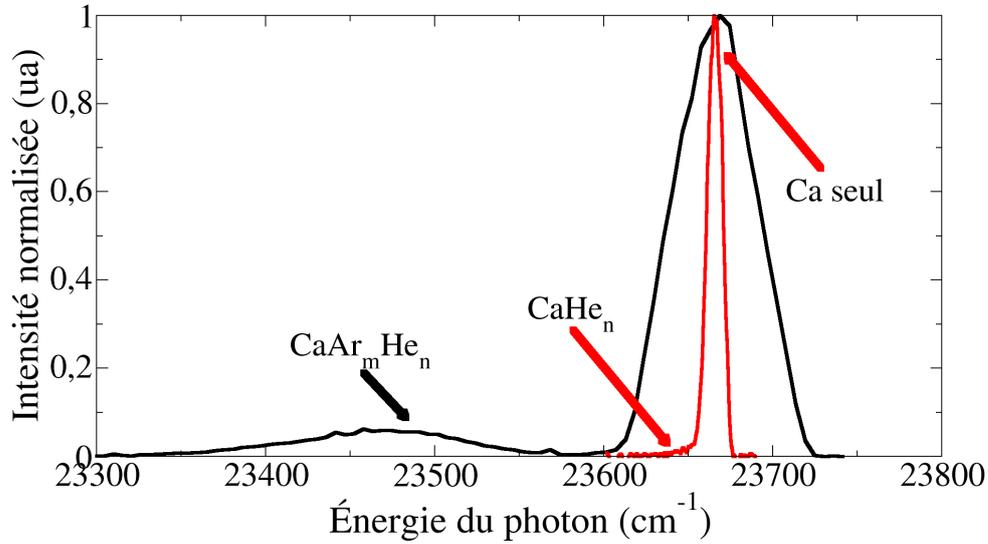


FIGURE VII.8 – Spectres d'émission (normalisés à l'unité) pour $E_{laser} = 26500 \text{ cm}^{-1}$ de $Ca_2Ar_mHe_n$. En rouge, le spectre obtenu à haute résolution ($\Delta = 10 \text{ cm}^{-1}$); en noir, en basse résolution ($\Delta\nu = 55 \text{ cm}^{-1}$). Les 3 composantes de Ca (1P): solvaté par l'argon au sein de l'agrégat d'hélium, solvaté par l'hélium et éjecté sont indiquées par des flèches.

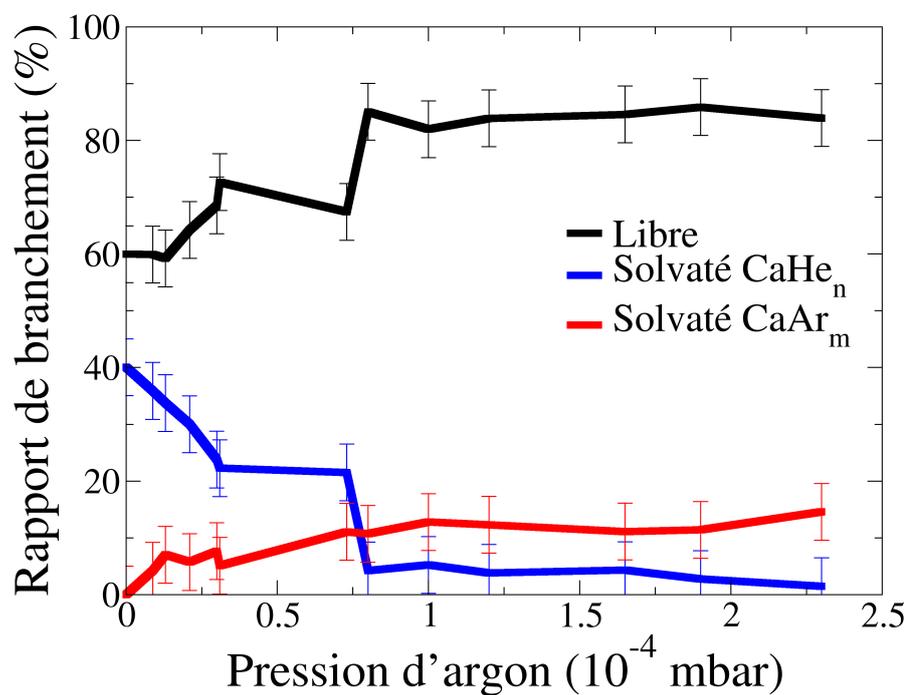
branchement des trois composantes de fluorescence : ceux-ci sont représentés sur la Figure VII.9a. On observe que lorsque le nombre d'atomes d'argon augmente, la proportion de solvaté $CaAr_mHe_n$ et d'éjecté augmente au détriment du solvaté $CaHe_n$.

Au fur et à mesure de l'augmentation du nombre d'atomes d'argon, la position de la bande $CaAr_mHe_n$ se déplace vers le rouge, cette dépendance est représentée sur la Figure VII.9b. Dans notre gamme de pression, la position de la bande varie de 23560 à 23400 cm^{-1} , soit un décalage maximal vers le rouge de 160 cm^{-1} . Nous n'avons jamais atteint la position obtenue sur agrégats d'argon pur [15] de 2000 atomes de 23300 cm^{-1} (soit un décalage dans le rouge de 350 cm^{-1}).

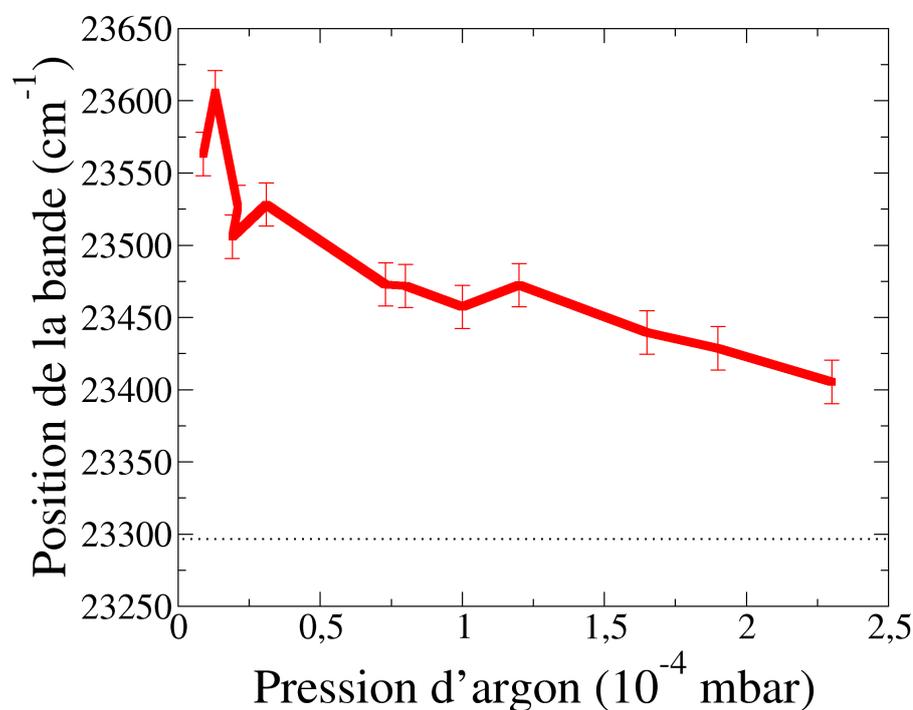
VII.2.2 Spectre d'action de $Ca_2Ar_mHe_n$ dans la plage d'excitation de 23300 à 23800 cm^{-1}

Dans cette étude, nous avons fixé la pression d'argon à une valeur intermédiaire de $4.6 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. Ce choix s'est fait selon plusieurs critères :

- Laisser la bande $Ca He_n$ détectable, ce qui correspond à une pression de Pick-up d'argon pas trop élevée.
- Conserver une taille de gouttelette d'hélium raisonnable lors du Pick-up afin d'avoir un signal de fluorescence suffisant à la détection. En effet, plus la pression d'argon est importante plus l'évaporation d'hélium devient importante également. Conserver une certaine taille revient à ne pas utiliser une trop forte pression d'argon.



(a) Rapports de branchement des 3 composantes de fluorescence : *i.e.* éjection (en noir), solvaté $CaHe_n$ (en bleu), solvaté $CaAr_mHe_n$ (en rouge).



(b) Position de la bande $CaAr_mHe_n$. La position de la bande solvatée $CaAr_n$ obtenue en agrégat d'argon pur est représentée par la ligne horizontale en pointillé.

FIGURE VII.9 – Étude des différents canaux issus de la dissociation de Ca_2 en présence d'agrégats mixtes Ar_mHe_n en fonction de la pression d'argon dans le Pick-up (*i.e.* du nombre d'atomes d'argon). L'énergie d'excitation laser est fixée à 26500 cm^{-1} .

- Permettre une observation aisée de la bande $CaAr_mHe_n$, c.a.d. que la pression d'argon soit suffisante.

À l'aide de l'étude précédente (Section VII.2.1), nous avons choisi de fixer la pression d'argon dans le Pick-up à $4.6 \cdot 10^{-5}$ mbar. Sauf indication contraire, cette pression sera celle utilisée par la suite.

Le spectre d'action consiste à modifier la longueur d'onde du laser et à balayer le monochromateur pour chaque longueur d'onde (comme précédemment dans la Section VII.1.3). Chaque composante du spectre d'émission est alors résolue en fonction de la longueur d'onde. L'intensité du laser est calibrée de façon à pouvoir effectuer une comparaison quantitative permettant d'évaluer les différents rapports de branchement.

Le spectre d'action sur agrégats mixtes est représenté en bleu sur la Figure VII.10a, il est formé d'une première composante intense entre 26000 et 27000 cm^{-1} , sa largeur à mi-hauteur est de 530 cm^{-1} . Ce massif peut être vu comme possédant deux sous-ensembles centrés respectivement à 26400 cm^{-1} et 26600 cm^{-1} , tous deux avec une largeur à mi-hauteur de 265 cm^{-1} . La seconde composante dans le bleu (entre 27000 et 27500 cm^{-1}) est difficile à résoudre : elle est centrée approximativement à 27200 cm^{-1} et sa largeur est inférieure à 300 cm^{-1} .

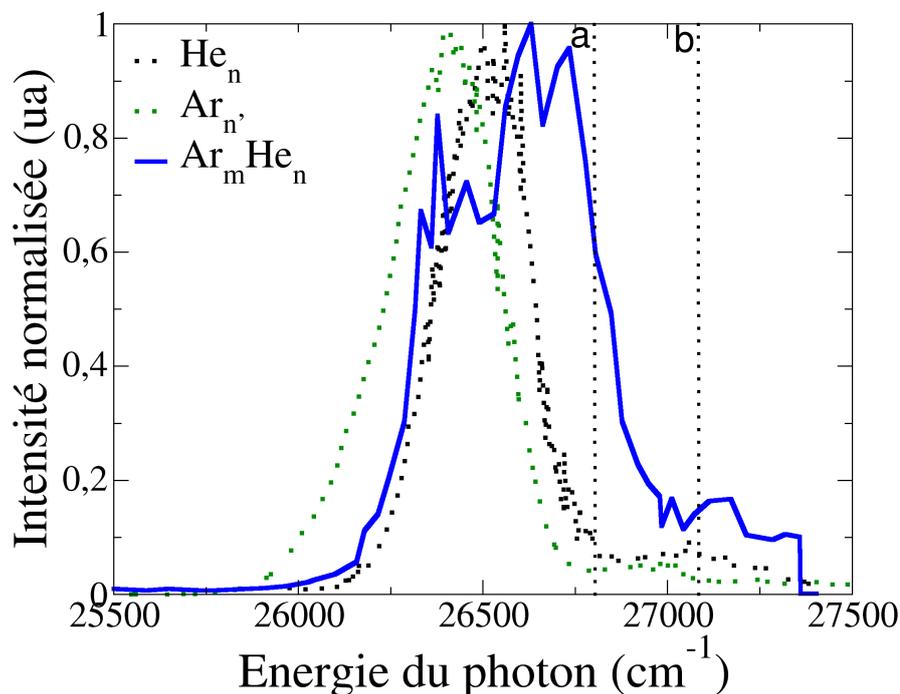
On remarque qu'entre 26000 et 26410 cm^{-1} , le spectre d'action sur agrégats mixtes suit celui sur agrégats d'hélium pur, représenté en pointillé noir sur la figure.

Les rapports de branchement, entre éjection, solvatisation $CaHe_n$ et solvatisation $CaAr_mHe_n$, en fonction de l'excitation laser sont représentés sur la Figure VII.10b⁹.

