



**HAL**  
open science

# Dynamique de relaxation électronique d'un atome métallique déposé sur agrégat d'argon

Slim Awali

► **To cite this version:**

Slim Awali. Dynamique de relaxation électronique d'un atome métallique déposé sur agrégat d'argon. Autre. Université Paris Sud - Paris XI; Université de Monastir (Tunisie), 2014. Français. NNT : 2014PA112013 . tel-00985781

**HAL Id: tel-00985781**

**<https://theses.hal.science/tel-00985781v1>**

Submitted on 30 Apr 2014

**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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD  
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE (ED 470)  
LABORATOIRE FRANCIS PERRIN

DISCIPLINE : CHIMIE

UNIVERSITÉ DE MONASTIR  
FACULTÉ DES SCIENCES DE MONASTIR  
UNITÉ ETUDE DES MILIEUX IONISÉES ET RÉACTIFS

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 15 mars 2014 par

**AWALI Slim**

**Dynamique de relaxation électronique  
d'un atome métallique déposé  
sur agrégat d'argon**

**Composition du jury :**

Président du jury :	M. Abdelmottaleb BEN LAMINE
Rapporteurs :	Mme. Valérie BLANCHET M. Nejm-Eddine JAÏDANE
Examineur :	M. Pascal PARNEIX
Directeurs de thèse :	M. Mounir BEN EL HADJ RHOUMA M. Lionel POISSON
Invités :	Mme. Julie DOUADY M. Majdi HOCHLAF

# Remerciements

**C**E travail de thèse en cotutelle a été effectué au sein de l'unité de recherche EMIR de l'Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur de Monastir et au Laboratoire Francis Perrin (LFP), au sein du Service des Photons, Atomes et Molécules (SPAM) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Saclay. Je tiens donc tout d'abord à remercier leur directeur respectif, le Professeur Rachid Saïd (EMIR), Madame Dimitra Markovitsi (LFP) et Monsieur Philippe Martin (SPAM), je remercie également Madame Cécile Reynaud l'ancienne directrice du (SPAM) pour son accueil et son soutien.

Je remercie les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'en faire partie. Je remercie tout particulièrement les deux rapporteurs : Professeur Nejm-Eddine Jaïdane et Madame Valérie Blanchet, du temps qu'ils y ont consacré et de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, mais aussi le Professeur Pascal Parneix et le président le Professeur Abdelmottaleb Ben Lamine, qui ont eu l'amabilité de juger ce travail et de participer au jury.

Je tiens à adresser mes plus chaleureux remerciements à mes deux directeurs de thèse, qui m'ont encadré durant ces années de thèse. Mounir Ben Hadj Rhouma, Professeur à l'Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur de Monastir, pour ses précieux conseils, son aide inestimable et son optimisme contagieux. Lionel Poisson, chargé de Recherches au CNRS, pour m'avoir fait partagé ses nombreuses connaissances, pour sa sympathie, sa disponibilité, ses idées et conseils. J'ai beaucoup appris à leurs côtés et je leur adresse ma gratitude pour tout cela.

Je souhaite remercier tous les membres de l'unité EMIR, notamment, Mahmoud Jraba, Fatma Ben Slama, Hanen Hamemmi, Fatma Ezhara, Salem Hajji, Ali Hajji

*et je n'oublie pas le technicien informatique Nouredine, pour sa disponibilité et son aide précieuse.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes du groupe DyR, pour leurs discussions scientifiques, culturelles et je souhaite leur exprimer ma sympathie pour les bons moments passés ensemble. Je remercie également, Monsieur Jean-Michel Mestdagh, le chef de groupe DyR, pour sa disponibilité, nos discussions, ses précieux conseils. Puis, je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Monsieur Benoît Soep pour le partage de son expérience et son soutien apporté lors des expériences sur le dispositif Edelweiss durant mes années de thèse. Merci également à Monsieur Marc-André Gaveau, pour ses conseils et pour les nombreuses discussions. Merci également à Monsieur Christophe Pothier pour son savoir-faire lors de la conception et la réalisation d'un nouveau dispositif chromadyne. Je remercie également Marc Briant, Patrick de Pujo, Aude Lietard, Giovanni Piani, Gloria Spighi.*

*Mes sincères remerciements aux personnels administratifs et techniques de l'EMIR et du SPAM, qui se sont toujours montrés efficaces et disponibles.*

*Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai collaboré, l'équipe SIMUL du laboratoire CIMAP(Caen, France) et plus particulièrement Monsieur Benoît Gervais, Madame Julie Douady et Monsieur Eric Giglio de leur accueil et pour toute leur contribution à ces travaux. Un grand merci à Majdi Hachlaf, professeur à l'Université Paris-Est Marne-La-Vallée et à Manef Abderraba, professeur à l'Université de Carthage pour leurs soutiens, leurs encouragements et pour avoir été présent pendant les moments difficiles de ma thèse.*

*Un grand merci à mes amis : Mouwafek, Elyesse, Salem, Wajdi, Chokri, Ouya, Eya mes soutiens et à ma famille pour leur soutien et leurs encouragements. Je ne serais pas allé bien loin sans vous. Enfin je remercie très chaleureusement, mes parents et mes frères...Les mots me manquent pour dire à quel point vous m'êtes chers.*



# TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>I Méthodes expérimentales</b>	<b>11</b>
<b>1 Dispositif Expérimental</b>	<b>12</b>
<b>1 Source d'agrégats</b> . . . . .	12
1.1 Principe de fonctionnement : jet supersonique . . . . .	12
1.2 Caractéristiques de jet supersonique . . . . .	14
1.3 Formation des agrégats . . . . .	16
1.4 Jet pulsé . . . . .	17
1.5 Les écorceurs . . . . .	18
<b>2 Dopage des agrégats : technique Pick-up</b> . . . . .	18
2.1 Distribution des réactifs déposés : loi de Poisson . . . . .	19
2.2 Source de BaAr <sub>n</sub> et KAr <sub>n</sub> . . . . .	21
<b>3 La détection : Mesures en imagerie de vitesse (VMI)</b> . . . . .	22
3.1 Principe général . . . . .	22
3.2 Aspects techniques . . . . .	23
3.3 Traitement d'images . . . . .	25
<b>2 Méthode d'analyse</b>	<b>26</b>
<b>1 Ionisation et Spectroscopie de Photoélectron</b> . . . . .	26
1.1 Principe général . . . . .	26

## **TABLE DES MATIÈRES** 3

1.2	Anisotropie d'ionisation . . . . .	27
2	<b>Etude des états excités : Principe général des expériences pompe/sonde</b>	28
3	<b>Etude dynamique : Laser femtoseconde</b> . . . . .	29
3.1	Le laser LUCA . . . . .	29
3.2	Décalage temporel : la platine à retard . . . . .	30
3.3	NOPA : laser fs accordable . . . . .	30
3.4	Résolution temporelle . . . . .	31
4	<b>Etude spectroscopique : laser nanoseconde</b> . . . . .	31
4.1	Principe de la technique REMPI . . . . .	31
4.2	Le laser de pompe . . . . .	31
4.3	Le laser à colorant . . . . .	32
4.4	Parcours optique . . . . .	33
4.5	Chronologie des signaux . . . . .	34
4.6	Optimisation de la puissance du laser UV . . . . .	34
 <b>II Méthodes théoriques</b>		<b>35</b>
3	<b>Modélisation de l'interaction Métal-Gaz rare</b>	<b>36</b>
1	<b>Hamiltonien du système à N corps</b> . . . . .	37
2	<b>Approximation de Born-Oppenheimer</b> . . . . .	38
3	<b>Approximation de Hartree-Fock</b> . . . . .	40
3.1	Principe de l'approximation . . . . .	40
3.2	Traitement de la corrélation électronique . . . . .	45
3.3	Traitement séparé du cœur et de la valence . . . . .	47
3.4	Potentiel de polarisation de cœur . . . . .	52
3.5	Méthode hybride quantique classique . . . . .	52
4	<b>Propagation de dynamique non adiabatique</b> . . . . .	55
4.1	Dynamique moléculaire classique par résolution des équations de Newton : . . . . .	55
4	<b>Détermination des Structures</b>	<b>62</b>
1	<b>Optimisation de la géométrie</b> . . . . .	62
1.1	Méthodes d'optimisation locale . . . . .	62

**TABLE DES MATIÈRES** 4

1.2 Méthodes d'optimisation globale . . . . . 64

2 **Approximation harmonique** . . . . . 68

2.1 Energie de point zéro . . . . . 69

3 **Spectre d'absorption** . . . . . 70

3.1 Détermination du spectre . . . . . 70

3.2 Largueur de raie . . . . . 71

3.3 Méthode d'obtention du spectre d'absorption . . . . . 71

**III Résultats** 76

**5 Potassium déposé sur un agrégat d'argon : Spectroscopie et dynamique** 77

1 **Simulation : structures et spectres d'absorption** . . . . . 77

1.1 Structure des Agrégats  $K(4s)Ar_{1-10}$  et  $K^+Ar_{1-20}$  . . . . . 77

1.2 Spectres d'absorption : Position des bandes . . . . . 81

1.3 Spectre d'absorption : Effet de la température . . . . . 84

1.4 Structure des agrégats excités  $K^*(4p)Ar_n$  et  $K^*(5s)Ar_n$  . . . . . 92

1.5 Spectres d'émission de  $K^*(4p)Ar_n$  . . . . . 94

1.6 Etude de l'agrégat  $K - Ar$  à l'état excité . . . . . 95

2 **Spectroscopie Métal-Gaz rare : Etude expérimentale** . . . . . 96

2.1 Spectres à deux couleurs  $KAr_n$  : Bande  $4p - \Sigma$  . . . . . 98

2.2 Spectres à deux couleurs  $KAr_n$  : Bande  $4p - \Pi$  . . . . . 103

2.3 Formation du potassium libre . . . . . 105

3 **Dynamique du potassium déposé sur agrégat d'argon : Approche théorique** 105

3.1 Introduction . . . . . 105

3.2 Dynamique dans l'état  $4p - \Pi$  . . . . . 106

3.3 Dynamique dans l'état  $4p - \Sigma$  . . . . . 108

4 **Dynamique expérimentale de  $KAr_n$**  . . . . . 109

4.1 Dynamique de paquet d'onde dans  $K$  libre . . . . . 110

4.2 Dynamique du  $K$  déposé sur l'agrégat d'argon . . . . . 114

**6 Baryum déposé sur un agrégat d'argon : Spectroscopie et dynamique** 116

1 **Spectroscopie de  $BaAr_n$**  . . . . . 116

1.1 Spectre REMPI-PES . . . . . 117

<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	<b>5</b>
1.2	Comparaison avec la littérature . . . . . 119
1.3	Spectroscopie de photo-ions . . . . . 122
<b>2</b>	<b>Dynamique de <math>BaAr_n</math></b> . . . . . 124
2.1	Dynamique de relaxation de $BaAr_n$ excité dans la bande $\Sigma$ . 124
2.2	Dynamique de relaxation de $BaAr_n$ excité dans la bande $\Pi$ . 126
<b>3</b>	<b>Taux d'éjection de <math>Ba^*</math> après excitation à 266 nm</b> . . . . . 127
3.1	Méthode de detection . . . . . 127
3.2	Taux d'éjection . . . . . 128
<b>7</b>	<b>DABCO déposé sur un agrégat d'argon : Spectroscopie et dynamique</b> <b>129</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b> . . . . . 129
1.1	La molécule DABCO . . . . . 129
1.2	Dynamique des états de Rydberg en matrice . . . . . 131
<b>2</b>	<b>Spectres d'absorption</b> . . . . . 131
<b>3</b>	<b>Dynamique de relaxation de DABCO*</b> . . . . . 135
3.1	Spectre de photo-électron . . . . . 135
3.2	Dynamique aux temps courts / sonde à un photon . . . . . 136
3.3	Dynamique aux temps courts / sonde à deux photons . . . . . 142
<b>4</b>	<b>Conclusion</b> . . . . . 143
<b>IV</b>	<b>Conclusions</b> <b>146</b>
<b>Conclusion</b>	<b>147</b>
<b>A</b>	<b>Annexe : Décomposition conjointe d'une séquence de spectres de photo-électrons</b> <b>150</b>
<b>1</b>	<b>Principe de la décomposition</b> . . . . . 150
<b>2</b>	<b>Application aux séries de spectres</b> . . . . . 152
<b>B</b>	<b>Annexe : Distribution angulaire et polynômes de Legendre</b> <b>153</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>154</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>156</b>

<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	<b>6</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>162</b>
<b>Résumé / Abstract</b>	<b>171</b>

# Introduction

Les échanges d'énergie entre un gros et un petit système atomique ou moléculaire sont régis par la thermodynamique, quand ils sont observés à des échelles de temps suffisamment grandes pour que l'équilibre thermodynamique entre les parties du système total soit atteint. Ce n'est pas le cas aux échelles de temps plus courtes et en toute rigueur, ce ne l'est pas non plus, quand le système est de taille finie, mésoscopique car il ne peut pas se comporter comme un vrai thermostat (sa capacité calorifique n'est pas infinie). Il s'ouvre alors un champ très vaste en physico-chimie pour étudier expérimentalement et modéliser théoriquement des comportements dynamiques où les échanges d'énergie ne peuvent être décrits par la thermodynamique. De telles situations sont extrêmement fréquentes, en particulier les mécanismes biophysiques aussi importants que la photosynthèse sont contrôlés de la sorte [1].

A l'heure actuelle, il n'existe pas de modèles généraux permettant d'aborder ces questions de façon quantitative. Cette thèse, à la fois expérimentale et théorique, est une approche fondamentale de ces questions. Nous nous intéressons à la dynamique de relaxation d'un atome métallique excité électroniquement en interaction avec un agrégat de gaz rare. Cette problématique très générale est donc abordée dans une situation de compromis entre simplicité et complexité, à même de stimuler des progrès méthodologiques dans le domaine. Etudier de telles dynamiques sur le plan expérimental implique de recourir à des techniques résolues en temps de type femtochimie. Dans la mesure où on recherche une modélisation théorique très complète, cela n'a de sens qu'en associant les mesures temporelles à des informations structurales d'origine expérimentale ou théorique. Cette thèse va donc associer un ensemble de techniques expérimentales et théoriques qui conduisent à des informations structurales et tempo-

relles. La suite de l'introduction porte sur ces deux aspects.

Le prix Nobel 1999 de chimie attribué à A. Zewail [2] est venu consacrer le domaine de la femtochimie en rendant possible des études de dynamique réactionnelle résolue en temps à l'échelle femtoseconde. Son fondement est la technique pompe-sonde en utilisant des lasers à impulsions ultracourtes (durée de quelques dizaine de femtosecondes). Une première impulsion, dite "pompe" amène le système dans une superposition d'états excités qui initie la dynamique qu'on désire étudier (vibration intramoléculaire, dissociation, transfert de charge, conversion interne...), et une seconde impulsion, la "sonde", décalée temporellement par rapport à la pompe, caractérise l'état du système. La sonde opère par exemple, par absorption en milieu dense ou par ionisation en milieu dilué comme c'est le cas dans cette thèse.

L'exploration complète de la dynamique photoinduite par la pompe se fait en faisant varier le décalage temporel de l'impulsion sonde par rapport à l'impulsion pompe. Il est impossible d'être exhaustif quant à l'utilisation de cette technique. Citons néanmoins le suivi en "temps réel" de vibrations moléculaires [3–11], photodissociations [12–16] ou encore des transferts de charge [17] et des conversions internes [18–20].

Dans le cadre d'une excitation résolue en temps, la pompe amène à la création d'un paquet d'ondes vibrationnel cohérent, induisant la réaction. Elle permet en particulier d'observer, par un choix approprié de l'étape sonde et/ou par une détection différentielle, différents chemins de réaction ou de dissociation. Cependant, les études dynamiques ne renseignent pas directement sur la position absolue ou relative des états ni sur la hauteur des seuils de réaction, par exemple. La spectroscopie traditionnelle, qui permet d'informer sur la structure vibronique du sujet de l'étude, et dans le cas de la spectroscopie REMPI, sur l'état final du système, via un spectre de masse ou un spectre de photoélectron, reste complémentaire et parfois indispensable à la compréhension des études résolues en temps.

Les premières études spectroscopiques portant sur des métaux dans des environnements de gaz rare ont été principalement effectuées en matrice [21] dans les années 1950. Les études portant sur des espèces déposées sur agrégat de gaz rare se sont développées dans les années 1990 [22]. Dans un même temps, le groupe de Chergui [23] s'est intéressé aux états de Rydberg des molécules piégées dans les matrices de gaz rare. En milieu isolé, le couplage entre la technique pompe-sonde et la spec-

troscopie de photo-électron, en particulier l'utilisation de l'imagerie de vitesse [24], a ouvert la voie à des études accédant directement aux états électroniques des molécules étudiées [25–27] et en particulier à l'étude de systèmes dont la masse est inaccessible, tel que les systèmes déposés. Ainsi, la dynamique de relaxation d'un atome métallique de baryum déposé sur agrégat d'argon a pu être observée [28].

Des études théoriques ont aussi été conduites sur le sodium et lithium dans des agrégats d'argon et de xénon de taille variable [29–31], en utilisant une méthode de résolution explicite de l'équation de Schrodinger à un électron. Il est ressorti de ces études que la dynamique électronique de relaxation des systèmes étudiés dépendait fortement de l'environnement proche du système. En effet, l'enchaînement des états électroniques excités s'est vu fortement perturbé, en particulier lors du passage par des états de Rydberg. La dynamique de relaxation de l'atome de calcium déposé sur agrégat d'argon a été simulée théoriquement [32]. Les résultats expérimentaux portant sur l'atome de baryum a montré aussi une relaxation très complexe qui nous a poussé à nous intéresser à des atomes plus simples, tel que le sodium ou le potassium, accessibles plus aisément par la théorie.

Ce manuscrit est décomposé en trois parties. Les deux premières exposent les techniques expérimentales (partie I) et théoriques (partie II) utilisées au cours de la thèse. Les résultats théoriques et expérimentaux sont présentés et discutés partie III.

Les deux chapitres de la partie I sont consacrés respectivement à la description du dispositif expérimental et aux méthodes d'analyse. Ainsi dans le chapitre 1 sera décrit la source qui produit des agrégats par un jet supersonique, ceux-ci ensuite dopés à l'aide d'un dépôt collisionnel appelé "Pick-up" et d'un outil de détection par imagerie de vitesse (VMI). Dans le chapitre 2 seront exposés les méthodes d'analyse du signal qui permettent d'accéder à la dynamique de relaxation et la spectroscopie d'un atome métallique déposé sur un agrégat d'argon, en utilisant la technique pompe-sonde résolue en temps ou en fréquence.

Les méthodes théoriques sont présentées dans la deuxième partie sous la forme de deux chapitres qui décrivent respectivement la structure électronique des états excités du système  $M - Ar_n$  (chapitre 3) et les méthodes utilisées pour déterminer les structures et les géométries des édifices métal-agrégat (chapitre 4). A noter qu'une originalité méthodologique de ce travail est de traiter le système  $M - Ar_n$  en utilisant des pseudo-potentiels à zéro électron sur les atomes d'argon, ce qui permet de



réduire le problème électronique au(x) seul(s) électron(s) de l'atome métallique. Ceci est expliqué au chapitre 3.

La partie III détaille les résultats obtenus. L'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux en trois chapitres (chapitres 5, 6 et 7). Nous observerons en premier lieu les propriétés statiques et optiques du système  $K - Ar_n$  dans le chapitre 5. Nous étudierons leurs géométries d'équilibre, leur stabilité, les énergies de transition électronique ainsi que leurs spectres d'absorption. Nous terminerons sur les expériences de dynamique de relaxation du potassium excité et présentons les simulations que nous avons réalisées dans le but de modéliser complètement l'expérience de la dynamique de relaxation du système  $K - Ar_n$ . Nous enchaînerons sur la dynamique expérimentale du système  $Ba - Ar_n$  au chapitre 6. Le chapitre 7 est dédié à l'étude de la molécule 1,4-*diazabicyclo* - [2, 2, 2]*octane*(*DABCO*) déposée sur l'agrégat d'argon à la place d'un atome métallique.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale sur les résultats apportés par ce travail et nous aborderons brièvement les différentes perspectives que l'on peut envisager à court et long termes.

# **PARTIE I**

## **Méthodes expérimentales**

# CHAPITRE 1

## Dispositif Expérimental

Comme nous l'avons vu en introduction, cette étude porte sur deux aspects du comportement d'un atome métallique déposé sur agrégat de gaz rare : sa spectroscopie et sa dynamique de relaxation lorsqu'il est porté dans un état excité. Afin de réaliser cette étude nous avons donc utilisé deux dispositifs expérimentaux dotés d'une source qui a été dupliquée à l'identique afin d'assurer que nous travaillions, dans les deux cas, sur le même système. La détection utilisant un spectromètre de photoélectron par imagerie de vitesse est aussi un point commun entre les deux dispositifs expérimentaux.

Nous allons ici décrire la source d'agrégats, le dépôt d'atomes métalliques ainsi, que le spectromètre de photoélectrons.

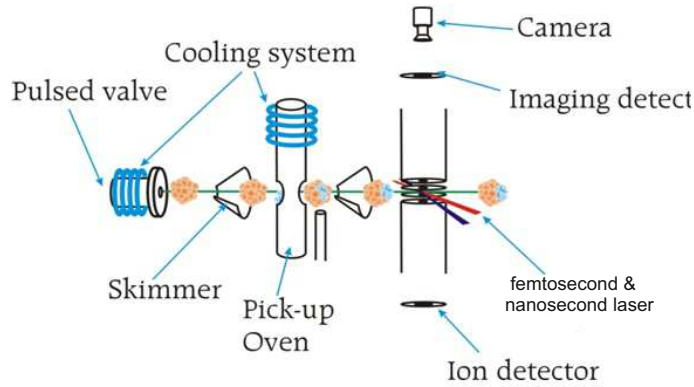
### 1 Source d'agrégats

La source utilisée pour les expériences doit présenter certaines caractéristiques essentielles. Il faut générer un jet d'agrégats qui doit être dense et collimaté.

Nous allons ici décrire la méthode de génération de ce faisceau d'agrégats d'argon, puis nous décrirons dans la partie suivante la méthode utilisée pour procéder au dépôt des atomes métalliques.

#### 1.1 Principe de fonctionnement : jet supersonique

La vitesse des atomes, due à l'agitation thermique, est répartie aléatoirement dans toutes les directions de l'espace selon une distribution très large de type Maxwell-



**Figure 1.1** – Schéma du dispositif expérimental

Boltzmann. Il est cependant possible de transformer cet état chaotique en un état plus ordonné se présentant sous forme d'un jet atomique.

Le jet est obtenu en laissant écouler un gaz de pression  $P_0$  à travers une tuyère de diamètre  $d_0$ , vers une chambre de pression plus basse  $P_b$ . Le paramètre déterminant le régime d'écoulement est le nombre de Knudsen  $Kn_0$  défini comme étant le rapport entre le libre parcours moyen des particules  $\lambda_0$  (la distance moyenne parcourue par un atome entre deux collisions) et le diamètre de la tuyère  $d$ . Il est donc relié à la section efficace de collision  $\sigma_0$  et à la densité volumique de molécules  $n_0$  par la relation :

$$Kn_0 = (\sqrt{2}n_0d_0\sigma_0)^{-1} \quad (1.1)$$

Lorsque le diamètre de la tuyère est grand devant le libre parcours moyen  $\lambda_0$ , nous avons alors :

$$Kn_0 = \frac{\lambda_0}{d_0} \ll 1 \quad (1.2)$$

Dans ce cas un grand nombre de collisions entre particules se produit au passage de la tuyère. Le nombre de collisions est très élevé. Les particules effectuent alors une

$\gamma$	
monoatomique	5/3
diatomique	7/5

TABLEAU 1.1 – Valeur du facteur  $\gamma$  de compressibilité selon la nature de gaz.

détente isentropique. L'écoulement à travers la buse transforme alors le mouvement désordonné initial en un mouvement de translation suivant l'axe de la buse. Les particules les plus lentes sont accélérées par les collisions alors que celles qui sont rapides sont freinées. On obtient ainsi un refroidissement mutuel des particules. On réduit les composantes transverses en faveur de la composante axiale de la vitesse et on note une forte réduction de la dispersion de la vitesse axiale.

Le flux peut atteindre la vitesse sonique à la sortie de la buse si le rapport  $P_0/P_b$  dépasse un certain seuil critique  $G = \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$  qui est inférieur à 2,05 pour tous les gaz ( $\gamma$  étant un facteur de compressibilité lié à la nature du gaz, voir Table 1.1). Si le rapport est inférieur à  $G$ , le flux est subsonique et la pression à la sortie de la buse est proche de  $P_b$ . Si le rapport est supérieur à  $G$ , le jet devient supersonique et la pression à la sortie de la buse est indépendante de  $P_b$  et vaut  $P_0/G$ . La pénétration du jet dans l'enceinte où règne une pression résiduelle  $P_b$  provoque la création d'une structure d'onde de choc entre les atomes du jet et ceux du gaz résiduel formant ainsi un volume appelé zone de silence dans laquelle les atomes du gaz résiduel ne peuvent pas pénétrer. Le long de ce volume, la pression diminue dans la direction du jet. Ce volume se termine par un disque de Mach, où la pression du jet rejoint la pression  $P_b$ . Cela signifie qu'au-delà de la zone de Mach, le gaz se rechauffe. La zone utile, est celle qui est comprise dans le volume délimité par les ondes de choc.

## 1.2 Caractéristiques de jet supersonique

A l'équilibre thermodynamique, la distribution en vitesse des particules présentes dans un gaz parfait à la température  $T_0$  est donnée par la distribution de Maxwell-Boltzmann sous la forme suivante :

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T_0}\right)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2k_B T_0)dv \quad (1.3)$$

A partir de cette expression, on peut définir une vitesse moyenne  $v_m$  du gaz. Dans

la suite, nous considérerons un gaz d'argon ( $\gamma = 5/3$ ) à la température de  $T_0 = 300K$  :

$$v_m = \sqrt{\frac{8k_B T_0}{\pi m}} = 398 \text{ m.s}^{-1} \quad (1.4)$$

La vitesse la plus probable pour un jet d'argon (maximum de la distribution) à  $T = 300 \text{ K}$  :

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m}} = 353 \text{ m.s}^{-1} \quad (1.5)$$

Ces vitesses sont à rapprocher de la vitesse du son  $v_s$  dans un gaz parfait :

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma k_B T_0}{m}} = 322 \text{ m.s}^{-1} \quad (1.6)$$

Si maintenant on s'intéresse au faisceau supersonique, l'ensemble de l'énergie thermique se porte sur une seule direction de l'espace lors de la détente isentropique. La distribution de vitesse dans la direction d'écoulement du faisceau à travers la buse s'écrit alors [33]

$$f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2\pi k_B T_{\parallel}} \right)^{3/2} v^2 \exp(-m(v - v_t)^2 / 2k_B T_{\parallel}) dv \quad (1.7)$$

où  $T_{\parallel}$  est la température translationnelle (ou température du jet) et la vitesse terminale  $v_t$  (toute l'énergie thermique convertie en énergie cinétique) de la distribution qui s'écrit [34] :

$$v_t = \sqrt{\frac{2k_B}{m} \left( \frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) T_0} = 558 \text{ m.s}^{-1} \quad (1.8)$$

On peut déterminer la distance axiale de formation du disque de Mach par rapport à la buse [35] :

$$X_{Mach} = 0.67d_0 \sqrt{\frac{P_0}{P_b}} \quad (1.9)$$

Ainsi que le nombre de Mach  $M$ , qui donne le ratio entre la vitesse terminale du fluide  $v_t$  et la vitesse du son  $v_s$  dans le gaz considéré :

$$M = \frac{v_t}{v_s} = v_t \left( \frac{\gamma k_B T_0}{m} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

On peut alors estimer la température rovibrationnelle des particules dans le jet supersonique en fonction de nombre de Mach  $M$  :

$$\frac{T_{\parallel}}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-1} \quad (1.11)$$

Par ailleurs, la densité d'espèces  $n$  décroît avec la distance  $x$  selon l'évolution [36] :

$$n(x) = 0.157n_0 \left(\frac{d_0}{x}\right)^2 \quad (1.12)$$

où  $n_0$  est la densité de l'espèce considérée au niveau de la buse et  $x$  la distance à la buse. La densité décroît donc avec l'inverse du carré de la distance, comme attendu pour une expansion à deux dimensions.

### 1.3 Formation des agrégats

Nous voyons, pour un gaz parfait, que la température translationnelle  $T_{\parallel}$  du jet dépend de plusieurs paramètres en particulier du rapport des pressions en amont et en aval et du diamètre  $d_0$  de la buse. Dans le cadre de gaz non parfaits mais condensables, la chute de la température entraîne la condensation et la formation d'agrégats. Les agrégats d'argon sont produits lors de la détente libre du gaz entre la pression de stagnation et la zone de basse pression. La condensation conduit à la libération dans le jet de l'énergie correspondante, ce qui rechauffe le jet. La formation d'agrégats dépend de la probabilité d'avoir des collisions à trois corps, phase critique pour la génération de germes, qui est liée au carré de la densité donc à  $P_0^2$ . La densité d'agrégats observée à une distance donnée dépend donc du produit  $(P_0 d_0)^2$  (equation 1.12). Une fois cette condition critique remplie, la taille des agrégats va dépendre du temps pendant lequel ceux-ci sont soumis à des collisions (plus forcément à trois corps). Les distances caractéristiques de la détente étant proportionnelles à  $d_0$ , le temps de séjour le sera aussi, à vitesse (température) constante. La taille des agrégats dépendra donc de  $P_0 d_0$  (nombre de collisions multipliée par le temps pendant lequel elles s'appliquent). D'un autre côté, le flux de gaz passant par la tuyère est proportionnel à  $P_0 d_0^2$  (densité multipliée par la surface).

La formation d'agrégats est donc favorisée par des plus grandes pressions et leur

	Dynamique	Spectroscopie
pompage	3900 $l.s^{-1}$	2000 $l.s^{-1}$
buse	100 $\mu m$	100 $\mu m$
Pression $P_0$	16 bars	16 bars
Pression $P_b$	3 $10^{-4}$ mbar	5 $10^{-4}$ mbar
Fréquence	20 Hz	10 Hz
Vanne	Parker serie 9	Parker serie 9
Durée d'ouverture	190 $\mu s$	150 $\mu s$

TABLEAU 1.2 – Conditions de génération du jet d'agrégats.

densité par les grands diamètres. Cependant les contraintes techniques de pompage exigent le contraire. La réalisation des expériences impose donc un compromis à trouver. L'utilisation d'un jet pulsé permet de réduire les effets de l'utilisation des hautes pressions sur le volume à pomper permettant alors l'utilisation de diamètres plus grands.

Afin de maintenir la pression la plus faible possible dans la chambre source, nous avons donc choisi une buse de 100  $\mu m$  pour l'ensemble des expériences qui seront présentées dans ce manuscrit.

#### 1.4 Jet pulsé

Les expériences présentées dans le cadre de cette thèse ont toutes été réalisées avec des lasers pulsés (voir tableau 1.2). Il est donc possible de réduire la pression dans la chambre source en utilisant un jet pulsé.

Ainsi, avec une pression de génération maximale utilisée de  $P_0 < 16$  bars, nous avons pu maintenir une pression  $P_b < 2 - 3 \cdot 10^{-4}$  mbar, avec un diamètre de la buse de 100  $\mu m$ . Par ailleurs, nous avons thermalisé, par un refroidissement à eau, la vanne afin de stabiliser la température de génération.

L'observation d'agrégats dans le jet pulsé nous indique que la détente supersonique s'est mise en place pendant le temps d'ouverture de la vanne. Après ouverture et une phase transitoire, un régime permanent stable se met en place jusqu'à la fermeture de la vanne. Dans ces conditions, nous considérerons que nous avons atteint, dans la bouffée de gaz, le régime continu et utiliserons les caractéristiques évoquées précédemment. Ainsi, par calibration sur un jet continu [37, 38] nous considérons que la taille des agrégats est de l'ordre de 50 fois la pression  $P_0$  exprimée en bar.



## 1.5 Les écorceurs

Les écorceurs permettent d'extraire la partie centrale du jet qui contient les agrégats à l'intérieur de la zone de Mach, loin des parois de la bouteille de choc. La distance entre le premier écorceur (skimmer en anglais) et la buse doit être assez grande pour permettre une détente supersonique suffisante, mais pas trop pour extraire les agrégats avant le disque de Mach.

La partie centrale du jet est sélectionnée par passage à travers un écorceur conique de 1 mm de diamètre situé à une distance ajustable de l'ordre de 10 à 90 mm pour permettre une détente supersonique et extraire les agrégats dans la zone de silence du jet. La position de la buse est ajustée de l'extérieur dans les directions transversales au jet et dans la direction longitudinale de manière à optimiser l'intensité du faisceau d'agrégats (voir Figure 1.1).

Contrairement aux expériences réalisées en jet continu, la chambre de pick-up n'est pas isolée par pompage différentiel. En effet, nous considérons qu'entre deux bouffées de gaz, la chambre a eu le temps d'être pompée du gaz injecté lors de l'introduction précédente. Par ailleurs, la bouffée de gaz parcourt 40 cm en 1 ms (voir Equation 1.4). Le gaz d'une même bouffée n'a donc pas la possibilité de contourner le premier écorceur pour perturber le jet d'agrégat.

Le deuxième écorceur de diamètre 1 mm permet de réaliser un pompage différentiel entre deux chambres et ainsi faire accéder le jet moléculaire dans une chambre où la pression résiduelle est de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar, ce qui est nécessaire pour les détections réalisées.

## 2 Dopage des agrégats : technique Pick-up

Une fois le faisceau d'agrégats neutres formé à la sortie de la buse et après avoir extrait la partie centrale avec l'écorceur, nous avons utilisé une technique de dépôt collisionnel appelée également « pick-up » qui consiste à faire traverser les agrégats au travers d'un gaz tampon. Cette technique a été développée par G. Scoles et coll. [39]. La collision entre le gaz et l'agrégat permet la capture des molécules ou atomes du gaz. L'excès d'énergie résultant de la collision est évacué par évaporation de quelques atomes de l'agrégat.

Comme nous avons choisi des agrégats de grande taille (plusieurs centaines d'atomes), nous considérons que globalement la taille de l'agrégat change peu.

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 par des collisions successives.
- 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 son maintien sur l'agrégat,
- la masse de la molécule (ou l'atome) à déposer doit permettre un bon transfert de quantité de mouvement vers l'agrégat lors du dépôt, afin que la molécule ne rebondisse pas.

## 2.1 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  $k$  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 indépendants les uns des autres car nous avons supposé que la taille des agrégats ne variait pas. Les occurrences suivent donc 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) [40]. La loi de Poisson s'écrit :

$$P_k(\bar{m}) = \frac{\bar{m}^k \exp(-\bar{m})}{k!} \quad (1.13)$$

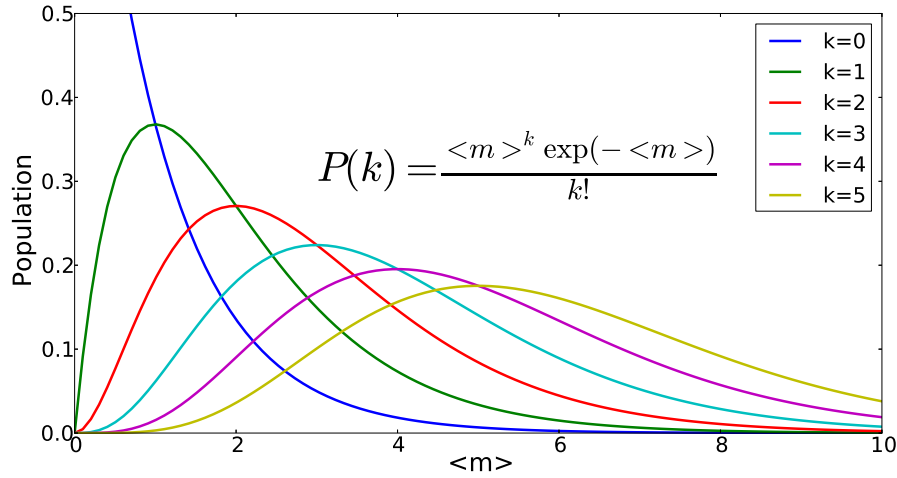
et vérifie :

$$\sum_k P_k(\bar{m}) = 1 \quad (1.14)$$

$\bar{m}$  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 1.2 sont représentées quelques distributions de Poisson pour différentes

valeurs de  $k$ .