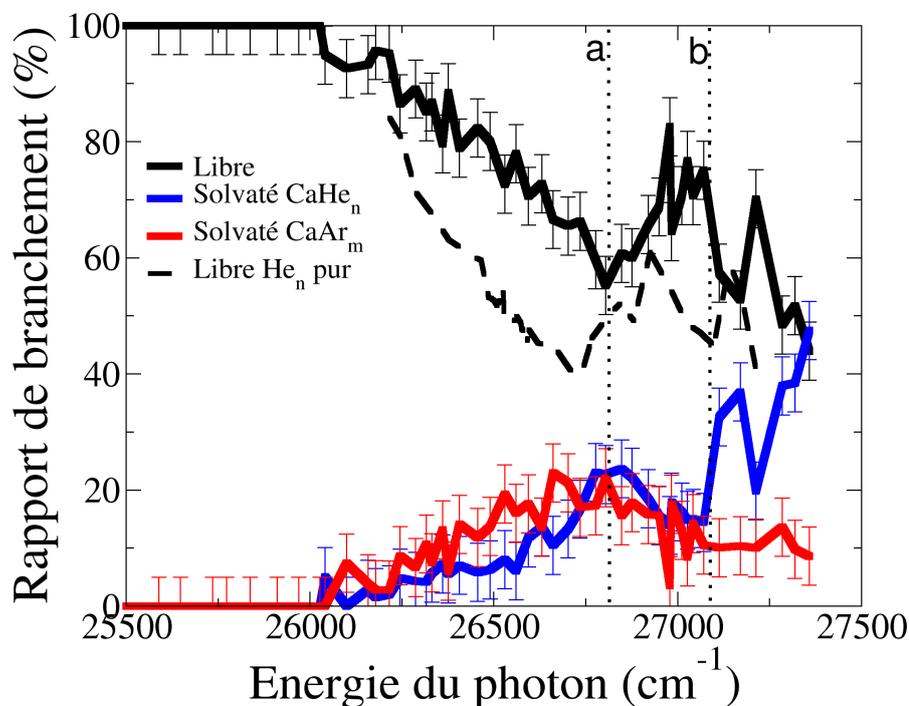
On distingue plusieurs zones :

- Entre 26000 cm^{-1} et 26800 cm^{-1} (notée **a** sur la figure), les taux de solvatisation de $CaAr_mHe_n$ et $CaHe_n$ augmentent tout deux parallèlement à l'énergie laser. On peut remarquer que cette énergie 26800 cm^{-1} (**a**) semble correspondre au changement d'excitation d'état $3^1\Pi_u$ et $4^1\Pi_u$ dans le spectre d'action sur agrégat d'hélium pur (Ca_2He_n).
- Entre 26800 cm^{-1} (**a**) et 27080 cm^{-1} (**b**), les taux de solvatisation (argon et hélium) diminuent, au profit de l'éjection.
- À partir de 27080 cm^{-1} , le taux de solvatisation de Ca avec l'argon ($CaAr_mHe_n$) devient constant (aux alentours de 12%) tandis que le taux de solvatisation de Ca avec l'hélium ($CaHe_n$) augmente et que le taux d'éjection diminue. On peut également remarquer que l'énergie 27080 cm^{-1} (**b**) semble être proche du début de la petite bande du spectre d'absorption (attribuable au $4^1\Pi_u$?) vue sur agrégats mixtes.

9. Entre 25500 et 26000 cm^{-1} la faible quantité de signal permet uniquement de mesurer convenablement la raie issue de l'éjection. Ceci explique qu'à ces énergies, l'éjection soit 100%.



(a) Spectre d'action sur agrégats mixtes ($Ca_2Ar_mHe_n$). Sont représentés en pointillés respectivement noir et vert les spectres d'action sur agrégats d'hélium pur (He_n), respectivement sur agrégats d'argon pur (Ar_n).



(b) Rapports de branchement entre les 3 composantes de fluorescence : éjecté (en noir), solvate $CaHe_n$ (en bleu), solvate $CaAr_mHe_n$ (en rouge). Est indiqué en pointillé noir le taux d'éjecté dans le cas d'agrégats d'hélium pur (issu de la Figure VII.5b).

FIGURE VII.10 – Étude en fonction de l'énergie du photon d'excitation pour une quantité d'argon fixée ($P_{Ar}=4.6 \cdot 10^{-5}$ mbar). Les lignes verticales indiquent les zones d'intérêt (voir texte) a : 26800 cm^{-1} , b : 27080 cm^{-1} .

Le taux d'éjection en fonction de l'énergie d'excitation sur agrégats mixtes semble suivre le même comportement que le taux d'éjection sur agrégats d'hélium pur (représenté en pointillé noir sur la Figure VII.10b).

Discussion

Dans cette partie, nous aborderons les points suivants :

- Dans la Section VII.2.3 une méthode est proposée permettant de déterminer le nombre d'atomes d'argon déposés.
- Dans la Section VII.2.4, les différents rapports de branchement sont étudiés en fonction du nombre d'atomes d'argon déposés.
- Dans la Section VII.2.5, le spectre d'action du système $Ca_2Ar_mHe_n$ est présenté pour $m > 0$.
- La Section VII.2.6 propose de discuter la localisation de Ca_2 et de Ca^* au vu des résultats obtenus dans les parties précédentes.
- La Section VII.2.7 présente les rapports de branchement suivant la photo-excitation du système $Ca_2Ar_mHe_n$ pour $m > 0$ en fonction de l'énergie d'excitation laser.

VII.2.3 Estimation du nombre moyen d'atomes d'argon déposés

À partir de l'étude en pression de Pick-up d'argon (Section VII.2.1), on veut établir une calibration du nombre moyen d'atomes d'argon déposés en fonction de cette pression¹⁰. Pour l'obtenir, nous avons utilisé d'une part, une estimation spectroscopique grâce au décalage en énergie en fonction de la pression de Pick-up (voir Section VII.2.1) et d'autre part, la variation de l'intensité de la bande $CaAr_mHe_n$ en fonction du nombre d'atomes d'argon.

Décalage en énergie de la bande $CaAr_n$ en fonction de la pression d'argon dans le Pick-up

Le décalage de la bande de solvation $CaAr_mHe_n$ en fonction de la pression d'argon dans le Pick-up est représenté sur la Figure VII.11.

En supposant que le décalage énergétique¹¹ (noté $\Delta E_{CaAr_{n_{Ar}}He_n}$) causé par n_{Ar} atome(s) d'argon déposé(s) est linéaire en nombre d'atomes d'argon, cela revient à écrire :

$$\Delta E_{CaAr_{n_{Ar}}He_n} \propto n_{Ar} \times \Delta E_{CaArHe_n} \quad (\text{VII.3})$$

10. Cette calibration a depuis l'écriture de ce manuscrit été modifiée. Nous invitons le lecteur à consulter les publications issues de cette thèse.

11. Le décalage énergétique est pris à partir de la raie de résonance $Ca ({}^1S \rightarrow {}^1P)$.

où ΔE_{CaArHe_n} est le décalage énergétique causé par un atome d'argon dans l'agrégat d'hélium.

Dans cette écriture, on fait l'hypothèse que l'ajout d'un atome d'argon revient à ajouter la grandeur ΔE_{CaArHe_n} au décalage en énergie. Cette hypothèse est relativement justifiée si le nombre d'atomes d'argon déposé est faible car dans ce cas, chaque atome d'argon supplémentaire est au contact de l'atome de calcium. En effet, il a été montré que tant que l'on n'a pas atteint la première couche de solvation (environ 12 atomes) l'énergie des complexes de Van der Waals varie linéairement en fonction du nombre d'atomes [157, 158]. Le fait que l'on n'atteigne pas l'énergie de solvation obtenue sur agrégats d'argon pur (voir Figure VII.9b) et la dépendance linéaire de l'énergie de solvation en fonction de la pression (pas de plateau visible) semblent indiquer que le nombre d'atomes d'argon déposés est faible et que l'on n'a pas atteint la première couche de solvation¹². À noter, qu'une collaboration en cours avec Alberto Hernando et Nadine Halberstadt semble confirmer l'ensemble de ces hypothèses [159].

Le décalage énergétique $\Delta E_{CaAr_{n_{Ar}}He_n}$ peut être exprimé en fonction du nombre moyen d'atomes d'argon (noté $\overline{n_{Ar}}$) à l'aide des lois de Poisson soit :

$$\Delta E_{CaAr_{n_{Ar}}He_n}(\overline{n_{Ar}}) = \sum_{n_{Ar}=1}^{\infty} \frac{n_{Ar} \times P_{n_{Ar}}(\overline{n_{Ar}})}{1 - P_0(\overline{n_{Ar}})} \times \Delta E_{CaArHe_n} \quad (\text{VII.4})$$

Comme le nombre moyen d'atomes d'argon déposés varie linéairement avec la pression d'argon dans le Pick-up (soit $\overline{n_{Ar}} = \lambda P_{Ar}$) on peut utiliser l'équation VII.4 pour ajuster les données expérimentales en utilisant deux paramètres : ΔE_{CaArHe_n} et α .

Le résultat de l'ajustement exprimé en nombre moyen d'atomes d'argon déposés est représenté sur la Figure VII.11. L'ajustement trouve un bon accord avec les données expérimentales pour : $\Delta E_{CaArHe_n} = -108 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda = 1.05 \pm 0.05$.

Cet ajustement permet d'une part, de connaître le nombre d'atomes argon déposés (celui-ci variant entre 0 et 3 atomes d'argon) et d'autre part, il permet de connaître le décalage causé par un atome d'argon dans l'hélium sur la raie libre du calcium (ΔE_{CaArHe_n}), ce décalage sera discuté par la suite (Section VII.2.6).

VII.2.4 Rapports de branchement en fonction du nombre d'atomes d'argon

Les parties suivantes présentent la variation des rapports de branchement aux différents canaux de la dissociation (c.a.d. $CaAr_mHe_n$, $CaHe_n$ et éjection) en fonction du

12. Dans cette approximation (équation VII.3), on fait également la supposition que la modification de la taille de l'agrégat d'hélium due à l'ajout d'atomes d'argon ne modifie pas la position de la bande. Cette approximation semble être confirmée par la dépendance linéaire de la position énergétique de la bande avec la pression (*i.e.* le nombre d'atomes d'argon déposés). Cela signifie que la taille de nos agrégats d'hélium reste grande malgré la capture d'atomes d'argon.

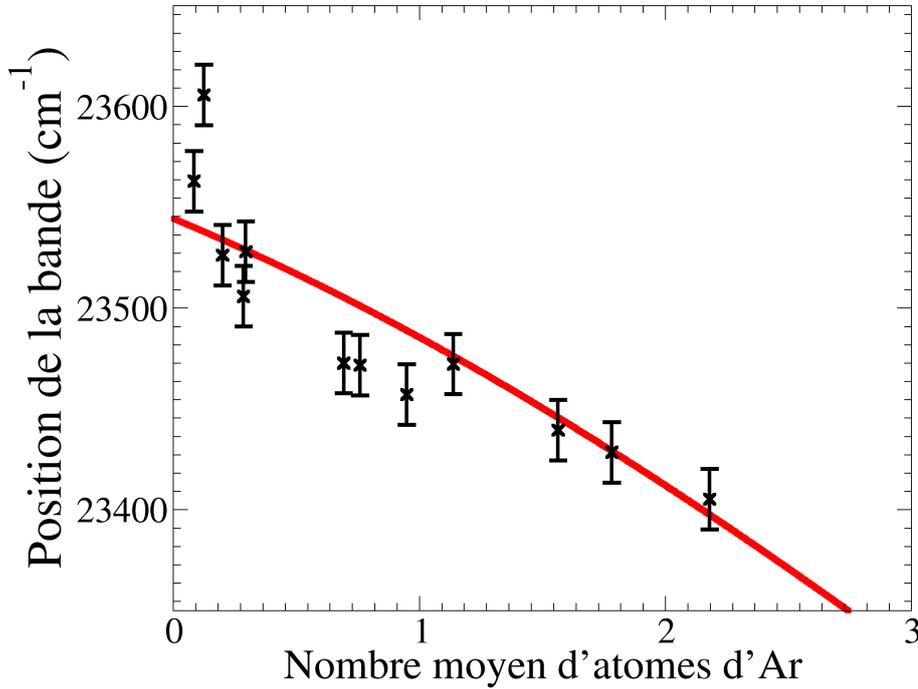


FIGURE VII.11 – Position en énergie de la bande $CaAr_n$ exprimée en fonction du nombre moyen d'atomes d'argon déposés ($\overline{n_{Ar}}$). Les données expérimentales sont représentées par les traits verticaux et l'ajustement obtenu à partir de l'équation VII.4 en rouge.

nombre moyen d'atomes d'argon déposés sur les agrégats d'hélium.

Solvatation par Ar_m ($CaAr_mHe_n$)

L'intensité de la bande $CaAr_mHe_n$ par rapport aux autres canaux en fonction du nombre moyen d'atomes d'argon est représentée sur la Figure VII.12 par les traits verticaux rouges.

Cette composante est issue de l'émission de $CaAr_mHe_n$ où m est strictement supérieur à 1. Elle correspond donc aux agrégats possédant au moins un atome d'argon, cette proportion dans le jet d'agrégats est alors égale à $(1 - P_0)$. Le signal correspondant doit donc varier selon :

$$\xi(\overline{n_{Ar}}) = \kappa(1 - P_0(\overline{n_{Ar}})) \quad (\text{VII.5})$$

où $P_0(\overline{n_{Ar}})$ est la loi de Poisson d'ordre 0 et κ un facteur de normalisation.

$\xi(\overline{n_{Ar}})$ est représentée en vert sur la Figure VII.12. La correspondance entre l'intensité de $CaAr_mHe_n$ et la courbe $\xi(\overline{n_{Ar}})$ est très bonne. Cela signifie que l'on peut valider non seulement le modèle utilisé pour estimer le nombre moyen d'atomes d'argon capturés mais également l'utilisation des lois de Poisson pour estimer les probabilités d'avoir des

agrégats à 0,1,2,3... atomes d'argon en fonction de la pression d'argon utilisée dans le Pick-up.

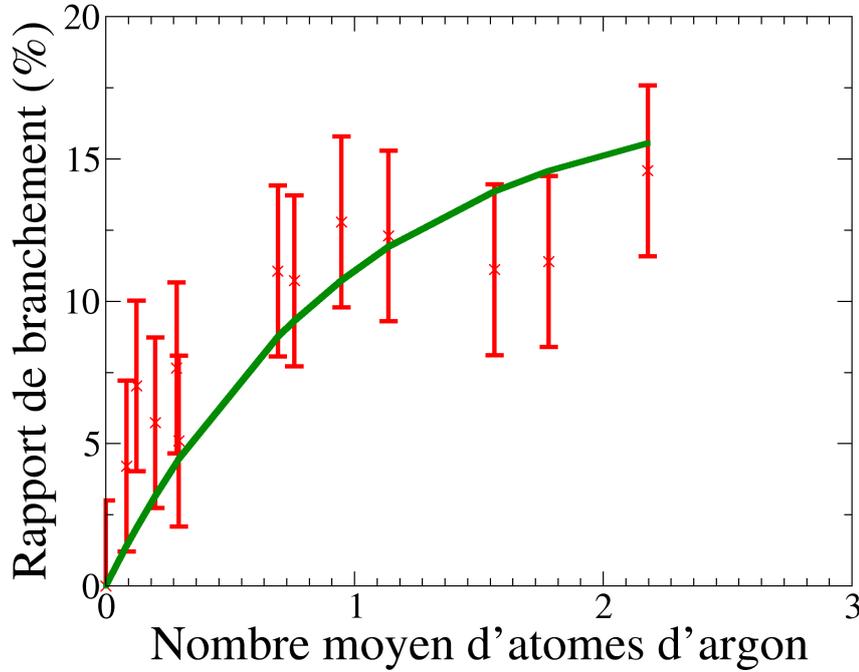


FIGURE VII.12 – Rapport de l'intensité de la bande solvaté $CaAr_mHe_n$ à l'intensité totale de fluorescence (traits verticaux rouges) en fonction du nombre moyen d'atomes d'argon déposés ($\overline{n_{Ar}}$). La courbe verte représente la courbe d'équation VII.5.

Solvation par He_n ($CaHe_n$)

L'intensité de l'émission du canal $CaHe_n$ est représentée en fonction du nombre d'atomes d'argon par les traits verticaux bleus sur la Figure VII.13.

La proportion d'agrégats ne comportant pas d'atome argon varie selon la loi de poisson d'ordre 0 et le signal correspondant comme :

$$\mu(\overline{n_{Ar}}) = \kappa' P_0(\overline{n_{Ar}}) \quad (\text{VII.6})$$

où $P_0(\overline{n_{Ar}})$ est la loi de Poisson d'ordre 0 et κ' un facteur de normalisation. La fonction μ est représentée en noir sur la Figure VII.13.

Il est intéressant de remarquer que l'émission $CaHe_n$ suit la fonction $\mu(\overline{n_{Ar}})$. Cette dépendance indique que l'émission $CaHe_n$ provient uniquement des agrégats ne comportant pas d'argon. Cela signifie que lorsque qu'il y a au moins un atome d'argon dans l'agrégat d'hélium, il ne reste alors que deux canaux possibles : solvation par l'argon ($CaAr_mHe_n$) ou éjection (Ca^*).

Éjection (Ca^*)

L'intensité de fluorescence de Ca^* éjecté en fonction de $\overline{n_{Ar}}$ est représentée par des traits verticaux noirs sur la Figure VII.13. L'éjection augmente au fur et à mesure que le nombre d'atomes d'argon augmente. Une explication de ce phénomène pourrait provenir de la diminution de taille des agrégats d'hélium à mesure que le nombre $\overline{n_{Ar}}$ capturé augmente, de sorte que Ca^* reste plus difficilement dans l'agrégat (le nombre d'atomes d'argon étant trop faible pour jouer un rôle).

Un élément en faveur de cette hypothèse est la diminution du flux d'hélium (mesuré en aval) en fonction du nombre d'atomes d'argon. Celui-ci est divisé par 6 entre $\overline{n_{Ar}} = 0$ et $\overline{n_{Ar}} \approx 3$, prouvant que la taille des agrégats d'hélium est modifiée par leur collision avec les atomes d'argon.

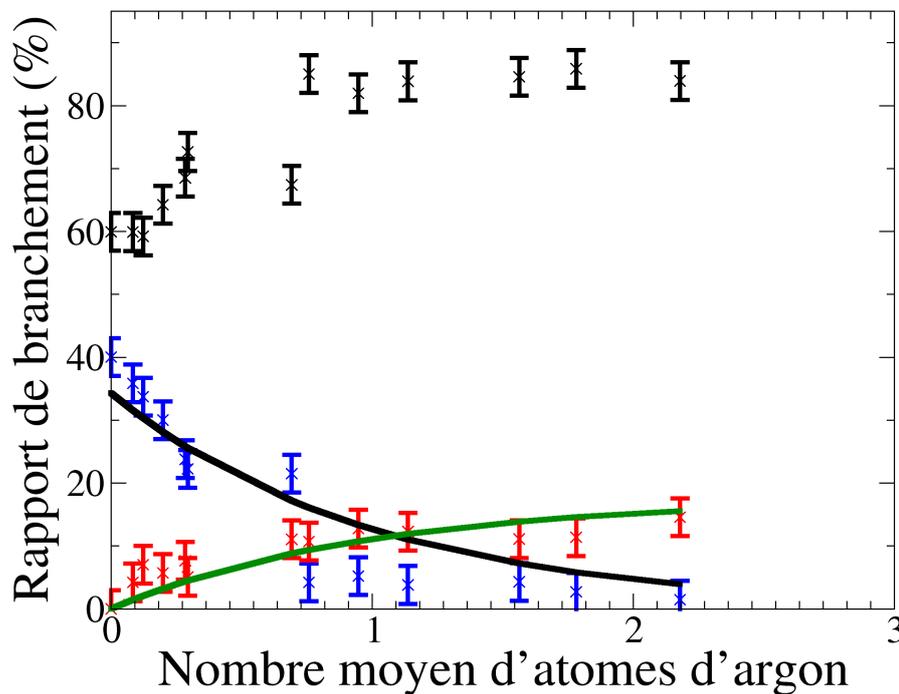


FIGURE VII.13 – Rapport des intensités de la bande du solvate $CaAr_mHe_n$ (traits verticaux rouges), de la bande du solvate $CaHe_n$ (traits verticaux bleus) et de la raie Ca^* éjecté (traits verticaux noirs) à l'intensité totale d'émission en fonction du nombre moyen d'atomes d'argon déposés ($\overline{n_{Ar}}$). La courbe noire représente la fonction $\mu(\overline{n_{Ar}})$, et la courbe verte représente la fonction $\xi(\overline{n_{Ar}})$.

Signaux corrigés des contributions provenant des agrégats ne comportant pas d'atome d'argon

À partir des lois de Poisson, il est alors possible de connaître pour un nombre d'atomes d'argon donné (*i.e.* une pression dans le Pick-up d'argon donnée) le signal expérimental provenant, soit des agrégats ne comportant pas d'atome argon, celui-ci variant comme $P_0(\overline{n_{Ar}})$, soit des agrégats en comportant, celui-là variant comme $1 - P_0(\overline{n_{Ar}})$.

Nous allons donc pouvoir, par la suite, soustraire de nos mesures les contributions provenant des agrégats ne comportant pas d'argon (ce cas à été étudié précédemment) et ne conserver que la contribution provenant des agrégats réellement mixtes (comportant des atomes d'argon).

VII.2.5 Spectre d'action corrigé de la contribution des agrégats ne comportant pas d'atome d'argon

Le spectre d'action obtenu dans le cas des agrégats mixtes $Ca_2Ar_mHe_n$ est représenté sur la Figure VII.10a. Ce spectre est composé à la fois d'agrégats ne comportant pas d'atomes d'argon ($m = 0$) et d'agrégats en comportant au moins un ($m > 0$). Afin de séparer les deux, on peut écrire à partir des hypothèses précédentes sur les lois de Poisson :

$$S_{m>0}(h\nu) = S_e(h\nu) - P_0(\overline{n_{Ar}}) \times S_{m=0}(h\nu) \quad (\text{VII.7})$$

où $S_{m>0}(h\nu)$ est le spectre d'action des agrégats d'hélium comportant au moins un atome d'argon, $S_e(h\nu)$ le spectre d'action expérimental total et $S_{m=0}(h\nu)$ le spectre d'action des agrégats ne comportant pas d'argon (Voir Section VII.1.3), ces deux derniers étant normalisés à l'unité. Dans cette étude, la pression d'argon utilisée dans le Pick-up correspond à un nombre moyen d'atomes d'argon déposés $\overline{n_{Ar}} \approx 0.5$: on trouve alors $P_0 = 0.62$, ce qui signifie qu'en moyenne, 62% de nos agrégats ne comportent pas d'argon mais participent au signal observé.

Le spectre d'action $S_{m>0}(h\nu)$ est représenté sur la Figure VII.14. Celui-ci est composé d'une bande intense centrée à 26710 cm^{-1} , ayant une largeur à mi-hauteur de 200 cm^{-1} . Deux petites composantes sont également observées : dans le rouge, aux alentours de 26370 cm^{-1} et une autre dans le bleu vers 27180 cm^{-1} . Il est difficile d'attribuer une quelconque signification physique à ces deux composantes : le bruit étant très présent dans cette plage d'énergie et le signal peu intense. Par la suite, on ne considérera que la composante la plus intense.

On peut supposer que cette composante intense est équivalente à celle vue dans le cas d'agrégats d'hélium pur (voir Figure VII.5a et Tableau VII.2), décalée dans le bleu de 170 cm^{-1} et légèrement moins large d'approximativement 100 cm^{-1} .

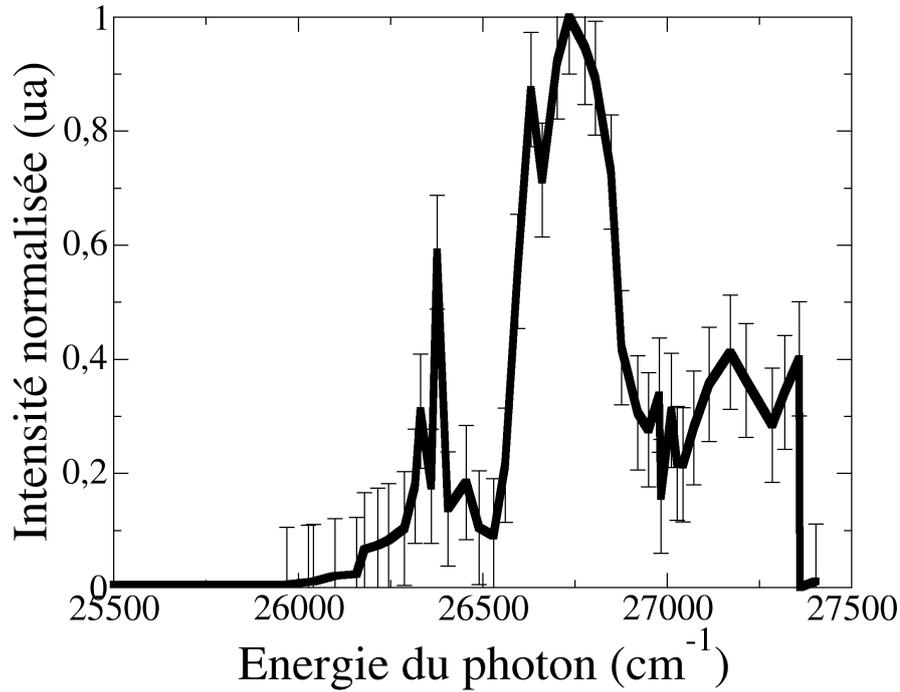


FIGURE VII.14 – Spectre d'action $S_{m>0}(h\nu)$ obtenu sur le système $Ca_2 Ar_m He_n$, pour les agrégats d'hélium comportant au moins un atome d'argon ($m > 0$).

VII.2.6 Localisation de Ca et Ca_2 dans les agrégats mixtes $Ar_m He_n$

Les parties précédentes conduisent à deux conclusions qui vont dans le même sens :

- Le spectre d'action de $Ca_2 Ar_m He_n$ est décalé dans le bleu de 170 cm^{-1} par rapport à celui en agrégat d'hélium pur ($Ca He_n$) (Voir Figure VII.14).
- Le décalage dans le rouge sur la raie libre du calcium d'un atome d'argon au contact de l'agrégat d'hélium a été mesuré à $\Delta E_{Ca Ar He_n} = -104 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

On en déduit que la présence d'atomes d'argon modifie la localisation de Ca_2 (état initial) et de Ca^* (état final) par rapport au cas d'hélium pur et suggère que la dynamique se déroule maintenant à l'intérieur de l'agrégat d'hélium et non en surface.

Le spectre d'action renseigne sur les voies d'entrées de la dynamique. Un décalage dans le bleu est généralement synonyme d'une modification de la géométrie initiale du système et en particulier à une modification de la localisation (surface ou volume) des espèces. En effet, quand le chromophore est en volume il apparaît le plus souvent un décalage dans le bleu dû à un effet cage car il est complètement entouré d'hélium (voir Section VII.1.5).

Bien qu'il ne s'agisse pas exactement du même système, ce décalage dans le bleu du spectre d'action par rapport à la raie libre a été observé sur la transition du calcium seul ($^1P \rightarrow ^1S$). Dans le cas de l'hélium liquide [145] le décalage dans le bleu est à 215 cm^{-1} , et dans le cas d'agrégats d'hélium [133] il est à 72 cm^{-1} . Le décalage énergétique de Ca

dans l'hélium liquide (en volume) et sur agrégats d'hélium (en surface) est donc égal à $215 - 72 = 142 \text{ cm}^{-1}$. Ce décalage est très proche de celui trouvé dans notre étude sur Ca_2 (170 cm^{-1} dans notre cas), on peut alors faire l'hypothèse que Ca_2 serait dans l'agrégat d'hélium au moment de l'excitation.

Le décalage dans le rouge de l'émission ΔE_{CaArHe_n} est relativement important. En effet, dans le cas d'une transition $CaAr$ seul, il est attendu un décalage¹³ d'environ 76 cm^{-1} , soit une différence d'environ 28 cm^{-1} avec le décalage obtenu dans l'agrégat d'hélium. Il est intéressant de remarquer que cette différence d'énergie est proche du décalage de 25 cm^{-1} observé dans le cas de Ca^* piégé à l'intérieur de l'hélium (voir Tableau VII.1). On peut alors faire l'hypothèse qu'au moment où Ca^* se désexcite, il est au contact des atomes d'argon, l'ensemble étant entouré d'hélium et les deux énergies résultant de ces interactions s'ajoutent.

La théorie confirme cette hypothèse : en effet, dans les calculs effectués sur $CaHe_n$ [134], l'atome de calcium se situe à la limite entre la surface et le volume (il forme une sorte de "trou" au niveau de la surface), l'ajout d'argon semble permettre le passage complet de la surface au volume. Ceci est confirmé par de récents calculs [159] fait sur le même principe que pour le calcul de $CaHe_n$ [134] mais en ajoutant un atome d'argon. Ces calculs montrent qu'avec un atome d'argon, le calcium est plus stable au contact de l'argon, l'ensemble se situant à l'intérieur de l'agrégat d'hélium (Voir Figure VII.15). De plus, le décalage énergétique théorique pour le système $CaArHe_{1000}$ a été calculé : il vaut $\Delta E_{CaArHe_n} = 121.5 \text{ cm}^{-1}$. Ce décalage énergétique est très proche de celui mesuré expérimentalement (108 cm^{-1}) : ceci confirme que la localisation du calcium est modifiée par l'ajout d'atomes d'argon.