**Figure 1.2** – Distribution de Poisson  $P_k(\bar{m})$  en fonction de différentes valeurs de  $k$

La mesure directe de la pression dans la chambre de pick-up reste néanmoins complexe et n'est pas réalisée expérimentalement. Dans le cas du gaz déposé, la pression est mesurée en amont, dans une cellule de compression. Pour le dépôt d'atomes métalliques, le dépôt se fait par chauffage d'un creuset. La pression est alors fonction de la température et varie selon la relation de Clapeyron :

$$P_s(T) = P_{ref} \exp\left(\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (1.15)$$

où  $L$  est la chaleur latente de la transformation (sublimation ou évaporation),  $P_{ref}$  et  $T_{ref}$  des valeurs issues d'une mesure.

les valeurs numériques :

Ba (solide)

$$\log_{10}(p \text{ mbar}) = 8.15 - 9597/T \quad (1.16)$$

K(liquide)

$$\log_{10}(p \text{ mbar}) = 7.4077 - 4453/T (T > 336.8K) \quad (1.17)$$

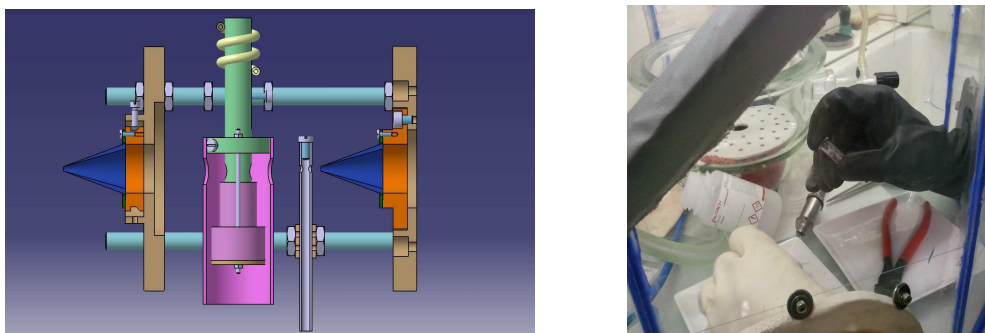
## 2.2 Source de $\text{BaAr}_n$ et $\text{KAr}_n$

Comme nous l'avons vu, pour la génération du jet d'agrégats d'argon, nous avons utilisé une buse de  $100 \mu\text{m}$  de diamètre et une pression de génération  $P_0 = 16 \text{ bar}$  en amont de la tuyère, à la température ambiante.

Le métal est introduit dans un creuset puis placé dans la cellule de Pick-up (voir figure 1.3). Nous avons utilisé indifféremment des creusets en Molybdène ou en Tantale, ces deux métaux ne se mélangeant ni au baryum, ni au potassium. Il est très important que le métal ne soit pas oxydé avant sa mise sous vide. Dans ce but, nous avons pu construire une chambre de manipulation sous atmosphère inerte afin de procéder à sa découpe et son introduction, sous atmosphère d'azote dans le creuset (Figure 1.3).

Le creuset est chauffé dans le four à une température  $T$  choisie, pour créer une pression de vapeur suffisante au pick-up ( $P(525 \text{ °C}) \approx 10^{-4} \text{ mbar}$  pour le Ba et  $P(200 \text{ °C}) \approx 10^{-2} \text{ mbar}$  pour le K).

Ainsi, après avoir traversé le four, les agrégats emportent avec eux un ou plusieurs atomes selon une distribution déjà évoquée. Tout l'ensemble passe dans la deuxième chambre de détection pour analyse.



**Figure 1.3** – (gauche) Plan de coupe de la cellule de pick-up. Le métal est introduit dans le four au centre. La vapeur de DABCO est introduite par l'aiguille à droite du four. (droite) Chambre de manipulation.

### 3 La détection : Mesures en imagerie de vitesse (VMI)

L'imagerie de vitesse (Velocity Map Imaging ou VMI en anglais) consiste à collecter la projection d'une distribution particulière de particules et à remonter à des renseignements concernant, comme son nom l'indique, leurs distributions de vitesses (donc leurs énergies cinétiques) mais aussi leurs distributions angulaires lors d'un processus d'ionisation ou de fragmentation. Cette technique peut être couplée à un laser nano, pico ou femtoseconde. Nous allons la décrire en détails.

#### 3.1 Principe général

Considérons une distribution de particules identiques, chargées et localisés dans un très petit volume (ionisation par laser) à l'instant  $t=0$ , n'interagissant pas, et dotée d'une distribution de vitesse isotrope de valeur  $v_0$ . Leur énergie cinétique est identique, liée par la relation :

$$E = \frac{mv_0^2}{2} \quad (1.18)$$

où  $m$  la masse de la particule. A un temps ultérieur  $t$  elles se trouvent sur une sphère de Newton dont le rayon  $r$  est proportionnel à la vitesse des particules (et donc à la racine carré de l'énergie cinétique).

$$r = v_0 t = t \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (1.19)$$

Si l'on extrait ces charges à l'aide d'un champ électrique suffisamment élevé, les particules chargées sont dirigées vers le détecteur avec des trajectoires quasi-paraboliques pour lesquelles l'approximation ballistique reste valable. Dans cette approximation, une méthode mathématique appelée « transformation d'Abel inverse » permettra de reconstruire la distribution en 3D des vitesses initiales des particules émises à partir de la projection 2D mesurée.

Dans le cas particulier (qui nous intéresse ici où l'excitation est parallèle au plan de projection) la distribution possède une symétrie cylindrique dont l'axe est parallèle au plan de la projection : deux paramètres, rayon et angle suffisent alors pour caractériser la distribution. La transformation d'Abel inverse permet alors de retrouver cette information radiale et angulaire afin de reconstruire la distribution d'origine.

Si les particules sont extraites avec un potentiel  $V_{ext}$ , les portant vers le détecteur à une vitesse  $v_{ext}$ , et projetées sur un détecteur placé à une distance  $D$ , alors le temps d'arrivée de la particule sera approximativement :

$$t = D\sqrt{\frac{m}{2V_{ext}}} = \frac{D}{v_{ext}} \quad (1.20)$$

le rayon de distribution sera alors :

$$r = D\sqrt{\frac{E}{V_{ext}}} = D\frac{v_0}{v_{ext}} \quad (1.21)$$

Le rayon de la distribution observée est donc directement proportionnel à la vitesse de la particule à  $t = 0$ , d'où le nom d'imagerie de vitesse. Notons que ce rayon est indépendant de la masse ; ceci permet une calibration en énergie du détecteur par n'importe quelle autre ion ou encore photoelectron.

Les particules chargées (électrons ou ions) sont accélérées au moyen d'un champ électrique créé par trois électrodes sans grille. Comme ces électrodes ne possèdent pas de grille, le champ créé est inhomogène, ce qui à pour effet de focaliser le faisceau d'électrons. Dans des conditions de tension précises les électrons émis avec le même vecteur vitesse mais issus de positions initiales différentes arriveront à la même position sur le détecteur, d'où le nom d'imagerie. Il en va de même pour toutes particules identiquement chargées, de même masse et de même vecteur vitesse. Précisons que la focalisation spatiale est obtenue lorsque les différentes tensions appliquées aux électrodes sont judicieusement choisies. La première électrode, pleine (appelée répulseur ou « repeller ») est conservée. Sur la deuxième électrode, appelée extracteur ou « extractor », la tension est de l'ordre de 72% de celle du repeller. Enfin la dernière est à la masse.

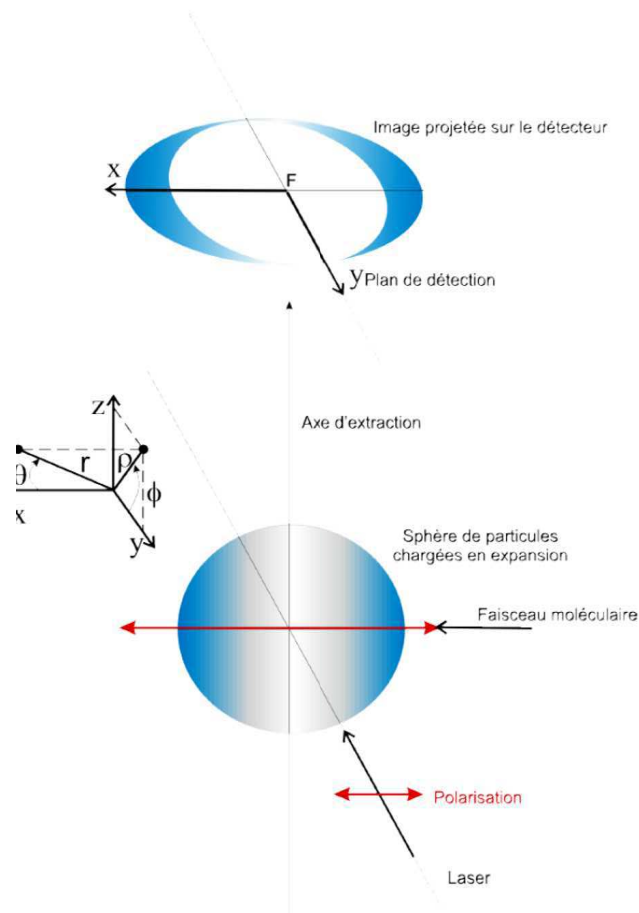
### 3.2 Aspects techniques

Le détecteur sensible en position est composé de galettes de micro canaux fonctionnant comme des multiplicateurs d'électrons, suivies d'un écran de phosphore couplé à un faisceau de fibres optiques et d'une caméra CCD. L'écran de phosphore convertit le courant d'électrons en signal lumineux qui est enregistré par le capteur CCD de la caméra (voir Tableau1.3).

	Spectroscopie	Dynamique
Caméra	PCO Sensicam	PCO 1600s
Résolution	640 x 480	1600 x 1600
Ecran de Phosphore	40 mm	80 mm
Lentille	Schneider Xenon 25mm f/0.95	Schneider Xenon 25mm f/0.95

TABLEAU 1.3 – Caractéristiques de la chaîne de détection utilisée.

L'imageur de vitesse nous permet donc d'enregistrer des images, constituées par l'accumulation des électrons mesurés avec une bonne résolution. Notons que la polarisation du laser doit être parallèle au détecteur pour conserver une symétrie cylindrique lors de la collecte de ces sphères sur le détecteur.

**Figure 1.4** – Principe de l'imagerie de vitesse (VMI). Tiré de la référence [27]

La détection est synchronisée avec les impulsions du laser à l'aide d'un générateur

d'impulsion haute tension qui délivre la tension adéquate sur les galettes de microcanaux avec des fronts de montés de l'ordre de 100 ns pour une durée variable, fixée à 300 ns pour l'étude de photoélectrons. Lors d'expériences de photoélectrons, ceci permet de réduire le bruit en évacuant les électrons générés par les jauges, par exemple. Lors de mesure de distribution de vitesse d'ions, ceci permet d'effectuer une sélection en masse.

### 3.3 Traitement d'images

Comme nous l'avons vu, les images accumulées sont alors traitées par transformée d'Abel inverse. Il existe plusieurs procédés d'inversion. Nous utilisons la méthode pBASEX [41] qui est une méthode d'ajustement par les fonctions de base.



# CHAPITRE 2

## Méthode d'analyse

Nous allons décrire dans ce chapitre le principe général des expériences réalisées sur les dispositifs décrits dans le chapitre 1, ainsi que les informations que nous pourrions déduire des signaux obtenus.

### 1 Ionisation et Spectroscopie de Photoélectron

#### 1.1 Principe général

L'objectif de l'expérience est d'étudier la dynamique de relaxation d'un atome métallique déposé sur un agrégat d'argon. Il s'agit donc d'une expérience pompe-sonde qui sera présentée dans le paragraphe 2. L'évolution de l'état électronique en fonction du délai pompe-sonde donne des informations sur la relaxation moléculaire. Le spectre de photoélectron (PES pour Photo-Electron Spectra), qui permet d'obtenir le spectre de l'énergie cinétique des électrons émis, est une autre observable très importante. Elle fournit des informations sur le spectre des états occupés et elle permet aussi de différencier l'ionisation à 1 photon de l'ionisation multi-photonique.

Une fois l'énergie cinétique de l'électron émis  $\epsilon_{kin}$  connue, on peut retrouver l'énergie  $\epsilon_i$  du niveau électronique dans lequel il se trouvait avant son émission ainsi que, en général, le nombre de photons  $\eta_{ph}$  mis en jeu dans le cas d'un processus multi-photons.

Une formule simple permet de trouver l'énergie de l'état électronique avant la

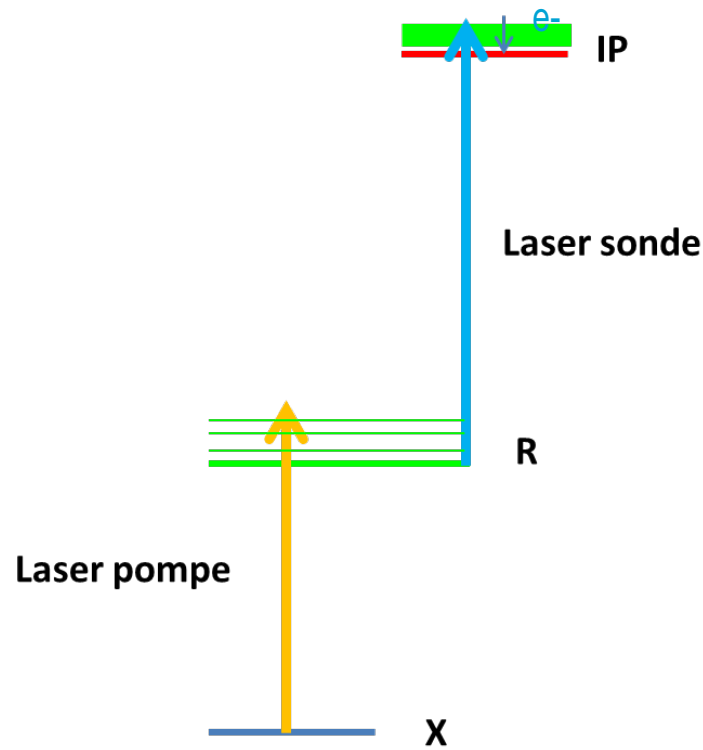


Figure 2.1 – Schéma d'ionisation multiphotonique

pompe à partir de l'énergie cinétique de l'électron collectée par l'imageur :

$$\epsilon_i = \epsilon_{kin} - \eta_{ph} \hbar \omega_{las} \quad (2.1)$$

Où  $\hbar \omega_{las}$  est l'énergie de photon et  $\eta_{ph}$  le nombre de photons absorbés .

## 1.2 Anisotropie d'ionisation

Il a été montré par R.N. Zare [42] que la distribution angulaire  $I(\theta)$  d'électrons émis par des molécules non orientées est donnée par :

$$I(\theta) = 1 + \beta P_2(\cos(\theta)) \quad (2.2)$$

$\beta$  est un paramètre qui dépend de la transition électronique et  $P_2(\theta)$  est un po-

## 2. ETUDE DES ÉTATS EXCITÉS : PRINCIPE GÉNÉRAL DES EXPÉRIENCES POMPE/SONDE 28

polynômes de Legendre d'ordre 2.  $\beta$  varie de -1 (transition perpendiculaire) à 2 (transition parallèle). On démontre que pour des molécules orientées.

$$I(\theta) = 1 + \beta P_n(\cos(\theta)) P_2(\cos(\theta)) \quad (2.3)$$

Où  $P_n(\theta)$  est un polynôme de Legendre d'ordre n (voir les expressions en Annexe B), portant l'information sur l'intensité de l'orientation. Ainsi, une excitation multiphotonique sélectionnent des molécules orientées selon l'orientation de la polarisation et l'on peut écrire  $I(\theta)$  comme [43].

$$I(\theta) = 1 + \sum_n \beta_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)) \quad (2.4)$$

## 2 Etude des états excités : Principe général des expériences pompe/sonde

L'expérience la plus courante pour les études des états excités en phase gazeuse est la technique « pompe-sonde » résolue spectralement et temporellement qui permet de caractériser la dynamique des états excités de nos systèmes. Ce type d'expériences permet de caractériser l'énergie des états et leur évolution.

L'idée de base est d'utiliser deux impulsions parfaitement synchronisées entre elles. Une première impulsion, dite de pompe, excite le système et une deuxième caractérise l'état du système par ionisation comme il a été décrit plus haut.

La seconde impulsion d'énergie plus faible, dite impulsion sonde, est envoyée sur l'échantillon avec un retard temporel  $\tau$  variable par rapport à la pompe. Le retard temporel entre les deux impulsions est contrôlé en modifiant le trajet optique de la sonde. Si  $h(t)$  est la réponse impulsionnelle du système, la réponse  $y(t)$  à une excitation de pompe de forme temporelle  $I_p(t)$  est la convolution  $y(t) = (h \otimes I_p)(t)$ .

Le signal qui en résulte peut être mesuré en fonction du retard  $\tau$  entre les deux impulsions pour déterminer l'avancement de la réaction (étude dynamique). Il est donc nécessaire :

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

Données générales	
Fréquence de répétition	20 Hz
Longueur d'onde du fondamental	792 nm
792 nm (1.57 eV)	
Durée de l'impulsion laser	≈ 50 fs
Largeur spectrale	22 nm (0.05 eV)
Energie maximale	2 mJ
399 nm (3.11 eV)	
Durée de l'impulsion laser	≈ 70 fs
Largeur spectrale	5 nm (0.04 eV)
Energie maximale	400 μJ
266 nm (4.67 eV)	
Durée de l'impulsion laser	≈ 80 fs
Largeur spectrale	2.1 nm (0.035 eV)
Energie maximale	150 μJ
NOPA : 515-725 nm (1.71-2.41 eV)	
Durée de l'impulsion laser	≈ 30 fs
Largeur spectrale	10-100 nm (ajustable <sup>1</sup> )
Energie maximale	12 μJ

TABLEAU 2.1 – Tables des caractéristiques du laser LUCA. « <sup>1</sup> Ajustement en coupant dans le spectre au niveau du compresseur »

Il est possible aussi de réaliser une étude en fonction de la longueur d'onde d'un des lasers pour déterminer la spectroscopie des états excités ou de l'ion (étude spectroscopique). Il est alors nécessaire de disposer d'une source accordable telle qu'un NOPA (Non-linear Optical Parametric Amplification).

### 3 Etude dynamique : Laser femtoseconde

#### 3.1 Le laser LUCA

La source LUCA pour Laser Ultra Court Accordable est une source laser femtoseconde qui dessert plusieurs expériences de recherche au CEA à Saclay. Basée sur la technologie Ti :Saphir, munie d'une amplification à la cadence de 20 Hz, cette source à une vocation multivoies, multi-utilisateurs, couvrant une large gamme spectrale et d'énergie d'impulsion. En effet, sur la ligne de lumière que nous avons utilisé, 2 mJ, 60 fs à 800 nm sont disponibles, offrant la possibilité de doublement, triplement et quadruplement de fréquence.

### 3.2 Décalage temporel : la platine à retard

Comme nous l'avons vu, 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) est divisé sur une lame séparatrice donnant deux impulsions qui suivent des chemins optiques différents. 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 de translation motorisée (Newport). Il est ainsi possible de changer le délai entre les deux impulsions. Ce délai est appelé décalage pompe-sonde.

Entre la séparation et la recombinaison dans l'expérience, chaque impulsion laser peut être modifiée en longueur d'onde en fonction de l'étude voulue. L'une peut, par exemple, être envoyée dans le NOPA et l'autre être doublée.

### 3.3 NOPA : laser fs accordable

Dans le cadre de l'étude sur la dynamique de potassium et du baryum déposés sur l'agrégat d'argon, nous avons utilisé une partie de faisceau pour alimenter des amplificateurs paramétriques optiques non colinéaires ou NOPA pour obtenir des impulsions aussi courtes que 30 fs dans le visible et d'énergie d'environ 12  $\mu$ J.

L'utilisation d'un NOPA (Non colinear Optical Parametric Amplifier) plutôt qu'un OPA colinéaire permet d'avoir un paramètre supplémentaire pour optimiser efficacement le processus d'amplification. En effet, la vitesse de groupe de la pompe à 400 nm est plus faible que celle des deux autres longueurs d'onde, ce qui rend la longueur d'interaction des trois ondes dans le cristal très petite pour des ondes colinéaires. Pour ajuster la différence de vitesse de groupe entre la pompe et le signal, il est préférable d'introduire un angle entre la pompe à 400 nm et la partie du continuum (signal).

### 3.4 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 2.1), mais également du nombre de photons impliqués dans le processus étudié. La résolution temporelle est donnée par la fonction d'autocorrélation  $C(t)$  qui s'écrit pour un processus nécessitant  $p$  photon(s) pompe(s) et  $s$  photon(s) sonde(s) :

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} [I_p(\tau)]^p [I_s(t - \tau)]^s d\tau \quad (2.5)$$

Où  $I_p$  et  $I_s$  sont respectivement les enveloppes 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.

## 4 Etude spectroscopique : laser nanoseconde

Ce paragraphe a pour but de décrire le principe des études spectroscopiques.

### 4.1 Principe de la technique REMPI

La Technique REMPI ( Resonant Energy Multi-Photon Ionization) permet de sonder un état résonant en l'ionisant soit avec le même laser [1+1] soit avec un autre laser [1+1']. Nous avons utilisé ces deux variantes en décalant temporellement ces deux lasers mais ne présenterons que la deuxième, dans ce manuscrit.

Dans le cadre de notre étude, nous ne resoudrons pas les niveaux vibrationnels et rotationnels des structures. Notre intérêt se portera donc exclusivement sur la structure électronique des systèmes étudiés. Nous utiliserons cependant des lasers à colorants dont la résolution est bien plus grande que la résolution dont nous aurions besoin pour cette étude.

### 4.2 Le laser de pompe

L'inversion de population du milieu amplificateur du laser à colorant est effectué par un laser pompe. Il s'agit d'un Nd :YAG pulsé à 10 Hz qui dispose d'un cristal

doubleur KDP permettant d'obtenir à partir de la longueur d'onde fondamentale de 1064 nm la deuxième harmonique à 532 nm et la troisième harmonique à 355 nm. Les impulsions délivrées ont une durée de 3 ns et une énergie de 250 mJ pour le faisceau à 532 nm et 150 mJ pour le faisceau à 355 nm.

### 4.3 Le laser à colorant

Les lasers à colorant sont accordables sur un domaine spectral compris entre l'infrarouge et l'ultraviolet. Ce sont des lasers à colorant liquide, qui utilisent une solution organique fluorescente pour émettre un rayonnement laser dans une bande de longueur d'onde. La longueur d'onde désirée est choisie dans cette gamme, grâce à un réseau intra cavité. Il excite plusieurs colorants possibles avec une accordabilité en fréquence très large.

Dans ce paragraphe nous allons décrire les deux lasers colorant Lambda-physik LDP 3000 qui sont présentés sur la figure 2.2 ci-dessous. J'ai utilisé au cours de ma thèse un laser visible pompé par la deuxième harmonique 532 nm du laser Nd-YAG et un deuxième pompé par le faisceau à 355 nm, qui sera noté laser U.V. dans la suite. Les colorants utilisés ont été dissous dans l'éthanol.

Pour effectuer un spectre REMPI, on effectue un balayage en longueur d'onde dans la gamme choisie avec le laser visible pour couvrir le domaine 560-830 nm et la sonde à 355 nm pour ioniser.

L'ensemble de la gamme UV (200-420 nm) est atteinte en combinant plusieurs effets non linéaires, un premier étage assurant le doublage de fréquences, un deuxième permettant le mixage, le mixage après doublage ou le triplage des fréquences en fonction du cristal installé. Chaque étage inclut un cristal non linéaire (KDP pour le cristal doubleur) et un compensateur pour générer un faisceau compris entre 348 et 415 nm. Les impulsions de longueurs d'onde fondamentales possèdent des énergies de l'ordre de  $5\mu J$ .

Afin de calibrer exactement la longueur d'onde, nous disposons d'une lampe à cathode creuse dont l'enceinte est remplie avec du néon sous basse pression. C'est une lampe à décharge de basse puissance dont l'impédance varie par effet optogalvanique. Lorsque le laser est en résonance avec une raie atomique, on observe une augmentation ou une diminution du courant dans la décharge. Ainsi on repère le décalage du laser par

rappart à une raie connue du néon dans la gamme 420-440 nm. En comparant les longueurs d'ondes obtenues avec le réseau du laser à colorant à celles mesurées dans l'air nous obtenons ainsi une petite différence que nous avons retranchée systématiquement à toutes les longueurs d'ondes mesurées de façon à exprimer celle-ci dans l'air  $\lambda^a$ .

La relation  $\lambda^v = \lambda^a \eta$  où  $\eta$  est l'indice de réfraction de l'air à cette longueur d'onde, nous permet de faire le passage de valeurs dans l'air des longueurs d'ondes mesurées à celles dans le vide.

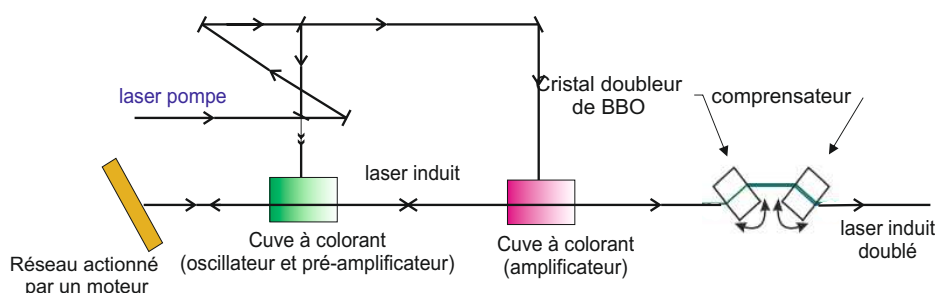


Figure 2.2 – Schéma du laser à colorant Lambda Physik LPD 3000

#### 4.4 Parcours optique

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

Les faisceaux provenant des deux lasers à colorant entrent dans la chambre du spectromètre de photoélectron à travers un hublot de quartz suprasil. Le quartz suprasil est un matériau qui présente l'avantage d'être transparent dans le visible mais qui dans l'UV absorbe significativement les longueurs d'onde inférieures à 200 nm.

En plus des deux faisceaux doublés ou non, issus des deux lasers utilisés, afin d'être utilisé comme sonde, nous pouvons prélever indépendamment environ 5% du faisceau à 355 nm et 3 % du faisceau à 532 nm délivrés par le laser YAG pour les acheminer



Colorant	Longueur d'onde d'émission maximale (nm)	Domaine d'émission (nm)	Solvant
Coumarine A	540	522-600	éthanol
rouge LD	750	720-770	éthanol
Styryl 11 LDS	798	770-810	ethanol

TABLEAU 2.2 – Colorants et domaines de longueurs d'onde associés.

directement vers la zone d'ionisation par un ensemble de lentilles de longue distance focale et de miroirs dichroïques. Le faisceau est simplement diaphragmé avant d'entrer dans la chambre de détection de manière à obtenir une tache de 3 mm de diamètre au niveau de la zone d'extraction recouvrant complètement le jet moléculaire.

#### 4.5 Chronologie des signaux

Les différents éléments du dispositif expérimental sont commandés par un générateur d'impulsions programmable GINI (Générateur d'Impulsions National Instruments). Ce générateur a été élaboré au laboratoire de Photophysique Moléculaire à Orsay et comporte quatre entrées de déclenchement (Trigger) et 12 voies de sorties. Chacune pouvant délivrer un signal TTL ou complémenté, les sorties de type TTL permettent de synchroniser les éléments du dispositif expérimental les uns par rapport aux autres.

Le laser Nd-YAG est commuté en mode externe et attend un signal complémenté d'ordre de charge de condensateurs et renvoyer un signal de fin de charge. Il est ensuite en attente de l'ordre de tir. La vanne pulsée general-valve est commandée indépendamment. L'ensemble du dispositif est contrôlé via une interface Labview développée par nos soins qui gère à la fois la synchronisation, les tensions appliquées et l'acquisition des données.

#### 4.6 Optimisation de la puissance du laser UV

Le choix du colorant est dicté par la longueur d'onde d'excitation de l'élément étudié. Dans ce travail, nous avons utilisé différents colorants (Lambda Physik) qui émettent sur des domaines incluant des longueurs d'onde d'excitation du potassium et du baryum. Il est à noter que le cristal KDP a été utilisé pour doubler la fréquence du Coumarine 540 Å

## **PARTIE II**

### **Méthodes théoriques**

# CHAPITRE 3

## Modélisation de l'interaction Métal-Gaz rare

Les agrégats sont des assemblages à plusieurs particules (molécules ou atomes) dont on souhaite souvent étudier les propriétés pour une gamme de taille allant de quelques à plusieurs milliers de constituants. Les outils théoriques utilisés pour étudier des grands édifices sont inspirés de méthodes initialement développées en physique moléculaire, en physique du solide ou en physique nucléaire.

Une étude théorique idéale devrait *a priori* satisfaire certaines conditions assez contradictoires comme une bonne précision, un temps de calcul bref et une utilisation raisonnable de la mémoire. Évidemment ces calculs, doivent décrire correctement la dépendance en taille d'agrégat et quand on s'intéresse à des canaux dissociatifs il faut que les asymptotes soient correctement décrites.

Malheureusement, aucune théorie simple ne vérifie tous ces critères. Il faut donc comme dans toute méthode de chimie quantique travailler en faisant des compromis. Ainsi, on préférera utiliser des méthodes *ab initio* pour les petits systèmes, et des modèles appropriés lorsque le nombre d'atomes dépasse la dizaine, au prix d'approximations.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord des généralités sur le traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules. Puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs : d'une part, l'approximation Hartree-Fock et le traitement de la corrélation électronique. Enfin, nous présenterons la méthode des pseudo-potentiels qui a été utilisée pour modéliser l'interaction métal-gaz rare.

## 1 Hamiltonien du système à N corps

L'état d'un système à  $N$  noyaux ( de masse  $M_\alpha$ ) et  $n$  électrons ( de masse  $m_e$ ) est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde satisfaisant l'équation de Schrödinger :

$$H\Phi(r, R, t) = i\hbar \frac{\partial \Phi(r, R, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

Dans un grand nombre de cas, l'hamiltonien  $H$  n'a pas de dépendance explicite en temps et la fonction d'onde peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions, l'une dépendant des coordonnées des noyaux et des électrons du système, l'autre dépendant uniquement du temps. Dans la suite, les lettres  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les noyaux et les lettres  $i$  et  $j$  désignent les électrons :

$$\Phi(r, R, t) = \Psi(r, R)\Theta(t) \quad (3.2)$$

où  $\Psi(r, R)$  est solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Dans ce cas, on est amené à résoudre une équation stationnaire :

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (3.3)$$

Et l'évolution temporelle de la fonction d'onde du système introduit uniquement une phase dépendant de l'énergie totale de système :

$$\Theta(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (3.4)$$

Ce terme ne joue aucun rôle dans les calculs des quantités physiques liées à un élément propre et n'est en général pas considéré. Écrivons maintenant le hamiltonien total du système, dans le système des unités atomiques ( $m_e = \hbar = e = 1$ ) :

$$H_{total} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_\alpha}{2M_\alpha} - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.5)$$

Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons, les autres termes sont les opérateurs d'interaction de Cou-

lomb.

La fonction d'onde  $\Psi(r, R)$  dépend des coordonnées de toutes les particules du système. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour des systèmes atomiques ou moléculaires, n'est possible que pour des systèmes possédant un seul électron. Pour résoudre cette équation, on a recour à plusieurs méthodes d'approximation, telles que l'approximation de Born Oppenheimer.

## 2 Approximation de Born-Oppenheimer

Il est impossible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger pour toutes les particules (électrons + noyaux) d'un système possédant plus de deux particules. Pour trouver une solution approchée de la véritable fonction d'onde du système, nous allons nous placer dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approximation se fonde sur un critère de différence de masse entre les électrons et les noyaux sachant que la masse des électrons est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle des noyaux. L'hypothèse a une conséquence immédiate sur le calcul, qu'on appelle hypothèse adiabatique : le mouvement des électrons s'adaptent instantanément au mouvement des noyaux. La fonction d'onde totale d'un système moléculaire peut alors s'exprimer sous la forme d'un produit : (a) : pour adiabatique

$$\Psi_i(r, R) = \Phi_i^{(a)}(R)\varphi_i^{(a)}(r', R) \quad (3.6)$$

Où  $\Phi_i^{(a)}(R)$  représente la fonction d'onde des noyaux pour un état électronique  $i$  et  $\varphi_i^{(a)}(r', R)$  représente le vecteur propre adiabatique de l'état  $i$  des électrons dans le champ des noyaux fixés à la position  $R$ .

Les fonctions  $\varphi_i^{(a)}(r', R)$  sont les fonctions propres de l'opérateur hamiltonien électronique associé à une géométrie nucléaire fixée. Cet hamiltonien prend alors l'expression suivante :

$$H_{el}(r, R) = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.7)$$

On a alors :

$$H_{el}(r, R)\varphi_i^{(a)}(r', R) = \varepsilon_i(R)\varphi_i^{(a)}(r', R) \quad (3.8)$$

$\varepsilon_i(R)$  représente l'énergie adiabatique de l'état  $i$  des électrons dans le champ des noyaux fixes à la position  $R$ .

Pour obtenir le hamiltonien total, il ne reste plus qu'à ajouter l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux  $T_N(R)$ , tel que :

$$T_N(R) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \quad (3.9)$$

la représentation complète adiabatique s'écrit de la façon suivante :

$$\Psi(r, R) = \sum_i \Phi_i^{(a)}(R)\varphi_i^{(a)}(r', R) \quad (3.10)$$

En introduisant celle-ci dans l'équation de Schrödinger on obtient alors :

$$[T_N + H_{el} - E]\Psi = 0. \quad (3.11)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire lorsque la fonction d'onde totale ne subit pas de variation brusque lorsque la position des noyaux varie. Elle atteint ses limites lorsqu'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisement de surfaces d'énergie potentielle. Dans ces cas, on fait un développement multi-états de la fonction d'onde électronique et on considère les couplages non adiabatiques de l'hamiltonien pour résoudre l'équation de Schrödinger.

En projetant l'équation 3.11 sur un état électronique adiabatique  $\langle \varphi_j^{(a)}(r, R) |$  on obtient le système d'équations suivant pour les fonctions nucléaires :

$$[T_N(R) + \varepsilon_j(R)]\Phi_j(R) > + \sum_i \Lambda_{ij}(R)\Phi_i(R) > = E|\Phi_j(R) > \quad (3.12)$$

Avec

$$\Lambda_{ij}(R) = -\frac{1}{2M_\alpha} \langle \varphi_j^a | \nabla_{R_\alpha}^2 \varphi_i^a \rangle - \frac{1}{M_\alpha} \langle \varphi_j^a | \nabla_{R_\alpha} \varphi_i^a \rangle \cdot \nabla_{R_\alpha} \quad (3.13)$$

Nous voyons apparaître la matrice  $\Lambda_{ij}(R)$ , qui couple le mouvement des électrons à celui des noyaux, appelée aussi matrice de couplage non-adiabatique

Nous montrerons comment aller au-delà de cette approximation au paragraphe 4, grâce à la méthode des sauts de surface introduite par Tully [44]

## 3 Approximation de Hartree-Fock

### 3.1 Principe de l'approximation

La méthode Hartree-Fock [45] est basée l'hypothèse de la description des mouvements électroniques dans le champ de noyaux fixes. L'objectif est alors de remplacer le problème à  $n$  électrons par un problème mono-électronique dans lequel l'effet produit sur chaque électron par l'interaction bi-électronique est remplacée par un champ moyen, créé par les  $(n-1)$  autres électrons.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.14)$$

Avec

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.15)$$

Une première approximation qui semble raisonnable est de construire la solution poly-électronique comme une superposition des solutions exactes du problème mono-électronique. Ceci implique qu'on traitera le problème poly-électronique par l'intermédiaire d'un modèle à particules indépendantes où chaque électron évolue dans un champ électrique moyen créé par les  $N$  noyaux et les autres  $(n-1)$  électrons. Dans ce cas l'hamiltonien d'ordre zéro  $H_0$ , s'écrit simplement comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques  $F_i$  [46] : opérateur de Fock

$$H_0 = \sum_{i=1}^n F_i \quad (3.16)$$

Dans la suite, les fonctions propres des opérateurs mono-électroniques  $F_i$  seront notés  $\varphi_i$ . Elles sont appelées couramment « orbitales atomiques »(OA) ou « orbitales moléculaires »(OM), selon le cas étudié.