Le fait de changer la localisation du chromophore en ajoutant des atomes de gaz rare a déjà été observé [3, 8] : dans ces expériences de spectroscopie, l'ajout d'atomes de xénon permet d'attirer les réactifs Ba et O_2 et ainsi de synthétiser BaO à l'intérieur de l'agrégat d'hélium. L'ensemble de nos résultats semble indiquer que l'ajout d'un atome d'argon suffit à changer la localisation de Ca_2 et de Ca , en les faisant passer de la surface à l'intérieur de l'agrégat.

L'ajout d'atomes d'argon permet donc de modifier la localisation de la réaction. Il est alors intéressant de savoir quelles sont les modifications apportées sur la dynamique de la dissociation de Ca_2 , d'une part à cause de l'ajout d'atome(s) d'argon et d'autre part à cause du passage de Ca_2 de la surface au volume de l'agrégat d'hélium.

13. Ce décalage est obtenu à partir d'un calcul *ab initio* effectué sur la diatomique $CaAr$ [120]. Cette valeur est également confirmée par une expérience sur $CaAr$ [115] où le décalage est estimé à 62 cm^{-1} .

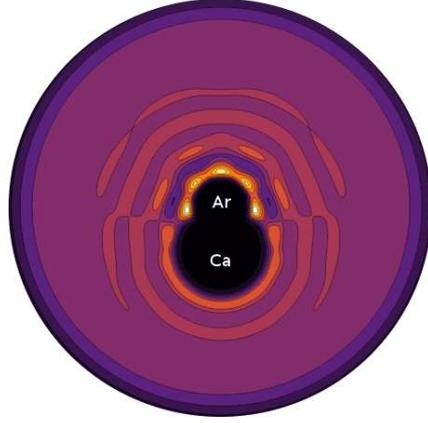


FIGURE VII.15 – Géométrie du système $CaArHe_{1000}$, optimisée à l'aide de la DFT [134, 159]. La densité d'hélium est représentée en couleur du violet foncé au blanc. Les atomes Ca et Ar sont représentés en noir et indiqués sur la figure.

VII.2.7 Rapports de branchement dans les agrégats mixtes $Ar_m He_n$

Les rapports de branchement des différents canaux de la dissociation en fonction de l'énergie d'excitation laser sont représentés sur la Figure VII.9a. Comme pour les cas précédents, ils sont composés des contributions à la fois des agrégats ne comportant pas d'atome argon et de ceux en comportant au moins un.

Afin de retirer la contribution de ceux ne comportant pas d'argon, comme à la Section VII.2.5, on peut écrire que les ratios de chaque composante ($R_e(h\nu)$) sont égaux à :

$$R_e^{Ca^*}(h\nu) = P_0 \times R_{m=0}^{Ca^*}(h\nu) + (1 - P_0) \times R_{m>0}^{Ca^*}(h\nu) \quad (\text{VII.8})$$

$$R_e^{CaHe_n}(h\nu) = P_0 \times R_{m=0}^{CaHe_n}(h\nu) + (1 - P_0) \times R_{m>0}^{CaHe_n}(h\nu) \quad (\text{VII.9})$$

$$R_e^{CaAr_m He_n}(h\nu) = (1 - P_0) \times R_{m>0}^{CaAr_m He_n}(h\nu) \quad (\text{VII.10})$$

avec :

$$R_e^{Ca^*}(h\nu) + R_e^{CaHe_n}(h\nu) + R_e^{CaAr_m He_n}(h\nu) = 1 \quad (\text{VII.11})$$

$$R_{m=0}^{Ca^*}(h\nu) + R_{m=0}^{CaHe_n}(h\nu) = 1 \quad (\text{VII.12})$$

d'où :

$$R_{m>0}^{Ca^*}(h\nu) + R_{m>0}^{CaHe_n}(h\nu) + R_{m>0}^{CaAr_m He_n}(h\nu) = 1 \quad (\text{VII.13})$$

où :

- $R_e^{Ca^*}$, $R_e^{CaHe_n}$, $R_e^{CaAr_m He_n}$ sont les rapports de branchement comportant des cas avec ou sans atomes d'argon. Ils représentent respectivement les rapports de branchement à l'éjection, à la solvataion $CaHe_n$ et à la solvataion $CaAr_m He_n$.

- $R_{m=0}^{Ca^*}$, $R_{m=0}^{CaHe_n}$, $R_{m=0}^{CaAr_mHe_n}$ sont les rapports de branchement mesurés pour les cas sans atome d'argon (hélium pur) (voir Figure VII.5b).
- $R_{m>0}^{Ca^*}$, $R_{m>0}^{CaHe_n}$, $R_{m>0}^{CaAr_mHe_n}$ sont les rapports de branchement pour les cas comportant au moins un atome d'argon : c'est cette grandeur qu'il est intéressant de connaître.

En inversant les équations ci-dessus, il est possible de déterminer les rapports de branchements aux différents canaux pour les cas comportant au moins un atome d'argon (les $R_{m>0}$) : ceux-ci sont représentés sur la Figure VII.16.

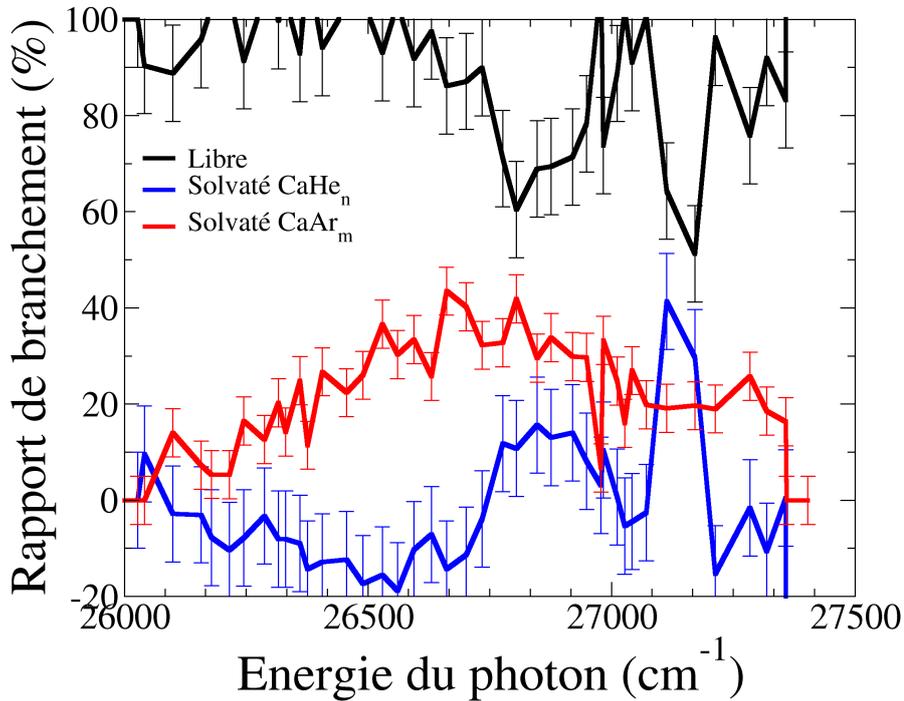


FIGURE VII.16 – Rapports de branchement aux canaux d'éjection (en noir), de solvata-tion $CaHe_n$ (en bleu) et de solvata-tion $CaAr_mHe_n$ (en rouge) en fonction de l'énergie d'excitation laser, pour les agrégats comportant au moins un atome d'argon.

L'intensité de la solvata-tion $CaHe_n$ oscille en fonction de l'excitation laser entre $\pm 10\%$: le bruit étant relativement élevé, on peut faire l'hypothèse que $R_{m>0}^{CaHe_n}$ est nul.

Le fait que le taux de solvata-tion $CaHe_n$ soit nul, confirme que la solvata-tion $CaHe_n$ est inexistante dans les agrégats possédant au moins un atome d'argon et que cette hypothèse ne dépend pas de l'énergie d'excitation laser.

Supposer que le canal de solvata-tion $CaHe_n$ est nul, cela signifie qu'il ne reste que deux canaux : l'éjection et la solvata-tion par l'argon. Ce dernier est le moins perturbé puisque il est uniquement dû à des agrégats ayant au moins un atome d'argon (équation VII.10). Il sera donc pris comme référence (l'éjection étant déterminée pour que la somme des rapports de branchement fasse 100%). Ces deux canaux sont représentés sur la Figure VII.17.

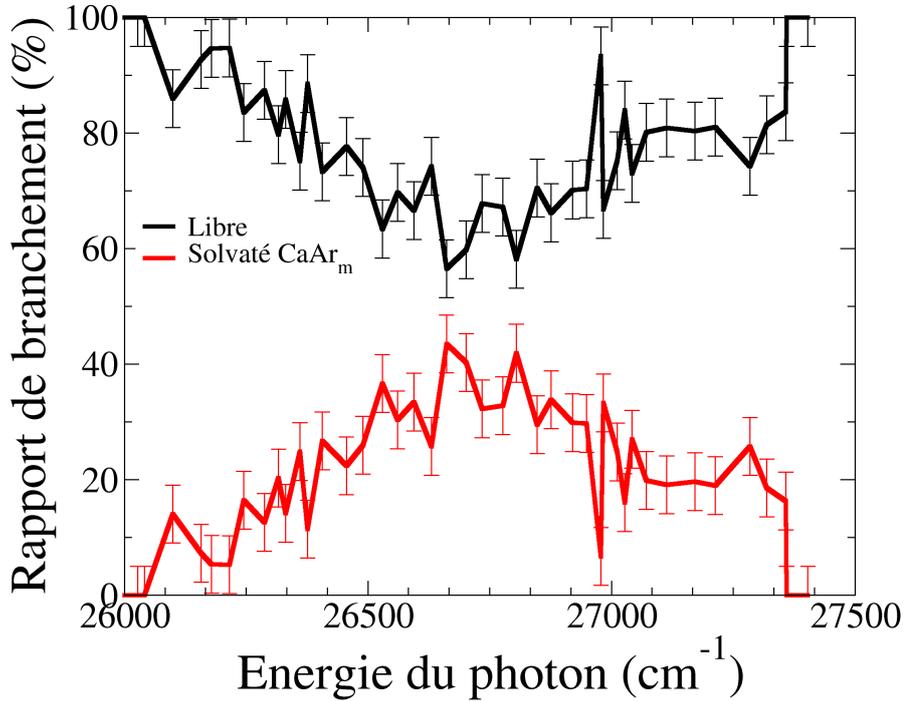


FIGURE VII.17 – Rapports de branchement des canaux d'éjection (en noir) et de solvataion $CaAr_mHe_n$ (en rouge) en considérant que la solvataion par l'hélium est nulle en fonction de l'énergie d'excitation laser pour les agrégats comportant au moins un atome d'argon.

On remarque que l'intensité de la solvataion $CaAr_mHe_n$ augmente avec l'énergie du photon d'excitation laser : elle commence à 0% à l'énergie 26000 cm^{-1} pour se stabiliser à environ 30% à partir de l'énergie 26650 cm^{-1} . Elle redescend ensuite pour atteindre 0% à 27400 cm^{-1} . L'éjection suit bien sur la tendance inverse (puisque la somme des deux fait 100%).

Il est à noter que la part de Ca^* éjecté est relativement importante (de 100% à 55%), ce taux est surprenant car la dynamique est censée, d'après les hypothèses précédentes, se dérouler à l'intérieur de l'agrégat d'hélium : on s'attendrait plutôt à piéger plus facilement les atomes de calcium au moment de la dissociation et donc à favoriser la solvataion. Pour le moment ce point est incompris.

L'augmentation du taux de solvataion avec l'énergie d'excitation semble être identique à celle observée dans le cas des agrégats d'hélium purs (voir Figure VII.5b). En effet, dans la zone d'énergie comprise entre 26300 et 26735 cm^{-1} , pour les agrégats d'hélium pur, le taux de solvataion $CaHe_n$ augmente également avec l'énergie d'excitation. Cette ressemblance semble donc indiquer que la solvataion par l'hélium est remplacée par celle de l'argon mais que le comportement global de la dynamique de photo-dissociation aboutissant à la solvataion et à l'éjection de Ca n'est pas modifié

substantiellement par la présence d'un atome d'argon. Cela indique que :

- La présence d'un atome d'argon n'est pas suffisante pour modifier le comportement de la dynamique de photo-dissociation, alors que lorsque ce nombre devient important, par exemple dans le cas d'agrégats d'argon pur (voir Figure VII.6), la dynamique est modifiée. Cette différence n'est pas apparue dans le cas des agrégats mixtes très certainement parce que le nombre d'atomes d'argon déposés est trop faible (3 au maximum et en moyenne un atome d'argon déposé dans l'étude du spectre d'action).
- Dans le cas d'agrégats d'hélium purs ou dans le cas mixtes $ArHe_n$, la dynamique de solvatation est due uniquement à l'agrégat d'hélium. Cela suppose donc que le mécanisme de solvatation (*i.e.* de "blocage") du Ca^* est le même que l'atome de calcium soit en surface (dans le cas pur) ou en volume (dans le cas mixte) de cet agrégat. La seule différence serait que dans le cas des agrégats mixtes, la solvatation ait lieu au contact de l'argon (entouré d'hélium) alors que dans le cas des agrégats pur elle ne se fasse qu'avec l'hélium.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté la dynamique de la dissociation de Ca_2 pour une photo-excitation dans la région de 26500 cm^{-1} ; cette dissociation est soit étudiée sur agrégats d'hélium pur, soit sur agrégats mixtes hélium-argon. Celles-ci ont été comparées à des résultats antérieurs à cette thèse, notamment la dissociation sur agrégats d'argon pur.

L'étude sur agrégats d'hélium pur montre qu'il y a deux canaux possibles : l'éjection ou la solvatation à la surface de l'agrégat d'hélium. En modifiant l'énergie du photon d'excitation, on observe une dynamique complexe différente de celle observée en agrégats d'argon pur. En effet, si les canaux d'entrée de la dynamique (spectres d'action) sont relativement identiques pour les deux types d'agrégats, les canaux de sortie eux, sont différents. Ceci indique une interaction différente avec les deux types d'agrégats. Celle-ci pouvant certainement être liée d'une part, à la dynamique de Ca_2^* dans les états excités et d'autre part, à une localisation particulière de Ca_2 par rapport à l'agrégat d'hélium.

Dans le cas des agrégats mixtes, nous avons pu mettre en évidence que l'ajout d'atomes d'argon a pour conséquence de faire apparaître une nouvelle contribution où l'atome de calcium se désexcite au contact des atomes d'argon à l'intérieur de l'agrégat d'hélium. La modification du nombre moyen d'atomes d'argon déposés a pour conséquence de déplacer la bande due à la solvatation $CaAr_mHe_n$; ce déplacement a permis de connaître le nombre moyen d'atomes d'argon déposés en fonction de la pression du

Pick-up mais également de mesurer le décalage énergétique causé par un atome d'argon entouré d'hélium. À partir du spectre d'action, nous avons pu mettre en évidence un décalage dans le bleu qui indique une modification de la géométrie initiale : dans les agrégats mixtes, Ca_2 est en contact avec les atomes d'argon, l'ensemble étant à l'intérieur de l'agrégat d'hélium.

Ces observations suggèrent que la présence d'au moins un atome d'argon suffit à changer le canal de solvation observé, ce canal est entièrement remplacé par une solvation par l'argon. Pourtant, la présence d'un atome d'argon ne semble pas modifier l'évolution des rapports de branchement de l'éjection et de la solvation en fonction de l'excitation laser : elle ressemble à celle observée dans le cas d'agrégats d'hélium pur, alors que la localisation de Ca_2 et de Ca^* est modifiée puisqu'ils se retrouvent à l'intérieur de l'agrégat d'hélium. Cette similitude semble indiquer qu'il faut un plus grand nombre d'atomes d'argon pour modifier cette évolution et que la localisation entre surface et volume de l'agrégat d'hélium ne semble pas modifier de manière importante la dynamique de Ca_2^* .

Dans le but d'obtenir plus d'informations et de simplifier le système, il serait intéressant d'étudier directement l'excitation de Ca^* au contact d'un agrégat mixte ce qui découplerait l'observation de la dynamique de Ca_2^* . On pourrait alors comparer les résultats obtenus entre Ca^* provenant de la dissociation de Ca_2 et Ca^* provenant directement de l'excitation laser. Ce système, plus simple, pourrait nous renseigner directement sur l'environnement vu par un seul atome de calcium. De plus, un tel système est beaucoup plus simple à modéliser et l'expérience pourrait être couplée à des travaux théoriques en cours [159]. Il serait également intéressant d'étudier la dynamique avec plus d'atomes d'argon déposés, ceci permettrait d'observer la dépendance de la dynamique en fonction de ce nombre et espérer arriver au cas observé sur agrégats d'argon pur.

VIII

Conclusion

Cette thèse regroupe l'étude d'un atome (Ba) et celle d'une petite molécule (Ca_2) au contact d'un agrégat de gaz rare (argon, hélium ou un mélange des deux).

L'étude de la dynamique de l'atome de baryum déposé sur agrégat d'argon a été réalisée expérimentalement et théoriquement. L'expérience permet de connaître l'évolution en temps réel de la dynamique à l'aide d'un dispositif femto-chimie. Pour l'étudier d'un point de vue théorique, il a été nécessaire de développer une méthode de simulation originale permettant de traiter le grand nombre d'états excités couplés présents. Les informations fournies par les deux approches ont permis de comprendre et d'analyser la plupart des mécanismes. Le développement de la méthode théorique a nécessité de calculer un grand nombre d'états excités de $BaAr$ et de Ba^+Ar , de modéliser leurs couplages et de les inclure dans un calcul de dynamique.

À notre connaissance, aucun calcul de la dimension de ceux conduits sur le système $BaAr_n$ n'avait encore été entrepris, que ce soit pour obtenir les états adiabatiques de la paire $BaAr$ ou pour traiter de la dynamique du système complet $BaAr_n$. Concernant le calcul des états adiabatiques, il semblerait intéressant de poursuivre ce travail en étudiant systématiquement le passage d'état de valence à état de Rydberg pour différentes limites d'ionisation. Ce passage entre ces deux types d'état a également des conséquences sur les spectres d'absorption de $BaAr_n$ que l'on pourrait approfondir. Étudier la série des états triplets de $BaAr$ serait également bénéfique, en effet, les inclure dans le calcul de la dynamique de $BaAr_n$ permettrait de déterminer leur action et peut être d'améliorer la précision du calcul. Une étude comparative de différentes méthodes de dynamique pourrait également être enrichissante à mener au vu de la complexité du système : celle-ci permettrait de discriminer les différentes techniques en fonction de leur performance et de leur convergence avec les résultats expérimentaux.

Le deuxième système concerne l'étude par fluorescence de la photo-dissociation de Ca_2 déposé sur agrégat d'hélium ou sur agrégat mixte hélium-argon ($CaHe_n$ ou $Ca_2Ar_mHe_n$).

Des résultats obtenus sur agrégats d'argon pur ($CaAr_n$) sont également présentés. Les différences entre ces trois types de solvant montrent que les interactions sont différentes suivant que le solvant est "quantique" (l'hélium) ou "classique" (l'argon). Plusieurs canaux réactionnels ont été mis en évidence selon que l'atome de calcium excité qui résulte de la photo-dissociation est libre ou reste solvaté par de l'hélium et/ou de l'argon. Les rapports de branchement entre ces différents canaux ont également été mesurés. En particulier, nous avons pu montrer que dans le cas des agrégats mixtes, l'ajout d'atomes d'argon avait comme conséquence de modifier la localisation de la photo-dissociation. En effet, dans le cas des agrégats mixtes, celle-ci se déroule alors à l'intérieur de l'agrégat alors qu'elle se déroulait à la surface de celui-ci dans le cas d'agrégats purs.

La photo-dissociation de Ca_2 au contact d'agrégats qu'ils soient d'argon, d'hélium ou mixte hélium-argon n'a pas encore reçu de traitement théorique complet. Grâce au travail de Bouissou T. *et al* [143] sur les potentiels de Ca_2 et les travaux préliminaires de Heitz M.C. [156] traitant de la dynamique de Ca_2 seule, il a été possible de comprendre un certain nombre de mécanismes mis en jeu. Les particularités mises en évidence dans cette thèse, en particulier les différences entre les agrégats d'hélium et d'argon, ainsi qu'avec les agrégats d'hélium dopés d'atomes d'argon, pourraient être complétées par des calculs théoriques. Les environnements différents utilisés devront nécessairement coupler différentes méthodes théoriques afin d'arriver à modéliser complètement le système. En effet, la dissociation se déroule dans différents milieux qui ont chacun une action différente. Plus précisément, il est nécessaire de traiter simultanément la dynamique propre à Ca_2^* , son interaction avec un agrégat d'hélium ou un agrégat d'argon. Dans le cas des agrégats mixtes, on doit également traiter une double interaction entre l'hélium (quantique) et l'argon (que l'on peut traiter classiquement). Réussir à traiter ces trois cas permettrait une comparaison directe avec l'expérience et compléterait la compréhension de la dynamique. Une autre piste, cette fois ci expérimentale, serait de pouvoir étudier la photo-dissociation en temps réel (comme pour $BaAr_n$) afin de pouvoir suivre les différentes étapes de la photo-dissociation.

Bibliographie

- [1] Laloe, F. Do we really understand quantum mechanics? *ArXiv Quantum Physics e-prints* **2002**.
- [2] Dalfovo, F. et Stringari, S. Helium nanodroplets and trapped Bose–Einstein condensates as prototypes of finite quantum fluids. *The Journal of Chemical Physics* **115** :10078, **2001**.
- [3] Toennies, J. et Vilesov, A. Superfluid helium droplets : A uniquely cold nanomatrix for molecules and molecular complexes. *Angewandte Chemie-international Edition* **43** :2622, **2004**.
- [4] Stienkemeier, F. et Lehmann, K. Spectroscopy and dynamics in helium nanodroplets. *Journal of physics b-atomic molecular and optical physics* **39** :R127, **2006**.
- [5] Lehnig, R. et Slenczka, A. Spectroscopic investigation of the solvation of organic molecules in superfluid helium droplets. *The Journal of Chemical Physics* **122** :244317, **2005**.
- [6] Grebenev, S., Hartmann, M., Lindinger, A. *et al.* Spectroscopy of molecules in helium droplets. *Physica B : Condensed Matter* **280** :65 , **2000**.
- [7] Close, J.D., Federmann, F., Hoffmann, K. *et al.* Helium Droplets : A Nanoscale Cryostat for High Resolution Spectroscopy and Studies of Quantized Vorticity. *Journal of Low Temperature Physics* **111** :661, **1998**.
- [8] Lugovoj, E., Toennies, J.P. et Vilesov, A. Manipulating and enhancing chemical reactions in helium droplets. *The Journal of Chemical Physics* **112** :8217, **2000**.
- [9] Barranco, M., Guardiola, R., Hernandez, S. *et al.* Helium nanodroplets : An overview. *Journal Of Low Temperature Physics* **142** :1, **2006**.

- [10] Visticot, J.P., de Pujo, P., Mestdagh, J.M. *et al.* Experiment versus molecular dynamics simulation : Spectroscopy of Ba-(Ar)_n clusters. *The Journal of Chemical Physics* **100** :158, **1994**.
- [11] Schilling, B., Gaveau, M.A., Sublemontier, O. *et al.* Photodesorption dynamics of Ba atoms from large Ar clusters. *The Journal of Chemical Physics* **101** :5772, **1994**.
- [12] Jungwirth, P. et Gerber, R.B. Quantum dynamics simulations of nonadiabatic processes in many-atom systems : Photoexcited Ba(Ar₁0) and Ba(Ar₂0) clusters. *The Journal of Chemical Physics* **104** :5803, **1996**.
- [13] Krylov, A.I., Gerber, R.B., Gaveau, M.A. *et al.* Spectroscopy, polarization and nonadiabatic dynamics of electronically excited Ba(Ar)_n clusters : Theory and experiment. *The Journal of Chemical Physics* **104** :3651, **1996**.
- [14] Briant, M., Gaveau, M.A., Mestdagh, J.M. *et al.* Cluster isolated chemical reaction (CICR) spectroscopy : Ba atoms and Ba(CH₄)_n complexes on large neon clusters **112** :1744, **2000**.
- [15] Gaveau, M., Briant, M., Fournier, P. *et al.* Spectroscopy of calcium deposited on large argon clusters. *The European Physical Journal D* **21** :153, **2002**.
- [16] Heitz, M.C., Teixidor, L., Van-Oanh, N.T. *et al.* Relaxation Dynamics of Photoexcited Calcium Deposited on Argon Clusters : Theoretical Simulation of Time-Resolved Photoelectron Spectra. *Journal Of Physical Chemistry A* **114** :3287, **2010**.
- [17] Dribinski, V., Barbera, J., Martin, J.P. *et al.* Time-resolved study of solvent-induced recombination in photodissociated IBr⁻ (CO₂)_n clusters **125** :133405, **2006**.
- [18] Apkarian, V.A. et Schwentner, N. Molecular Photodynamics in Rare Gas Solids. *Chemical Reviews* **99** :1481, **1999**.
- [19] Faeder, J., Delaney, N., Maslen, P.E. *et al.* Charge flow and solvent dynamics in the photodissociation of cluster ions : a nonadiabatic molecular dynamics study of I₂ Ar_n. *Chemical Physics Letters* **270** :196 , **1997**.
- [20] Davis, A.V., Wester, R., Bragg, A.E. *et al.* Vibrational relaxation in I₂ Ar_n (n = 1, 2, 6, 9) and I₂ (CO₂)_n (n = 1, 4, 5) clusters excited by femtosecond stimulated emission pumping **119** :2020, **2003**.
- [21] Greenblatt, B.J., Zanni, M.T. et Neumark, D.M. Femtosecond photoelectron spectroscopy of I₂ Ar_n clusters (n = 6, 9, 12, 16, 20) **111** :10566, **1999**.
- [22] Zanuttini, D., Douady, J., Jacquet, E. *et al.* Nonadiabatic molecular dynamics of photoexcited Li₂⁺ Ne_n clusters **134** :044308, **2011**.
- [23] Northby, J.A. Experimental studies of helium droplets **115** :10065, **2001**.