Par la suite la construction de la fonction d'onde poly-électronique  $\phi$  est simplement le produit des orbitales mono-électroniques qui est appelé produit de Hartree.

$$\Psi_0 = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_n(n) \quad (3.17)$$

C'est une méthode dans laquelle on utilise un déterminant de Slater comme fonction d'onde de départ solution de l'équation de Schrödinger électronique. Ce déterminant de Slater conduit à une fonction d'onde multi-électronique et antisymétrique, respectant le principe d'exclusion de Pauli. Ce dernier est construit à partir de spin-orbitales  $\phi_i$ (fonction d'onde de l'électron  $i$ ) susceptibles de représenter l'état fondamental d'un système à  $n$  électrons :

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} = |\phi_1\phi_2 \dots \phi_n \rangle \quad (3.18)$$

Et on peut écrire sans perte de généralité que :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i \phi_j dV = \delta_{ij} \quad (3.19)$$

Dans la méthode Hartree-Fock on cherche les orbitales moléculaires qui minimisent l'énergie et on se base sur le principe variationnel [47] pour lequel :

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi_i} = 0 \quad (3.20)$$

où  $E$  est la valeur moyenne de l'hamiltonien électronique exact :

$$E = \frac{\int \Psi_0^* H \Psi_0 d\tau}{\int \Psi_0^* \Psi_0 d\tau} \quad (3.21)$$

Nous avons décrit la méthode de Hartree-Fock sans aucune restriction sur la forme de la fonction d'onde spatiale. Ainsi, les fonctions d'onde d'essai sont dites de type « Restricted Hartree-Fock »(RHF) si le système étudié possède un nombre d'électrons pair. On dit alors qu'il s'agit d'un système à couches fermées. La restriction qu'un tel



système impose porte sur chaque orbitale spatiale qui devrait avoir deux électrons, une de spin  $a$  (up) et l'autre de spin  $b$  (down) et dans le cas contraire les fonctions d'onde d'essai sont dites de type « Unrestricted Hartree-Fock »(UHF).

Dans le cas d'un système à couches fermées, la fonction d'onde  $|\Psi_0\rangle$  étant invariante par transformation unitaire des spin-orbitales, on peut toujours obtenir un jeu de base  $\phi'_i$  par combinaisons linéaires des orbitales  $\phi_i$ , qui soit composé de fonctions propres de l'opérateur de Fock  $F$  :

$$F|\phi'_i\rangle = \varepsilon'_i|\phi'_i\rangle \quad (3.22)$$

Les énergies  $\varepsilon'_i$  sont les énergies Hartree-Fock des spin-orbitales et  $F$  l'opérateur de Fock est défini par la relation :

$$F(i) = \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_q [2J_q(i) - K_q(i)] \quad (3.23)$$

Avec  $J_q$  l'opérateur coulombien définie par :

$$J_q|\varphi_p(i)\rangle = \langle \varphi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_q(j)\rangle |\varphi_p(i)\rangle \quad (3.24)$$

Et  $K_q$  est l'opérateur d'échange défini par son action sur une fonction  $\varphi_q(i)$

$$K_q|\varphi_p(i)\rangle = \langle \varphi_q(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \varphi_p(j)\rangle |\varphi_q(i)\rangle \quad (3.25)$$

Les équations 3.24 et 3.25 suggèrent que l'opérateur de Fock dépend explicitement de ses solutions ; la résolution se fait donc de manière itérative. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération en fonction des spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est considéré comme terminé lorsqu'une convergence jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, ...) est atteinte.

La résolution numérique des équations différentielles de Hartree-Fock [45, 48] est aisée pour les atomes. Pour les molécules, on transforme le système d'équations différentielles de Hartree-Fock en un système d'équations algébriques appelées équations de Roothaan [49] en faisant une approximation supplémentaire LCAO (Linear Combination Of Atomic Orbitals), cette méthode consiste à écrire les orbitales moléculaires  $\phi_i$  comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\chi_{\mu}$  centrées sur les noyaux

présents dans la molécule :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{N_b} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.26)$$

où  $N_b$  est la dimension de la base orbitales atomiques avec  $N_b \geq \frac{n}{2}$ ,  $n$  étant le nombre d'orbitales moléculaires occupées. Si on développe les équations de Hartree-Fock dans la base de ces fonctions, on obtient les équations de Roothaan [49], qui s'exprime sous forme matricielle :

$$FC = SCE \quad (3.27)$$

Où  $F$ ,  $C$ ,  $S$  et  $E$  désignent respectivement la matrice correspondant à l'opérateur de Fock, les coefficients associés aux fonctions de la base, le recouvrement entre les fonctions de base et la matrice diagonale contenant les valeurs propres de l'opérateur de Fock :

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | F | \chi_{\nu} \rangle \quad (3.28)$$

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad (3.29)$$

Toutefois, la méthode de Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur : dès lors que la répulsion électronique est moyennée, une partie de la corrélation électronique est négligée.

### Orbitale de type gaussienne

Afin de faciliter les calculs, toutes les méthodes de la chimie quantique reposent sur l'utilisation de fonctions de base atomiques  $\chi_{\mu}$ . Dans le cas d'un système moléculaire, les solutions des équations de Hartree-Fock sont des orbitales moléculaires construites comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) consiste à choisir un jeu limité de  $k$  orbitales

atomiques  $\chi_\mu$  qui constituent une base sur laquelle sont développés les spins orbitales moléculaires  $\varphi_i$  :

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^k C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.30)$$

En pratique, la recherche des  $\varphi_i$  revient au calcul des coefficients  $C_{\mu i}$  ; deux types de fonctions de bases sont généralement utilisés, celles de type Slater (STO : Slater Type Orbital) et de type gaussienne (GTO : Gaussien Type orbital), qui simulent mathématiquement le comportement des orbitales atomiques portées par chaque atome de la molécule.

Les orbitales de Slater ont une décroissance exponentielle en  $r$ , tandis que les orbitales gaussiennes sont en  $r^2$ .

Les STO sont de la forme :

$$\chi_{\mu} = \chi_{n,l,m}(\alpha) = c(n, \alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.31)$$

Les GTO ont l'expression suivante :

$$\chi_{\mu} = \chi_{n,l,m}(\alpha) = c(n, \alpha) r^{2n-2-1} \exp(-\alpha r^2) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.32)$$

Où

- $Y_l^m$  représentent les harmoniques sphériques,
- $c(n, \alpha)$  sont les constantes de normalisation,
- $\alpha$  est la charge effective  $\alpha = \frac{(Z-\sigma)}{n^*}$ ,
- $n, l, m$  sont les 3 nombres quantiques.

Les orbitales gaussiennes sont plus pratiques d'un point de vue numérique (calcul explicite) mais ne respectent pas les conditions à l'origine (dérivée non nulle) et décroissent trop rapidement à l'infini. Pour améliorer cette représentation, on emploie en fait des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de base (gaussiennes contractées).

La fonction d'onde Hartree-Fock ne permet pas une description précise de l'état de système ; on doit alors tenir compte des termes de la corrélation.

### 3.2 Traitement de la corrélation électronique

La connaissance de l'énergie d'un système est très importante puisque beaucoup de propriétés physiques en dépendent. Toutefois, les courbes d'énergie d'un système mettent en évidence des différences d'énergie plutôt que des énergies totales exactes. De ce fait, la méthode HF traite de façon moyenne les termes bi-électroniques  $\frac{1}{r_{ij}}$ . Elle ne tient pas compte des interactions instantanées. Elle utilise des fonctions non corrélées responsables de sa limitation. Pour mieux s'approcher de la réalité physique, on introduit la notion de corrélation électronique. L'énergie de corrélation est définie comme étant la différence entre la solution exacte et la solution HF :

$$E_{correlation} = E_{exacte} - E_{HF} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle \quad (3.33)$$

Où  $|\phi_0\rangle$  est la fonction d'onde RHF (Restricted Hartree-Fock) et  $|\Psi\rangle$  est la fonction exacte du système. Cette façon de procéder induit nécessairement une évaluation partielle de l'énergie de corrélation. La méthode HF ne présente donc en général qu'un point de départ pour un traitement plus précis des problèmes d'intérêt physique. Pour tenir compte de cette corrélation, nous résumons brièvement l'ensemble des 3 grandes méthodes connues.

#### Méthode d'interaction des configurations (CI) [50]

Avec la méthode Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est approchée par un seul déterminant de Slater, ce qui a pour conséquence de supprimer les corrélations dynamiques. Dans le système que nous étudions, nous devons les incorporer afin d'obtenir un résultat physiquement correct. C'est le but de l'interaction de configurations. L'état d'un système peut-être décrit exactement par une somme de tous les déterminants de Slater construits sur une base infinie d'orbitales :

$$|\Psi_{IC}\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_K C_K |\phi_K\rangle = \sum_{i=1}^n C_i |\phi_i\rangle \quad (3.34)$$

$|\phi_i\rangle$  représente la configuration « i » que l'on peut bâtir à partir de la fonction d'onde d'ordre zéro  $|\phi_0\rangle$  par des excitations : en transférant des électrons des spin-orbitales moléculaires occupées vers des spin-orbitales non occupées (virtuelles). On écrit symboliquement la fonction  $|\Psi_{IC}\rangle$  sous la forme suivante :

$$|\Psi_{IC}\rangle = C_0|\phi_0\rangle + \sum_s C_s|\phi_s\rangle + \sum_D C_D|\phi_D\rangle + \dots \quad (3.35)$$

Où S, D, ... représentent respectivement les simples, doubles, ... excitations. Les excitations sont des substitutions de spin-orbitales occupées par des spin-orbitales virtuelles. L'étape suivante consiste à construire la matrice d'interaction des configurations, c'est-à-dire la représentation de l'opérateur hamiltonien dans la base des configurations générées. En effet, des progrès récents dans cette direction ont permis de diagonaliser certaines matrices d'IC à plusieurs millions de configurations. Cependant, malgré cela, cette procédure demandera des temps de calcul importants.

### Méthode perturbative Moller-Plesset (MP) [46]

Cette méthode utilise un développement limite (Rayleigh-Schrödinger), souvent appelée « Many Body Perturbation » dans lequel la corrélation électronique est traitée de façon perturbative. Dans ce cadre le hamiltonien est décomposé en deux termes. Un hamiltonien d'ordre zéro  $H_0$  dont les fonctions et les valeurs propres sont connues et sont proches des valeurs propres recherchées de H, et terme perturbatif V supposé petit devant  $H_0$ .

Cette méthode permet une amélioration notable de l'énergie du fondamental. Elle est connue sous le nom de  $MP_x$ , où x désigne l'ordre de perturbation (x=2,3).

Néanmoins, le temps nécessaire au calcul de ces termes supplémentaires peut être très important, ces méthodes ne peuvent donc être appliquées qu'à de petits systèmes

### Méthode Coupled-Cluster (CC)

La théorie Coupled-Cluster (CC), est une méthode très performante pour le calcul des états électroniques les plus bas pour une symétrie d'espace et pour une multiplicité du spin donné. L'idée est d'introduire un opérateur cluster  $\hat{T}$ , dont nous prenons l'exponentielle pour réécrire la fonction d'onde multi-électronique exacte :

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Psi_0\rangle \quad (3.36)$$

L'opérateur exponentiel permet d'assurer la séparabilité de la fonction d'onde, l'additivité des énergies (pour les systèmes sans interaction) et la consistance de taille. Le nom commun de cette technique est CCSD (Coupled Cluster avec simple et double excitations). CCSD(T), est une méthode dans laquelle nous ajoutons à l'énergie CCSD, une correction des triples [51]. De même que précédemment, le temps nécessaire au calcul des termes correspondant aux excitations est très important.

### 3.3 Traitement séparé du cœur et de la valence

#### Introduction

L'étude expérimentale des éléments chimiques montre que les électrons de valence déterminent la plupart des propriétés physiques des systèmes atomiques ou moléculaires. En général, les électrons des couches internes constituent un « Cœur gelé ». Celui-ci ne participe pratiquement pas à la formation de la liaison moléculaire, ni à des processus d'interaction à basse énergie. La classification de Mendeleïev, regroupe les atomes par colonnes où les couches de valence sont identiques et en parfaite illustration de ce problème. Certains des modèles proposés permettent de traiter les électrons de valence explicitement et les effets des électrons du cœur par un potentiel effectif (Effectif Core Potential). Les premières méthodes de pseudo-potentiels ont convergé vers une méthode assez standard bien que chaque groupe ait gardé sa spécificité [52].

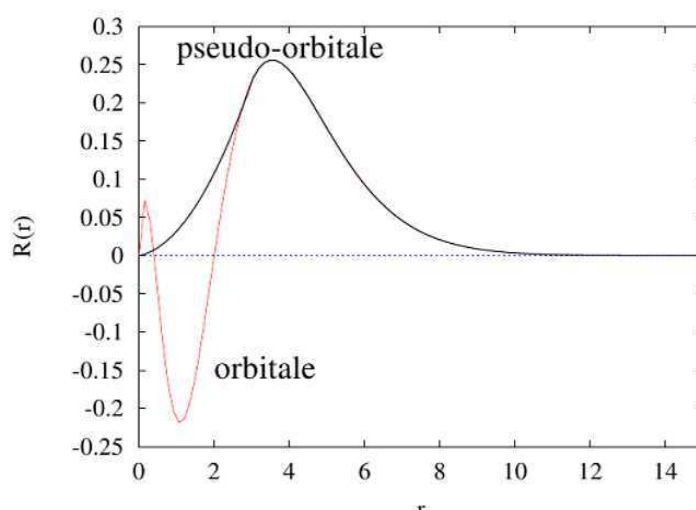
Nous allons dans ce qui suit, exposer les grandes lignes de la méthode que nous utilisons. Cette méthode a été développée originellement par Phillippe Durand et Jean Claude Barthelat [53].

#### Utilisation de pseudo-potentiels

L'idée de pseudo-potentiel consiste à remplacer le vrai potentiel ionique qui est écranté par les électrons situés au voisinage du noyau par un potentiel effectif appelé couramment pseudo-potentiel [54] peu profond agissant seulement sur les électrons de valence. Ce potentiel effectif doit conserver les propriétés de diffusion des électrons par l'atome dont il remplace le potentiel. Il est à noter que les fonctions des états de valence associées au potentiel effectif présentent une modification de leur nombre de nœuds ce qui a des conséquences pratiques pour le calcul. Dans la théorie du pseudo-potentiel on traite de manière différente les électrons de cœur et les électrons de valence. Les

orbitales de cœur localisées près du noyau ne participent pas aux liaisons chimiques et sont de plus difficiles à représenter sur une base d'ondes planes à cause de leurs fortes oscillations à proximité des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau : ce sont elles qui déterminent les propriétés physico-chimiques.

On définit un pseudo-potentiel qui vérifie un certain nombre de propriétés. Ce pseudo-potentiel induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de cœur réel. La fonction d'onde est alors remplacée par une pseudo-fonction d'onde beaucoup plus « douce » (i.e. présentant moins de nœuds), qui coïncide après un certain rayon appelé rayon de coupure ( $r_c$ ) avec la fonction d'onde réelle (le rayon  $r_c$  étant un paramètre du pseudo-potentiel) (voir figure 3.1)



**Figure 3.1** – Principe du pseudo-potentiel : Remplacement de l'orbitale atomique exacte par une pseudo-orbitale sans nœuds

Les pseudo-potentiels utilisés ont la forme d'un opérateur potentiel de forme semi-locale [55]. Simplement, cela revient à calculer les orbitales des électrons de cœur, par une méthode Hartree-Fock ou dérivée des résultats expérimentaux, pour ensuite les garder fixes. Puis, nous calculons l'orbitale de l'électron de valence dans le champ créé par ces électrons de cœur. Dans notre modèle, nous tenons compte partiellement de la corrélation entre les électrons de cœur et de valence, à travers un potentiel de polarisation. Le pseudo-potentiel est ainsi qualifié de potentiel à cœur polarisable (CPP).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé des pseudo-potentiels pour modéliser l'atome de potassium et l'atome d'argon. Le but de ces potentiels effectifs était ici de simuler au mieux l'interaction de l'électron de valence avec l'atome ionisé et l'argon simultanément. Pour un atome de potassium composé de  $n_c$  électrons de cœur et  $n_v$  électrons de valence, le hamiltonien  $H$  de l'équation (3.7) s'écrit alors :

$$H = \sum_i^n h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \frac{1}{r_{i,j}} \quad (3.37)$$

Où  $h(i)$  est l'opérateur mono-électronique  $n = n - c + n_v$  :

$$h(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{r_i} \quad (3.38)$$

Supposons qu'une approximation soit connue pour la partie cœur et que l'on puisse alors écrire le hamiltonien  $H$  sous une forme séparable en trois termes :

$$H = H_{cœur} + H_{val} + H_{cœur-val} \quad (3.39)$$

Avec

$$H_{cœur} = \sum_i^{n_c} h(i) + \sum_{i<j}^{n_c} \frac{1}{r_{i,j}} \quad (3.40)$$

$$H_{val} = \sum_i^{n_v} h(i) + \sum_{i<j}^{n_v} \frac{1}{r_{i,j}} \quad (3.41)$$

et

$$H_{cœur-val} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{i<j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.42)$$

L'utilisation des pseudo-potentiels permet de remplacer le terme d'interaction cœur - Valence, qui est un terme bi-électronique en  $\frac{1}{r_{ij}}$ , par un opérateur mono-électronique noté  $W_{ps}$ . Le pseudo-hamiltonien (mono-électronique) de valence prend, par exemple l'expression suivante :

$$H_{ps} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z^*}{r_i} + W_{ps} \quad (3.43)$$



Où  $Z^*$  représente la charge nette du cœur  $Z^* = Z - n_c$

Plusieurs types de pseudo-potentiels ont été proposés pour décrire l'interaction d'un électron de valence avec un cœur ionique, et dans notre travail, l'atome alcalin est traité par une méthode de pseudo-potential proposé par Barthelat et Durand [56]. Dans cette approche, l'interaction électron de valence-cœur est représentée par un potentiel effectif :

$$W_{ps}(r_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} W^l(r_i) P_l \quad (3.44)$$

$P_l$  est l'opérateur de projection sur le moment angulaire  $l$ , utilisant les harmoniques sphériques  $Y_{lm}$  :

$$P_l = \sum_m |Y_{lm} \rangle \langle Y_{lm}| \quad (3.45)$$

la fonction radiale  $W_l$  dans l'expression du potentiel est généralement décrite par une combinaison linéaire d'orbitale de Slater  $\sum_i c_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r}$  ou bien d'orbitales gaussiennes  $\sum_i c_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2}$ .

Le pseudo-potential qu'on a utilisé a la forme analytique suivante :

$$W_l(r) = e^{-\beta_l r^2} \sum_{i=1}^{n_i} c_{i,l} r^{n_{i,l}} \quad (3.46)$$

Pour notre système, en remplaçant les 19 électrons du cœur de potassium par un pseudo-potential, cet atome se comporte comme un système à un seul électron, celui de valence. Nous avons utilisé une base de type Gaussienne composée pour le potassium de 6 orbitales s, 5 orbitales p et 5 orbitales d qui a été optimisée pour reproduire les états atomiques de potassium. Pour les atomes d'argon nous avons utilisé la base  $4s4p$  voir tableau 3.1. Nous avons effectué l'optimisation des exposants ( $n_{kl}$ ) des orbitales s, p et d de K, en prenant l'exposant de chaque orbitale atomique de telle sorte que l'énergie des premiers niveaux atomiques soit minimale.

Nous avons adopté la même procédure pour tous les exposants de chaque orbitale atomique, et le même travail est fait pour l'optimisation des coefficients.

Après avoir remplacé le cœur de potassium par un pseudo-potential, on impose dans le traitement utilisé dans le programme un rayon de coupure pour toutes les

Atome	s	p	d
K	0.9312	0.133	1.255
	0.2676	0.05128	0.4432
	0.0417	0.01642	0.109
	0.02815	0.0052	0.02994
	0.0055	0.002	0.01013
	0.0026		
Ar	0.2	0.2	
	0.07	0.09	
	0.04	0.01	
	0.015	0.0035	
	0.06		

TABLEAU 3.1 – Exposants des gaussiennes cartésiennes utilisées pour le calcul de K – Ar et K<sup>+</sup> – Ar

intégrales concernant les électrons de valence.

Afin d'optimiser les bases, nous avons utilisé une chaîne de programme. Elle est composée des différents Modules : PSHF, RCUT, CVAL et PSHF-CV :

- PSHF est un module qui permet d'obtenir les orbitales moléculaires à partir des Orbitales atomiques par la méthode LCAO. On utilise un calcul SCF qui détermine les coefficients de cette combinaison pour minimiser l'énergie électronique itérativement et qui s'arrête dès qu'on satisfait à un critère de convergences que l'on choisit selon la précision demandée ( $\approx 10^{-6}$ ).
- les programmes RCUT et CVAL calculent la correction en énergie due aux interactions Cœur-Valence et Cœur-Cœur, en utilisant le pseudo-potentiel. Les avantages de cette approximation est qu'elle réduit énormément le nombre d'électrons et nous permet donc d'utiliser une grande base.
- PSHF-CV est exécuté après les résultats de RCUT et CVAL pour nous donner les corrections aux énergies et aux orbitales moléculaires, liés aux interactions Cœur-Valence.

### Cas de pseudo potentiel à très grand cœur (0 électrons 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  $W_{ps}$  devrait se faire en ajoutant un électron au gaz rare, mais les ions négatifs des gaz rares ne sont pas stables. On utilise alors des données se rapportant aux états non-liées telles que les sections efficaces de collision élastiques d'Ar - e<sup>-</sup>.

### 3.4 Potentiel de polarisation de cœur

L'approximation de cœur gelé peut être corrigée par l'ajout d'un potentiel de polarisation de cœur CPP (core polarisation potential) généralement ajusté sur les données empiriques ou semi-empiriques. Cet opérateur permet de prendre en compte la réponse dipolaire des électrons de cœur à la situation de valence [57]. Le CPP a pour expression :

$$V_{CPP} = -\frac{1}{2} \sum_c \alpha_c \vec{f}_c \cdot \vec{f}_c \quad (3.47)$$

Où  $\alpha_c$  est la polarisabilité dipolaire du cœur et  $\vec{f}_c$  est le champ électrique en  $\frac{1}{r_{Ai}}$  créé en un centre c par la distribution de charge de l'ensemble (autres cœurs et électrons de valence).

Le potentiel de polarisation de cœur  $V_{CPP}$ , tient compte à la fois de la polarisation du cœur et de la corrélation cœur-valence, mais il présente un problème à courte distance où le champ  $\vec{f}_c$  diverge. Pour éviter les problèmes de divergence, ce potentiel est tronqué par une fonction de coupure.

Comme démontré par Muller et al [57] cette fonction de coupure doit annuler l'effet de pénétration de l'électron de valence dans le cœur ionique :

$$F(r_{ic}, \rho_c) = \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{r_{ic}}{\rho_c} \right)^2 \right) \right]^2 \quad (3.48)$$

où  $r_{ic}$  est le rayon du cœur ionique et  $\rho_c$  le rayon de coupure.

### 3.5 Méthode hybride quantique classique

Nous allons commencer par réécrire le hamiltonien du modèle pour le système composé d'un électron de valence et d'une assemblée de cœurs ioniques ou atomiques [58]. Prenons le cas de l'alcalin  $K^+$  et les atomes d'argon :

Atome	l	$c_l$	$\beta_l$	$n_l$	$\alpha_X(u.a)$
K	0	6.874896	0.673291	0	5.354
	1	2.06028	0.33264	0	
	2	-6.243209	0.789957	0	
Ar	0	52.799655	1.35356	0	11.06
	1	1.103546	0.2159635	0	
	2	-1.427413	0.207388	-1	

TABLEAU 3.2 – Paramètres de l'équation 3.46 utilisés avec les valeurs de la polarisabilité d'Ar et de K

$$H_{KAr_n} = -\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r} + W_{K^+} + W_{K^+}^{CCP} + \sum_{Ar} (W_{Ar} + W_{Ar}^{CCP}) + \sum_{Ar} V_{K^+-Ar} + \sum_{Ar < Ar'} V_{Ar-Ar'} \quad (3.49)$$

la partie quantique de cette équation qui traite l'énergie d'interaction de l'électron de valence avec le système  $K^+Ar$ , est présentée par les six premiers termes qui sont respectivement l'énergie cinétique de l'électron de valence de potassium, l'interaction électrostatique entre l'ion alcalin K et l'électron de valence, les pseudo-potentiels  $W_K$  et  $W_{Ar}$  qui décrivent l'interaction de l'électron avec un cœur gelé, les opérateurs  $W_K^{CCP}$  et  $W_{Ar}^{CCP}$  sont les potentiels décrit par l'équation 3.47. les pseudopotentiels et les potentiels de polarisation utilisés dans ce travail sont introduits dans les codes de calcul sous la forme analytique suivante :

$$W_l(r) = c_l e^{-\beta_l \cdot r^2} \cdot r^{n_l} - \frac{\alpha_X}{2} \vec{F}_X^2(r) \quad (3.50)$$

Dont les paramètres sont enregistrés dans le tableau 3.2 :

$\alpha_X$  est la polarisabilité dipolaire du coeur atomique  $K^+$  ou Ar et  $F_X(r)$  le champ électrique total au site X, dont l'intégral est amortie par une fonction de coupure  $C_l(r, \rho)$  pour éviter les divergences :

$$\vec{F}_X(r - \rho_{cut}) = \sum_i \frac{\vec{r}_{Xi}}{r_{Xi}^3} C_l(r, \rho_c) - \sum_{Ar} \frac{\vec{R}_{KAr}}{R_{KAr}^3} \quad (3.51)$$

$$C(r, \rho_c) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_{ic} < \rho_c \\ 1 & \text{si } r_{ic} \geq \rho_c \end{cases}$$

L'autre partie classique qui détermine l'énergie du système  $K^+ - Ar$ , est présentée par le potentiel modèle fondé sur l'approximation d'interactions binaires  $K^+ - Ar$  et  $Ar - Ar$ . L'interaction totale sera donc présentée par un schéma additif des potentiels de paire :

$$V_{K^+Ar_n} = \sum_{i=1}^n V_{K^+-Ar_i} + \sum_{j=1}^n \sum_{i<j}^n V_{Ar_i-Ar_j} \quad (3.52)$$

Le potentiel qui décrit l'interaction de paire argon-argon est un potentiel de Lennard-Jones avec ( $\varepsilon = 99.53 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma = 6.328053 \text{ bohr}$ ) dans laquelle les énergies de dispersion et de répulsion sont définies par une seule et même expression :

$$V(R) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (3.53)$$

Les paramètres ont été déterminés à partir du potentiel d'Aziz et al [59].

L'énergie potentielle d'interaction de l'ion alcalin-gaz rare est calculée à partir du potentiel d'interaction proposé par Ahlrichs et al [60], ce potentiel est dominé à courte distance par la répulsion d'échange et représenté approximativement par la fonction de Born-Mayer  $A_{eff}e^{-bR}$ , alors qu'à grande distance ceux sont les interactions électrostatiques induites qui dominent. L'expression de potentiel proposé par Ahlrichs s'écrit sous la forme suivante :

$$V(r) = A_{eff}(e^{-bR}) - \frac{1}{2}f_4(R)\frac{\alpha_{Ar}}{R^4} - f_6(R)\frac{D_6}{R^6} - f_8(R)\frac{D_8}{R^8} - f_{10}(R)\frac{D_{10}}{R^{10}} \quad (3.54)$$

Où

$$f_n(R) = 1 - e^{(-bR)} \sum_{k=0}^n \frac{(bR)^k}{k!} \quad (3.55)$$

Les paramètres du potentiel :  $A_{eff}$ ,  $b$ ,  $\alpha_{Ar}$ ,  $D_6$ ,  $D_8$  et  $D_{10}$  sont ajustés sur des résultats de calcul ab-initio. Les constantes spectroscopiques de l'état fondamental du système  $K^+ - Ar$  résultant des différents travaux, sont présentés dans le tableau 3.3.

L'interaction de l'électron optique avec le système  $K^+ - Ar$  est traitée par un calcul ab-initio où on a remplacé dans l'équation de Schrödinger les atomes d'argon et l'alcalin  $K^+$  par des pseudo-potentiels standards :  $1e^-$  pour le K et  $8e^-$  pour l'Ar. Ainsi

Systeme	$R_e(u.a)$	$D_e(cm^{-1})$	Méthodes de calcul	Références
$K^+Ar$	6.047	966	MP2(7s/6p/4d/3f et 12s/9p/4d/3f)	Notre calcul
	6.11	796	MP2+BSSE(7s/6p/4d/3f et 12s/9p/4d/3f)	Notre calcul
	6.1	830	CCSD(T)	Viehland et al [61]
	6.46	490	MCPF	Bauschlicher et al [62]

TABLEAU 3.3 – Constantes spectroscopiques calculées. *MCPF* : multi coupled-pair functional treatment.

dans l'équation de Schrödinger on ne traite explicitement que l'électron de valence.

## 4 Propagation de dynamique non adiabatique

### 4.1 Dynamique moléculaire classique par résolution des équations de Newton :

Le traitement quantique des ions, même dans l'approximation d'un potentiel harmonique, est très coûteux numériquement, et ne peut s'effectuer dynamiquement que pour quelques atomes [63, 64]. Nous avons préféré aborder des systèmes plus importants, en gardant un caractère classique pour les ions. La dynamique des ions est dirigée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Cette équation, à la limite classique, redonne les lois de la mécanique classique [65].

Cette méthode consiste alors à intégrer numériquement les équations du mouvement de Newton en assimilant les atomes à des particules classiques.

Pour un noyaux  $a$  nous devons donc résoudre les équations de Newton suivantes :

$$\frac{\partial \vec{P}_a}{\partial t} = \vec{F}_a \quad (3.56)$$

$$\vec{F}_a = -\overrightarrow{\text{grad}}(E_a) \quad (3.57)$$

où  $P_a$  est l'impulsion. La force  $F_a$  dépend du gradient de l'énergie potentielle  $E_a$ . Cette énergie potentielle est bien trop complexe pour permettre de résoudre les équations de Newton analytiquement. Nous devons donc intégrer ces équations numériquement.

### Méthode de propagation

Pour intégrer numériquement ces équations différentielles, il est nécessaire de les discrétiser en temps. Une grande variété de choix est a priori possible, pour intégrer les équations de Newton pas à pas. On peut se baser sur un développement en série de Taylor de la position  $\vec{R}_a(t + \delta t)$  et de la vitesse  $\vec{V}_a(t + \delta t)$ . L'utilisation de demi-pas peut aboutir à des optimisations. La conservation de l'énergie totale du système au cours de temps (l'ensemble statistique est micro-canonique) doit être assurée pour le mieux. La plupart des codes utilisent l'algorithme de Verlet ou Leap-Frog [66]. En ce qui nous concerne, nous avons choisi un compromis entre la durée du pas d'intégration et le temps de calcul qui est l'algorithme de Beeman [67] dans lequel les coordonnées  $\vec{R}_a$  et  $\vec{V}_a$  d'un atome sont extrapolées de la façon suivante :

$$\vec{R}_a(t + \delta t) = \vec{R}_a(t) + \vec{V}_a(t)\delta t + \frac{4\vec{F}_a(t) - \vec{F}_a(t - \delta t)}{6M_a}(\delta t)^2 \quad (3.58)$$

$$\vec{V}_a(t) = \vec{V}_a(t - \delta t) + \frac{2\vec{F}_a(t) + 5\vec{F}_a(t - \delta t) - \vec{F}_a(t - 2\delta t)}{6M_a}\delta t \quad (3.59)$$

Le schéma de propagation nécessite l'évaluation des forces à chaque pas de temps  $\delta t$  qui agissent sur chaque atome et leur stockage sur deux pas de temps. Au premier appel de cet algorithme, nous procédons à son initialisation. Si  $t_0$  est l'instant initial de la dynamique, cette étape d'initialisation est :

$$\vec{R}_a(t_0 + \delta t) = \vec{R}_a(t_0) + \vec{V}_a(t_0)\delta t + \frac{\vec{F}_a(t_0)}{2M_a}(\delta t)^2 \quad (3.60)$$

$$\vec{V}_a(t_0 + \delta t) = \vec{V}_a(t_0) + \frac{\vec{F}_a(t_0)}{M_a}\delta t \quad (3.61)$$

Cette étape d'initialisation intervient non seulement au début de la dynamique, mais aussi à chaque saut de surface d'énergie potentielle (PES), quand le système change d'état électronique moléculaire.

### Prise en compte du couplage non-adiabatique qui comporte un seul électron de valence : Méthode Tully

Pour réaliser la dynamique de système  $K - Ar_n$  nous cherchons tout d'abord à déterminer la surface d'énergie potentielle que l'on peut exprimer de la forme :

$$H_{el} = H - T_n = T_e(r) + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R) \quad (3.62)$$

Jusque-là, nous avons négligé dans l'équation de Schrödinger un terme responsable du couplage non adiabatique entre les électrons et les ions (approximation de Born-Oppenheimer, voir chapitre 2). Dans ce cas, chaque sous système électronique et ionique reste dans un état propre. La fonction d'onde totale s'écrit comme un produit :

$$\Psi_i = \phi_i^a(R)\varphi_i^a(r, R) \quad (3.63)$$

$\phi_i^a(R)$  : représente fonction d'onde des noyaux pour un état électronique  $i$ .

$\varphi_i^a(r, R)$  : représente fonction d'onde des électrons à une position des noyaux donnée.

Si l'on veut permettre au système de changer ou non d'état électronique, il faut aller au-delà de cette approximation, et écrire la fonction d'onde de la sorte :

$$\Psi(r, R) = \sum_i \phi_i^a(R)\varphi_i^a(r, R) \quad (3.64)$$

Cette correction supplémentaire à notre traitement permet de changer d'état lorsque le couplage non-adiabatique le permet.

Introduisant l'expression 3.64 dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps  $[T_n + H_{el} - E] = 0$ , en multipliant à gauche par  $\langle \varphi_j^a |$  et intégrant sur les coordonnées électroniques on obtient :

$$\sum_i \sum_\alpha -\frac{1}{2M} [\Gamma_{ji,\alpha}^{(2)} + 2\Gamma_{ji,\alpha}^{(1)} \nabla_\alpha] \phi_i^a(R) + \left[ \sum_\alpha -\frac{1}{2M} \Delta_\alpha + U_{jj}^a(R) - E \right] \phi_j^a(R) = 0 \quad (3.65)$$

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



$$\Gamma_{ji,\alpha}^{(1)} = \langle \varphi_j | \nabla_{R\alpha} | \varphi_i \rangle \quad (3.66)$$

$$\Gamma_{ji,\alpha}^{(2)} = \langle \varphi_j | \nabla_{\alpha} | \varphi_i \rangle \quad (3.67)$$

sont les matrices de couplages non-adiabatiques.