-
- [24] Buenermann, O., Droppelmann, G., Hernando, A. *et al.* Unraveling the absorption spectra of alkali metal atoms attached to helium nanodroplets. *Journal Of Physical Chemistry A* **111** :12684, **2007**.
- [25] Braun, A. et Drabbels, M. Imaging the Translational Dynamics of CF_3 in Liquid Helium Droplets. *Phys. Rev. Lett.* **93** :253401, **2004**.
- [26] Loginov, E., Rossi, D. et Drabbels, M. Photoelectron Spectroscopy of Doped Helium Nanodroplets. *Phys. Rev. Lett.* **95** :163401, **2005**.
- [27] Braun, A. et Drabbels, M. Photodissociation of alkyl iodides in helium nanodroplets. II. Solvation dynamics. *Journal of Chemical Physics* **127** :114304, **2007**.
- [28] Loginov, E. et Drabbels, M. Excited State Dynamics of Ag Atoms in Helium Nanodroplets†. *The Journal of Physical Chemistry A* **111** :7504, **2007**.
- [29] Kim, J.H., Peterka, D.S., Wang, C.C. *et al.* Photoionization of helium nanodroplets doped with rare gas atoms. *The Journal of Chemical Physics* **124** :214301, **2006**.
- [30] Tiggesbaumker, J. et Stienkemeier, F. Formation and properties of metal clusters isolated in helium droplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** :4748, **2007**.
- [31] Claas, P., Droppelmann, G., Schulz, C.P. *et al.* Wave packet dynamics of K_2 attached to helium nanodroplets. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **39** :S1151, **2006**.
- [32] Claas, P., Droppelmann, G., Schulz, C.P. *et al.* Wave Packet Dynamics in Triplet States of Na_2 Attached to Helium Nanodroplets†. *The Journal of Physical Chemistry A* **111** :7537, **2007**. PMID : 17461563.
- [33] Takayanagi, T. et Shiga, M. Theoretical study on photoexcitation dynamics of the K atom attached to helium clusters and the solvation structures of K^*He exciplexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** :3241, **2004**.
- [34] Nakayama, A. et Yamashita, K. Path integral Monte Carlo study on the structure and absorption spectra of alkali atoms (Li, Na, K) attached to superfluid helium clusters. *Journal Of Chemical Physics* **114** :780, **2001**.
- [35] Motegi, H., Kakizaki, A., Takayanagi, T. *et al.* Path-integral molecular dynamics simulations of BeO embedded in helium clusters : Formation of the stable HeBeO complex. *Chemical Physics* **354** :38 , **2008**.
- [36] Takayanagi, T. et Shiga, M. Photodissociation of Cl_2 in helium clusters : an application of hybrid method of quantum wavepacket dynamics and path integral centroid molecular dynamics. *Chemical Physics Letters* **372** :90 , **2003**.
- [37] Wada, A., Takayanagi, T. et Shiga, M. Theoretical simulations on photoexcitation dynamics of the silver atom embedded in helium clusters. *The Journal of Chemical Physics* **119** :5478, **2003**.

- [38] Pacheco, A.B., Thorndyke, B., Reyes, A. *et al.* Quantum dynamics of an excited alkali atom in a noble gas cluster : Lithium attached to a helium cluster. *The Journal of Chemical Physics* **127** :244504, **2007**.
- [39] Bonhommeau, D., Lewerenz, M. et Halberstadt, N. Fragmentation of ionized doped helium nanodroplets : Theoretical evidence for a dopant ejection mechanism. *Journal of Chemical Physics* **128** :054302, **2008**.
- [40] Bonhommeau, D., Viel, A. et Halberstadt, N. Fragmentation dynamics of ionized neon trimer inside helium nanodroplets : A theoretical study **120** :11359, **2004**.
- [41] Dunoyer, L. Sur la réalisation d'un rayonnement matériel d'origine purement thermique. Cinétique expérimentale. *Le Radium* **8** :142, **1911**.
- [42] Kantrowitz, A. et Grey, J. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical. *Review of Scientific Instruments* **22** :328, **1951**.
- [43] Hayes, J.M. Analytical spectroscopy in supersonic expansions. *Chemical Reviews* **87** :745, **1987**.
- [44] Campargue, R. Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence. *The Journal of Physical Chemistry* **88** :4466, **1984**.
- [45] Ashkenas, H. et Sherman, F. *Rarefied Gas Dynamics II* :84, **1966**.
- [46] Briant, M. Photophysique et photochimie des métaux alcalino-terreux sur agrégats de van der Waals. Thèse de doctorat, Orsay Paris 11, **2000**.
- [47] Hagena, O.F. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows. *Surface Science* **106** :101 , **1981**.
- [48] Farges, J., de Feraudy, M.F., Raoult, B. *et al.* Noncrystalline structure of argon clusters. II. Multilayer icosahedral structure of Ar_N clusters 50 < N < 750. *The Journal of Chemical Physics* **84** :3491, **1986**.
- [49] Klots, C.E. Temperatures of evaporating clusters. *Nature* **327** :222, **1987**.
- [50] Buchenau, H., Knuth, E.L., Northby, J. *et al.* Mass spectra and time-of-flight distributions of helium cluster beams. *The Journal of Chemical Physics* **92** :6875, **1990**.
- [51] Grisenti, R.E., Schollkopf, W., Toennies, J.P. *et al.* Determination of the Bond Length and Binding Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating. *Phys. Rev. Lett.* **85** :2284, **2000**.
- [52] Gough, T.E., Mengel, M., Rowntree, P.A. *et al.* Infrared spectroscopy at the surface of clusters : SF₆ on Ar. *The Journal of Chemical Physics* **83** :4958, **1985**.
- [53] Lewerenz, M., Schilling, B. et Toennies, J.P. Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters. *The Journal of Chemical Physics* **102** :8191, **1995**.

-
- [54] Bünermann, O. et Stienkemeier, F. Modeling the formation of alkali clusters attached to helium nanodroplets and the abundance of high-spin states. *The European Physical Journal D* **61** :645, **2011**.
- [55] Green, J. et Margerison, D. **1978**.
- [56] Zewail, A.H. Femtochemistry : Atomic Scale Dynamics of the Chemical Bond. *The Journal of Physical Chemistry A* **104** :5660, **2000**.
- [57] Zewail, A.H. The Nobel Prize in Chemistry. **1999**.
- [58] Masson, A., Poisson, L., Gaveau, M.A. *et al.* Dynamics of highly excited barium atoms deposited on large argon clusters. I. General trends. *The Journal of Chemical Physics* **133** :054307, **2010**.
- [59] Poisson, L., Raffael, K.D., Soep, B. *et al.* Gas-Phase Dynamics of Spiropyran and Spirooxazine Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **128** :3169, **2006**.
- [60] Poisson, L., Raffael, K.D., Gaveau, M.A. *et al.* Low Field Laser Ionization of Argon Clusters : The Remarkable Fragmentation Dynamics of Doubly Ionized Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **99** :103401, **2007**.
- [61] Saclay, S.C. Laser Ultra Court Accordable (<http://iramis.cea.fr/slic/>) .
- [62] Eppink, A.T.J.B. et Parker, D.H. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments* **68** :3477, **1997**.
- [63] Gloaguen, E. Phtodynamique de systèmes complexes. Thèse de doctorat, Orsay Paris 11, **2005**.
- [64] Garcia, G.A., Nahon, L. et Powis, I. Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion. *Review of Scientific Instruments* **75** :4989, **2004**.
- [65] Dribinski, V., Ossadtchi, A., Mandelshtam, V.A. *et al.* Reconstruction of Abel-transformable images : The Gaussian basis-set expansion Abel transform method **73** :2634, **2002**.
- [66] Vrakking, M.J.J. An iterative procedure for the inversion of two-dimensional ion/photoelectron imaging experiments **72** :4084, **2001**.
- [67] Wiley, W.C. et McLaren, I.H. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments* **26** :1150, **1955**.
- [68] Mazet, V. Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de la ligne de base et du spectre de raies. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, **2005**.
- [69] Mazet, V., Faisan, S., Masson, A. *et al.* Unsupervised Joint Bayesian Decomposition of a Sequence of Photoelectron Spectra. Dans WHISPERS. Lisbonne, Portugal., **2011**.

- [70] Mazet, V., Faisan, S., Masson, A. *et al.* Approche bayésienne pour la décomposition conjointe d'une séquence de spectres de photoélectrons. Dans GRETSI. Bordeaux, France., **2011**.
- [71] Mestdagh, J.M., Gaveau, M.A., Gee, C. *et al.* Cluster isolated chemical reactions. *International Reviews in Physical Chemistry* **16** :215, **1997**.
- [72] Cohen-Tannoudji, C., Laloe, F., Diu, B. *et al.* Mécanique quantique Vol I et II, tome 1,2. Hermann, **1997**.
- [73] Born, M. et Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **389** :457, **1927**.
- [74] B L Hammond, W A Lester, P.J.R. Monte carlo methods in ab initio quantum chemistry. World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry, **1994**.
- [75] Hohenberg, P. et Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136** :B864, **1964**.
- [76] Runge, E. et Gross, E.K.U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **52** :997, **1984**.
- [77] Moller, C. et Plesset, M.S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **46** :618, **1934**.
- [78] Das, G. Multiconfiguration self-consistent field (MCSCF) theory for excited states. *The Journal of Chemical Physics* **58** :5104, **1973**.
- [79] Roos, B.O., Taylor, P.R. et Siegbahn, P.E.M. A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chemical Physics* **48** :157 , **1980**.
- [80] Evangelisti, S., Daudey, J.P. et Malrieu, J.P. Convergence of an improved CIPSI algorithm. *Chemical Physics* **75** :91 , **1983**.
- [81] Andersson, K., Malmqvist, P.A., Roos, B.O. *et al.* Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *The Journal of Physical Chemistry* **94** :5483, **1990**.
- [82] Čížek, J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *The Journal of Chemical Physics* **45** :4256, **1966**.
- [83] Niehaus, T.A., Heringer, D., Torralva, B. *et al.* Importance of electronic self-consistency in the TDDFT based treatment of nonadiabatic molecular dynamics. *The European Physical Journal D* **35** :467, **2005**. 10.1140/epjd/e2005-00079-7.
- [84] Duplâa, P. et Spiegelmann, F. A pseudopotential hole-particle treatment of neutral rare gas excimer systems. I. Formalism. *The Journal of Chemical Physics* **105** :1492, **1996**.

- [85] Dupl aa, P. et Spiegelmann, F. A pseudopotential hole-particle treatment of neutral rare gas excimer systems. II. The Rydberg states of the Ar₂^{*} dimer. *The Journal of Chemical Physics* **105** :1500, **1996**.
- [86] M uller, W., Flesch, J. et Meyer, W. Treatment of intershell correlation effects in ab initio calculations by use of core polarization potentials. Method and application to alkali and alkaline earth atoms. *The Journal of Chemical Physics* **80** :3297, **1984**.
- [87] Ellison, F.O. A Method of Diatomics in Molecules. I. General Theory and Application to H₂O. *Journal of the American Chemical Society* **85** :3540, **1963**.
- [88] NIST. NIST Atomic Spectra Database online. *NIST-ASD Team* **2011**.
- [89] Cimiraglia, R., Malrieu, J.P., Persico, M. *et al.* Quasi-diabatic states and dynamical couplings from ab initio CI calculations : a new proposal. *Journal of Physics B* **18** :3073, **1985**.
- [90] Spiegelmann, F. et Malrieu, J.P. The use of effective Hamiltonians for the treatment of avoided crossings. II. Nearly diabatic potential curves. *Journal of Physics B* **17** :1259, **1984**.
- [91] Allouche, A., Spiegelmann, F. et Aubert-Fr econ, M. Theoretical study of the low-lying electronic states of the BaH⁺ molecular ion. *Chemical Physics Letters* **204** :343 , **1993**.
- [92] Allouche, A.R., Aubert-Fr econ, M., Nicolas, G. *et al.* Theoretical study of the electronic structure of the Ba₂ molecule. *Chemical Physics* **200** :63 , **1995**.
- [93] Allouche, A.R., Nicolas, G., Barthelat, J.C. *et al.* Theoretical study of the electronic structure of the BaH molecule. *The Journal of Chemical Physics* **96** :7646, **1992**.
- [94] Huron, B., Malrieu, J.P. et Rancurel, P. Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions. *The Journal of Chemical Physics* **58** :5745, **1973**.
- [95] Aziz, R.A. et Chen, H.H. An accurate intermolecular potential for argon. *The Journal of Chemical Physics* **67** :5719, **1977**.
- [96] Stock, G. et Thoss, M. Classical Description Of Nonadiabatic Quantum Dynamics. *Advances In Chemical Physics* **131** :243, **2005**.
- [97] Ehrenfest, P. Bemerkung  uber die angen aherte G ultigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. *Zeitschrift f ur Physik A Hadrons and Nuclei* **45** :455, **1927**.
- [98] Tully, J.C. Molecular dynamics with electronic transitions. *The Journal of Chemical Physics* **93** :1061, **1990**.
- [99] Tully, J.C. Diatomics-in-molecules potential energy surfaces. I. First-row triatomic hydrides. *The Journal of Chemical Physics* **58** :1396, **1973**.

- [100] Hammes-Schiffer, S. et Tully, J.C. Proton transfer in solution : Molecular dynamics with quantum transitions. *The Journal of Chemical Physics* **101** :4657, **1994**.
- [101] Tully, J. Mixed quantum-classical dynamics. *Faraday Discussions* **110** :407, **1998**.
- [102] Bedard-Hearn, M.J., Larsen, R.E. et Schwartz, B.J. Mean-field dynamics with stochastic decoherence (MF-SD) : A new algorithm for nonadiabatic mixed quantum/classical molecular-dynamics simulations with nuclear-induced decoherence. *The Journal of Chemical Physics* **123** :234106, **2005**.
- [103] Janecek, I., Cintava, S., Hrivnak, D. *et al.* Postionization fragmentation of rare-gas trimers revisited with new theoretical approaches. *The Journal of Chemical Physics* **131** :114306, **2009**.
- [104] Pukowiecova, P., Gadea, F.X. et Kalus, R. Photodissociation dynamics of ionic argon pentamer. *The Journal of Chemical Physics* **133** :214302, **2010**.
- [105] Diu, B., Guthmann, C. et Roulet, B. Physique statistique. Hermann, **1997**.
- [106] Farges, J., de Feraudy, M., Raoult, B. *et al.* Structure and temperature of rare gas clusters in a supersonic expansion. *Surface Science* **106** :95 , **1981**.
- [107] Numerical Recipes : The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, third edition édition, **2007**.
- [108] Shannon, C. The mathematical theory of communication (Reprinted). *M D COMPUTING* **14** :306, **1997**.
- [109] Bonhommeau, D., Viel, A. et Halberstadt, N. Dissociative ionization of neon clusters Ne_n , $n = 3$ to 14 : A realistic multisurface dynamical study. *The Journal of Chemical Physics* **123** :054316, **2005**.
- [110] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N. *et al.* Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* **21** :1087, **1953**.
- [111] Wales, D.J. et Scheraga, H.A. Global Optimization of Clusters, Crystals, and Biomolecules. *Science* **285** :1368, **1999**.
- [112] Schinke, R. Photodissociation Dynamics Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules. Cambridge University Press, **1993**.
- [113] Calvo, F., Spiegelman, F. et Mestdagh, J.M. Theoretical study of the finite-temperature spectroscopy in van der Waals clusters. III. Solvated chromophore as an effective diatomics. *The Journal of Chemical Physics* **118** :8763, **2003**.
- [114] Czuchaj, E., Rebentrost, F., Stoll, H. *et al.* Calculation of ground- and excited-state potential energy curves for barium-rare gas complexes in a pseudopotential approach. *Theoretical Chemistry Accounts* **100** :117, **1998**.