L'équation de Schrödinger appliquée au hamiltonien électronique s'écrit :

$$H_{el}\Psi_{el}(r, R, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_{el}(r, R, t)}{\partial t} \quad (3.68)$$

Si l'on décrit l'évolution du système sur des états électroniques statiques, on peut récrire, ainsi la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\Psi_{el}(r, R, t) = \sum_k a_k(t) \Psi_{el}^k(r, R) \quad (3.69)$$

$$\sum_k a_k(t) H_{el} \Psi_{el}^k(r, R) = i\hbar \sum_k \left[ \frac{\partial a_k(t)}{\partial t} \Psi_{el}^k(r, R) + a_k(t) \frac{\partial \Psi_{el}^k(r, R)}{\partial t} \right] \quad (3.70)$$

En multipliant à gauche par  $\Psi_{el}^j(r, R)$  l'équation précédente devient :

$$\sum_k a_k(t) \langle \Psi_{el}^j(r, R) | H_{el} | \Psi_{el}^k(r, R) \rangle = i\hbar \sum_k \left[ \frac{\partial a_k(t)}{\partial t} \langle \Psi_{el}^j(r, R) | \Psi_{el}^k(r, R) \rangle \right] \quad (3.71)$$

$$+ a_k(t) \langle \Psi_{el}^j(r, R) | \frac{\partial \Psi_{el}^k(r, R)}{\partial t} \rangle \quad (3.72)$$

que l'on peut récrire en posant :

$$d_{jk}(R) = \langle \Psi_{el}^j(r, R) | \nabla_R | \Psi_{el}^k(r, R) \rangle \quad (3.73)$$

$$V.d_{jk}(R) = \langle \Psi_{el}^j | \frac{\partial \Psi_{el}^k}{\partial t} \rangle \quad (3.74)$$

$$i\hbar \frac{\partial a_j(t)}{\partial t} = \sum_k (a_k(t) \delta_{j,k} - i\hbar a_k(t) V.d_{jk}(R)) \quad (3.75)$$

$$= \sum_k a_k(t) \Omega_{jk}(t) \quad (3.76)$$

$\Psi_{el}^k$  est une fonction d'onde électronique propre. Elle ne dépend pas du temps, sauf

si  $R$  dépend du temps. On a alors  $V = \frac{\partial R}{\partial t}$  qui représente la vitesse de l'ensemble des noyaux.

Avec  $d_{jk}$  le vecteur de couplage non-adiabatique entre les états  $k$  et  $j$  et  $V$  la vitesse de l'ensemble des noyaux. Nous pouvons l'écrire sous forme matricielle telle que  $i\frac{\partial a(t)}{\partial t} = \Omega(t)a(t)$ .

Pour connaître la valeur du coefficient  $a(t + \delta t)$  au pas de temps suivant, nous intégrons cette équation entre le temps  $t$  et  $t + \delta t$  :

$$a(t + \delta t) = e^{-i \int_t^{t+\delta t} \Omega(\tau) d\tau} a(t) \quad (3.77)$$

Le pas de temps étant relativement petit, la méthode de point médian est suffisamment efficace pour résoudre cette intégrale précisément :

$$a(t + \delta t) = e^{-i\left(\frac{\Omega(t+\delta t)+\Omega(t)}{2}\right)\delta t} a(t) = e^{-i\Omega(t)\delta t} a(t) \quad (3.78)$$

L'opérateur  $\Omega$  est ensuite diagonalisé :  $\Omega = BDB^{-1}$

$$a(t + \delta t) \approx B e^{-iD\delta t} B^{-1} a(t) \quad (3.79)$$

$$a_j(t + \delta t) \approx \sum_{kl} B_{kl} e^{-i\omega_l \delta t} B_{lk}^{-1} a_k(t) \quad (3.80)$$

La population de l'état  $j$  à l'instant  $t + \delta t$  est ainsi obtenue en prenant la norme au carré des coefficients  $a_j(t + \delta t)$ .

$B$  : matrice de passage de la base adiabatique à la base qui diagonalise  $\Omega$ .

$D$  : matrice diagonale contenant les valeurs propres  $\omega_l$ .

### Algorithme de saut de surface

Pour étudier la dynamique du système  $K - Ar_n$  nous avons effectué une dynamique classique où les trajectoires des noyaux sont obtenues par la résolution de l'équation de Newton. Puis, pour effectuer un traitement non-adiabatique de la dynamique, nous avons utilisé la méthode de saut de surface introduit par Tully [44]. Dans cet algorithme, la dynamique classique s'effectue sur une seule PES à la fois. Le système est initialement dans un état électronique  $i$ . lorsque le système arrive sur une zone où les

couplages non-adiabatiques avec un état  $j$  sont forts, nous obligeons le système à choisir un des deux états. Un nombre aléatoire permet de décider de l'état final en fonction de la probabilité de saut de surface. Nous poursuivons ensuite normalement la dynamique mis à part l'étape d'initialisation dans l'algorithme de Beeman. Ce dernier est axé autour de la probabilité de sauter d'un état à un autre. Pour faire apparaître cette probabilité, nous calculons la dérivée de l'élément de matrice  $a_{jk}$  :

$$\dot{a}_{jk} = \frac{\partial a_{jk}}{\partial t} = \frac{\partial(a_j a_k^*)}{\partial t} = \dot{a}_j a_k^* + a_j \dot{a}_k^* \quad (3.81)$$

En l'introduisant dans l'équation ( 3.76) nous obtenons :

$$i\dot{a}_j = a_j \delta_j - i \sum_l a_l V d_{jl} \quad (3.82)$$

Puis, en la transposons en changeant l'indice  $j$  et  $k$  :

$$i\dot{a}_k^* = -a_k^* \delta_k - i \sum_l a_l^* V d_{kl}^* \quad (3.83)$$

L'équation 3.81 devient alors :

$$i\dot{a}_{jk} = (a_j \delta_j - i \sum_l a_l V d_{jl}) a_k^* - a_j (a_k^* \delta_k + i \sum_l a_l^* V d_{kl}^*) \quad (3.84)$$

$$i\dot{a}_{jk} = a_{jk} (\delta_j - \delta_k) - i \sum_l (a_{lk} V d_{jl} + a_{jl} V d_{kl}^*) \quad (3.85)$$

$$\dot{a}_{jk} = -i a_{jk} (\delta_j - \delta_k) - \sum_l (a_{lk}^* V d_{jl} + a_{jl} V d_{kl}^*) \quad (3.86)$$

Pour  $j=k$  on obtient :

$$\dot{a}_{jj} = \sum_l (a_{jl}^* V d_{jl} + a_{jl} V d_{jl}^*) \quad (3.87)$$

$$\dot{a}_{jj} = -2 \sum_l \Re(a_{jl}^* V d_{jl}) = \sum_l b_{jl} \quad (3.88)$$

### Propagations des noyaux et paramètres de saut

La propagation des noyaux se fait sur un seul état et à chaque pas de temps on calcul une probabilité de changer d'état. Soit  $i$  l'état peuplé au temps  $t$ , on définit la

fonction de saut vers un état  $j$  de la manière suivante :

$$g_{ij} = \frac{\delta t b_{ji}}{a_{ii}} \quad (3.89)$$

Cette expression signifie que la probabilité de « sauter » est proportionnelle au couplage avec un état  $j$ .

Le principe de 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  $\rho$  un nombre aléatoire entre 0 et 1, le saut vers l'état 2 aura lieu si  $g_{12} \leq \rho$ , vers l'état 3 si  $g_{12} < \rho \leq g_{12} + g_{13}$  et ainsi de suite pour tous les autres états (si  $g_{ij}$  est négatif il vaut 0).

# CHAPITRE 4

## Détermination des Structures

Dans ce chapitre, nous allons présenter les méthodes utilisés afin de déterminer les structures des édifices Métal-Agrégat, en utilisant les potentiels modèles évoqués au chapitre 3.

### 1 Optimisation de la géométrie

Nous allons maintenant décrire les méthodes que nous avons utilisées, pour déterminer le minimum absolu qui correspond à la configuration d'équilibre de l'agrégat  $KAr_n$  en fonction du nombre d'atome d'argon, ainsi que les minima locaux qui correspondent à des structures isomères. Il existe deux grandes catégories de méthodes d'optimisation : méthodes d'optimisation locales et méthodes d'optimisation globales

Les résultats d'optimisation de géométrie et de spectre d'absorption du système  $KAr_n$  sont regroupés au chapitre 7

#### 1.1 Méthodes d'optimisation locale

Ces méthodes comprennent des techniques simples qui font usage de la pente de la surface de potentiel et par conséquent n'utilise que les dérivées premières.

Nous appellerons dans la suite  $\vec{R}$ , le vecteur coordonnée d'une géométrie du système étudié.

Ces méthodes permettent de localiser un minimum local  $\vec{R}^*$  à proximité d'une configuration initiale donnée  $\vec{R}_0$  en évoluant de proche en proche. Ces méthodes ont

pour but la minimisation de l'énergie et permettent d'obtenir avec précision le minimum le plus proche du point de départ, mais non le minimum absolu de la surface de potentiel. Parmi les méthodes existantes, les plus rapides sont celles pour lesquelles on dispose de l'expression du gradient de l'énergie potentielle  $V(\vec{R})$ .

Dans cette thèse, nous avons choisi la méthode de trempe abrupte, dont l'algorithme sera appuyé par la méthode du gradient conjugué.

### Trempe abrupte ou Méthode de la plus grande pente

En partant d'une configuration initiale  $\vec{R}_0$ , on peut minimiser localement l'énergie dans l'espace de dimension  $3n - 6$  ( $n$  étant le nombre d'atome de système) en descendant la surface de potentiel, c'est-à-dire en modifiant la géométrie dans le sens opposé au gradient de l'énergie  $V(\vec{R})$ . Dans cette méthode, la  $n + 1^{ieme}$  géométrie moléculaire est obtenue à partir de la  $n^{ieme}$  par un déplacement simultané de tous les atomes d'une quantité proportionnelle au gradient de l'énergie mais de signe opposé. On crée ainsi la chaîne de points  $\vec{R}_i$  par l'application :

$$\vec{R}_{i+1} = \vec{R}_i - \alpha \overrightarrow{\text{grad}} \left( V(\vec{R}_i) \right) \quad (4.1)$$

Où  $\alpha$  est le pas. Cette méthode fait baisser très rapidement l'énergie au début de l'optimisation. Le processus est répété jusqu'à la convergence, toutefois, lorsqu'on atteint le minimum où les atomes ne bougent plus de manière significative, l'algorithme précédant atteint ses limites. En effet, plus on se rapproche du minimum cherché moins l'énergie diminue et le déplacement est lent. Pour résoudre ce problème, on utilise la méthode de gradient conjugué.

### Méthode du gradient conjugué

Pour rendre la convergence bien meilleure il est possible d'utiliser plus d'information sur la fonction à minimiser afin de définir la direction des vecteurs  $\vec{R}_{k+1} - \vec{R}_k$  : la méthode du gradient conjugué ne diffère de la précédente que par le fait que les pas sont liés : le pas de déplacement de chaque atome est proportionnel (paramètre  $\alpha$ ) au gradient de l'énergie de cette position et aux pas précédents.

$$\vec{R}_{n+1} = \vec{R}_n - \alpha \vec{\delta}_n \quad (4.2)$$

$$\vec{\delta}_n = \overrightarrow{\text{grad}} \left( V(\vec{R}_{n-1}) \right) + \beta_{n-1} \vec{\delta}_{n-1} \quad (4.3)$$

Avec

$$\beta_n = \left( \frac{\overrightarrow{\text{grad}} \left( V(\vec{R}_{n-1}) \right)}{\overrightarrow{\text{grad}} \left( V(\vec{R}_n) \right)} \right)^2 \quad (4.4)$$

Les gradients qui apparaissent dans l'expression précédente sont petits mais l'accumulation des itérations permet d'atteindre le minimum d'énergie plus rapidement, ce qui nous permet de trouver des directions de descente meilleure que celles obtenues par la méthode du gradient. Par cette méthode, la convergence est assurée au bout de  $p$  itérations au plus, mais les erreurs d'arrondi peuvent être importantes vu le grand nombre d'opérations effectuées. Ces méthodes sont efficaces et relativement peu coûteuses en puissance de calcul.

## 1.2 Méthodes d'optimisation globale

Les méthodes d'optimisation globale des géométries permettent de trouver le minimum énergétique global d'une structure grâce à une exploration plus large de la surface d'énergie potentielle. On peut distinguer plusieurs variantes par les méthodes de type Monte-Carlo qui sont décrites dans les paragraphes qui suivent, puis nous allons voir une méthode de déformation de surface appelée méthode de saut de bassin couplée à une simulation Monte-Carlo qui donnent de bons résultats pour les systèmes de gaz rares [68]

### Méthode de recuit simulé Monte-Carlo

Cette méthode s'adapte principalement dans le cas de petits agrégats. Le recuit simulé est une technique d'optimisation de type Monte-Carlo généralisée à laquelle on introduit un paramètre de température qui est ajusté pendant la recherche, elle s'inspire des méthodes de simulation de Metropolis. Il s'agit ici de refroidir le système lentement, partant d'une configuration aléatoire, et de le chauffer périodiquement pour lui

permettre de s'échapper d'états métastables éventuels. Divers protocoles de refroidissement/chauffage sont possibles.

La méthode du recuit simulé, appliquée aux problèmes d'optimisation, considère une procédure d'exploitation du voisinage qui permet de se diriger vers une solution voisine de moins bonne qualité avec une probabilité non nulle. Ceci permet d'échapper aux optima locaux. Au début de l'algorithme, un paramètre  $T$  est déterminé et décroît tout au long de l'algorithme pour tendre vers 0. De la valeur de ce paramètre dépend la probabilité d'acceptation des solutions détériorantes (plus la température  $T$  décroît, plus cette probabilité diminue). L'intérêt du recuit simulé est qu'il existe une preuve de la convergence asymptotique. Ainsi, lorsque certaines conditions sont vérifiées (schéma de décroissance particulier de  $T$ ), on a la garantie d'obtenir la solution optimale. Malheureusement, le paramétrage recommandé par la théorie n'est pas réaliste et il faut beaucoup de temps pour arriver à paramétrer ces méthodes. Cette méthode peut, elle aussi, nécessiter un critère d'arrêt, dans le cas, où le paramétrage "optimal" n'a pas été trouvé.

### Méthode de Metropolis

L'algorithme Monte-Carlo Metropolis, que nous utilisons, remédie à cette dernière exigence. Il s'agit d'une méthode d'exploitation statistique de la surface de potentiel d'un système physique qui permet de déterminer la configuration qui correspond à l'équilibre thermodynamique. La configuration  $n$  doit être « convenablement » choisie pour que le poids statistique  $P(n_i)$  ne soit pas négligeable.

Metropolis a proposé la méthode Monte Carlo, qui porte son nom et dans cette méthode, il attribue à chaque configuration le même poids statistique mais elle est acceptée avec une certaine probabilité  $\eta$  calculée par le facteur de Boltzmann :

$$\eta = \exp\left(-\frac{(E_k - E_{k+1})}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température de simulation. Le processus est décrit dans les étapes suivantes :

1. A l'étape  $k$ , on calcule l'énergie  $E_k$  du système pour une géométrie  $R_k$ .
2. A l'étape  $k+1$ , on modifie les coordonnées et on évalue la nouvelle énergie  $E_{k+1}$ .



La différence d'énergie  $\Delta E = E_k - E_{k+1}$  sert de critère pour conserver la nouvelle géométrie ou non :

- Si  $\Delta E < 0$  alors la nouvelle géométrie 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  $\eta$

Un nombre aléatoire  $\zeta$  appartenant à l'intervalle  $[0,1]$  est tiré au hasard :

- Si  $\eta > \zeta$  alors la géométrie  $R_{k+1}$  est acceptée.
- Si  $\eta < \zeta$  alors la géométrie  $R_{k+1}$  est refusée et on garde celle de l'étape précédente ( $R_k$ ) en la comptant une nouvelle fois.

L'exploration de la surface de potentiel est d'autant plus complète que le nombre d'itérations est grand. Pour des systèmes à nombreux degrés de liberté, elle ne permet pas d'explorer la totalité de la surface d'énergie potentielle dans des temps réalistes ni de s'assurer que l'on atteint le minimum absolu.

### Méthode de croissance Monte-Carlo

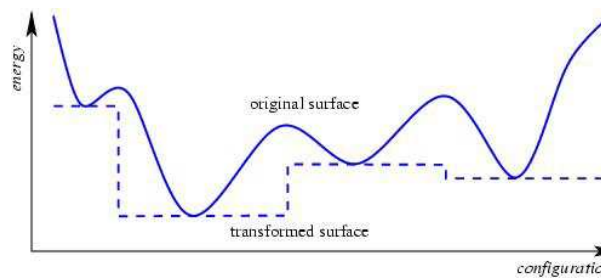
Le principe de cette méthode consiste à faire grossir le système considéré par ajout successif d'atomes ou de groupement d'atomes sur des agrégats de taille inférieure. A partir d'un ensemble de configuration de taille  $n$ , on génère un ensemble de configuration de taille  $n + 1$  en ajoutant de manière aléatoire un nouveau groupement à chaque configuration de type  $n$ . Les configurations obtenues sont alors optimisées localement afin d'obtenir les minima. On fabrique des branches, chaque branche est renforcée, affaiblie ou détruite selon son poids. Dans cette méthode, la température joue un rôle important, elle permet de contrôler la sélectivité de la création d'une nouvelle branche.

### Méthode à déformation des surfaces (BH) :

La méthode dite de saut de bassin a été développée par Wales et al. Elle consiste à aplatir les différents bassins de la surface de potentiel au moyen d'optimisations locales, et à réaliser une marche au hasard (Metropolis), à une température donnée, sur cette surface en escalier voir figure 4.1. Son principe alors, consiste à déformer la surface d'énergie potentielle de façon à la rendre beaucoup moins abrupte et à supprimer les barrières énergétiques entre les isomères. Ainsi, on facilite énormément l'accès, au

minimum absolu.

Il s'agit dans la première étape de transformer la surface  $V(\vec{R})$  en une surface  $V'(\vec{R})$  sur laquelle, une optimisation locale serait suffisante.



**Figure 4.1** – saut bassin

$$V'(\vec{R}) = \min[V(\vec{R})] \quad (4.6)$$

Le minimum de  $V'$  est identique à celui de  $V$ , mais les barrières sont supprimées.

Dans une deuxième étape, pour déplacer les atomes on utilise une optimisation Métropolis à la température  $T$  donnée. En effet, le calcul de la probabilité de Métropolis, dans cette méthode, fait intervenir les énergies des minima locaux correspondant aux géométries de départ et d'arrivée : le résultat est la surface en escalier de la figure 4.1 On voit sur la figure (sur la droite) que cette méthode ne résoud pas tous les effets de barrière. D'autre part, le minimum local associé à une géométrie donnée peut dépendre de la méthode utilisée pour le trouver

## 2 Approximation harmonique

Si les points stationnaires de la surface de potentiel sont séparés par des barrières énergétiques suffisamment hautes, les espèces correspondantes sont susceptibles d'être observées, expérimentalement, sur des temps assez longs. Sous réserve que la surface de potentiel, dans le voisinage immédiat de ces points, soit suffisamment bien décrite dans l'approximation harmonique, qui consiste à tronquer un développement de l'énergie autour de tels points à l'ordre deux, la phénoménologie de ces espèces, pour des énergies d'excitation ou à des températures assez basses pour ne pas invalider l'approximation, sera entièrement contenue dans la matrice des dérivées secondes. On calcule alors une grandeur matricielle, appelée le Hessien dont les modes propres sont les modes de vibration du système.

On se place autour d'un point stationnaire  $\vec{X}_0 = \{\dots, \vec{R}_{I0}, \dots\}$  de la fonction énergie potentielle  $V(\vec{X})$ , pour le système complet, identifié par, pour les N atomes aux positions  $\vec{R}_I$  :

$$\vec{F}_I = - \left. \frac{\partial V}{\partial \vec{R}_I} \right|_{\vec{X}_0=0} = 0 \quad (4.7)$$

Soit

$$\left. \frac{\partial V}{\partial \vec{X}} \right|_{\vec{X}_0=0} = 0 \quad (4.8)$$

L'énergie potentielle V peut être approximée, autour de  $\vec{X}_0$ , par

$$V(\vec{X}) = V_0 + \frac{1}{2} \vec{D}^T H_0 \vec{D} \quad (4.9)$$

$$V_0 = V(\vec{X}_0) \quad (4.10)$$

$$D = \vec{X} - \vec{X}_0 \quad (4.11)$$

$$H_{0IJ} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} \right|_{\vec{X}_0} \quad (4.12)$$

$H_0$  est la matrice de dérivées secondes de V par rapport aux positions des noyaux

(le hessien) en  $\vec{X}_0$ . L'énergie totale classique du système de N noyaux s'écrit alors en fonction des positions  $\vec{D}$  et des vitesses  $\vec{D}_t = \frac{d\vec{D}}{dt}$

$$E_H(\vec{D}, \vec{D}_t) = \frac{1}{2} \vec{D}_t^T M \vec{D}_t + \frac{1}{2} \vec{D}^T H_0 \vec{D} \quad (4.13)$$

M est ici une matrice de masse. Pour un système homogène formé d'atomes de masse M, on a  $M = MI$ . La diagonalisation de  $H_0$  donne un jeu de valeurs propres  $h_a, a = 1, \dots, 3N$  et de vecteurs propres orthonormés dont on note la matrice U. On a :

$$\vec{P} = \vec{D} U^T \quad (4.14)$$

$$\vec{P}_t = \vec{D}_t U^T \quad (4.15)$$

L'énergie totale de système se réécrit :

$$E_H(\vec{P}, \vec{P}_t) = \frac{1}{2} \left( \sum_a M P_{at}^2 + h_a P_a^2 \right) \quad (4.16)$$

Cette forme donne son nom à l'approximation : dans la base de vecteurs propres du hessien, la dynamique du système autour d'un point stationnaire est décrite par 3N-5 degrés liberté harmoniques découplés formant les 3N-5 modes propres.

## 2.1 Energie de point zéro

Même à une température de 0 K, une molécule connaît des phénomènes vibrationnels qui font que son énergie n'est jamais égale à celle donnée par le calcul brut. La différence entre cette énergie minimale et l'énergie réelle est l'énergie de « point zéro » (plus communément appelée Zero Point- Energy ou ZPE).

La première correction à l'énergie potentielle classique  $V_0$  en  $X_0$ , donne l'énergie de point zéro :

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_a \hbar \omega_a \quad (4.17)$$

Dont les fréquences propres sont données par

$$\omega_a = \sqrt{\frac{h_a}{M}} \quad (4.18)$$

De plus, si le puits correspondant est suffisamment profond et que la surface est effectivement harmonique au voisinage de  $\vec{X}_0$ , le spectre harmonique résultant de la superposition des spectres de chaque  $\omega_a$  est une première approximation, souvent assez bonne, du spectre infrarouge de l'espèce considérée, pour l'isomère  $\vec{X}_0$ . De même que la dynamique du système peut être décrite autour de  $\vec{X}_0$  par l'expression  $E_H$ , cette expression peut également être utilisée pour approximer la physique statistique et la thermodynamique pour le système, à des températures suffisamment basses.

### 3 Spectre d'absorption

Les spectroscopies d'absorption et d'émission fournissent des informations importantes sur l'interaction entre l'alcalin et les atomes d'argon des premières couches de solvation. Ces informations se rapportent à des différences d'énergie entre l'état fondamental et les états excités. Nous allons présenter tout d'abord la méthode de calcul avant d'exposer la moyen d'estimer la largeur spectrale en fonction de la température.

#### 3.1 Détermination du spectre

Pour déterminer les spectres d'absorption ou d'émission de l'atome de potassium déposé sur un agrégat d'argon, nous avons calculé les énergies des états électroniques pour des géométries données : la géométrie relaxée de l'état fondamental pour le spectre d'absorption, la géométrie relaxée de l'état excité pour le spectre d'émission. Les énergies de transitions  $T_e$  sont alors données par la différence d'énergie entre l'état initial  $i$  et l'état final  $m$ . Nous avons aussi calculé les moments dipolaires correspondants  $R_{im}$ , ce qui permet de retrouver la forces d'oscillateur de chaque transition ,  $f_{im}$  traduisant l'intensité de la raie. Celle-ci est définie par l'expression suivante :

$$f_{im} = \frac{8\pi^2 m_e c \nu_{im}}{3 h e^2} |R_{im}|^2 \quad (4.19)$$

Où  $m_e$ ,  $e$  et  $\nu_{im}$  sont respectivement la masse, la charge de l'électron et le nombre d'onde correspondant à la transition.

Ceci nous permet de construire le spectre statique des structures. Il nous faut alors tenir compte des effets dynamiques possibles liés à la température.

### 3.2 Largeur de raie

Nous avons pu calculer un spectre dynamique en utilisant une simulation de type Monte-Carlo qui consiste à faire un histogramme des transitions au cours d'un échantillonnage à une température donnée. Cependant, les temps de calcul étant assez importants, dans le cas général, nous avons procédé à une convolution simple par une fonction Lorentzienne [69] :

$$L(E) = \frac{1}{2\pi} \sum_i (f_e)_i \frac{\Gamma}{\frac{\Gamma^2}{4} + [E - (T_e)_i]^2} \quad (4.20)$$

Avec :  $\int_{-\infty}^{\infty} L(E) dE = \sum_i (f_e)_i$ , où  $(T_e)_i$  est l'énergie de transition vers la  $i^{eme}$  état excité, et  $\Gamma$  est la largeur de la raie choisie, deduite de calculs théoriques de simulation dynamique effectué par Tsou et al [70, 71]

Les effets de la dépendance en température ont été étudiés pour  $KAr_2$  et  $KAr_4$ . Le spectre à la température de l'agrégat a été calculé dans le cas de très grosses structures afin de le comparer directement à l'expérience.

### 3.3 Méthode d'obtention du spectre d'absorption

Les spectres d'absorption des agrégats  $KAr_n$  sont obtenus à l'aide d'une procédure qui consiste :

- A générer un ensemble de Boltzman de configurations représentant l'entité  $KAr_n$  à température T donnée. Cet ensemble est généré en utilisant une trajectoire de type Monte Carlo.
- A traiter chaque configuration en calculant, les énergies de l'état fondamental et des états excités, ainsi que les moments dipolaires de transitions de l'état fondamental vers les états excités.
- A calculer les forces d'oscillateurs pour les différentes transitions et construire un histogramme représentant l'intensité de la transition en fonction de l'écart

énergétique entre les niveaux électroniques concernés.

Cet histogramme représente alors une approximation du spectre d'absorption théorique recherché.

### Algorithme de Metropolis

Nous avons vu précédemment le fonctionnement général de cette méthode. Nous l'appliquons ici directement au système constitué de l'agrégat et de l'atome métallique. Le processus dynamique aléatoire classique proposé par Metropolis comporte deux étapes :

- Au départ, une configuration  $\vec{R}_D$  est choisie de façon pertinente. En général, c'est celle de plus basse énergie  $E_n(\vec{R}_D)$
- On génère à partir de celle-ci une nouvelle configuration  $\vec{R}_S$  par le déplacement d'un atome de l'agrégat, choisi de façon aléatoire en utilisant une méthode de Monte Carlo. Le déplacement est effectué le long de l'un des axes du repère absolu  $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$

La configuration  $\vec{R}_S$ , d'énergie  $E_n(\vec{R}_S)$ , est acceptée ou rejetée selon le critère suivant, relatif à la variation  $\Delta E = E_n(\vec{R}_S) - E_n(\vec{R}_D)$  de l'énergie électronique du système :

- Si  $\Delta E < 0$ , la configuration est acceptée.
- Si  $\Delta E > 0$ , la configuration est acceptée quand  $e^{(-\frac{\Delta E}{k_B T})} > \eta$

Où  $\eta$  est un nombre aléatoire dans l'intervalle  $[0,1]$ .

Quand la configuration  $\vec{R}_S$  est acceptée, elle devient la configuration de départ pour le déplacement suivant, sinon, on revient à la configuration précédente. Le processus est répété un certain nombre de fois. Chaque itération est désignée par le terme 'tir Monte-Carlo'. Le processus dynamique de Metropolis génère bien un ensemble de Boltzman puisque : D'après la statistique de Boltzman, la probabilité P de trouver le système  $KAr_n$  à la température T avec une énergie  $E_n(\vec{R})$ , a pour expression :

$$P = cte.e^{(-\frac{E_n(\vec{R})}{k_B T})} \quad (4.21)$$

La configuration  $\vec{R}$  est représentée dans le 3N coordonnées des N noyaux constituant l'agrégat. Ainsi :

- Si  $E_n(\vec{R}_S) < E_n(\vec{R}_D)$ , d'après l'équation 4.21, la probabilité de trouver le système dans la configuration  $\vec{R}_S$  est plus grande.
- Si  $E_n(\vec{R}_S) > E_n(\vec{R}_D)$ , d'après l'équation 4.21, la probabilité pour que le système passe de la configuration  $\vec{R}_D$  à la configuration  $\vec{R}_S$  a pour expression :

$$P = \frac{P_S}{P_D} = e^{(-\frac{E_n(\vec{R}_S) - E_n(\vec{R}_D)}{k_B T})} = e^{(-\frac{\Delta E}{k_B T})} \quad (4.22)$$

### Problèmes rencontrés en utilisant l'algorithme de Metropolis

Une propriété générale de l'algorithme de Metropolis est qu'il génère une suite d'évènements pour laquelle la probabilité de réalisation de l'évènement de l'étape  $i+1$  est influencée par la réalisation de l'évènement à l'étape  $i$ . Il est donc préférable lors de l'échantillonnage de ne garder pour traiter que les configurations acceptées, séparées entre elles par  $n > 1$  ( $n$  'tirs Monte-Carlo').

Pour illustrer l'effet de cette influence nous avons étudié l'évolution du paramètre  $\delta$  de fluctuations des longueurs des liaisons en fonction du pas de déplacement pour le système  $KAr_n$ . L'échantillonnage est effectué successivement à chaque tir Monte-Carlo accepté, à chaque 3<sup>ieme</sup> tir Monte-Carlo accepté et enfin à chaque 5<sup>ieme</sup> tir Monte-Carlo. Le paramètre  $\delta$  est calculé à partir de l'expression suivante :

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \left[ \frac{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}{\langle r_{ij} \rangle^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.23)$$

Dans laquelle  $N$  désigne le nombre de configurations acceptées retenues  $\langle r_{ij} \rangle$  et  $\langle r_{ij}^2 \rangle$  désignent respectivement la moyenne de la distance et de la (*distance*)<sup>2</sup> internucléaire entre l'atome  $i$  et l'atome  $j$ . Nous avons remarqué que les fluctuations du paramètre  $\delta$  sont plus prononcées dans le cas où on effectue l'échantillonnage à chaque tir Monte-Carlo que les deux autres. Par conséquent, pour s'assurer que les simulations sont correctes, nous avons choisi de travailler en ne considérant les configurations acceptées qu'à chaque 3<sup>ieme</sup> tir Monte-Carlo avec un pas de déplacement égal à  $0.1u.a.$ . En effet, afin que les variations de l'énergie ne soient pas trop grandes ni trop faibles, le pas choisi doit permettre une évolution normale de l'agrégat pour pouvoir générer un ensemble de Boltzman de configurations assez large.



### Calcul des moments de transition et des forces d'oscillateur :spectre théorique

Les moments dipolaires électriques de transition sont calculés à partir des vecteurs propres de la matrice hamiltonienne lors d'un traitement quantique de l'électron de valence. Les moments de transitions  $M_0^m$  de l'état fondamental  $|\Psi_0\rangle$  vers l'état excité  $|\Psi_m\rangle$  s'expriment comme suit :

$$M_0^m = \langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_m \rangle \quad (4.24)$$

$$= \sum_{i\omega\tau K} \vec{R}_K C_{i\omega\tau}^{*(0)} C_{i\omega\tau}^{(m)} \quad (4.25)$$

Où  $C_{i\omega\tau}^{*(0)}$  et  $C_{i\omega\tau}^{(m)}$  sont les coefficients de développement des états  $|\Psi_0\rangle$  et  $|\Psi_m\rangle$  respectivement.  $\vec{R}_K$ , Sont les vecteurs positions de noyaux par rapport au repère absolu  $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  lié au centre de gravité de l'agrégat. Disposant des moments de transition, on calcule les forces d'oscillateur associées aux transitions verticales correspondantes. L'intervalle en énergie, correspondant à la marge des longueurs d'onde allant de 200 nm à 1400 nm sur lequel le spectre est recherché, est divisé en petits intervalles  $\Delta E_p = [E_p, E_p + \delta E]$  où le pas  $\delta E = 242 \text{ cm}^{-1}$ . L'expression des forces d'oscillateur  $f_m^{(j)}$  en fonction des énergies de transition entre l'état fondamental et l'état excité m définies par  $e_m^{(j)} = E_m^{(j)} - E_0^{(j)}$  pour chaque configuration j acceptée lors des simulations, est la suivante :

$$f_m^{(j)}(e_m^{(j)}) = \frac{m_e}{3\hbar^2 e^2} e_m^{(j)} |M_0^m|^2 \quad (4.26)$$

Le principe de la constricton de l'histogramme consiste alors à accumuler la force d'oscillateur  $f_m^{(j)}$  dans l'intervalle  $\Delta E_p$  si l'énergie de transition appartient à cet intervalle :

$$f(E_p) = \sum_j \sum_m \frac{m_e}{3\hbar^2 e^2} e_m^{(j)} |M_0^m|^2 \delta_{pn} \quad (4.27)$$

où  $n = \text{int}\left(\frac{e_m^j}{\delta E}\right)$

$m_e, e$  : Masse et charge de l'électron

$\hbar$  : Constante de planck,  $\delta_{pn}$  : symbole de Kroneker.

Les résultats qu'on a tiré au cours de cette simulation sont : les paramètres de simulation Monte-Carlo tels que la température, le nombre total de tirs Monte-Carlo, le

nombre de tirs acceptés, le pas du déplacement et pour les autres, une analyse statistique des populations de charges sur les atomes de l'état fondamental et une analyse statistique des configurations (distance et angles des liaisons).

## **PARTIE III**

### **Résultats**

# CHAPITRE 5

## Potassium déposé sur un agrégat d'argon : Spectroscopie et dynamique

Nous présentons ici l'ensemble des résultats expérimentaux et théoriques portant sur le système  $KAr_n$ . Cette étude est limitée aux premiers états électroniques excités.

### 1 Simulation : structures et spectres d'absorption

#### 1.1 Structure des Agrégats $K(4s)Ar_{1-10}$ et $K^+Ar_{1-20}$

Le but de cette partie est d'obtenir la configuration géométrique la plus stable pour l'environnement des atomes de potassium dans l'état fondamental du neutre  $K(4s)$  et de l'ion  $K^+$ . Il s'agit d'une étude réalisée en faisant varier la taille de l'agrégat en interaction avec le métal. Nous verrons ci-dessous que déterminer la structure des agrégats  $KAr_n$  neutre est une étape préalable au calcul des spectres d'absorption de ces agrégats. De même, calculer la structure des agrégats ionique permettra d'estimer les spectres de photo-électrons détaillés dans les paragraphes 2.1, 2.2. Cela permettra aussi de mettre en avant l'ampleur du réaménagement lié au changement d'interaction issu de l'ionisation lors de dynamique que nous détaillerons.

Le soin qui est apporté au calcul va conditionner fortement la qualité des analyses ultérieures, car les conclusions peuvent changer totalement selon les géométries obtenues. En particulier les isomères devront être recherchés.