-
- [115] Kowalski, A., Funk, D.J. et Breckenridge, W. Excitation spectra of CaAr, SrAr and BaAr molecules in a supersonic jet. *Chemical Physics Letters* **132** :263 , **1986**.
- [116] Greene, C.H. et Aymar. Spin-orbit effects in the heavy alkaline-earth atoms. *Phys. Rev. A* **44** :1773, **1991**.
- [117] Lagadec, H., Carre, B., Porterat, D. *et al.* Photoionization of the states in barium : measurements and R -matrix calculations. *Journal of Physics B* **29** :471, **1996**.
- [118] Panov, S.I., Williamson, J.M. et Miller, T.A. The electronic spectroscopy of the Ba⁺-Ar complex : Potential surface and dissociation energies. *The Journal of Chemical Physics* **102** :7359, **1995**.
- [119] McGuirk, M.F., Viehland, L.A., Lee, E.P.F. *et al.* Theoretical study of Baⁿ⁺-RG (RG = rare gas) complexes and transport of Baⁿ⁺ through RG (n = 1,2; RG = He-Rn). *The Journal of Chemical Physics* **130** :194305, **2009**.
- [120] Spiegelman, F., Maron, L., Breckenridge, W.H. *et al.* Two-electron pseudopotential investigation of the electronic structure of the CaAr molecule. *The Journal of Chemical Physics* **117** :7534, **2002**.
- [121] Miehe, W., Echt, O., Kandler, O. *et al.* Magic numbers of large rare gas clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **12** :273, **1989**.
- [122] Schulte, J. On the structure and stability of Ar_n and Ar_n⁺ clusters at finite temperature. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **20** :147, **1991**. 10.1007/BF01543960.
- [123] Farges, J., Feraudy, M.D., Raoult, B. *et al.* Cluster models made of double icosahedron units. *Surface Science* **156** :370 , **1985**.
- [124] Farges, J., de Feraudy, M.F., Raoult, B. *et al.* Noncrystalline structure of argon clusters. I. Polyicosahedral structure of Ar_N clusters, 20 < N < 50. *The Journal of Chemical Physics* **78** :5067, **1983**.
- [125] Calvo, F., Spiegelman, F., Gaveau, M. *et al.* Spectroscopic manifestations of phase changes in CaAr_n clusters : finite size effects. *The European Physical Journal D* **24** :215, **2003**.
- [126] Briant, M., Gaveau, M.A. et Mestdagh, J.M. Observation of a barium xenon exciplex within a large argon cluster. *The Journal of Chemical Physics* **133** :034306, **2010**.
- [127] Slim, A., Poisson, L. et Giovanni, P. Comparaison du taux de comptage entre électrons et ions sur BaAr_n à t=42 ps (non publié).
- [128] Kalyar, M.A., Rafiq, M., ul Haq, S. *et al.* Absolute photoionization cross section from the 6s6p 1,3 P 1 excited states of barium. *Journal of Physics B* **40** :2307, **2007**.

- [129] Gogate, D.V. et Pathak, P.D. The Landau velocity in liquid helium II. *Proceedings of the Physical Society* **59** :457, **1947**.
- [130] Gaveau, M.A., Briant, M., Fournier, P.R. *et al.* Spectroscopy and dynamics of calcium dimers deposited on large argon and neon van der Waals clusters. *The Journal of Chemical Physics* **116** :955, **2002**.
- [131] Gaveau, M.A., Mestdagh, J.M., Bouissou, T. *et al.* Evidence for a non-Rydberg molecular doubly excited state of Ca₂. *Chemical Physics Letters* **467** :260, **2009**.
- [132] Masson, A., Briant, M., Mestdagh, J.M. *et al.* Laser Induced Fluorescence Spectroscopy of the Ca Dimer Deposited on Helium and Mixed Helium/Argon Clusters. *AIP Conference Proceedings* **1333** :191, **2011**.
- [133] Stienkemeier, F., Meier, F. et Lutz, H.O. Alkaline earth metals (Ca, Sr) attached to liquid helium droplets : Inside or out? *The Journal of Chemical Physics* **107** :10816, **1997**.
- [134] Hernando, A., Barranco, M., Mayol, R. *et al.* Absorption spectrum of Ca atoms attached to ⁴He nanodroplets. *Phys. Rev. B* **77** :024513, **2008**.
- [135] Buenermann, O., Dvorak, M., Stienkemeier, F. *et al.* Calcium atoms attached to mixed helium droplets : A probe for the He-3-He-4 interface. *Phys. Rev. B* **79** :214511, **2009**.
- [136] Guardiola, R., Navarro, J., Mateo, D. *et al.* Ca impurity in small mixed ⁴He-³He clusters. *The Journal of Chemical Physics* **131** :174110, **2009**.
- [137] Allard, O., Pashov, A., Knockel, H. *et al.* Ground-state potential of the Ca dimer from Fourier-transform spectroscopy. *Phys. Rev. A* **66**, **2002**.
- [138] Allard, O., Samuelis, C., Pashov, A. *et al.* Experimental study of the (Ca2S)-S-1+S-1 asymptote. *European Physical Journal D* **26** :155, **2003**.
- [139] BALFOUR, W.J. et WHITLOCK, R.F. Visible Absorption-spectrum of Diatomic Calcium. *Canadian Journal of Physics* **53** :472, **1975**.
- [140] Vidal, C.R. Molecular-constants and Potential-energy Curves of the Ca₂ System From Laser-induced Fluorescence. *Journal of Chemical Physics* **72** :1864, **1980**.
- [141] Hofmann, R.T. et Harris, D.O. Laser spectroscopy, rotational assignment, and perturbation analysis of the A ¹Sigma_u⁺- X ¹Sigma_g⁺ Ca₂ red system. *The Journal of Chemical Physics* **85** :3749, **1986**.
- [142] Allard, O., Falke, S., Pashov, A. *et al.* Study of coupled states for the (4s²)¹S + (4s4p)³P asymptote of Ca₂. *The European Physical Journal D* **35** :483, **2005**. 10.1140/epjd/e2005-00173-x.
- [143] Bouissou, T., Durand, G., Heitz, M.C. *et al.* A comprehensive theoretical investigation of the electronic states of Ca² up to the Ca(4s² ¹S) + Ca(4s5p ¹P) dissociation limit. *The Journal of Chemical Physics* **133** :164317, **2010**.

-
- [144] Miller, J.C., Mowery, R.L., Krausz, E.R. *et al.* Magnetic circular dichroism spectra of alkaline earth metal atoms, dimers, and aggregates in noble gas matrices. *The Journal of Chemical Physics* **74** :6349, **1981**.
- [145] Moriwaki, Y. et Morita, N. Laser spectroscopic investigation of Ca atoms in liquid helium - Comparison between spectral properties for liquid helium-3 and helium-4. *European Physical Journal D* **33** :323, **2005**.
- [146] Stienkemeier, F., Higgins, J., Callegari, C. *et al.* Spectroscopy of alkali atoms (Li, Na, K) attached to large helium clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **38** :253, **1996**. 10.1007/s004600050090.
- [147] Bruhl, F., Trasca, R. et Ernst, W. Rb-He exciplex formation on helium nanodroplets. *Journal Of Chemical Physics* **115** :10220, **2001**.
- [148] Schulz, C., Claas, P. et Stienkemeier, F. Formation of K*He exciplexes on the surface of helium nanodroplets studied in real time. *Phys. Rev. Lett.* **87**, **2001**.
- [149] Enomoto, K., Hirano, K., Kumakura, M. *et al.* Emission spectra of alkali-metal (K, Na, Li) - He exciplexes in cold helium gas. *Phys. Rev. A* **69** :012501, **2004**.
- [150] Gaveau, M., Briant, M., Pothier, C. *et al.* Spectroscopy of the Ca Dimer on Argon and Helium Clusters by Laser Induced Fluorescence at 380 nm. *AIP Conference Proceedings* **1084** :577, **2008**.
- [151] Gaveau, M. et Fournier, P. A helium cluster beam source for cluster isolated chemical reactions. *Proceedings of the XXVth International Symposium on Rarefied Gas Dynamics* **2007**.
- [152] van Mourik, T. et Thom H. Dunning, J. A new ab initio potential energy curve for the helium dimer. *The Journal of Chemical Physics* **111** :9248, **1999**.
- [153] Bouissou, T. Modélisation de la structure électronique et de la spectroscopie de chromophores solvatés par un agrégat de gaz rare. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2010**.
- [154] Hernando, A., Barranco, M., Mayol, R. *et al.* Density functional theory of the structure of magnesium-doped helium nanodroplets. *Phys. Rev. B* **78** :184515, **2008**.
- [155] Aziz, R.A. A highly accurate interatomic potential for argon. *The Journal of Chemical Physics* **99** :4518, **1993**.
- [156] Heitz, M.C. Dynamique quantique de Ca₂ à partir des courbes de potentiel diabatique (non publié).
- [157] Johnson, K.E., Sharfin, W. et Levy, D.H. The photodissociation of van der Waals molecules : Complexes of iodine, argon, and helium. *The Journal of Chemical Physics* **74** :163, **1981**.

- [158] Gonohe, N., Suzuki, N., Abe, H. *et al.* Fluorescence excitation spectra of weakly bound complexes of benzene in a supersonic free jet. *Chemical Physics Letters* **94** :549 , **1983**.
- [159] Hernando, A. et Halberstadt, N. Structure of Ca Ar on He Nanodroplets (non publié).
- [160] Robert, C. The Bayesian Choice. **2001**.
- [161] Liu, P., Shi, Q., Daumé, I.H. *et al.* A Bayesian statistics approach to multiscale coarse graining **129** :214114, **2008**.
- [162] Green, P.J. Reversible jump Markov chain Monte Carlo computation and Bayesian model determination. *Biometrika* **82** :711, **1995**.
- [163] Razul, S.G., Fitzgerald, W.J. et Andrieu, C. Bayesian model selection and parameter estimation of nuclear emission spectra using RJMCMC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **497** :492 , **2003**.
- [164] Robert, C. et Casella, G. Monte Carlo Statistical Methods. **2002**.
- [165] Messiah, A. Mécanique quantique. Dunod, **1995**.
- [166] Feagin, J.F. Quantum Methods with Mathematica.
- [167] Intel® Math Kernel Library.
- [168] Burkard, J. spline.f90.
- [169] Petersen, W. Lagged fibonacci series random number generators for the NEC SX-3. *International Journal of High Speed Computing* **6** :387, **1994**.



Méthode d'analyse des spectres de photo-électrons expérimentaux par Monte-Carlo (MCMC)

Un spectre de photon-électrons peut être représenté comme une série de pics superposés à un large continuum non structuré (Voir Figure III.8c). Ce dernier pouvant être représenté par une gaussienne décroissante.

Le but de la méthode développée par V. Mazet [58, 68] est de proposer une méthode statistique combinant une modélisation Bayésienne du problème à une chaîne de Markov Monte-Carlo. L'algorithme d'optimisation permet alors d'analyser chaque spectre et d'en déduire le continuum et les pics.

SECTION I.1

Méthode de décomposition

Le problème d'estimation des pics (dans un spectre de photo-électrons) est considéré comme un problème d'extraction d'objets : chaque spectre est modélisé comme une somme de pics où le nombre de pics est inconnu. Chaque pic possède sa propre amplitude, localisation et largeur. Cette somme de pics est superposée à un fond non structuré, représenté par une exponentielle décroissante.

On peut alors ajuster le spectre expérimental par :

$$S(E_c) = a_0 e^{-b_0 \times E_c} + \sum_{k=1}^K a_k \times f_{c_k, w_k} + \eta(E_c) \quad (\text{A.1})$$

où E_c représente l'énergie cinétique de l'électron ; c_k , a_k , et w_k correspondent respectivement à la position, amplitude et largeur du pic k ; a_0 et b_0 décrivent le continuum exponentiellement décroissant ; $\eta(E_c)$ modélise le bruit (expérimental et celui de l'imperfection de la méthode) ; et, finalement, la fonction f représente la forme du pic, lequel est pris gaussien.

Au vu de la non-linéarité du modèle et du nombre inconnu de variables, ce problème est un problème mal posé (au sens de Hadamard). Il peut être reformulé dans le cadre Bayésien [160, 161] comme : $\theta = \{a_k = 1, \dots, K, c_k = 1, \dots, K, w_k = 1, \dots, K, a_0, b_0, \eta\}$ et les données S sont prises comme des variables reparties aléatoirement.

Le théorème de Bayes relie la probabilité $P(S, \theta)$, l'antérieur $P(\theta)$ et le postérieur $P(\theta, S)$ par :

$$P(\theta, S) = P(S, \theta) \times \frac{P(\theta)}{P(S)} \quad (\text{A.2})$$

La clef de cette analyse de données est d'inclure toutes les informations qui sont connues sur θ et S . Comme S n'est pas une variable aléatoire (puisque c'est le signal expérimental), on peut écrire $P(S) = 1$

L'antérieur $P(\theta)$ est une distribution de fonctions choisies à partir de chaque paramètre (voir section suivante). Le postérieur $P(\theta, S)$ est la différence prise sur la distribution du bruit $\eta(E_c)$. Celle-ci est calculée à partir de la différence entre le signal et les fonctions utilisées dans l'ajustement. Le bruit $\eta(E_c)$ est supposé blanc, gaussien et distribué identiquement selon une variance r_n .

Ce modèle est bien adapté au problème présenté ici mais il conduit à une procédure d'optimisation complexe due à la présence de nombreux minima locaux et au fait que le comportement du postérieur est non-convexe. Pour pallier ce problème, on propose d'utiliser une technique MCMC pour réaliser l'estimation.