Nous avons optimisé les structures de  $KAr_n$  et  $K^+Ar_n$  pour n compris entre 1

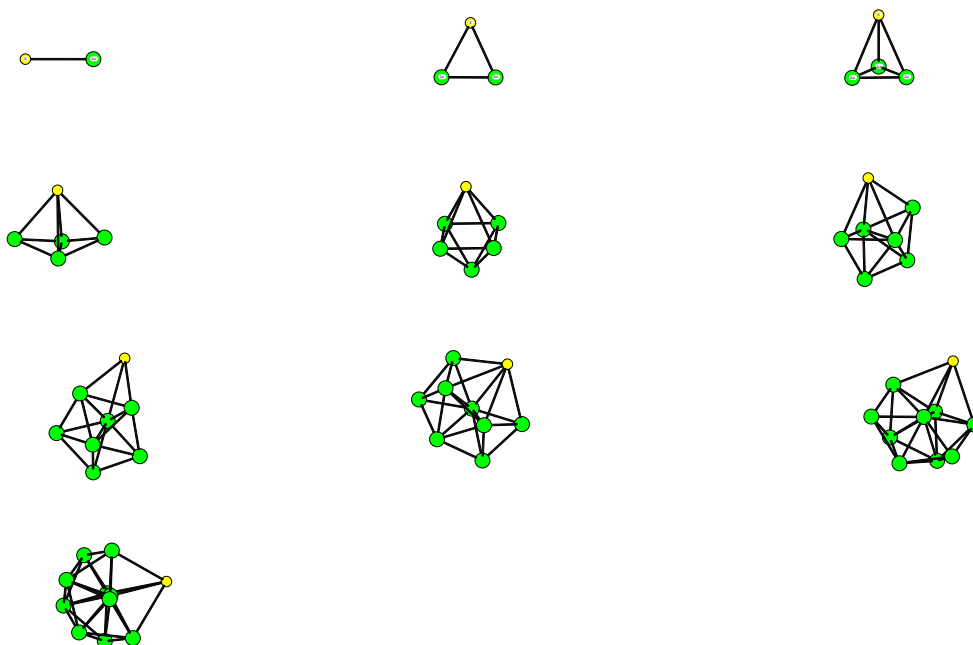
à 10 pour l'agrégat neutre et entre 1 à 20 pour l'agrégat ionique. Ceci nous permet d'estimer l'environnement du potassium sur l'agrégat.

Les géométries d'équilibre optimisées des systèmes  $KAr_n$  et  $K^+Ar_n$  sont représentées respectivement sur la figure 5.1 et la figure 5.2. Les figures 5.1 et 5.2 montrent que la solvation du potassium neutre  $K$  et de l'ion  $K^+$  par les atomes d'argon a lieu de façon très différente. Nous remarquons que dans le cas du neutre dans l'état 4s, l'atome de potassium reste faiblement attaché et qu'il ne perturbe que légèrement la géométrie de la structure d'argon qui forme un petit agrégat. La géométrie de la partie argon est donc presque la même que celle de l'agrégat d'argon pur et ceci à cause de la répulsion de l'électron de l'état 4s avec les atomes d'argon. On voit sur la figure 5.5 que l'orbitale 4s n'est que légèrement perturbée par l'agrégat, un tel comportement peut se retrouver grâce à la comparaison de la valeur moyenne de rayon de l'orbitale 4s (2.78 Å) avec la taille de l'agrégat (les distances typiques sont autour de 4.23-5.29 Å dans cette gamme de taille). L'atome de potassium se place en surface de l'agrégat et perturbe faiblement la structure de la partie argon.

Nous observons figure 5.1 que la géométrie d'équilibre des agrégats neutre  $KAr_n$  est la géométrie de plus haute symétrie. Ainsi pour  $n=2$ , le triangle formé par  $K$  et les 2  $Ar$  est isocèle. Le tétraèdre pour  $n=3$  a trois faces identiques (les 3  $Ar$  sont disposés selon un triangle isocèle). Pour  $n=4$  la géométrie est une pyramide à base triangulaire ou le potassium est sur la base triangulaire et à partir de  $n > 7$  les géométries sont des pyramides à base pentagonale régulière. En observant la séquence  $n=2-10$ , nous constatons que les atomes d'argon préfèrent s'agglomérer entre eux, plutôt que de constituer une couche de solvation autour de l'atome  $K$ . L'étude à l'état fondamental montre donc que le potassium restera préférentiellement en surface de l'agrégat d'argon. Ceci est dû au fait que l'énergie d'interaction  $K-Ar$  ( $59 \text{ cm}^{-1}$ ) est plus faible que l'énergie d'interaction  $Ar-Ar$  ( $99 \text{ cm}^{-1}$ ).

Sur la figure 5.2 sont représentées les géométries les plus stables de  $K^+Ar_n$  pour  $n=1-20$ .

Pour  $n=2, 3, 4$ , les structures qu'on observe pour les agrégats ioniques figure 5.2 sont comparables à celles observées pour les agrégats neutres figure ???. En effet, les structures remarquables sont celles du dimère, un triangle isocèle pour  $n=2$ , un tétraèdre de sommet l'ion  $K^+$  pour  $n=3$ , une pyramide à base carrée pour 4 atomes d'argon. La structure est assez complexe pour  $n=5$  avec ensemble de trois tétraèdres



**Figure 5.1** – Structures des isomères des agrégats  $K(4s)Ar_n$  pour des tailles  $n=1-10$

adjacents. Ces structures sont proches de celles discutées ci-dessus pour les agrégats neutres. Néanmoins les distances  $K^+ - Ar$  (3.11 Å) sont nettement plus courtes que les distances  $K - Ar$  (4.83 Å). Cela est dû à la plus forte interaction de  $K^+$  avec Ar, comparée à celle de K avec Ar ( $755\text{ cm}^{-1}$  pour l'interaction  $K^+ - Ar$  et  $59\text{ cm}^{-1}$  pour l'interaction  $K - Ar$ ).

Une différence qualitative apparaît au-delà de  $n=5$ . En raison de sa grande affinité avec l'argon,  $K^+$  cherche à se stabiliser à l'intérieur de l'agrégat. Ainsi, quand  $n=8$  et 9 l'atome d'argon est placé sur l'une des faces cubiques de  $K^+Ar_8$ . La symétrie reste  $C_{4v}$ . Pour  $n=10$ , l'agrégat  $K^+Ar_{10}$  présente une structure avec deux couronnes, la première est à quatre atomes d'argon alors que la deuxième est à cinq atomes.

Au-delà de  $n=10$ , nous observons que l'ion potassium adopte une position centrale entourée par des atomes d'argon. Ceci s'explique simplement sur la base de l'énergie minimale du potentiel d'interaction  $K^+ - Ar$  qui est  $755\text{ cm}^{-1}$ , bien plus profond que l'énergie d'interaction  $Ar - Ar$  ( $99\text{ cm}^{-1}$ ) [72]. La structure  $K^+Ar_{11}$  est obtenue à partir de  $K^+Ar_{10}$  en ajoutant un atome d'argon sur l'autre face du système  $K^+Ar_9$  cette structure ainsi obtenue est à moitié icosaoédrique et l'autre moitié antiprisme, notée  $ICO - CSA$  et ces résultats sont en très bon accord avec les optimisations de

Agrégats $K^+Ar_n$	Structure	Groupe de symétrie
n=12	Icosaédrique	$C_{5h}$
n=18	2 icosaèdre emboîtés	$C_{5v}$
n=25	6 icosaèdres emboîtés	$C_{4v}$
n=33	8 icosaèdres emboîtés	$D_{5h}$

TABLEAU 5.1 – Structures et groupes de symétrie de quelques agrégats  $K^+Ar_n$ 

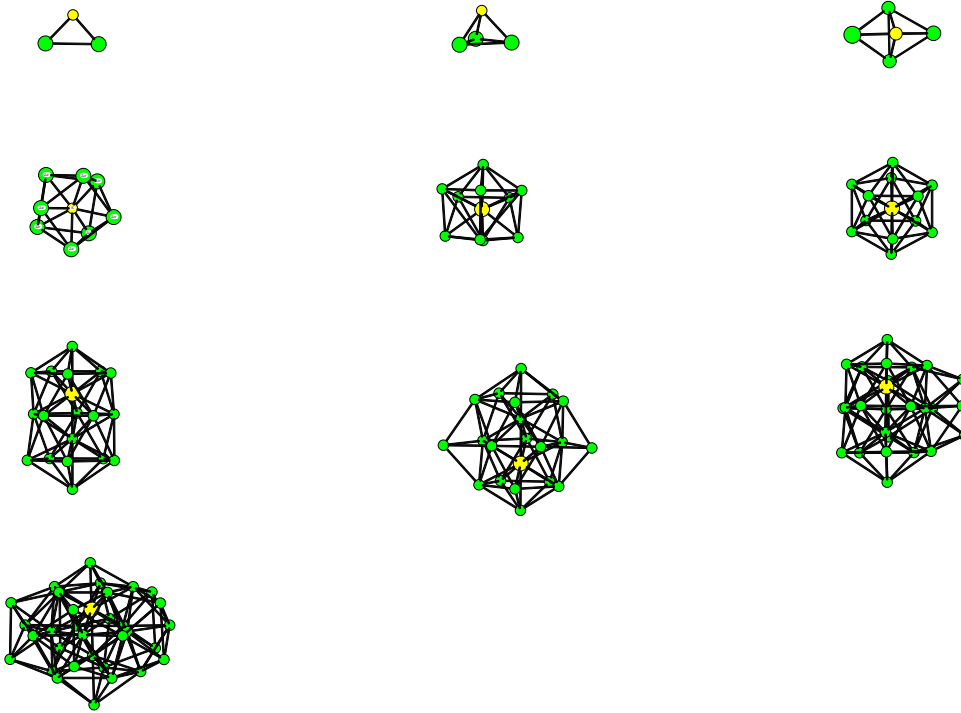
Pan et Eters [73], qui utilisent un potentiel à N-corps plus compliqué.

A partir de  $n=12$  la structure devient purement icosaédrique avec  $K^+$  au centre de l'icosaèdre. Elle constitue le noyau de base pour les structures de taille supérieure, on voit donc l'apparition des motifs pentagonaux caractéristiques d'agrégats de gaz rare homogènes.

Ceci peut être expliqué par la ressemblance de la structure électronique et de la taille de l'ion  $K^+$  avec celles de l'atome d'Ar. Cela permet de comprendre la ressemblance des structures observées pour  $K^+Ar_n$  avec celles de  $Ar_{n+1}$  [74] pour des tailles  $n \geq 12$ . Le tableau 5.1 donne le groupe de symétrie correspondant à la structure la plus stable de quelques agrégats  $K^+Ar_{\geq 12}$ .

Nous pouvons aussi tracer un histogramme qui présente le nombre d'atomes d'argons en fonction de la distance  $K^+ - Ar$  qui montre une tendance icosaédrique à partir de  $n = 12$  voir figure 5.3. Une étude comparative avec le modèle des sphères dures appliqués aux agrégats d'argon dopés par un ion alcalin [74] montre une structure icosaédrique stable de  $K^+Ar_n$  pour  $n=12$  où l'ion  $K^+$  occupe le centre de l'agrégat.

Les systèmes  $NaAr_n$  et  $LiAr_n$  étudiés par M. B. El Hadj Rhouma et al [31, 75] dans l'état fondamental et dans les états excités présentent une similitude avec le système  $KAr_n$  dans la manière de s'organiser. Ces études montrent que le Lithium dans l'état fondamental 2s préfère la surface de l'agrégat d'argon ainsi que le sodium dans son état fondamental 3s. L'optimisation sur les états excités 2p de  $Li$  et 3p de  $Na$  fait apparaître la stabilité des structures cycliques planes pour  $Li$  et le nombre de plus proche voisins autour de l'atome de  $Li$  sature à  $n=4$  et se placent dans le plan nodal de l'orbitale 2p. Pour l'atome de sodium les agrégats  $Na(3p)Ar$  ont une tendance à former des structures planes à 5 atomes d'argon autour l'atome de sodium.



**Figure 5.2** – Structures des isomères des agrégats  $K^+Ar_n$  pour des tailles  $n=2,3,4,8,10,12,18,20,25$  et  $33$

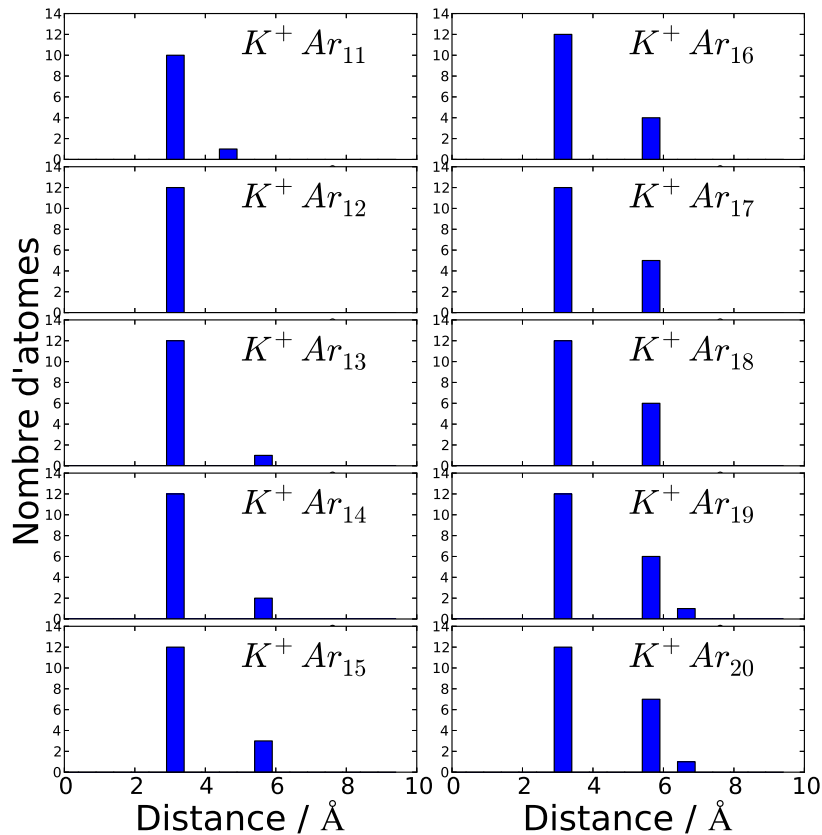
## 1.2 Spectres d'absorption : Position des bandes

A partir des géométries d'équilibre des agrégats étudiés nous avons calculé les spectres d'absorption de  $KAr_n$ ,  $n=1-10$  vers l'état  $4p$  en fonction du nombre d'atomes  $KAr_n$ . Nous présentons en premier lieu les spectres d'absorption vers les états  $4p$  simulé par notre modèle pour les agrégats d'argon de petite taille voir figure 5.4.

Les spectres d'absorption de la transition  $4s \rightarrow 4p$  du potassium déposé sur les agrégats de taille  $n=1-10$ , ont été simulés comme une excitation verticale à partir de la géométrie d'équilibre de l'état fondamental de l'agrégat en utilisant un profil Lorentzien : Une simulation dédiée à l'effet de la temperature sera présentée dans le sous-chapitre suivant. Il s'agit ici d'une simple convolution afin de guider l'oeil (paragraphe 3).

Nous observons que les spectres d'absorption reflètent la levée de dégénérescence de l'état  $K(4p^2P)$  par les atomes d'argon qui entourent le potassium. Deux types de bandes apparaissent sur la figure. Une bande, simple ou double selon la valeur de  $n$ , est

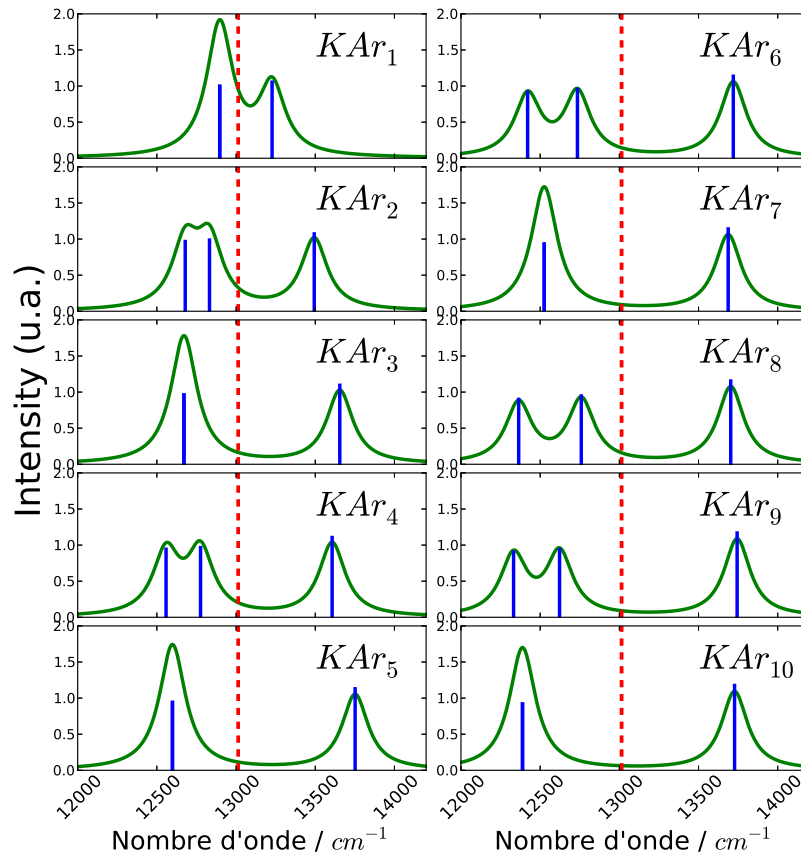




**Figure 5.3** – Nombres d’atomes d’argon en fonction de la distance  $K^+ - Ar$

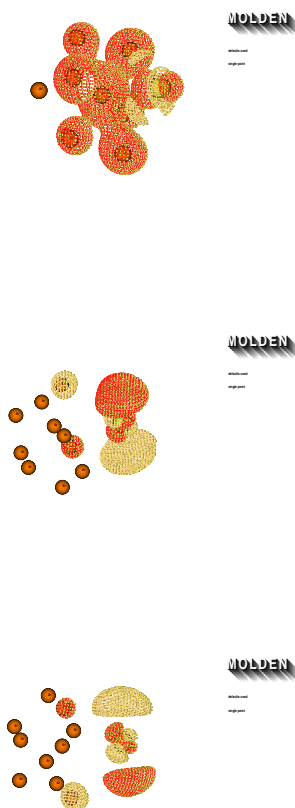
déplacée dans le rouge par rapport à la transition atomique. Elle correspond à un niveau moléculaire deux fois dégénéré dont la dégénérescence est levée pour  $n = 2, 4, 6, 8 - 9$ . Nous l’appelons bande  $\Pi$  en référence à une description ”pseudo-diatomique” de l’interaction  $K - Ar_n$  (rappelons que K se trouve en surface de l’agrégat d’argon 1.1). L’autre bande est déplacée dans le bleu de la transition atomique et est appelée bande  $\Sigma$ . Nous retrouvons ainsi la dégénérescence 3 des orbitales  $p_x, p_y, p_z$  d’un atome isolé. La bande  $\Pi$  est donc stabilisante (l’atome excité ne peut pas se détacher de l’agrégat par son énergie électronique), la deuxième est déstabilisante (le système a l’énergie pour pouvoir éjecter l’atome métallique). La bande  $\Pi$  est constituée de deux raies plus au moins résolues selon la taille de l’agrégat étudié.

Ainsi nous observons que les états du potassium atomique peuvent subir une levée de dégénérescence selon l’orientation des orbitales vis-à-vis des atomes d’argon de l’agrégat. La première raison est la symétrie, si on tient compte que des premiers



**Figure 5.4** – Spectre d’absorption de  $KAr_n$   $n=1-10$  à  $T=0$  K, convolué par des Lorentziennes. En pointillés en rouge la raie de l’atome de potassium isolé, calculé sans interaction spin-orbite. Les traits en bleu sont les forces d’oscillateurs pour chaque géométrie

voisins d’argon : les spectres qui comportent deux raies dont l’une est doublement dégénérée et correspondant au cas où les deux composantes  $4p_x$  et  $4p_y$  de l’orbitale  $4p$ , sont parallèles au plan d’argon elles sont alors déformées de la même façon par les voisins argon immédiats sans considérer les effets différents des seconds voisins (voir figure 5.15). Par contre dans les spectres à trois raies, les deux composantes  $4p_x$  et  $4p_y$  ne sont pas identiquement déformées, parce qu’elles ne voient pas les mêmes premiers voisins d’où la levée de dégénérescence de la raie  $\Pi$  (figure 5.5).



**Figure 5.5** – Contours d'orbitales 4p dans l'isomère à l'état fondamental électronique de l'agrégat  $KA_{r10}$

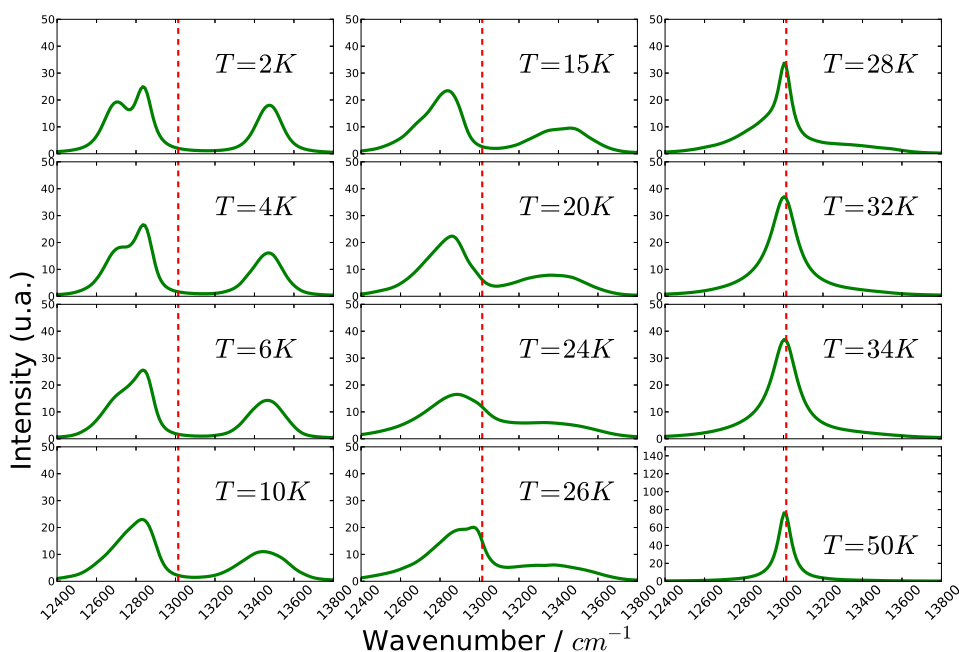
### 1.3 Spectre d'absorption : Effet de la température

#### Effet de température sur les spectres d'absorption

Dans cette partie nous allons présenter brièvement les résultats des simulations numériques effectués par le processus dynamique basé sur l'algorithme de Metropolis décrite dans le chapitre 4 (paragraphe 3.3). Rajoutons que dans les résultats présentés, nous avons maintenu le système dans une sphère de rayon  $27 \text{ \AA}$  afin de maintenir sa cohésion. Cette méthode nous a permis d'obtenir les spectres d'absorption des agrégats de taille  $n=2$  et  $n=4$ . Nous avons pu constater que l'allure générale du spectre n'est pas modifié par le changement de nombre de configurations acceptées ce qui montre que

notre calcul a atteint la thermalisation.

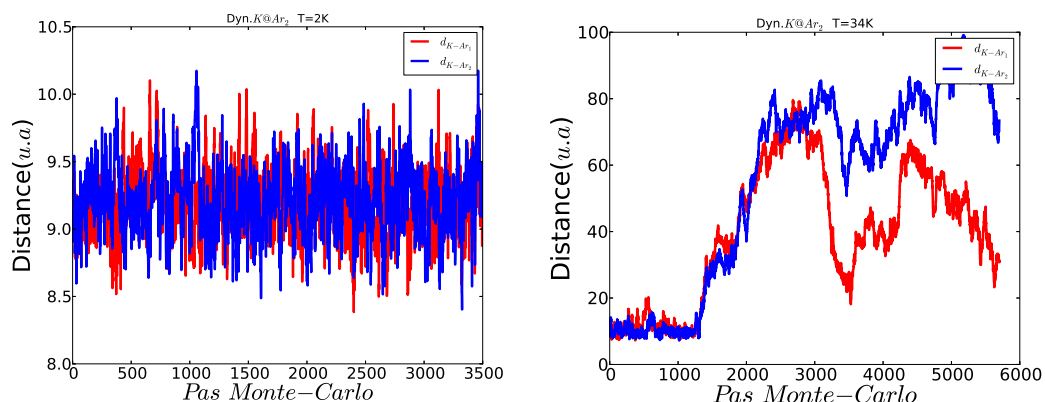
### Etude en température du spectre de $KAr_2$



**Figure 5.6** – Spectre d’absorption de  $KAr_2$  pour des températures allant de  $T=2K$  jusqu’à  $T=50 K$ . L’écart entre le pic du potassium libre et la transition attendue est dû au fait que le système est maintenu dans une sphère de  $27 \text{ \AA}$ .

La simulation du spectre à  $T=26 K$  est intéressante du fait que l’on constate l’apparition d’un faible pic d’absorption autour de  $12997 \text{ cm}^{-1}$ . Les moyennes sur les distances, les angles indiquent déjà une tendance vers une brisure du système c’est-à-dire à l’affaiblissement de la liaison entre l’atome de potassium et le reste de l’agrégat. En prenant en compte des résultats obtenus on peut admettre que la température à  $T=28 K$  est la température limite au-delà de laquelle on ne peut plus parler du système  $KAr_2$ . Le pic d’absorption observé à  $13003 \text{ cm}^{-1}$  (voir figure 5.6) est principalement dû à la transition entre l’état fondamental et l’état excité  $4p$  du potassium libre, alors que la partie rouge du spectre est dû en grande partie à l’excitation de  $ArK$ .

Nous avons constaté que lors de la simulation à  $T=34 K$  que le système a passé une bonne partie du temps, piégé dans le minimum d’énergie correspondant à la forme  $Ar_2 + K$  (Voir la figure 5.7). Un indice remarquable sur le spectre d’absorption est la



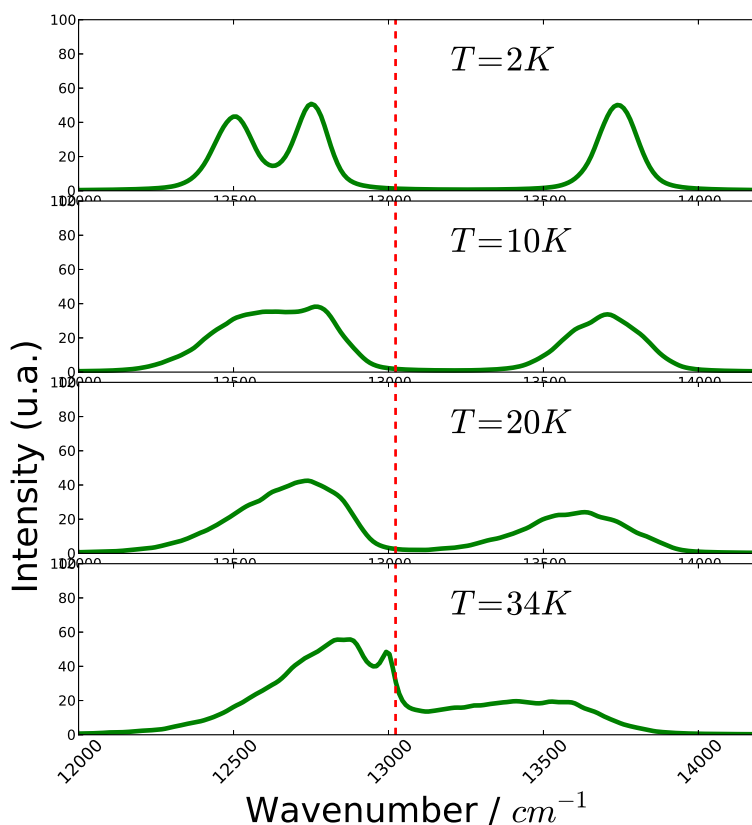
**Figure 5.7** – Evolution des distances  $K - Ar$  pour le système  $KAr_2$  à  $T=2$  K (gauche) et à  $T=34$  K (droite) au cours de la simulation Monte-Carlo.

présence exclusive du pic situé vers  $13000\text{ cm}^{-1}$  où est située le pic d'absorption de potassium seul. Voir la figure 5.7.

L'analyse des résultats concernant les paramètres géométriques des configurations acceptées au cours de la simulation ont montré que l'angle de pliage du cœur trimère (l'angle  $Ar-K-Ar$ ) varie de plus en plus lorsque la température augmente. On a constaté qu'à basse température la structure de l'agrégat garde en moyenne sa forme mais provoque la désymétrisation du cœur de l'agrégat, rompant la symétrie  $C_{2v}$  et par conséquent, conduisant à la fusion des deux bandes  $\Pi$  (10 K). De plus, un élargissement continu ainsi qu'un rapprochement continu entre les massifs  $\Sigma$  et  $\Pi$  est interprété respectivement par l'élargissement de la distribution moyenne des positions, et par l'augmentation de la distance moyenne entre K et Ar. A  $T = 50$  K on a observé la disparition de tout ordre spatial dans la structure et à  $T=100$  K (non représenté ici) apparaît le spectre de potassium seul.

### Evolution en température du spectre $KAr_4$

Pour le système  $KAr_4$ , le spectre d'absorption simulé est caractérisé toujours par la présence de deux bandes : une bande  $\Sigma$  et une bande  $\Pi$  dédoublée à basse température à  $T=2$  K. Cependant, dès que l'on confère au système  $KAr_4$  une certaine température la symétrie de système est brisée et par conséquent les deux bandes fusionnent (voir figure 5.8) de même que pour  $KAr_2$ .

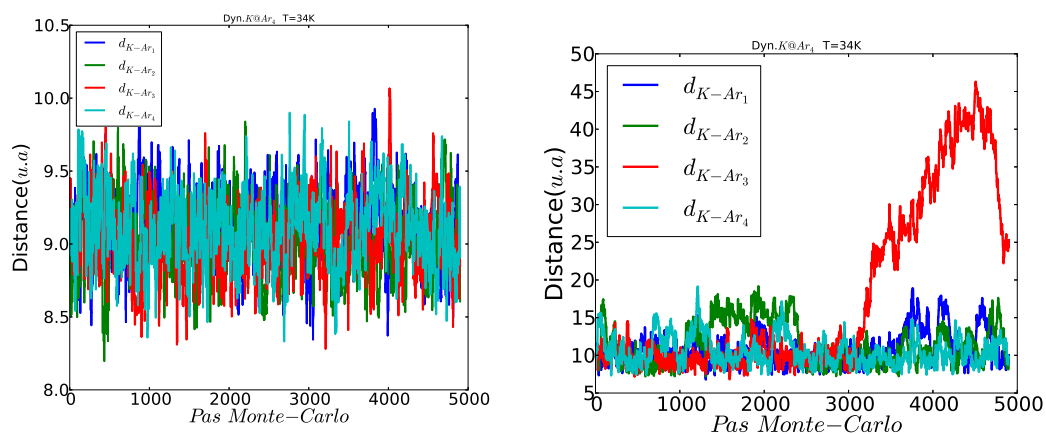


**Figure 5.8** – Spectre d'absorption de l'agrégat  $KAr_4$  pour les températures  $T=2, 10, 20$  et  $34$  K.

Dans les trajectoires calculées à  $T=2, 10, 20$  et  $34$  K, nous notons tout de même une grande différence avec le cas de  $KAr_2$  : l'éjection de l'atome de potassium entre en compétition avec la fragmentation de  $KAr_4$ . Dans ce cas, le réchauffement de l'agrégat  $KAr_4$  entraîne l'évaporation d'un certain nombre d'atomes d'argon comme observé sur la figure 5.9 qui représente des distances des atomes comportant l'agrégat  $KAr_4$  en fonction du pas Monte-Carlo (départ de l'atome d'argon « rouge »). Ainsi, la présence plus importante d'atomes d'argon protège l'évaporation du potassium malgré la plus faible énergie de liaison entre  $K - Ar$  et  $Ar - Ar$ .

### Spectre pour les grandes tailles d'agrégat

Les spectres d'absorption de  $KAr_n$  ont aussi été calculé pour des tailles plus grandes  $n=54, 146, 560$  et  $731$  à  $34$  K, afin de se rapprocher des conditions expérimentales.

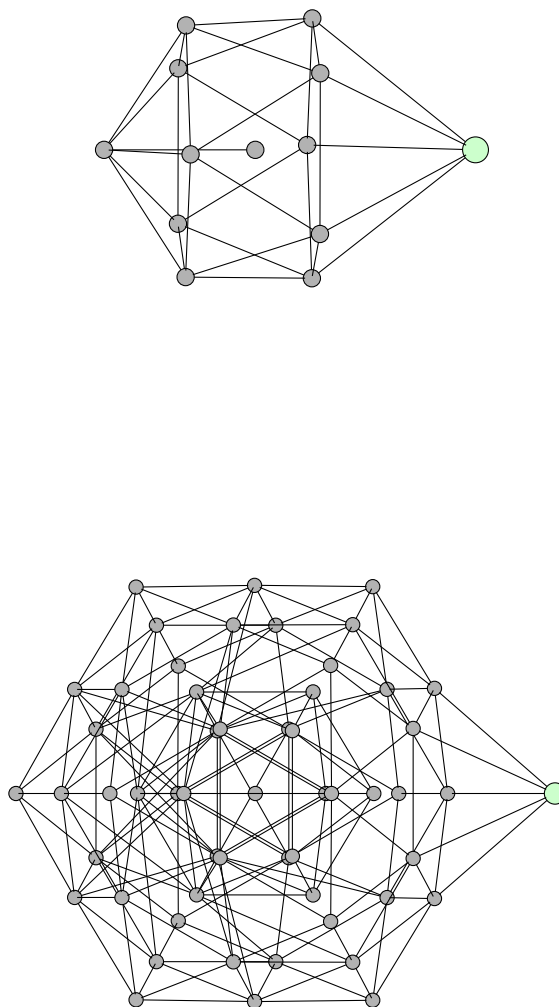


**Figure 5.9** – Evolution des distances  $K - Ar$  pour le système  $KAr_4$  à  $T=2$  K (gauche) et  $T=34$  K (droite) au cours de la simulation Monte-Carlo.

En premier lieu, nous avons calculé les géométries d'équilibres dans l'état fondamental pour les gros agrégats  $KAr_n$  de taille  $n = 54, 147, 560$  et  $731$  avec un modèle similaire à celui décrit par E. Jacquet et al [76].

Ceci permet de connaître la localisation de l'atome de potassium sur l'agrégat en fonction du nombre d'atomes d'argon. Pour les systèmes à  $n=54, 146$  et  $560$  nous sommes partis des agrégats de gaz rare de taille  $n=55, 147, 561$  que l'on appelle également nombres magiques, correspondent à des structures particulières de l'agrégat isolé à couche complète. En effet, dans ce cas, l'agrégat est à couche complète et présente un haut degré de symétrie (icosaédrique ou cubique à face centrée suivant le nombre de couches [77–79]). Pour ces systèmes, on a ôté un atome d'argon au sommet de l'agrégat et l'avons remplacé par un atome de potassium (site purement substitutionnel), voir figures 5.10 et 5.12. Tous ces systèmes présentent donc la même symétrie  $C_{5v}$  et l'atome de potassium est « entouré » de 5 plus proches voisins (figure 5.12).

D'autres géométries ont été testées en partant des agrégats à couche complète d'Ar et en déposant sur l'une des faces l'atome de potassium. Cette étude a été également réalisée par Calvo et al [80] sur un atome de calcium déposé sur un agrégat d'argon en testant un autre site dit surfacique. Les géométries obtenues sont énergétiquement moins favorables que les précédentes car l'atome de potassium est finalement très peu lié à l'agrégat d'argon (3 plus proches voisins). De plus, ils possèdent des spectres

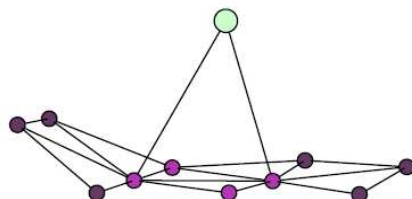


**Figure 5.10** – Géométries d'équilibres pour les agrégats  $KAr_{12}$  et  $KAr_{54}$ .

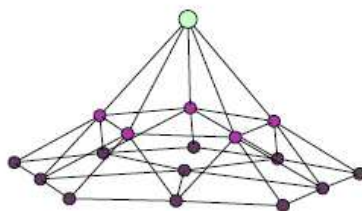
d'absorption trop éloignés de celui obtenu expérimentalement ( voir chapitre 5. 2).

Pour le système  $KAr_{731}$ , nous sommes partis d'un agrégat d'argon pour lequel nous avons retiré au hasard un certain nombre d'atomes d'argon. Nous avons testé un certain nombre d'isomères afin de retenir l'isomère le plus énergétiquement favo-





**Figure 5.11** – Site de piégeage n'est pas structuré pour le système  $n=731$

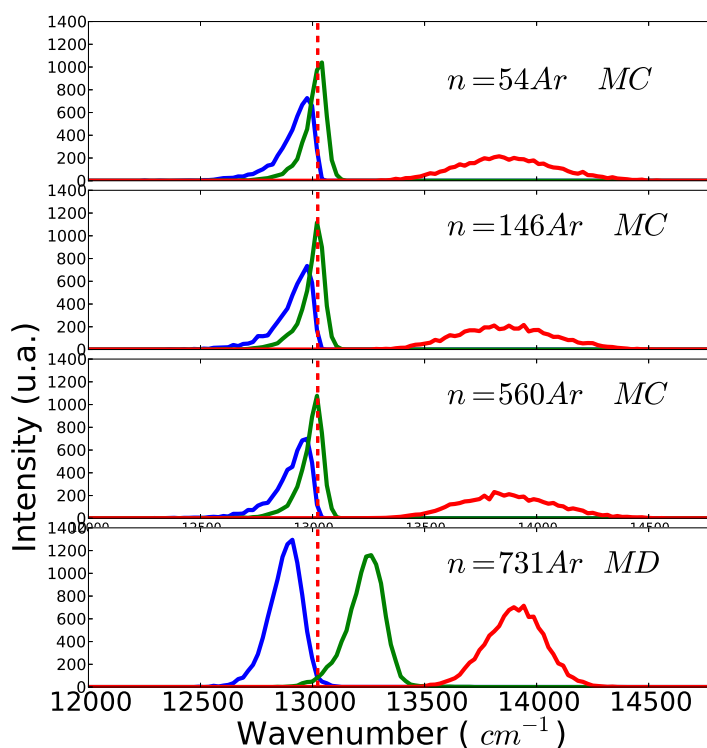


**Figure 5.12** – Site en surface : site substitutionnel

able. Au final, nous avons trouvé que le site de piégeage n'était pas du tout structuré ( voir figure 5.11). Contrairement à celui des systèmes de symétrie  $C_{5v}$  extrêmement symétrique (voir figure 5.12). Nous verrons par la suite que les propriétés spectrales de tous ces systèmes seront différentes car selon la symétrie du site, on pourra observer une levée de dégénérescence des états  $\Pi$  plus au moins grande.

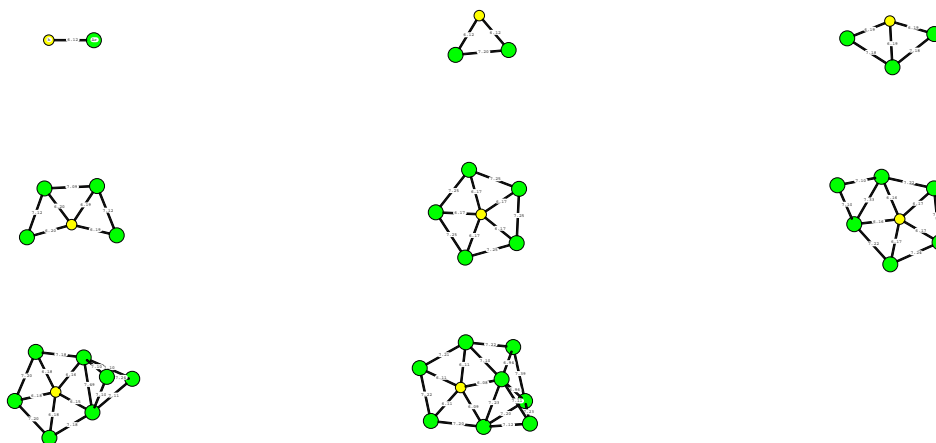
La figure 5.13, donne les spectres d'absorption pour les grandes tailles d'agrégat. Les spectres d'absorption du système à  $n=54$ , 146 et 560 atomes d'argons ont été simulés par la méthode de la dynamique Monte-Carlo, en prenant en compte l'énergie

de point zéro, c'est-à-dire que nous échantillonons les positions à partir des modes vibrationnels de l'agrégat. Nous observons essentiellement deux bandes : l'une pour la transition  $\Sigma$  vers les états  $\Pi_{x,y}$  (courbe verte et bleu) et l'autre pour la transition  $\Sigma$  vers l'état  $\Sigma$  (courbe rouge). Nous remarquons pour ces systèmes que la première bande est proche de celle de l'atome libre, car, sur les sites choisis, les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  ne sont que faiblement perturbées de part la présence de l'agrégat d'Ar.



**Figure 5.13** – MC : Spectres d'absorption de  $KAr_n$ ,  $n= 54,146$  et  $560$  à  $T=34$  K par la méthode Monte Carlo en échantillonnant les modes harmoniques et en tenant compte de l'énergie de point zéro ZPE. Le spectre d'absorption  $KAr_{731}$  MD est simulé par la méthode de dynamique moléculaire.

Pour le spectre  $KAr_{731}$  simulé par la méthode de dynamique moléculaire classique (voir chapitre 3). Nous observons des faibles modifications en fonction de la taille de l'agrégat. Notons une grande différence due à un effet de site. Nous observons sur  $KAr_{731}$  (aucune symétrie) trois bandes et donc la levée de la dégénérescence des états  $\Pi_{x,y}$ . Les deux premières bandes sont décalées de celle de l'atome libre (courbe verte et bleu) car les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  sont perturbées différemment par la



**Figure 5.14** – Structures des isomères des agrégats  $K(4p)Ar_n$  pour des tailles  $n=1-8$

présence de l'agrégat d'Ar. Cela semble supposer que localement le potassium ressent un environnement symétrique de type  $C_{2v}$  qui est le seul groupe de symétrie pouvant interpréter ce type de comportement. En comparant ces deux séries de spectre à celui obtenu expérimentalement (resultat sera présenté dans le chapitre 5. 2). Nous noterons une grande différence liée au fait que l'expérience ne montre pas la levée de dégénérescence. Cependant la largeur de la bande  $\Sigma$  sera correctement reproduite. Le résultat de ce calcul semble suggérer que l'exploration de la surface de l'agrégat n'est pas complète en dynamique moléculaire, mais que l'atome de potassium, dans la gamme de temps explorée, reste confiné sur un site particulier.

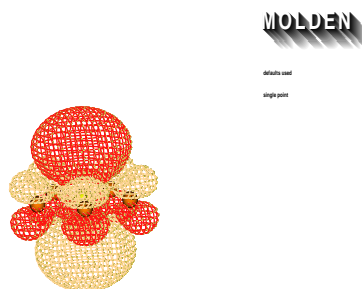
#### 1.4 Structure des agrégats excités $K^*(4p)Ar_n$ et $K^*(5s)Ar_n$

Les structures d'équilibre calculées de  $KAr_n$  pour  $n=1-8$  sur les surfaces d'énergie potentielle  $4p$  les plus basses, tendent à former des géométries planes de type anneau. Elles sont illustrées sur la figure 5.14, où on peut remarquer que les isomères d'énergie minimale des agrégats  $K^*(4p)Ar_n$  ont tendance à former des structures planes avec un nombre d'atomes d'argon à proximité de l'atome de potassium saturé à  $n=5$ .

Les isomères représentés sur la figure 5.14 présentent jusqu'à  $n=5$  des structures caractérisées par des cycles incomplets à 3 ou 4 atomes d'argon autour de l'atome de potassium et un atome d'argon supplémentaires faiblement lié aux autres. Les énergies

de ces isomères correspondent essentiellement à des interactions de type II. Au-delà de  $n=6$ , les isomères sont toujours basés sur des anneaux à 5 atomes mais présentent des dispositions moins favorables pour les autres atomes d'argon faiblement liés. Nous présentons ci-dessous les contours des orbitales pour les isomères les plus stables de quelques agrégats  $K^*(4p)Ar_n$ .

Nous avons présenté les contours d'orbitales pour un isomère de l'état excité 4p. L'anisotropie de l'orbitale électronique impose un arrangement de liaison différent de celui des ions et de celui des agrégats à l'état fondamental. Les atomes d'argon se placent dans le plan nodal de l'orbitale 4p (voir figure 5.15).

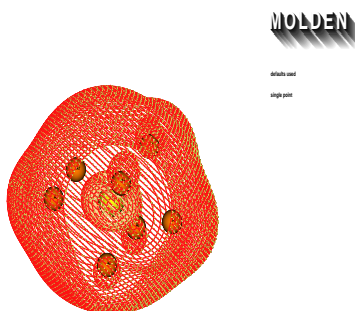


**Figure 5.15** – Contour d'orbital  $K^*(4p)Ar_5$

Nous avons représenté sur un histogramme (figure 5.18) le nombre d'atomes d'argon en fonction de la distance  $K^*(4p) - Ar$ . Cette évolution y apparaît clairement. Nous retrouvons la stabilité du cœur  $K^*(4p)Ar_5$  pour les grandes structures.

Nous avons aussi déterminé les isomères optimisés sur la surface d'énergie potentielle 5s pour  $n=1-10$  (figure 5.17).

On observe que pour  $K^*(5s)Ar_2$  la symétrie est  $C_{2v}$ ,  $K^*(5s)Ar_3$  a une forme pyramidale,  $K^*(5s)Ar_4$  est un tétraèdre centré sur le potassium. Au-delà des atomes supplémentaires restent liés à l'atome  $K^*$ . Donc l'analyse de ces isomères montre une tendance générale de l'état excité 5s vers une compacité semblable à celle des agrégats ioniques. On s'attend alors à l'apparition des états de Rydberg pour la structure complète. Cela n'est pas surprenant en regard du fort caractère Rydberg de l'électron 5s. Les atomes d'argon sont en effet localisés à l'intérieur de l'orbitale 5s (Figure 5.16). Leur arrangement autour de l'atome de potassium est donc déterminé par leur interaction



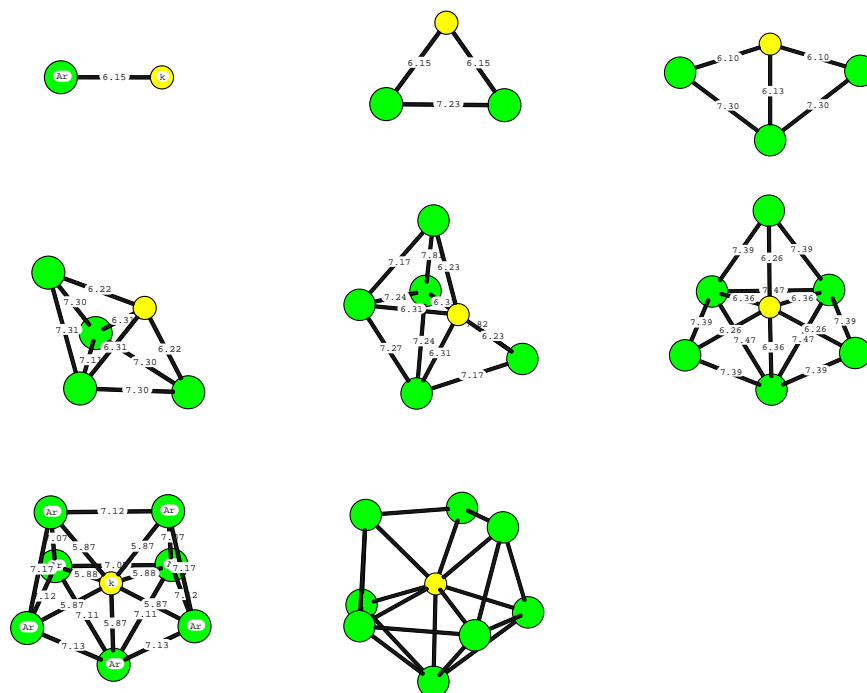
**Figure 5.16** – Contour d'orbital  $K^*(5s)Ar_7$

avec  $K^+$ , d'où une structure comparable entre  $K^*(5s)Ar_n$  et  $K^+Ar_n$ .

Ces résultats sont cohérents avec ceux de Fujisaki [81–83] sur les agrégats  $K(5s)Xe_n$  qui montrent également une tendance à former des structures compactes avec une couche de gaz rare autour de l'atome de potassium excité pour  $n > 7$ , atteignant une couche complète pour  $n=8$ .

### 1.5 Spectres d'émission de $K^*(4p)Ar_n$

Nous avons calculé le spectre d'émission à partir de la géométrie d'équilibre relaxée dans l'état électronique excité  $4p$  (figure 5.19). Nous notons tout d'abord un déplacement global des bandes vers le rouge, par rapport aux bandes d'absorption que nous avons décrites au paragraphe 1.2. Ceci est dû à la grande différence de géométrie selon que  $K(4s)Ar_n$  ou  $K^*(4p)Ar_n$  est optimisé : stabiliser l'un revient à destabiliser l'autre. Nous remarquons ensuite que le déplacement de la raie d'émission vers le rouge augmente à peu près continûment avec l'ajout d'un atome d'argon jusqu'à  $n=5$ , puis augmente beaucoup moins à partir de  $n=6$ . Chaque atome d'argon supplémentaire est rajouté à une géométrie stabilisante pour l'état excité et destabilisante pour l'état fondamental. Comme nous l'avons vu, les atomes d'argon s'ajoutent à proximité de  $K^*$  jusqu'à  $n=5$ , puis à plus grande distance au-delà.



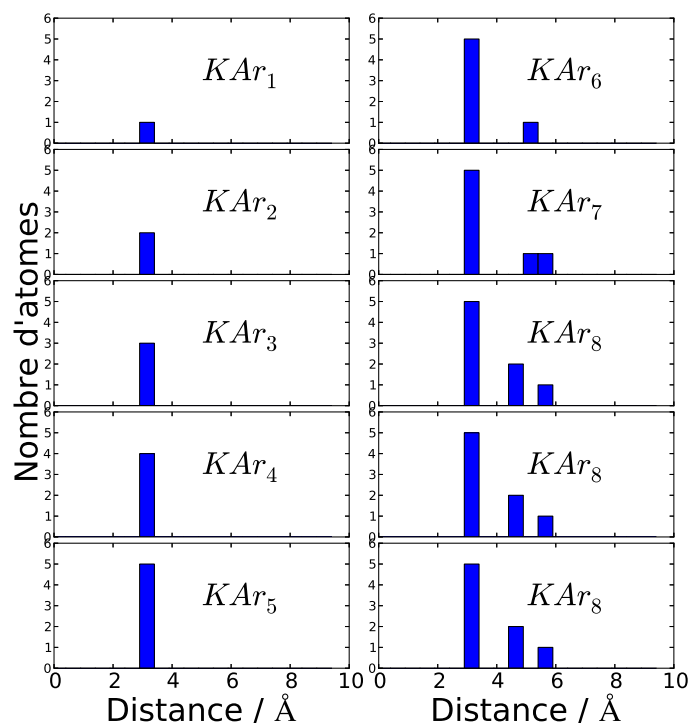
**Figure 5.17** – Structures des isomères des agrégats de plus basses énergies des systèmes  $K^*(5s)Ar_n$  pour des tailles  $n=1-8$

## 1.6 Etude de l'agrégat $K - Ar$ à l'état excité

Les courbes d'énergie potentielles des états excités et ionique du système diatomique  $K - Ar$  sont présentés dans la figure 5.20, où on peut voir que les états excités, à partir de l'état  $4p$ , sont plus liés que l'état fondamental et se comportent comme le système ionique  $K^+ - Ar$ . Leurs distances d'équilibre sont plus courtes que l'état fondamental ( $R_e = 4.7 \text{ \AA}$ ) et sont très proches de la distance d'équilibre de la molécule ionique dans son état fondamental.

Cette propriété peut être étendue qualitativement aux états de Rydberg des agrégats neutres  $K - Ar_n$ . Par analogie avec le complexe  $K - Ar$ , les états excités du neutre sont plus liés que l'état fondamental. Leurs géométries s'approchent de celles des agrégats ioniques dans leurs états fondamentaux.

Dans ce contexte, le calcul de l'énergie des agrégats neutres dans la géométrie des agrégats ioniques peut révéler la stabilité des états Rydberg. Les courbes d'énergies potentielles issues des calculs ab initio réalisés et des pseudo-potentiels utilisés sont



**Figure 5.18** – Distribution radiale des atomes d’argon autour de  $K^*(4p)$  : Nombres d’atomes d’argon en fonction de la distance  $K^*(4p) - Ar$ .

présentées sur la figure 5.20.

La courbe avec introduction du couplage spin-orbite sont représentés sur la figure 5.21. Nous observons que l’asymptote est remontée de  $20\text{ cm}^{-1}$  sans que la partie repulsive soit sensiblement modifiée. Nous retrouvons que l’état  $^2P_{1/2}$  du potassium corrèle vers un état  $\Pi$  alors que le  $^2P_{3/2}$  corrèle vers un état  $\Pi$  et un état  $\Sigma$ .

## 2 Spectroscopie Métal-Gaz rare : Etude expérimentale

Cette partie porte sur des études spectroscopiques résolue en longueur d’onde, conduites par spectroscopie REMPI sur le dispositif Edelweiss avec des lasers nanosecondes(voir chapitre 1).

Nous avons vu que la technique REMPI [1+1’] est basée sur l’absorption de deux photons : le premier excite l’atome vers un niveau résonnant et le deuxième ionise

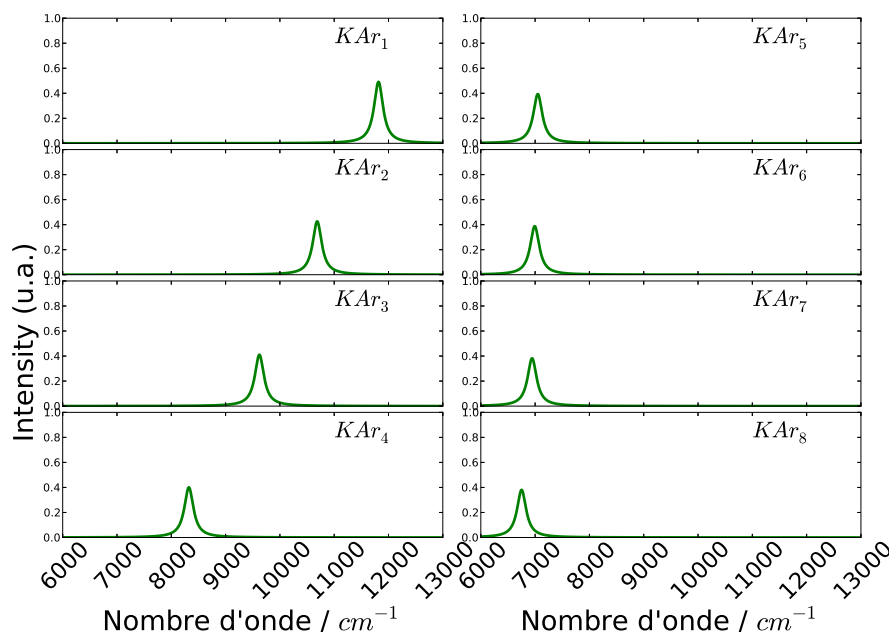


Figure 5.19 – Spectres d'émission de  $K^*(4p)Ar_n$ ,  $n=1-8$ .

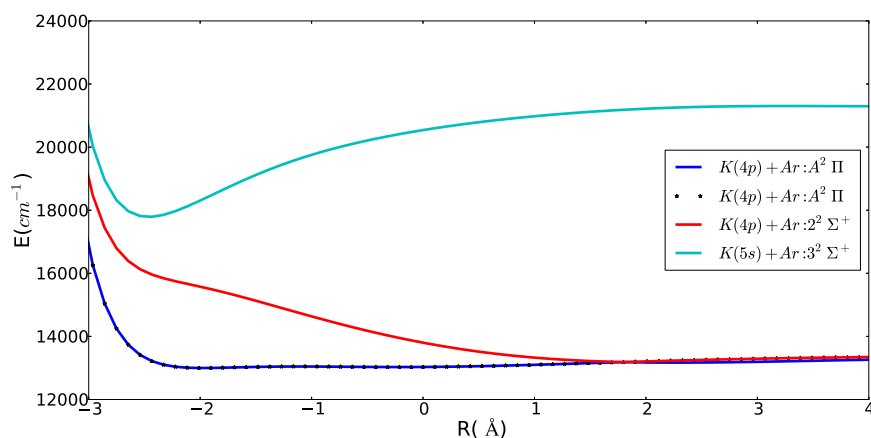
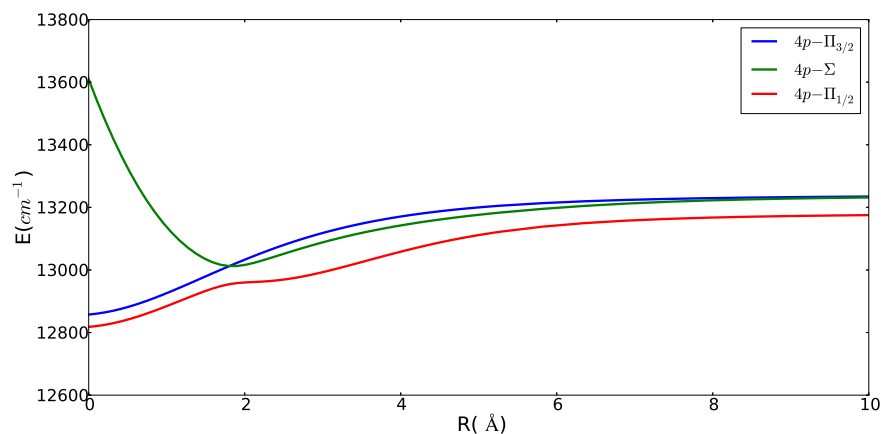


Figure 5.20 – Courbe d'énergie potentielle de  $KAr_{146}$  sans couplage spin orbite des états se dissociant vers  $K(4p) + 5s + Ar$

l'atome excité. L'intensité de signal obtenu dépend donc de l'absorption des deux photons : il faut évidemment qu'il y ait absorption du premier photon (la longueur d'onde doit être dans le spectre d'absorption) pour voir un signal mais il faut que l'atome excité le soit encore pour qu'il puisse être ionisé à 1 photon dans la mesure où le laser d'excitation et le laser d'ionisation ont l'un et l'autre un profil temporel





**Figure 5.21** – Courbe d'énergie potentielle de  $KAr_{146}$  avec couplage spin orbite (la position zéro : état optimisé de l'état fondamental)

de quelques nanosecondes. Le signal REMPI n'est donc attendu que si (la relaxation électronique de l'état excité vers l'état électronique fondamental n'est pas trop rapide à l'échelle de quelques nanosecondes). L'énergie des photoélectrons observés est liée à l'état électronique dans lequel se trouve l'atome au moment de l'ionisation. Dans le cadre d'une étude non résolue en temps utilisant des lasers nanosecondes, l'état est celui dans lequel se trouve le système excité après relaxation et réaménagement structural à l'échelle nanoseconde. Dans le cas qui nous intéresse ici, celui des agrégats  $KAr_n$ , le réaménagement structural peut correspondre à l'éjection de l'atome K hors de l'agrégat. Nous verrons que pour une longueur d'onde d'absorption donnée, le spectre de photo-électron sera à même d'indiquer que l'atome K est isolé alors qu'il était déposé au moment de son excitation, preuve qu'il a été (éjecté hors de l'agrégat.)

Nous verrons que, selon le nombre et l'énergie des photons mis en jeu dans les schémas d'excitations, des processus différents apparaissent. On peut alors obtenir des spectres de photo-électrons et des spectres d'absorption (plus exactement, spectre d'action) qui seront comparés aux spectres simulés théoriquement.

## 2.1 Spectres à deux couleurs $KAr_n$ : Bande $4p - \Sigma$

Mentionnons que la présente étude vient compléter des études expérimentales réalisées précédemment par fluorescence et déplétion [84]. L'application la plus directe de la

état initial	état final	Energie (eV)	Energie ( $cm^{-1}$ )
$3p^6 4s(^2S)$	$\rightarrow 3p^6 4p(^2P_{1/2}^0)$	1.609957	12985.2
$3p^6 4s(^2S)$	$\rightarrow 3p^6 4p(^2P_{3/2}^0)$	1.617112	13042.9
$3p^6 4s(^2S)$	$\rightarrow 3p^6(^1S)$	4.340663	35009.8
$3p^6 4p(^2P_{1/2}^0)$	$\rightarrow 3p^6(^1S)$	2.730706	22024.6
$3p^6 4p(^2P_{3/2}^0)$	$\rightarrow 3p^6(^1S)$	2.723551	21966.9

TABLEAU 5.2 – Transitions du Potassium entre l'état fondamental,  $^2P$  et l'état fondamental de l'ion. [85, 86]

Colorant	gamme spectrale ( $cm^{-1}$ )
Styryl 11, LDS 798	12345-12987
LD 751 (Oscillateur), LDS 722 (amplificateur)	12987-13888
LDS 722	13513-14388
LDS 698	14084-14925

TABLEAU 5.3 – Colorants utilisés en fonction de la gamme d'étude.

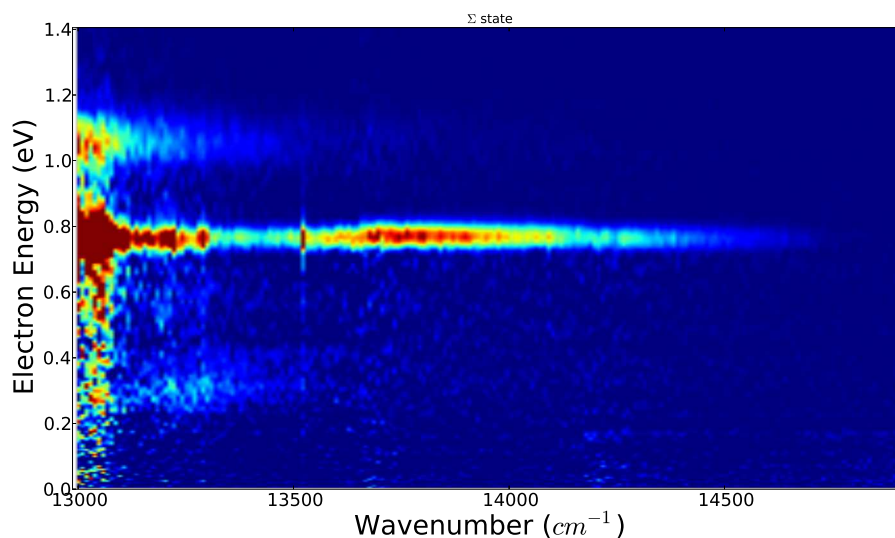
spectroscopie REMPI est bien entendue d'identifier les états excités par l'impulsion pompe. Nous nous intéressons ici aux bandes d'absorptions issues de l'excitation de l'atome de potassium dans sa structure électronique  $3p^6 4p$ . Les énergies correspondantes ainsi que les énergies de seuil d'ionisation pour l'atome libre sont rappelées dans le tableau 5.2.

La gamme spectrale nécessaire pour cette étude est très largement supérieure à la gamme accessible par un seul colorant. Nous en avons utilisé trois colorants dont les gammes se recouvrent partiellement, et nous avons joint les spectres obtenus après normalisation sur la zone commune (voir table 5.3).

Les énergies de seuil d'ionisation étant bien plus élevées que les énergies d'absorption, nous avons choisi un schéma REMPI [1+1'], à deux couleurs. Le premier photon (1) de longueur d'onde comprise dans la gamme  $12345 - 13986 \text{ cm}^{-1}$ , correspond à une énergie nécessaire à la transition de l'état fondamental vers l'état électronique excité du potassium. Cette gamme a permis d'explorer totalement la gamme couvrant les états  $4p - \Pi$  et l'état  $4p - \Sigma$  issus de l'interaction entre le potassium et l'agrégat. Puis un deuxième photon (1') a été choisis à la longueur d'onde  $355 \text{ nm}$ , soit  $3.49 \text{ eV}$ , pour ioniser cet état. Cette sonde répond à la condition  $E_s > EI - E_p$  où  $E_s$  est l'énergie de photon de sonde,  $EI$  est l'énergie d'ionisation de l'agrégat et  $E_p$  est l'énergie de

photon de pompe. Notons que l'ionisation à un photon reste possible tant que l'atome n'a pas relaxé dans son état fondamental, car son état électronique le plus bas est le  $^2P_{1/2}^0$  (voir Table 5.2).

Sur la figure 5.22 sont reportés les spectres de photo-électrons (exprimé ici en eV sur l'axe vertical) obtenu par la technique d'imagerie de vitesse en fonction de la longueur d'onde de la pompe (exprimée en  $cm^{-1}$ ). Les spectres de photo-électrons obtenus par la sonde à  $3.49 eV$  peut nous fournir des informations supplémentaires sur la nature des états excités en sondant l'état de l'atome après les quelques nanosecondes qui se sont écoulées entre la pompe et la sonde. Il est ainsi possible d'observer si l'atome a été éjecté (énergie attendue :  $0.78 eV$  si l'atome est éjecté dans l'état  $^2P_{3/2}^0$ ) ou s'il est resté sur l'agrégat (énergie plus importante du fait de l'abaissement du potentiel d'ionisation par la forte interaction de polarisation générée par l'ion).



**Figure 5.22** – Spectre de photo-électrons expérimental résolu en longueur d'onde de la pompe. La sonde est à  $355 nm$ . L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge

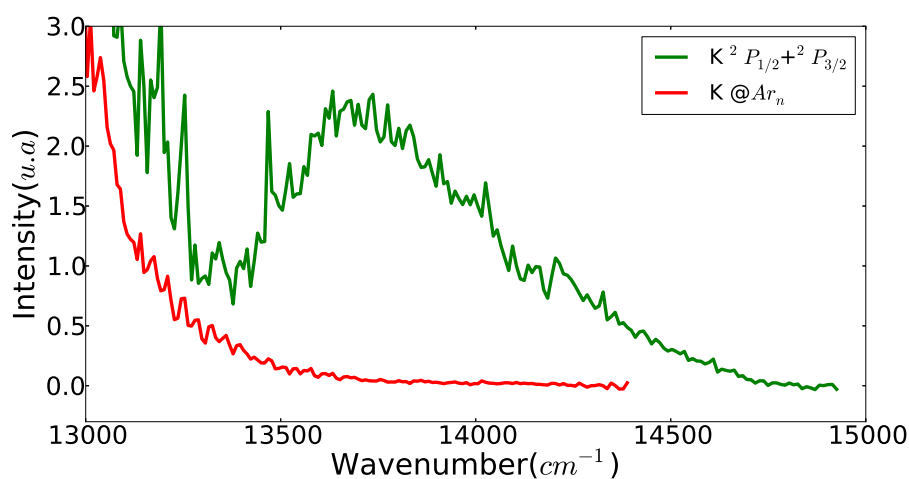
Deux bandes se détachent de l'axe vertical de la figure 5.22. L'une très intense est centrée à  $0.78 eV$  et une autre, moins intense, est centrée à  $1.05 eV$ . Ces bandes semblent se superposer à un continuum qui s'étend à basse énergie jusque vers  $0.2 eV$ . La bande mesurée à l'énergie  $0.78 eV$  correspond au potassium libre et éjecté comme cela est indiqué plus haut. Elle est très intense au début de la gamme, entre  $12985 -$

$13042\text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond aux deux états spin-orbite  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  du potassium atomique. Ceci suggère la présence d'atomes de potassium libre dans le jet. Nous discuterons l'origine dans le paragraphe 2.3. Cette bande se poursuit au-delà de  $13042\text{ cm}^{-1}$  d'énergie d'excitation. Dans la mesure où le potassium libre n'a aucune transition dans cette gamme, il semble naturel d'assigner ce signal à des atomes de potassium initialement déposés sur l'agrégat qui sont éjectés hors de l'agrégat par l'excitation électronique. Les photoélectrons enregistrés à d'autres énergies que  $0.78\text{ eV}$ , ceux à  $1.05\text{ eV}$  en particulier, ne correspondent à l'ionisation d'aucun niveau connu du potassium libre. Ils sont donc assignés à l'ionisation d'atomes qui sont restés sur l'agrégat après excitation électronique.

La figure 5.23 montre la variation des signaux de photoélectrons mesurés à  $0.78\text{ eV}$  (courbe verte) et  $1.05\text{ eV}$  (courbe rouge) en fonction de l'énergie des photons d'excitation. Ce sont des spectres d'actions, et non pas des spectres d'absorption. En effet, ni l'un ni l'autre ne reflète exclusivement l'absorption du photon d'excitation car observer telle ou telle énergie de photoélectron exerce un filtre. Néanmoins, le signal mesuré à  $0.78\text{ eV}$  est nettement plus intense que l'autre et, supposant

- que la relaxation vers l'état fondamental soit limitée à la fluorescence et
- que celle-ci soit raisonnablement indépendante de l'environnement de l'état excité.

Alors la courbe verte de la figure 5.23 peut être assimilée à un spectre d'absorption.



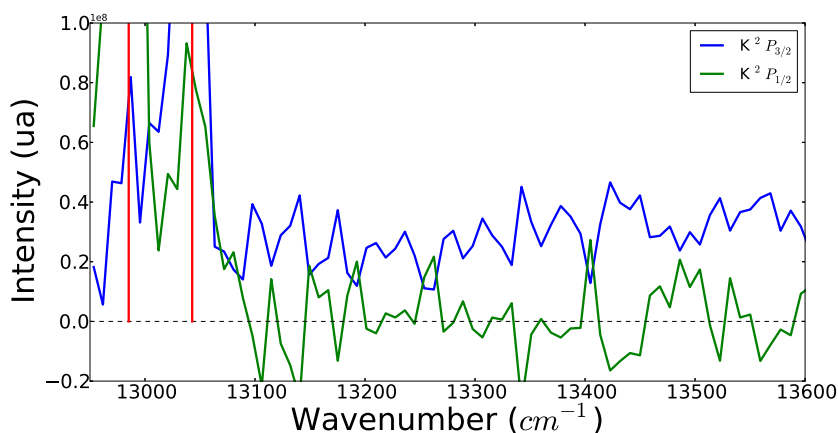
**Figure 5.23** – Spectre d'absorption de la bande  $\Sigma$  : la courbe rouge est à  $1.05\text{ eV}$  et la courbe verte est à  $0.78\text{ eV}$ .

La courbe verte montre les résonances du potassium atomique puis un maximum d'intensité à environ  $13750 \text{ cm}^{-1}$  associé au signal de potassium éjecté. Ce maximum à  $13750 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande dite  $\Sigma$  prédite dans le calcul de la figure 5.6. Nous observons donc qu'une excitation dans la bande  $4p - \Sigma$  induit une éjection qui semble être complète des atomes de potassium déposés sur les agrégats. Ceci s'interprète qualitativement par la forme des courbes de potentiel  $K - Ar$  que nous avons vues figure 5.21 : à la verticale de la géométrie de l'état fondamental, l'état  $\Sigma$  présente bien un front répulsif très marqué.

La courbe rouge présente le signal du potassium déposé sur l'agrégat d'argon qui n'est pas éjecté. La gamme d'énergie qui a pu être balayée par le laser d'excitation ne s'étend pas au-dessous de  $13000 \text{ cm}^{-1}$ . C'est malheureux car le calcul de la figure 5.6 prédit une double bande  $\Pi$  entre  $12700$  et  $13200 \text{ cm}^{-1}$ . Il aurait été intéressant de vérifier que le spectre d'action 5.23 correspondant à la non éjection du potassium (courbe rouge) correspond bien aux bandes  $\Pi$ , au même titre que le spectre d'action correspondant au K éjecté (courbe verte au-delà de  $13042 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à la bande  $\Sigma$ .