Comme le nombre de pics est inconnu, la technique MCMC doit traiter une certaine incertitude. L'algorithme le plus flexible et populaire pour cette méthode est le "jump MCMC" [162, 163]. Cet algorithme offre la possibilité de "sauter" entre des espaces de différentes tailles, en accord avec les déplacements proposés par l'utilisateur. À chaque itération de l'algorithme, un de ces trois déplacements est choisi avec la même probabilité :

- Créer un nouveau pic avec des paramètres choisis aléatoirement.
- Retirer un pic, le choix du pic étant aléatoire.
- Modifier les paramètres d'un pic existant.

Les cas 1 et 2 sont acceptés selon une règle de restriction qui empêche d'avoir un nombre illimité de pics ou un seul.

Dans le cas 3, un échantillonneur de Gibbs [164] est utilisé. Il consiste à modifier chaque variable en fonction des règles déterminées par la distribution postérieur (voir Section suivante).

À chaque itération, un nouveau jeu de paramètres est stocké ainsi que la probabilité $P(\theta, S)$. À la fin d'un grand nombre d'itérations ($2 \cdot 10^4$ dans notre cas), un histogramme est réalisé avec le nombre N_p , où N_p représente le nombre de cas avec p pics. Le meilleur ajustement est obtenu en prenant le jeu de paramètres présentant le plus

grand N_p et le plus grand postérieur $P(\theta, S)$. Un exemple d'ajustement est présenté sur la Figure III.8d.

SECTION I.2

Distribution d'antérieur $P(\theta)$

Comme énoncé précédemment, la distribution d'antérieur $P(\theta)$ est choisie de manière à inclure le maximum d'informations sur les variables de l'équation A.1.

Chaque fonction d'antérieur est choisie en fonction du paramètre simulé :

- A priori aucune information n'est connue sur les positions des pics (c_k), les positions sont donc prises réparties uniformément sur l'espace des énergies E_c utilisées.
- L'amplitude des pics (a_k) est nécessairement positive, elles sont réparties selon une distribution normale qui conjugue une moyenne nulle pour l'amplitude et une variance r_a tronquée pour avoir des amplitudes positives.
- Les largeurs des pics (w_k) sont également positives, elles sont distribuées selon un antérieur gamma inverse $\mathcal{IG}(\alpha_w, \gamma_w)$ dans lequel les paramètres peuvent être choisis par une méthode de pré-traitement ou par des paramètres physiques connus.
- Les paramètres de l'exponentielle décroissante (a_0, b_0) sont distribués selon une distribution gamma $\mathcal{G}_a(\epsilon, \epsilon)$ avec $\epsilon = 0.01 \ll 1$ pour favoriser les grandes valeurs.
- L'hyper-paramètre r_a antérieur est distribué selon un antérieur gamma inverse $\mathcal{IG}(\alpha_a = 0.01, \gamma_a = 0.01)$ dont la moyenne est fixée approximativement sur une estimation de l'amplitude et de la variance.
- Enfin, l'hyper-paramètre r_n (pour la variance du bruit) suit un antérieur gamma inverse $\mathcal{IG}(\alpha_n, \gamma_n)$ donc les paramètres sont choisis proches de zéro (choix habituel pour la variance d'un bruit).



Niveaux atomiques de Ba : Comparaison théorie-expérience

Énergies des niveaux atomiques de Ba , comparaison entre le calcul *ab-initio* effectué dans cette thèse et les valeurs expérimentales connues (Réf. [88, 116, 117]).

Les valeurs expérimentales (quand elles sont connues) sont corrigées du spin-orbite par la formule :

$$E_{exp} = \frac{\sum_i J_i \times E_i}{\sum J} \quad (\text{B.1})$$

	État	Symétrie	E_{the} (cm^{-1})	E_{exp} (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
1	$6s^2$	1S	0	0	0
2	$6s5d$	3D	9317	9357	-40
3	$6s5d$	1D	11523	11395	128
4	$6s6p$	3P	13463	13083	380
5	$6s6p$	1P	17874	18060	-186
6	$5d^2$	3F	21817	21335	482
7	$5d6p$	1D	22892	23074	-182
8	$5d6p$	3F	23016	23084	-68
9	$5d^2$	1D	23281	23062	219
10	$5d^2$	3P	23929	23694	235
11	$5d^2$	1S	25065	26757	-1692
12	$5d6p$	3D	25101	24673	428
13	$5d^2$	1G	25371	NC	NC
14	$5d6p$	3P	25958	25837	121
15	$6s7s$	3S	25982	26160	-178
16	$5d6p$	1F	27526	26816	710
17	$6s7s$	1S	28131	28230	-99

	État	Symétrie	E_{the} (cm^{-1})	E_{exp} (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
18	5d6p	1P	28642	28554	88
19	6s6d	1D	30312	30237	75
20	6s6d	3D	30734	30771	-37
21	6s7p	3P	30949	30903	46
22	6s7p	1P	32776	32547	229
23	5d7s	3D	33167	33188	-21
24	5d7s	1D	33642	33796	-154
25	6s8s	3S	33762	33905	-143
26	6s8s	1S	34279	34371	-92
27	6s4f	3F	34726	34619	107
28	6s4f	1F	34829	34736	93
29	6s7d	1D	35643	35762	-119
30	6s8p	3P	35652	35716	-64
31	6s7d	3D	35681	35714	-33
32	6s8p	1P	35843	35892	-49
33	5d6d	1F	36193	36165	28
34	5d6d	3D	36368	36347	21
35	5d6d	1P	36543	36447	96
36	5d6d	3G	36570	36430	140
37	6s8d	1D	36714	37435	-721
38	6s9s	3S	36724	36903	-179
39	6p ²	3P	36834	35076	1758
40	5d7p	3F	36849	36860	-11
41	5d6d	3S	36984	37095	-111
42	5d7p	3D	37063	37172	-109
43	6s9s	1S	37115	37234	-119
44	5d7p	1F	37208	37282	-74
45	5d7p	3P	37323	37030	293
46	6s5f	3F	37408	37458	-50
47	5d6d	3F	37592	37503	89
48	6s9p	1P	37614	37775	-161
49	5d6d	1D	37657	37837	-180
50	6s5f	1F	37776	37740	36
51	6s8d	3D	37881	37978	-97
52	6s9p	3P	37895	37937	-42
53	6p ²	1D	37955	38556	-601
54	5d6d	3P	38109	38120	-11
55	5d6d	1G	38201	38177	24

	État	Symétrie	E_{the} (cm^{-1})	E_{exp} (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})
56	6s10s	1S	38515	38664	-149
57	5d7p	1P	38674	38500	174
58	6s6f	3F	38779	38821	-42
59	6s6f	1F	38837	38884	-47
60	6s9d	1D	39095	39335	-240
61	6s10s	3S	39507	NC	NC
62	6s9d	3D	39612	39186	426
63	5d8p	3D	39936	NC	NC
64	6s11s	1S	40066	39672	394
65	5d9s	1D	40109	NC	NC
66	6s7f	3F	40235	39681	554
67	6s8g	1G	40246	40300	-54
68	6s7f	1F	40283	39705	578
69	6s8g	3G	40341	40300	41
70	5d7d	1F	40350	NC	NC
71	5d7d	3D	40398	41120	-722
72	5d7d	3F	40455	NC	NC
73	6s10p	3P	40472	39160	1312
74	6s10p	1P	40496	39312	1184

TABLE B.1 – Énergies des niveaux atomiques de Ba , comparaison théorie-expérience



Matrices de rotation

À une rotation d'angle d'Euler $\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ donnée, on peut lui associer une matrice de transformation (notée comme la rotation, \mathcal{R}).

Soit \mathbf{V} un vecteur quelconque, son transformé \mathbf{V}' par rotation s'écrit :

$$\mathbf{V}'_i = \sum_j \mathcal{R}_{ij} \mathbf{V}_j \quad (\text{C.1})$$

L'opérateur rotation unitaire satisfait les propriétés suivantes :

$$\mathcal{R}^* = \mathcal{R} \quad (\text{C.2})$$

$$\det \mathcal{R} = 1 \quad (\text{C.3})$$

$$\mathcal{R}^\dagger \mathcal{R} = \mathcal{R} \mathcal{R}^\dagger = 1 \quad (\text{C.4})$$

La rotation des harmoniques sphériques exprimées en coordonnées polaires s'écrit [165] :

$$Y_l^{m'}(\Omega') = \sum_{m=-L}^{+L} Y_l^m(\Omega) R_{m'm}^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{C.5})$$

où $R_{m'm}^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma)$ est la matrice de rotation à $(2L+1)$ éléments, définie par :

$$R_{m'm}^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha m} r_{m'm}^{(L)}(\beta) e^{-i\gamma m'} \quad (\text{C.6})$$

où $r_{m'm}^{(L)}$ est l'élément de matrice défini par :

$$r_{m'm}^{(L)}(\beta) = \langle Lm | e^{-i\beta L_y} | Lm' \rangle \quad (\text{C.7})$$

cet élément est calculé par la formule de Wigner [165] et vaut :

$$r_{m'm}^{(L)}(\beta) = \sum_{\chi} (-1)^{\chi} \frac{\sqrt{(L+m)!(L-m)!(L+m')!(L-m')!}}{(L+m-\chi)!(L-m'-\chi)!(\chi-m+m')!\chi!} \\ \times \cos\left(\frac{1}{2}\beta\right)^{2L+m-m'-2\chi} \times \sin\left(\frac{1}{2}\beta\right)^{2\chi-m+m'} \quad (\text{C.8})$$

où $\chi = 1 + \min(L \pm m, L \pm m')$

Les harmoniques sphériques exprimées dans les coordonnées cartésiennes sont des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques exprimées dans les coordonnées polaires. Le Tableau C.1 regroupe ces combinaisons pour les orbitales P,D et F.

On peut alors réécrire la matrice de rotation des harmoniques sphériques en coordonnées cartésiennes (notée \mathcal{R}) à partir de l'équation C.5, soit :

$$\mathcal{R}(\alpha, \beta, \gamma) = UR(\alpha, \beta, \gamma)U^{-1} \quad (\text{C.9})$$

où $U_{m'm}^{(L)}$ est l'élément de matrice de transformation entre les harmoniques sphériques exprimées dans les coordonnées cartésiennes et celles exprimées dans les coordonnées polaires.

À partir de l'équation C.9, nous avons pu calculer les matrices de rotation pour les orbitales P,D,F et G nécessaires au calcul des éléments de la matrice DIM (voir Chapitre IV).

Les dérivées par rapport aux coordonnées cartésiennes (x,y,z) des matrices de rotation sont obtenues en réécrivant les angles d'Euler en coordonnées cartésiennes.

Ces calculs ont été effectués grâce à Mathematica et en particulier grâce à la référence [166].

$L = 1$

$$P_z = \sqrt{\frac{3}{4\Pi}} \times \frac{z}{r} = Y_0^1 \quad (\text{C.10})$$

$$P_x = \sqrt{\frac{3}{4\Pi}} \times \frac{x}{r} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-1}^1 - Y_1^1) \quad (\text{C.11})$$

$$P_y = \sqrt{\frac{3}{4\Pi}} \times \frac{y}{r} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-1}^1 + Y_1^1) \quad (\text{C.12})$$

$L = 2$

$$D_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\Pi}} \times \frac{(3z^2 - r^2)}{r^2} = Y_0^2 \quad (\text{C.13})$$

$$D_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\Pi}} \times \frac{yz}{r^2} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-1}^2 + Y_1^2) \quad (\text{C.14})$$

$$D_{xz} = \sqrt{\frac{15}{4\Pi}} \times \frac{xz}{r^2} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-1}^2 - Y_1^2) \quad (\text{C.15})$$

$$D_{x^2-z^2} = \sqrt{\frac{15}{16\Pi}} \times \frac{(x^2 - y^2)}{r^2} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-2}^2 + Y_2^2) \quad (\text{C.16})$$

$$D_{xy} = \sqrt{\frac{15}{4\Pi}} \times \frac{xy}{r^2} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-2}^2 - Y_2^2) \quad (\text{C.17})$$

$L = 3$

$$F_{z(5z^2-3r^2)} = \sqrt{\frac{7}{16\Pi}} \times \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{r^3} = Y_0^3 \quad (\text{C.18})$$

$$F_{x(5z^2-r^2)} = \sqrt{\frac{21}{32\Pi}} \times \frac{x(5z^2 - r^2)}{r^3} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-1}^3 - Y_1^3) \quad (\text{C.19})$$

$$F_{y(5z^2-r^2)} = \sqrt{\frac{21}{32\Pi}} \times \frac{y(5z^2 - r^2)}{r^3} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-1}^3 + Y_1^3) \quad (\text{C.20})$$

$$F_{xyz} = \sqrt{\frac{105}{16\Pi}} \times \frac{2xyz}{r^3} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-2}^3 - Y_2^3) \quad (\text{C.21})$$

$$F_{y(x^2-y^2)} = \sqrt{\frac{105}{16\Pi}} \times \frac{z(x^2 - y^2)}{r^3} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-2}^3 + Y_2^3) \quad (\text{C.22})$$

$$F_{x(x^2-3y^2)} = \sqrt{\frac{35}{32\Pi}} \times \frac{x(x^2 - 3y^2)}{r^3} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-3}^3 - Y_3^3) \quad (\text{C.23})$$

$$F_{y(3x^2-y^2)} = \sqrt{\frac{35}{32\Pi}} \times \frac{y(3x^2 - y^2)}{r^3} = \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{-3}^3 + Y_3^3) \quad (\text{C.24})$$

TABLE C.1 – Représentation des harmoniques sphériques en coordonnées cartésiennes et leurs égalités avec les harmoniques sphériques en coordonnées polaires (notées Y_m^l) pour les orbitales P, D et F .



Routines Externes

Le programme de dynamique moléculaire, utilise un ensemble de routines FORTRAN externes :

- Routine de diagonalisation de matrices : Intel MKL [167]
- Routine de splines : John Burkardt [168]
- Intégrateur Runge-Kutta : Numerical recipies [107]
- Générateur de nombres aléatoires : zufall random package [169]