L'énergie de photo-électron issue des états  $^2P_{1/2}$  et  $^2P_{3/2}$  du potassium libre sont attendues respectivement à  $0.7457$  et  $0.7529 \text{ eV}$ . La différenciation expérimentale de ces deux bandes de photo-électron demande donc une résolution  $\Delta E/E < 1\%$  ce qui est difficile à obtenir avec un spectromètre VMI. Cependant, en déterminant avec beaucoup d'attention le centre de l'image, en corrigeant l'image des défauts d'anisotropie et en ajustant finement les deux bandes issues du potassium libre, par des fonctions gaussiennes, il nous a été possible de les différencier. La figure 5.24 présente l'intensité de ces deux bandes sur une gamme limitée de la bande  $4p - \Sigma$ . On observe que chaque bande corrèle vers un pic du doublet spin-orbite, mais que seule la bande de  $^2P_{3/2}$  montre un signal dans la gamme du potassium éjecté, alors que le  $^2P_{1/2}$  ne montre aucun signal. Il apparaît donc que le potassium éjecté après excitation de la bande  $4p - \Sigma$  dans l'état  $^2P_{3/2}$ . Il est intéressant d'observer que la courbe de potentiel  $\Sigma$  de la paire K-Ar corrèle à l'état  $P_{3/2}$  du potassium à séparation infini entre K et Ar (voir Fig. 5.21). Le fait que le potassium soit dans l'état  $P_{3/2}$  après éjection hors de l'agrégat suggère que le processus d'éjection est assez direct et provient de l'interaction avec l'atome d'argon le plus proche. De multiples rebonds de potassium sur l'agrégat devraient induire en effet à des processus de transition de structure fine qui

peuplèrent l'état  $P_{1/2}$  du potassium. Ces processus sont connus en effet pour avoir une grande section efficace lors de collision K-Ar [87]. Si l'on regarde la symétrie de l'orbitale  $\Sigma$  et de l'état  $^2P_{3/2}$ , cela signifie que lors du processus d'éjection, purement adiabatique, l'orbitale tourne pour se retrouver perpendiculaire à l'axe K-Agrégat.



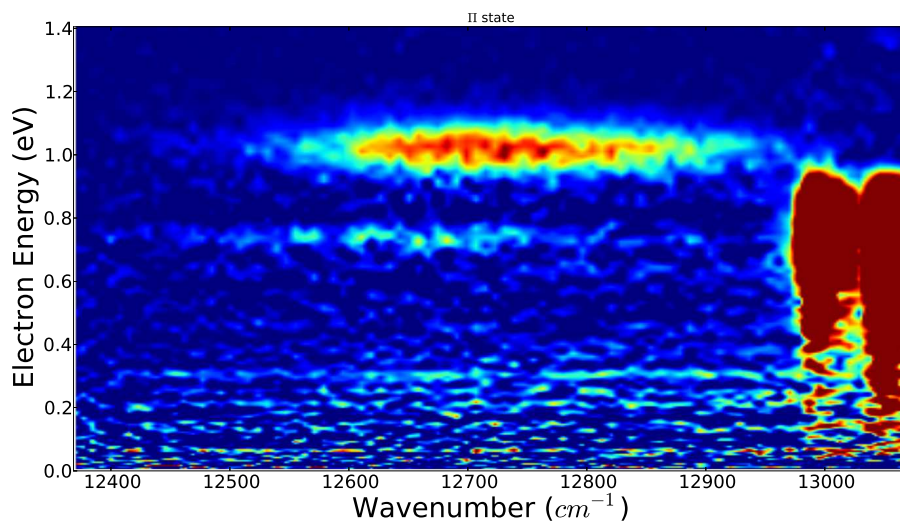
**Figure 5.24** – Intensité du signal de photo-électron aux énergies de chaque composante du doublet spin-orbite du potassium atomique. Les lignes rouges représentent les énergies du doublet.

## 2.2 Spectres à deux couleurs $KAr_n$ : Bande $4p - \Pi$

En utilisant le même schéma REMPI[1+1'] pour l'étude de la bande  $\Pi$  que pour la bande  $\Sigma$ , les spectres de photo-électrons obtenu par la sonde à  $3.49 \text{ eV}$  résolu en longueur d'onde sont présentés sur la figure 5.25. On observe les deux mêmes bandes saturées attribuées aux deux états spin-orbite du potassium atomique et une bande à l'énergie  $1.05 \text{ eV}$  attribuée au potassium solvate.

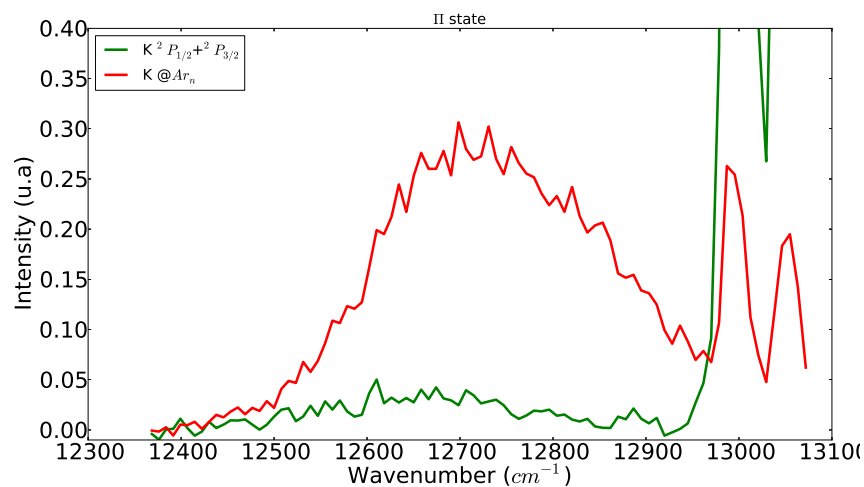
L'intensité d'absorption lié au premier photon pompe absorbé est présenté sur la figure 5.26. On observe un maximum d'intensité autour de  $12720 \text{ cm}^{-1}$  provenant de la solvation de potassium. En revanche, le signal de potassium atomique reste limité aux résonances de l'atome. Le signal résiduel observé cependant aux énergies de photo-électron de l'atome libre semble dû à un effet de saturation (absorption de deux photons pompe et d'un photon sonde).

L'excitation dans la bande  $4p - \Pi$  conduit donc à la formation d'un atome de potassium restant sur l'agrégat d'argon. Cela peut se comprendre sur la base de la



**Figure 5.25** – Spectre de photo-électrons expérimental résolu en longueur d’onde de la pompe. La sonde est à 355 nm. l’intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge.

figure 5.21 sur laquelle il apparaît clairement que les états II peuplés sont attractifs pour la géométrie de l’état fondamental.



**Figure 5.26** – Spectre d’absorption de la bande II

## 2.3 Formation du potassium libre

Les spectres d'absorption montrent une forte saturation du signal en potassium atomique. Ceci peut se comprendre par la valeur de l'énergie du potentiel d'interaction  $K - Ar$ , comparé au potentiel  $Ar - Ar$ . En effet l'énergie minimale de celui-ci est estimée à  $\approx 99.2 \text{ cm}^{-1}$  [88, 89] avec correction de l'énergie de point zéro alors que l'interaction  $K - Ar$  est ici calculée à  $\approx 59 \text{ cm}^{-1}$  [90]. La condition de maintien de l'atome sur l'agrégat, énoncée au chapitre 2 de la partie I n'est donc pas réalisée. Une fois déposé, l'agrégat à 34 K ne peut pas assurer le maintien de cette liaison, ce qui induit l'évaporation de l'atome de l'agrégat, car il correspond à l'atome le moins lié. Nous récupérons donc des atomes de potassium dans le jet moléculaire, iso-cinétique des agrégats, donc à basse température translationnelle.

## 3 Dynamique du potassium déposé sur agrégat d'argon : Approche théorique

### 3.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats de calculs effectués dans le cadre de la collaboration avec l'équipe de SIMUL du laboratoire CIMAP (Caen). Nous nous concentrons toujours sur les états  $4p-\Pi$  et  $4p-\Sigma$  du système  $KAr_n$  que nous regardons sous un aspect dynamique. Du point de vue théorique, nous avons utilisé la méthode de dynamique non-adiabatique décrite au chapitre 4. Elle nous a donné accès à un grand nombre d'observables : les positions, les énergies potentielles et cinétiques, la fonction d'onde, la population des états adiabatiques définie comme la probabilité de trouver le système dans l'un des états  $\Pi$  ou  $\Sigma$  et les moments dipolaires. L'étude combinée de toutes ces observables permet de suivre à chaque pas de l'évolution de système  $KAr_n$  ( $n=146, 731$ ).

Nous avons effectué 24 dynamiques sur chaque état  $\Pi$  et  $\Sigma$  pour une durée totale moyenne de 5 picosecondes. Les calculs ont été réalisés à la température de nos expériences 34 K avec un pas de dynamique  $\Delta t$  égal  $100u.a.$  et en se plaçant dans un état excité selon une transition de type Franck-Condon. Puis nous utilisons l'algorithme de sauts de surface introduit par Tully [44] lorsque le système  $KAr_n$  arrive dans



une zone de couplage non-adiabatique.

A la fin de chaque dynamique, nous déterminons à quel point le potassium excité est lié à l'agrégat : nous calculons la somme  $\Delta E$  de l'énergie de liaison de l'atome excité  $K^*$  avec l'ensemble et de l'énergie cinétique relative  $E_{kin}$  de l'ion par rapport à cet ensemble. Si cette quantité  $\Delta E$  est positive, l'atome  $K^*$  possède suffisamment d'énergie cinétique pour pouvoir sortir de l'attraction de l'agrégat et il est considéré comme libre. En revanche, si la quantité  $\Delta E$  est négative, l'atome excité est considéré comme lié à l'ensemble. Cette méthode est exacte pour toute trajectoire où la direction d'éjection n'est pas trop rasante par rapport à la surface de l'agrégat. Dans le cas contraire des collisions seraient possibles en voies de sortie, avec piégeage possible du  $K^*$ . De telles trajectoires existent mais pour des questions géométriques elles sont statistiquement en faible nombre. Nous les négligeons.

Expérimentalement, l'atome est détecté comme dissocié de l'agrégat si au moment de son ionisation la valeur  $\Delta E^+$ , calculée sur l'ion, est positive. En effet, l'atome excité peut être sur une trajectoire dissociative, mais une fois ionisé, le terme d'interaction avec l'agrégat devenant plus important, l'ion peut revenir vers la structure et apparaître en imagerie de photoion comme non dissocié. Les deux valeurs sont donc calculées dans la simulation.

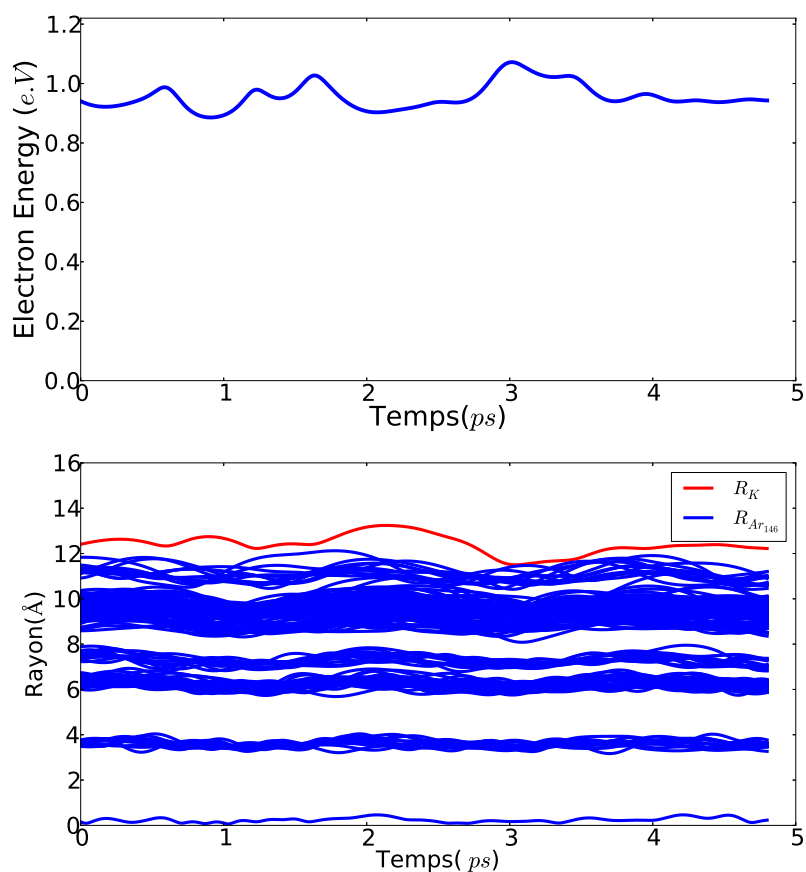
### 3.2 Dynamique dans l'état $4p - \Pi$

La dynamique calculée sur l'état  $\Pi$  montre pour toutes les 24 trajectoires une relaxation simple de l'atome de potassium qui se rapproche de l'agrégat jusqu'à une distance de l'ordre de  $3.17\text{\AA}$  des premiers atomes d'argon. Du point de vue énergétique, pour être éjecté l'atome doit recevoir une énergie égale à l'énergie de la transition de l'atome libre ajoutée de l'énergie de liaison du potassium dans l'état fondamental. Dans la bande  $4p - \Pi$  nous excitions le système en deçà de cette valeur et n'attendons donc pas d'éjection. Nous avons présenté sur la figure 5.27(bas) l'évolution de la distance entre les atomes de l'agrégats et le centre de masse de l'ensemble au cours de temps. L'évolution montre que l'atome  $K^*$ , à la surface de l'agrégat, reste attaché à l'agrégat d'argon au cours du temps.

Au cours de la dynamique, l'énergie d'ionisation reste en moyenne autour de  $7800\text{ cm}^{-1}$ . Pour analyser un peu plus la dynamique, nous avons relaxé le système

### 3. DYNAMIQUE DU POTASSIUM DÉPOSÉ SUR AGRÉGAT D' ARGON : APPROCHE THÉORIQUE 107

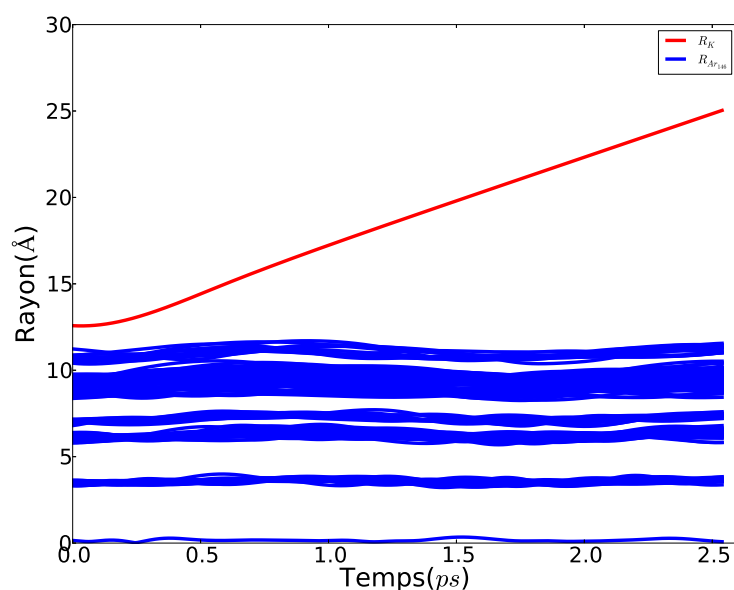
sur son état excité  $\Pi$ . Après relaxation, tous les systèmes convergent à peu près vers le même état et l'énergie d'ionisation est de l'ordre de  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  ce qui donne une énergie de photo-électron de l'ordre de  $8000\text{ cm}^{-1}$  ( $\approx 1\text{ eV}$  comparaison à l'expérience) (Voir Figure 5.27(Haut)). On peut en conclure alors que la dynamique (sur un temps si court) se fait sans changement de bassin, même si l'ion n'est plus localisé à proximité de l'axe de symétrie de l'agrégat comme pour l'état fondamental.



**Figure 5.27** – (Haut) Evolution temporelle de l'énergie de photo-électron après excitation dans l'état  $4p - \Pi$ . (bas) Evolution temporelle de la position de  $K^*$  (courbe rouge) par rapport au centre de masse de l'agrégat. Les rayons des 146 atomes d'Ar sont représentés par les courbes bleues.

### 3.3 Dynamique dans l'état $4p - \Sigma$

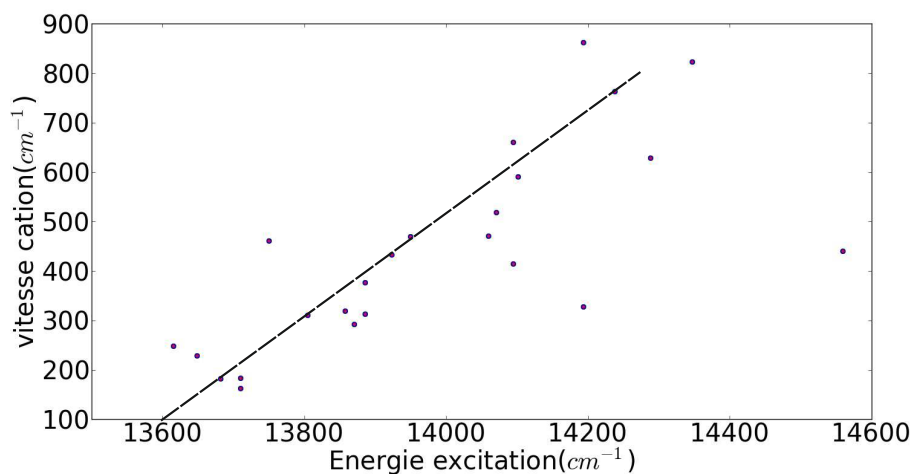
Nous avons effectué des simulations sur l'état  $4p - \Sigma$  en incluant l'interaction quadripolaire électrique. La différence est non négligeable sur la distance d'équilibre dans l'état fondamental (environ  $0.264 \text{ \AA}$ ) et des énergies de transition moins grandes. Nous avons observé que les dynamiques simulées sur les 24 trajectoires étaient toutes dissociatives. Dans certains cas, on observe un changement d'état adiabatique : l'état  $4p - \Sigma$  relaxe vers l'état  $4p - \Pi$ , mais la dissociation n'est pas empêchée. C'est cohérent avec le fait d'observer uniquement une dissociation dans l'état  $J = 3/2$ .



**Figure 5.28** – Evolution temporelle de la position de  $K^*$  (courbe rouge) par rapport au centre de masse de l'agrégat, les rayons des 146 atomes d'Ar sont représentés par les courbes bleues .

La visualisation des trajectoires (Figure 5.28) nous montre effectivement que l'atome reste lié pendant les premières  $0.5 \text{ ps}$  puis dissocie après le saut de surface. La simulation a donné une énergie cinétique pour le potassium de l'ordre de  $320 \text{ cm}^{-1}$ .(Figure 5.29)

Nous retrouvons donc par la dynamique les résultats observés en spectroscopie : les atomes excités dans l'état  $4p - \Sigma$  sont dissociés de l'agrégat. Nous avons essayé de l'observer aussi expérimentalement en dynamique ultrarapide.

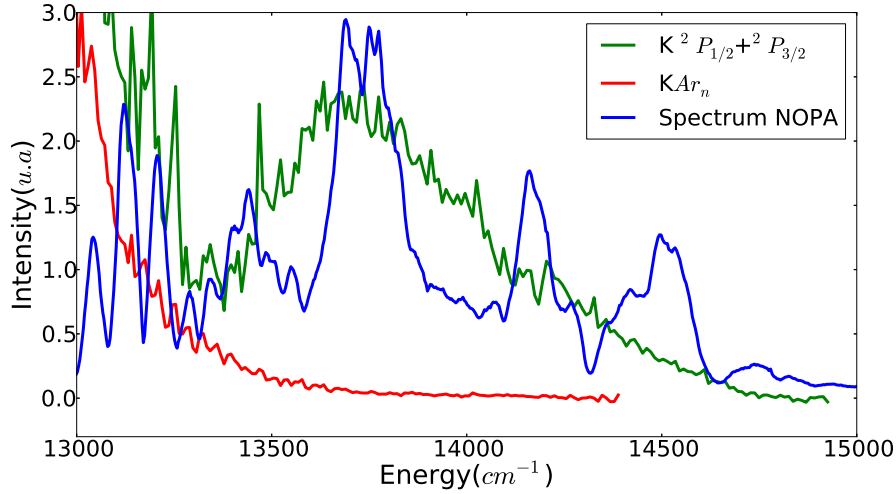


**Figure 5.29** – Evolution temporelle de l'énergie de photo-électron après excitation dans l'état  $4p - \Sigma$ .

## 4 Dynamique expérimentale de $KAr_n$

Comme nous l'avons vu précédemment, le jet étudié transporte majoritairement des atomes de potassium libres en plus de agrégats  $KAr_n$ . L'application d'un laser court temporellement, donc large spectralement rend l'excitation de l'atome de potassium libre systématique. Nous allons donc présenter ce signal dominant avant de nous intéresser à la dynamique de l'atome K déposé sur un agrégat d'argon.

Ci-dessous Figure 5.30 le spectre de laser NOPA superposé au spectre d'absorption expérimental utilisé dans la gamme  $13000 - 14900 \text{ cm}^{-1}$  pour notre étude de la dynamique expérimentale de système  $KAr_n$ . Nous observons que ce spectre présente des oscillations puisque nous avons été loin de la zone de fonctionnement normal du NOPA.



**Figure 5.30** – Spectre de laser NOPA (courbe en bleu) superposé au spectre d'absorption de la bande  $\Sigma$  du  $KAr_n$ .

#### 4.1 Dynamique de paquet d'onde dans $K$ libre

Ce paragraphe porte sur l'étude expérimentale résolue en temps de la dynamique de paquet d'ondes dans l'atome du potassium libre d'argon par la technique pompe-sonde avec une résolution de 60 femtosecondes.

Ce type d'étude a déjà été réalisée dans le groupe Bertrand Girard [91] mais sans utilisation de l'imagerie de photoélectron. Nous bénéficions donc de l'analyse réalisée à Toulouse pour l'interprétation de ce qui est observé. Nous allons donc reporter ici leur modèle théorique. Le formalisme des états brillant et noir est plus adapté pour identifier et visualiser le mouvement. Nous appliquerons ce formalisme aux états de structure fine du potassium et nous proposerons une méthode originale pour produire des paquets d'ondes d'électrons femtosecondes de spin hautement polarisé.

##### Formalisme : Description stationnaires, description dynamique

Nous allons considérer, dans ce qui suit, un système constitué d'un état fondamental  $|g\rangle$  d'états excités notés  $|k\rangle$  d'énergies  $\hbar\omega_k$  et un système d'états  $|f\rangle$  représentant le continuum d'ionisation. Les états  $|k\rangle$  sont excités par une impulsion pompe de fréquence centrale  $\omega_{LP}$  et de durée  $\tau_L$  tel que la condition de résonance  $0.44/\tau_L \geq |\omega_{LP} - \omega_k|$  serait vérifiée. Dans la limite de champ faible la fonction d'onde

dans les états excités s'exprimera pour  $t \gg \tau_L$  comme :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k E_P(\omega_k) \mu_{kg} e^{-i\omega_k t} |k\rangle \quad (5.1)$$

où  $E_P$  est la transformée de Fourier du champ pompe et  $\mu_{kg}$  est le moment dipolaire de la transition. Cette superposition cohérente est sondée avec un retard  $\tau$  par une impulsion sonde (fréquence  $\omega_{LS}$ ) qui la connecte aux états  $|f\rangle$  du continuum d'ionisation. La probabilité  $P_f$  d'exciter chaque état  $|f\rangle$  est donnée par :

$$|P_f(\tau)\rangle = |\langle f | \mu E_S(\omega) | \Psi(\tau) \rangle|^2 \quad (5.2)$$

Le signal d'ions mesuré  $P(\tau) = \sum_f P_f(\tau)$  peut s'écrire alors sous la forme :

$$P(\tau) = |E_P(\omega_{LP}) E_S(\omega_{LS})|^2 \sum_{f,k,k'} \mu_{kg} \mu_{k'g}^* \mu_{fk} \mu_{fk'}^* e^{-i(\omega_k - \omega_{k'})\tau} \quad (5.3)$$

Pour  $k \neq k'$ , cette probabilité oscille aux fréquences différences. Ces oscillations correspondent aux battements quantiques entre les deux transitions  $|g\rangle \rightarrow |k\rangle \rightarrow |f\rangle$  et  $|g\rangle \rightarrow |k'\rangle \rightarrow |f\rangle$ . Le contraste des interférences dépend des poids relatifs des termes  $\mu_{kg} \mu_{k'g}^* \mu_{fk} \mu_{fk'}^*$  tandis que la phase initiale dépend du signe de ces moments dipolaires. Quand les états excités sont au nombre de deux ( $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ ), deux cas sont à considérer. Si la partie réelle du produit  $\mu_{ag} \mu_{bg}^* \mu_{fa} \mu_{fb}^*$  est positive (respectivement négative) alors l'interférence est constructive (destructive) en  $\tau = 0$  et pour chaque multiple de la période d'oscillation le signal est maximal (minimal).

Cette description utilisant une base stationnaire peut expliquer le comportement et l'interprète comme une manifestation de battements quantiques. Il est possible d'utiliser aussi le formalisme état brillant–état noir. On se restreint ici au cas de deux états excités ( $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ ). Les états brillant et noir sont définis par :

$$|\Psi_B\rangle = \cos \alpha |a\rangle + \sin \alpha |b\rangle \quad (5.4)$$

$$|\Psi_N\rangle = -\sin \alpha |a\rangle + \cos \alpha |b\rangle \quad (5.5)$$

où  $\tan \alpha = \mu_{bg} / \mu_{ag}$ . Le champ laser ne couple que l'état fondamental et l'état brillant alors que l'hamiltonien atomique couple les états brillant et noir. Quand l'im-

pulsion pompe est courte (condition de résonance plus haut vérifiée), on peut séparer l'interaction avec le laser et l'évolution libre du système. L'évolution du système peut être décrite de façon séquentielle. L'interaction avec l'impulsion pompe crée un paquet d'ondes localisé dans l'état brillant. Ensuite le système évolue librement et le paquet d'ondes peut s'écrire comme :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\frac{H}{\hbar}t}|\Psi_B\rangle \quad (5.6)$$

$$= e^{-i\omega_a t}(\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha e^{-i\Delta\omega t})|\Psi_B\rangle + \sin \alpha \cos \alpha(-1 + e^{-i\Delta\omega t})|\Psi_N\rangle \quad (5.7)$$

Cette équation traduit clairement la dynamique du système : il s'agit d'un mouvement d'oscillation entre les deux états à la fréquence différence  $\Delta\omega = \omega_b - \omega_a$ . Ces oscillations peuvent être sondées par une deuxième impulsion qui vient connecter tous ces états au continuum d'ionisation. Le cas le plus simple pour sonder cette dynamique intervient lorsque les états de l'ion atteints par couplage de l'état brillant et de l'état noir, par le même photon, est différent. C'est le cas lorsque le théorème de Koopmann le permet [18]. Dans d'autres cas, où le même état final est atteint, une modulation peut être observée si la probabilité d'ionisation diffère entre l'état brillant et l'état noir. Celle-ci l'exprime par l'expression :

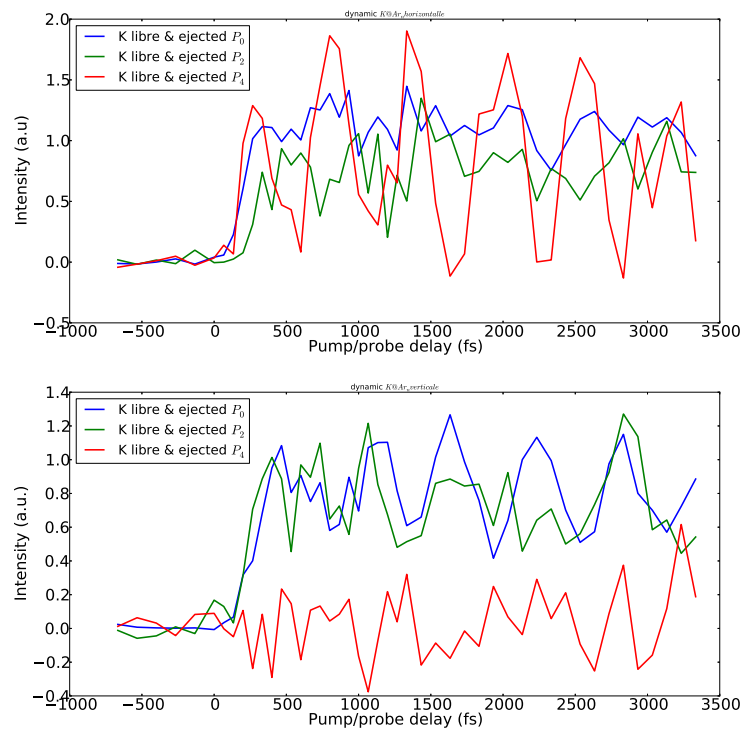
$$P(\tau) = \sum_f | \langle f | \mu E_S(\omega) | \Psi(\tau) \rangle |^2 \quad (5.8)$$

$$= [P_B + ((P_N - P_B) \sin^2 2\alpha - P_{BD} \sin 4\alpha) \left( \frac{1 - \cos \Delta\omega\tau}{2} \right)] \quad (5.9)$$

avec  $P_B$ ,  $P_N$  les probabilités d'ionisation à partir de l'état, brillant et noir, et  $P_{BD}$  le terme d'interférence correspondant à la possibilité d'atteindre simultanément l'état  $|f\rangle$  à partir des deux états, brillant et noir. La discussion se simplifie quand ce dernier terme est nul. Dans ce cas là, un signal pompe-sonde ne peut être observé que si  $\sin 2\alpha \neq 0$  ( $\sin 2\alpha = 0$  correspond au cas où l'on exciterait un seul état) et que si la probabilité d'ionisation de l'état noir est différente de celle de l'état brillant ( $P_N \neq P_B$ ). La phase du signal à l'origine dépend du signe de  $P_N - P_B$ . Si cette dernière est positive, la phase à l'origine est nulle ; dans le cas contraire elle vaut  $\pi$ . On voit à travers ce formalisme que la valeur de cette phase à l'origine qui semblait dans la

base stationnaire être juste la conséquence d'un jeu de valeurs de moments dipolaires recèle une signification physique importante : elle permet de situer le paquet d'ondes au moment de son ionisation.

### Application au cas de la structure fine du potassium



**Figure 5.31** – Signal de potassium en fonction du délai temporel entre pompe et sonde. La période des oscillations de 577 fs correspond à l'oscillation du paquet d'onde entre les deux niveaux  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$ . (haut) polarisation parallèle et (bas) polarisation croisée.

La dynamique de structure fine dans les atomes tel que le potassium a été observée au cours du temps par Zamith et al [91] avec la technique pompe sonde couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol. L'imagerie de vitesse en photo-électron nous donne ici une information supplémentaire, liée au moment cinétique de l'électron éjecté. Ainsi, en observant le signal total (composante  $P_0$ ), nous nous retrouvons dans le même situation que Zamith et col [91]. En revanche, l'observation des composantes polarisées, en particulier celle de plus haut degré, nous ramène à une situation où



nous observons deux canaux d'ionisation que l'on peut distinguer. C'est ce qui fait l'originalité de notre travail par rapport à la littérature.

Dans notre cas, le laser utilisé pour exciter le potassium possède un spectre bien plus large ( $220 \text{ cm}^{-1}$ ) que la différence d'énergie entre les niveaux  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$  ( $57 \text{ cm}^{-1}$ ). Les deux états sont donc excités de façon cohérente, ce qui crée un paquet d'onde que l'on peut sonder par l'intermédiaire de la deuxième impulsion de longueur d'onde  $400 \text{ nm}$  qui ionise le système d'ondes, décrit ici comme une superposition des états de structure fine de l'état  $4p$

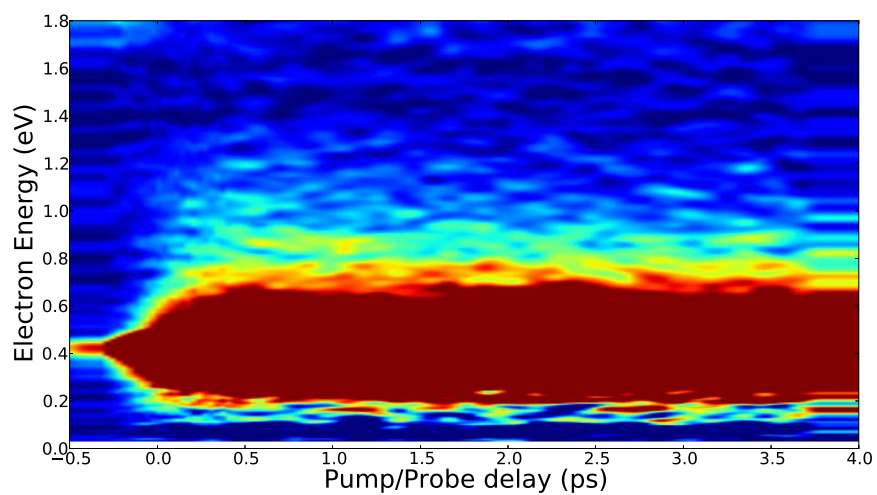
Le signal total de photo-électron du potassium libre  $P_0$ , à l'énergie  $0.42 \text{ eV}$ , est supposé varier de  $34\%$  [91] du fait de la variation de section efficace. En revanche, les corrections anisotropes de l'image  $P_2$ ,  $P_4$  doivent reproduire les oscillations de la répartition entre le spin et le moment cinétique angulaire de l'atome. C'est ce que nous avons observé expérimentalement en polarisation parallèle des lasers (figure 5.31 :haut, le contraste atteint  $100\%$  sur la polarisation  $P_4$ ).

Ces résultats expérimentaux confirment les prévisions théoriques par Sokell et al [92]. Dans les deux cas, le signal d'ions de potassium enregistré en fonction du retard entre l'impulsion pompe et sonde présente des oscillations bien contrastées pour des retards positifs. La période des oscillations est de  $577 \text{ fs}$  en accord avec la valeur théorique. Les deux courbes sont en opposition de phase : le signal présente un maximum tous les  $577 \text{ fs}$  à partir du temps zéro dans le premier cas et est décalé d'une demi-période dans le second cas.

## 4.2 Dynamique du $K$ déposé sur l'agrégat d'argon

Cette partie décrit l'étude de la dynamique de l'atome de potassium déposé sur un agrégat d'argon, en utilisant le laser Nopa-fs décrit dans la partie I, chapitre 1. Les spectres de photo-électron résolus en temps obtenu par la sonde à  $400 \text{ nm}$  sont représentés sur la figure 5.32. Nous retrouvons le signal principal qui est issu du potassium libre et l'autre présente l'éjection du potassium à partir de l'agrégat d'argon.

Le signal provenant de l'agrégat est très faible, largement dominé par le signal venant du potassium libre, et chute en énergie de  $1.2 \text{ eV}$  à  $0.42 \text{ eV}$  dès le début de la dynamique pour atteindre un minimum à environ  $1\text{-}2 \text{ ps}$ . Cette dynamique montre une similitude avec la dynamique simulée de l'état  $\Sigma$  par la méthode de Tully.



**Figure 5.32** – Spectre de photo-électrons expérimental de  $KAr_{800}$  résolu en temps à un photon sonde à 400 nm. L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge.

# CHAPITRE 6

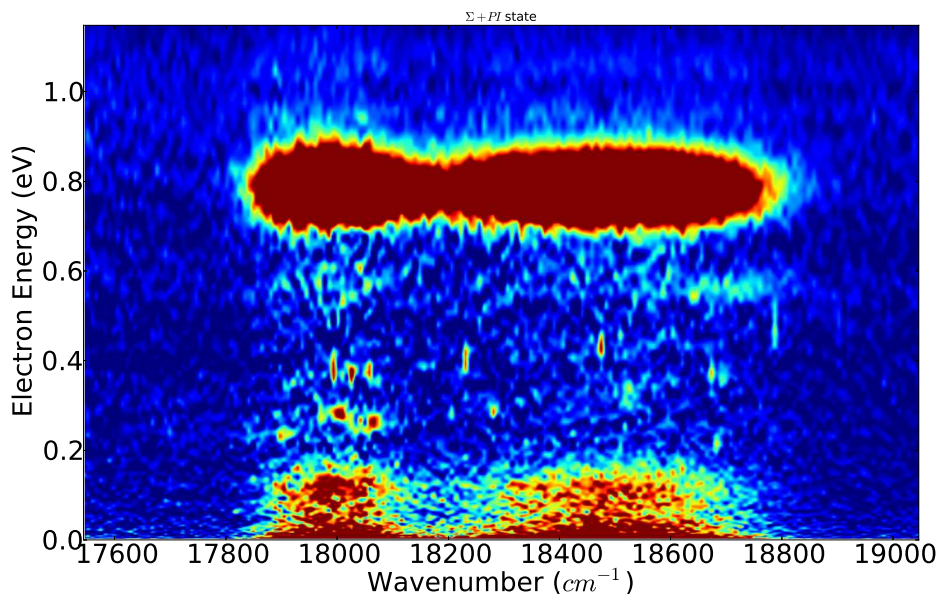
## Baryum déposé sur un agrégat d'argon : Spectroscopie et dynamique

Dans la continuité de l'étude présentée sur le potassium, nous avons étudié la spectroscopie et la dynamique de l'atome de baryum déposé sur agrégat d'argon. Diverses études de spectroscopie ont été réalisées sur ce système [93–96]. En particulier, l'étude de la dynamique du baryum excité à 266 nm dans des états très excités (6s9p et 6s5d) a fait l'objet de la thèse d'Antoine Masson [28, 97] et a montré une dynamique extrêmement complexe, difficilement interprétable. Nous allons ici nous focaliser sur une gamme d'énergie beaucoup plus basse, autour du premier état excité de Ba 6s6p  $P_1^1$ .

### 1 Spectroscopie de $BaAr_n$

Dans cette partie nous allons étudier la spectroscopie de l'atome de baryum déposé sur un agrégat d'argon en utilisant la technique REMPI [1+1'], à deux couleurs (description de l'expérience partie I, chapitre 2 paragraphe 4.1). La raie atomique du baryum  $P_1^1$  étant à  $18060\text{ cm}^{-1}$  [98], nous avons utilisé le colorant coumarine A, afin de travailler dans la gamme de longueur d'onde  $17600 - 19000\text{ cm}^{-1}$ . Le deuxième photon (sonde) utilisé pour l'ionisation des états excités a été choisi à 355 nm (3.49 eV) car le baryum n'absorbe pas à cette longueur d'onde, et un photon suffit pour porter le baryum excité à l'état ionique.

## 1.1 Spectre REMPI-PES



**Figure 6.1** – Spectre de photoélectrons expérimental résolu en longueur d'onde pour un sonde de 355 nm. L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge.

Le spectre de photoélectron en fonction de la longueur d'onde du laser à colorant est présenté sur la figure 6.1. L'énergie de baryum libre et éjecté est attendue à 0.56 eV, celle du baryum déposé est observée à 0.79 eV. Les évolutions de chaque bande de photo-électron sont reportés sur la figure 6.2. La résonance du baryum atomique ( $6s6p$ ) est présentée en trait rouge. La bande  $\Sigma$  est observée dans la partie bleu de la raie atomique (18060-18800  $cm^{-1}$ ) et la bande  $\Pi$  dans la partie rouge (17800-18060  $cm^{-1}$ ). Les résonances qui apparaissent en particulier dans la bande  $\Pi$ , à diverses énergies de photoélectron (voir figure 6.1) sont attribuées à des absorptions multiphotoniques  $[2+1']$  ou  $[3+1']$  depuis l'état relais  $\Pi$ . Le baryum se trouve porté dans des états électroniques excités variés. Ces absorptions expliquent la présence de baryum excité et éjecté dans la bande  $\Pi$  du spectre de la figure 6.2.

Contrairement au cas du potassium (voir chapitre 7) nous observons immédiatement :

- Le baryum libre n'apparaît pas, ce qui suppose que les atomes de baryum adhèrent beaucoup mieux que les atomes de potassium à l'agrégat. Cela s'explique d'une part par un effet énergétique car le potentiel Ba-Ar a un minimum bien plus pro-

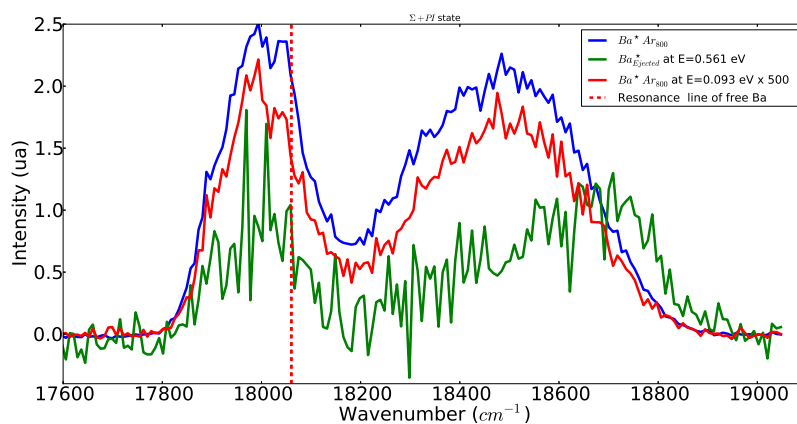
fond que K-Ar ( $90 \text{ cm}^{-1}$  [28] pour le Ba-Ar et  $59 \text{ cm}^{-1}$  [90] pour le K-Ar). La relaxation de l'énergie de collision par évaporation va donc s'appliquer principalement au départ d'un atome d'argon, du fait de leur nombre ( $99 \text{ cm}^{-1}$  pour Ar-Ar). D'autre part la masse de Ba (137 u.a.) est beaucoup plus grande que celle de l'argon (40 u.a.) ce qui facilite sa pénétration dans l'agrégat, alors que K (39 u.a.) et plus léger et aura plus tendance à rebondir.

- La bande  $\Pi$  semble dédoublée, avec un maximum à  $17980 \text{ cm}^{-1}$  et un autre à  $18040 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière structure ne peut pas être confondue avec le signal du baryum atomique, car d'une part, comme nous l'avons vu, celui-ci n'est pas visible et d'autre part, nous sélectionnons les photoélectrons du baryum déposé.
- La bande  $\Pi$  n'est que peu déplacée vers le rouge (maximum à environ  $-60 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à la raie du baryum atomique alors que la bande  $\Sigma$  est à  $+440 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas du potassium ces écarts étaient respectivement de  $-250 \text{ cm}^{-1}$  et  $+700 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs représentent l'écart d'énergie de stabilisation entre l'état fondamental et l'état excité. La différence entre les deux métaux s'explique par la taille du baryum, beaucoup plus grande que le potassium. La distance du minimum de potentiel  $Ba - Ar$  est en effet de  $5.55 \text{ \AA}$  [99] alors que la distance  $K - Ar$  est de  $4.7 \text{ \AA}$ . L'excitation dans des états de Rydberg conduit donc à un effet moindre de la solvatation car à distance plus grande les effets charge / dipôle induit sont plus faibles.
- Le baryum reste principalement sur l'agrégat après excitation dans la bande  $\Sigma$ . Un faible signal de baryum excité et éjecté est cependant observé dans le bleu de la bande  $\Sigma$  ( $18500\text{-}18800 \text{ cm}^{-1}$ ). La courbe verte de la figure 6.2 présente un maximum à  $18700 \text{ cm}^{-1}$ . La figure 6.1 permet de confirmer qu'il s'agit de l'optimum d'éjection du  $Ba \text{ } ^1P$  excité dans l'état  $\Sigma$ .

De ces observations, nous en déduisons que le potentiel d'interaction entre  $Ba^{*1}P(6s6p)$  et l'argon est, dans la zone Franck-Condon, beaucoup moins attractif et moins répulsif que le potentiel  $K^{*1}P(4p)$ . Le seuil de dissociation du baryum déposé est mesuré autour de  $18500 \text{ cm}^{-1}$ . A la limite d'absorption ( $18800 \text{ cm}^{-1}$ ) une partie du baryum excité reste déposé sur l'agrégat et une faible partie est éjectée.

Ceci peut s'interpréter par le fait que le cœur des états de Rydberg de l'atome de potassium est plus petit que ce celui du baryum. En effet, la distance d'équilibre de  $K^{*}(4p)Ar$  dans l'état  $\Pi$  est ( $2.9 - 3.4$ )  $\text{\AA}$  alors qu'il est estimé à  $5.39 \text{ \AA}$  [99] pour

$Ba^*(6s6p)Ar$ . Cette grande différence est due au fait que l'électron ( $6s$ ) du baryum maintient la taille du noyau à de grande valeur, pour les configurations mono-excités. Il faut donc atteindre des configurations d'excitation multiple pour voir la distance  $Ba^* - Ar$  se réduire [97].



**Figure 6.2** – Spectre d'absorption expérimental résolu en longueur d'onde pour une sonde à 355 nm et pour deux énergies de photoélectron : le Ba solvaté est représenté par la courbe bleu et Ba éjecté par la courbe verte. Le Ba déposé dans l'état triplet par la courbe rouge.

Une autre observation importante qui apparaît est le rapport relatif des intensités des deux bandes. Il semble que l'intensité intégrée de la bande  $\Sigma$  soit beaucoup plus grande que l'intensité de la bande  $\Pi$ . Cela semble contradictoire avec le fait que la bande  $\Sigma$  corrèle vers une orbitale  $P$  de l'atome alors que la bande  $\Pi$  corrèle vers deux orbitales  $P$ . Nous aurions donc plutôt attendu le rapport inverse entre les intensités de la bande  $\Pi$  et la bande  $\Sigma$ .

## 1.2 Comparaison avec la littérature

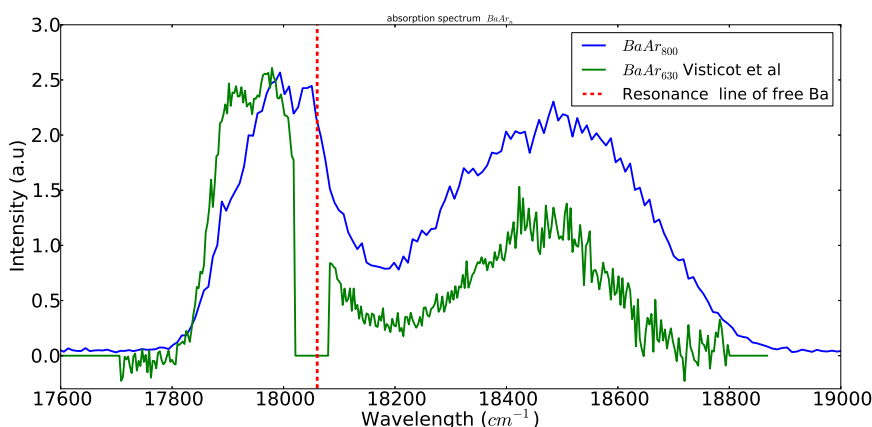
Le spectre bleu tracé sur la figure 6.2 représente le signal de  $Ba^*$  déposé sur agrégat au moment de son ionisation. Ne sont donc pas sondés les atomes de  $Ba^*$  qui auraient pu fluorescer entre leur excitation et l'ionisation avec la sonde.

Sur la figure 6.3, ce spectre est comparé au spectre obtenu par Visticot et al [93] par émission de fluorescence pour une taille moyenne d'agrégat de  $Ar_{630}$ . La zone du

baryum libre n'a pas été étudiée pour éviter la saturation du détecteur. Pour ce spectre, l'ensemble de la fluorescence est reporté. Nous observons deux différences majeures :

- la bande  $\Pi$  présente une structure plus complexe dans le bleu
- le rapport d'intensité entre les bandes est différent, sans toute fois être satisfaisant (rapport 1-1)

Les deux spectres expérimentaux  $BaAr_{630}$  et  $BaAr_{800}$  sont relativement identiques composés de deux bandes : une bande dans le rouge de la transition atomique, correspondant à l'état  $\Pi$  qui montre bien un caractère attractif de l'orbitale ( $6p$ ) lorsqu'elle est parallèle à la surface de l'agrégat et une seconde bande intense plus large qui corrèle vers l'état  $\Sigma$  (répulsif) lorsque l'orbitale ( $6p$ ) est perpendiculaire à l'agrégat. L'état  $\Pi$  est dédoublé dans les deux expériences. Mais le spectre obtenu par Visticot et al [93] est décalé vers le rouge par rapport du la raie de résonance de  $Ba(6s6p)$  de  $\approx 50 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 6.3** – Spectre d'absorption expérimental  $BaAr_{800}$  en bleu et en vert un spectre de fluorescence de  $BaAr_{630}$ .

### Ejection du Baryum

L'étude de l'ejection du baryum déposé sur agrégat a été aussi réalisée par émission de fluorescence, cette fois ci dispersée, afin d'isoler le signal provenant du Baryum libre de celle provenant de l'atome déposé [96]. Nous notons que les rapports d'intensité entre la composante  $Ba^*(6s6p)$  et  $Ba^*(6s6p)Ar_n$  que nous avons obtenu n'est pas compatible avec les expériences de fluorescence.

Afin de comprendre ces différences, il nous faut réfléchir sur l'origine des signaux observés. Dans le cas d'expérience des spectres d'excitation de fluorescence, le système est excité, et l'intensité de fluorescence est observée sur une porte temporelle de  $10 \mu s$ . La durée de vie de fluorescence dans l'état  $^1P_1(6s6p)$  du baryum est de 8 ns [100] ce qui assure la détection de tout le signal de baryum isolé (signal intégré). Dans le cas des expériences d'ionisation, on recueille le signal de photo-électron issu d'une ionisation provoquée par une impulsion laser de durée 6 ns. Nous recueillons donc une moyenne de signal non relaxé par fluorescence dont les intensités sont modulés par la section efficace d'ionisation.

Pour des systèmes identiques, en supposant donc la durée de vie de l'état excité, ainsi que la section efficace d'ionisation, identique pour l'état  $\Pi$  que pour le baryum  $^1P_1(6s6p)$ , les deux expériences devraient donner le même résultat. En effet, après excitation dans l'état  $\Sigma$ , sans éjection, nous attendons une relaxation dans l'état  $\Pi$ . Le fait que ce ne soit pas le cas, semble montrer que soit la durée de vie de l'état  $\Pi$  est bien plus grande que celle de l'atome libre, soit la section efficace d'ionisation des atomes déposés est bien plus grande que pour l'atome libre. Ainsi, la bande  $\Sigma$  serait sous-représentée lors de la détection du signal de fluorescence, et en revanche sur-représentée par son signal de photon-électron.

Il se pourrait cependant que les systèmes ne soient pas identiques : en effet, une certaine quantité d'énergie reste stockée dans l'agrégat, ce qui va conduire à son évaporation. L'expérience de fluorescence, possède une porte temporelle susceptible de tenir compte de cette évaporation depuis l'état  $\Pi$ . Cela signifierait que l'essentiel de l'éjection d'atome de baryum excité se ferait entre 6 ns (hors zone de détection de l'expérience d'ionisation) à 24 ns (fin de l'émission de fluorescence du baryum). Ceci est peu crédible, compte tenu du fait que le puits de potentiel de l'état  $Ba^*(^1\Pi) - Ar$  est calculé à  $90 \text{ cm}^{-1}$  ce qui est plus profond que le puits de l'état fondamental qui justifiait l'absence de baryum atomique dans le jet.

### Intensités relative des bandes

L'intensité relative des bandes  $\Pi$  et  $\Sigma$ , semblent proches dans les deux expériences, suggérant une durée de fluorescence identique pour les deux bandes. Dans les deux cas, la bande  $\Pi$  semble cependant sous représentée. La proximité de l'agrégat offre la voie à un canal de relaxation vibronique qui n'existe pas pour l'atome libre. Il nous faut



étudier cette voie pour interpréter la sous représentation de la bande  $\Pi$ . A la vue des courbes de potentiels du  $Ba - Ar$  [99], cela pourrait s'interpréter par une relaxation intersystème plus favorable après excitation depuis la bande  $\Pi$  que depuis la bande  $\Sigma$ , du fait du croisement de l'état dissociatif  $^3\Sigma$ , les symétries pouvant être localement brisées en surface de l'agrégat. Cela induirait l'émission d'électrons d'énergie 0.72 eV plus faible, donc invisible pour notre sonde, le singulet étant observé à 0.56 eV. Cependant, l'excitation du baryum déposé est suivie d'une relaxation vers le puits de potentiel de l'état  $\Pi$ . La différence entre les deux excitation est donc, à terme, la température de l'agrégat, le baryum se retrouvant de toute façon dans le même état électronique.

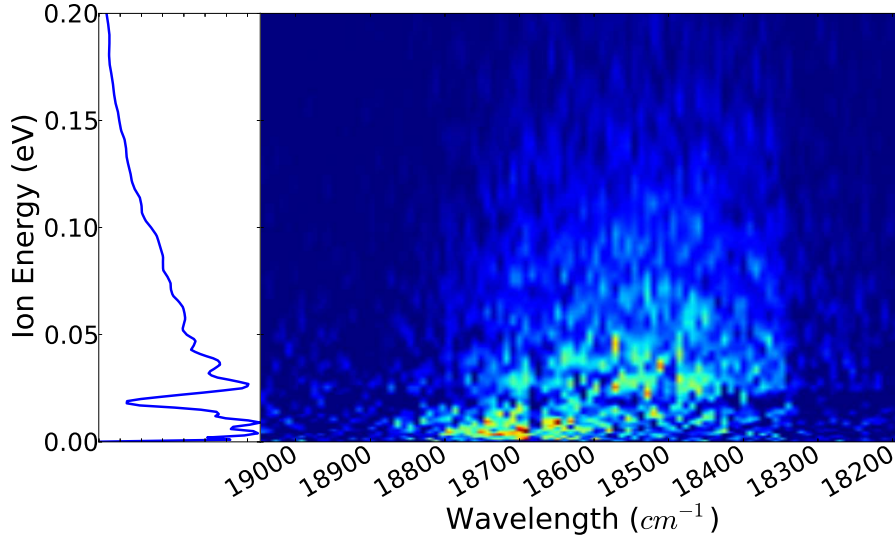
### 1.3 Spectroscopie de photo-ions

Nous avons effectué la même expérience en mesurant la vitesse des ions de baryum  $Ba^+$  éjectés de l'agrégat en fonction de la longueur d'onde, dans les mêmes conditions temporelle que pour les photoélectrons, soit avec les deux lasers de pompe et de sonde (6 ns) non décalés temporellement (voir la figure 6.4). Le signal est bruité, mais on peut distinguer assez nettement deux distributions qui sont visibles en sommant sur toutes les longueurs d'onde (figure 6.5 (gauche)). L'ajustement de ce signal par des gaussiennes nous a permis de trouver la distribution de vitesse des ions  $Ba^+$  : deux distribution de vitesse différentes l'une centrée à  $98 \text{ m.s}^{-1}$  représentée en bleu et l'autre représentée en rouge qui présente une distribution de vitesse de  $Ba^+$  centrée à  $286 \text{ m.s}^{-1}$ .

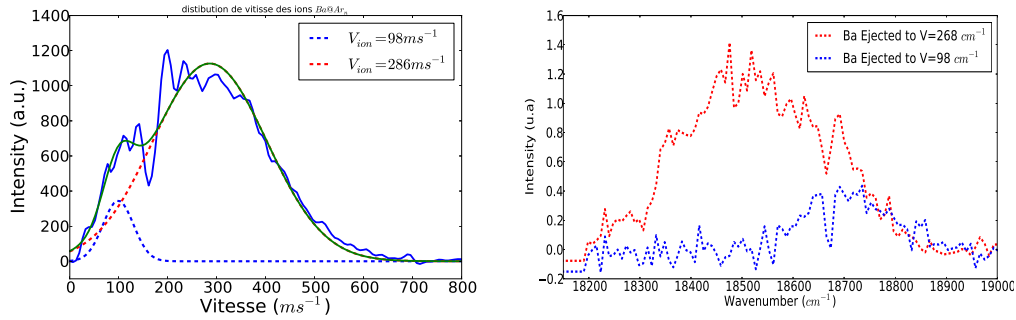
Les spectres de photoion ont donc été ajustés par ces deux distribution et l'évolution correspondante en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe est présentée sur la figure 6.5(droite). Par comparaison avec l'évolution des photoélectrons, il apparaît assez nettement que la distribution de plus basse énergie est corrélée avec le  $Ba^+$  excité dans la bande  $\Sigma$  puis éjecté, alors que la distribution de plus haute énergie semble liée avec l'éjection suite à une absorption multiphotonique  $[2+1']$  ou autre.

La distribution de vitesse du baryum éjecté correspond à une énergie centrée autour de 7 meV. L'énergie de recul de la dissociation entre deux partenaires 1 et 2 s'écrit :

$$E_{tot} = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 \quad (6.1)$$



**Figure 6.4** – Energie de photoion expérimentale résolue en longueur d’onde. La sonde est à 355 nm. La contribution de la sonde seule a été retirée sur toute l’image.



**Figure 6.5** – (gauche) Distribution moyenne de la vitesse de l’ion  $Ba^+$  dans la gamme représentée sur la figure 6.4. (droite) Evolution des deux distributions de vitesse décrites à gauche.

avec

$$m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = \vec{0} \quad (6.2)$$

soit

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \frac{m_1 + m_2}{m_2} \quad (6.3)$$

L’énergie de dissociation varie donc entre 31 eV et 7 meV selon le partenaire de recul, respectivement  $Ar$  et  $Ar_{800}$ . Ces énergies correspondent à des températures de 80 à 350 K. Nous en déduisons plusieurs observations sur la dynamique d’éjection de

l'atome de baryum excité :

- L'éjection de l'atome de  $Ba^*$  n'est donc pas issu d'une évaporation car la température estimée des agrégats est de 34 K [77, 101, 102], mais un phénomène dynamique rapide apparaissant rapidement après l'excitation.
- L'éjection passe par une barrière de potentiel de l'ordre de grandeur des énergies trouvées.

## 2 Dynamique de $BaAr_n$

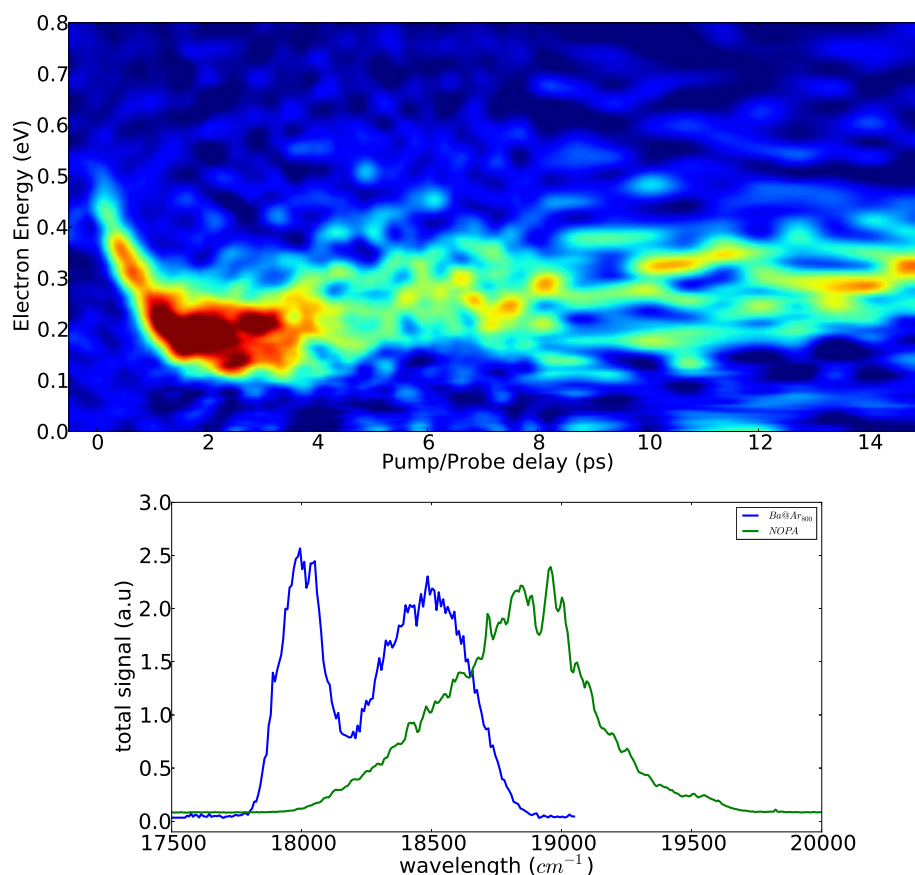
Cette partie traite de la dynamique de l'atome de baryum déposé sur agrégat d'argon et excité dans l'une des deux bandes  $\Pi$  ou  $\Sigma$ . Nous avons réalisé des expériences résolues en temps, et utilisé des longueurs d'ondes d'excitation sur la base des spectres d'absorptions observés.

Nous nous sommes aussi intéressé à la mesure du taux quantitatif d'éjection du baryum excité à 266 nm, les calculs ne permettant pas de reproduire les expériences qualitatives réalisés à présent [28].

### 2.1 Dynamique de relaxation de $BaAr_n$ excité dans la bande $\Sigma$

Nous avons utilisé le laser NOPA-fs décrit dans le chapitre 1. La figure 6.6 (bas) représente le spectre du laser utilisé pour cette expérience, superposé au spectre d'absorption décrit précédemment. Nous avons utilisé un schéma [1+2'] où la sonde était à deux photons à 800 nm (1.56 eV). Nous avons conduit cette étude jusqu'à un temps d'environ 20 ps.

Le spectre de photo-électrons résolu en temps obtenu est représenté sur la figure 6.6 (haut). Nous avons observé une chute de 0.25 eV de l'énergie de photo-électron pour atteindre un minimum à environ 2 ps. L'énergie remonte au delà d'environ 0.1-0.15 eV. La distance entre l'atome excité et l'agrégat peut se mesurer avec le spectre de photoélectron : la solvation de l'ion diminue avec la distance, donc son potentiel d'ionisation monte et l'énergie de photoélectron diminue. En conséquence, la première étape de la dynamique est interprétée par un mouvement de recul de l'agrégat, et la deuxième étape par une re-collision du baryum excité contre l'agrégat. L'excitation porte donc sur un front répulsif du potentiel.

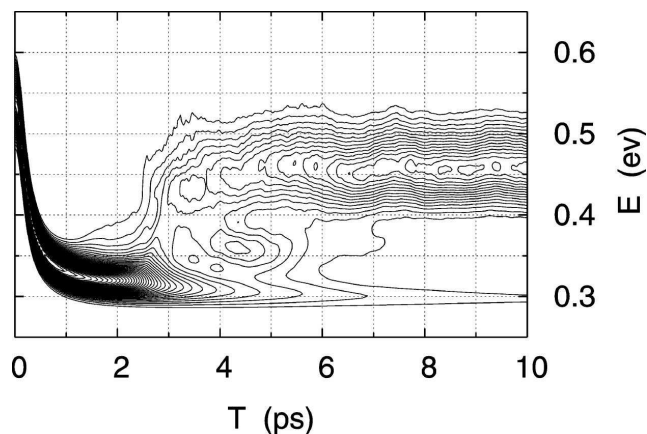


**Figure 6.6** – (haut) Spectre de photoélectrons expérimental de la bande  $\Sigma$  résolu en temps à un photon sonde. L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge. (bas) Spectre Nopa utilisé pour l'expérience.

Une analyse similaire a été effectuée par M-C Heitz et al [32] pour la simulation théorique de la dynamique de relaxation après photo-excitation d'un atome de calcium déposé sur un 55 agrégat d'argon. Sur la base de calculs *ab initio* de la molécule  $Ca - Ar$ , un modèle DIM a été utilisé pour décrire efficacement les états électroniques excités de ce système. La dynamique des états excités est étudiée en utilisant la dynamique moléculaire avec un algorithme de Tully, de la même façon que cela a été décrit dans le chapitre 7 pour la modélisation de la dynamique de l'atome de potassium excité, déposé sur l'agrégat d'argon.

La signature de cette dynamique dans la résolution temporelle des spectres de photoélectrons est étudiée afin d'évaluer les deux comportements de solvation et d'expulsion de l'atome de calcium de l'agrégat d'argon ainsi son taux d'éjection. Le

spectre de photoélectron simulé est reproduit sur la figure 6.7.



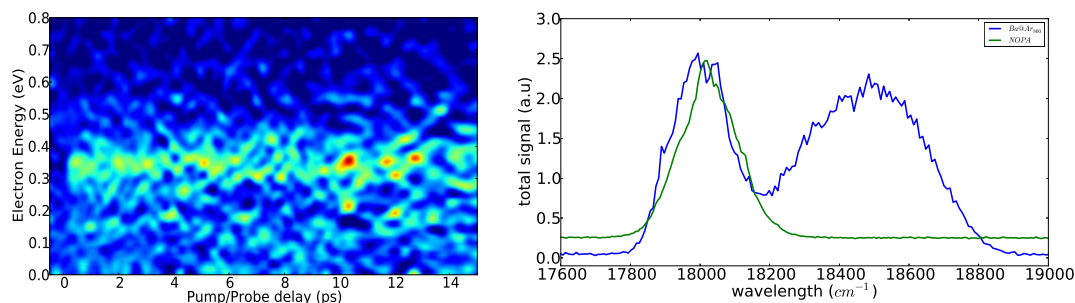
**Figure 6.7** – Modélisation théorique du spectre de photoélectron résolu en temps, suite à l’excitation du système  $CaAr_{55}$  dans la bande  $\Sigma$  (d’après [32]).

Le comportement général de l’expérience réalisée sur l’atome de baryum se retrouve sur la modélisation de la dynamique de l’atome de calcium. Nous notons tout de même une dynamique plus lente pour le baryum qui est plus lourd et à donc plus d’inertie.

## 2.2 Dynamique de relaxation de $BaAr_n$ excité dans la bande $\Pi$

Nous avons pu conduire les mêmes expériences pour une excitation dans la bande  $\Pi$ . Le spectre du laser utilisé est indiqué sur la (figure 6.8 :droite). Le spectre de photoélectron résolu en temps observé (figure 6.8 :gauche) ne présente aucune dynamique apparente, dans la limite de notre détectivité. Ces expériences étaient en effet très délicates du fait de la faible intensité du NOPA et de son instabilité. Il se peut cependant d’une légère dynamique soit présente aux temps très courts, mais les résultats expérimentaux ne permettent pas de l’assurer.

Cette évolution montre que l’excitation dans l’état  $\Pi$  ne conduit qu’à un faible réaménagement de l’environnement de l’atome de baryum.



**Figure 6.8** – (gauche) Spectre de photoélectrons expérimental de la bande II résolu en temps à un photon sonde. L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge. (droite) Spectre Nopa utilisé pour l'expérience.

### 3 Taux d'éjection de $Ba^*$ après excitation à 266 nm

La thèse d'Antoine Masson [97] a mis en évidence l'éjection d'atomes de baryum excités provoqué par une excitation électronique à 266 nm. Les calculs de dynamique qu'il a conduit en collaboration avec l'équipe de F. Spiegelmann et M.-C. Heitz de l'Université Paul Sabatier, n'a pas montré (même qualitativement) cette tendance. Ceci a motivé une mesure quantitative de ce taux d'éjection. Nous avons réalisé cette mesure en utilisant l'excitation femtoseconde.

#### 3.1 Méthode de detection

Il est connu que la détectivité des galettes de microcanaux est sensible à la vitesse de la particule l'atteignant. A énergie d'extraction donnée, un électron et un ion n'auront donc pas la même efficacité. La méthode la plus fiable pour mesurer ce taux, donc ce rapport entre le nombre d'électrons et d'atomes de baryum excité est donc le comptage de particule, après avoir augmenter la tention d'alimentation du détecteur, jusqu'à saturation. Ceci est rendu possible par la faible intensité du signal (quelques événements répartis sur l'image pour chaque tir). Une procédure de centroïding a été utilisée, en calculant tir à tir la position moyenne de chaque impact présent sur l'image.

La mesure a été effectuée pour un délai pompe/sonde de 42 ps. Nous avons corrigé les intensités observées par le signal obtenu avec l'application de la pompe seule et de la sonde seule. La mesure a été réalisée deux fois en intercalant les mesures sur les ions et les électrons.

### 3.2 Taux d'éjection

On mesure en moyenne 70 électrons par tir laser, pour 39 ions  $Ba^+$ . On peut déduire que le ratio entre électrons et ion  $Ba^+$  est de l'ordre 58% ce qui signifie que la quantité d'ions est relativement importante vis à vis du nombre d'électrons. On peut confirmer alors le résultat du taux d'éjection de  $Ba$  qui a été observé en fonction de la longueur d'onde dans la gamme d'excitation 262-285 nm en utilisant le dispositif d'EDELWEISS. Ce ratio observé est important dans la mesure ou l'éjection du Ba n'est, pour le moment, pas prédit par les simulations [97].

# DABCO déposé sur un agrégat d'argon : Spectroscopie et dynamique

Nous présentons ici l'ensemble des résultats expérimentaux portant sur le système DACBO  $\cdots Ar_n$  [103].

## 1 Introduction

### 1.1 La molécule DABCO

Nous étudions ici, à la place d'un atome métallique, une molécule déposée sur un agrégat d'argon. La molécule de 1,4 – *diazabicyclo* – [2, 2, 2]*octane*(DABCO) est une molécule compacte (voir Figure 7.1 dont le premier état excité est de fort caractère Rydberg : sa fonction d'onde est 90% Rydberg-3s [104].

Les molécules sont habituellement étudiées soit isolées en phase gazeuse, soit dans une matrice ou un solvant. Les agrégats constituent un milieu perturbatif intermédiaire entre l'atome isolé et une matrice puisque, les atomes de l'agrégat sont beaucoup plus libres et peuvent s'adapter à la présence d'une molécule, surtout si celle-ci est située à la surface de l'agrégat.

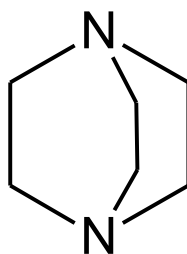
Cependant, l'état électronique fondamental  $S_0$  de la molécule DABCO est un état de valence par nature. Par conséquent, des effets de solvation différents devraient apparaître lorsque la molécule est promue dans l'état de  $S_1$ . Soit  $4.4365 \pm 0.0003$  eV l'énergie nécessaire pour peupler cet état  $S_1$  [105]. Dans ce chapitre nous allons com-



biner l'information de la spectroscopie et de la dynamique ultra-rapide pour réaliser une interprétation complète et la caractérisation de ce processus.

La molécule DABCO [106] est particulièrement intéressante et bien adaptée. Elle a été largement étudiée [104, 107, 108] en raison du caractère de Rydberg de son état de  $S_1$  du à ses contraintes dans sa géométrie et à sa faible énergie d'ionisation [109, 110]. De plus, elle ne présente qu'un seul mode vibrationnel de faible énergie [105, 111, 112] qui est le mode torsion fortement anharmonique. Des calculs sur la molécule isolée ont également été effectués [104, 113]. L'interaction avec différents solvants, dont les agrégats d'argon a été largement étudiée par spectroscopie comme par la théorie [114–116].

Il est intéressant de remarquer que le déplacement spectroscopique de l'état  $S_1$ , de DABCO à  $DABCO \cdots Ar_3$  augmente régulièrement de  $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$  pour chaque atome d'argon [115]. La dynamique de relaxation micro-seconde de la molécule solvatée a également été mesurée et a montré un déclin de fluorescence des  $1.8 \mu\text{s}$  pour la molécule isolée et  $1.7$  à  $1.4 \mu\text{s}$  pour  $DABCO \cdots Ar$  selon l'emplacement relatif des atomes d'argon autour de la molécule DABCO [117]. Cette réduction du temps a été interprétée en terme de modification dans le croisement intersystème vers l'état triplet, induite par la solvation. Récemment, Mathivon et col. [118, 119] a réétudié les états électroniques de la molécule neutre et ionique  $DABCO \cdots Ar_n$  (petit n) au moyen de méthodes théoriques modernes. Cette étude a permis de caractériser les extréma de la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental. L'évolution des états électroniques excités a été cartographiée. Il a été montré que les états électroniques de la molécule solvatée présentent également un caractère Rydberg, comme la molécule isolée et que la dynamique de paquet d'ondes sur ces potentiels peut-être être complexe.



**Figure 7.1** – Formule de la molécules de 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octane (DABCO)

## 1.2 Dynamique des états de Rydberg en matrice

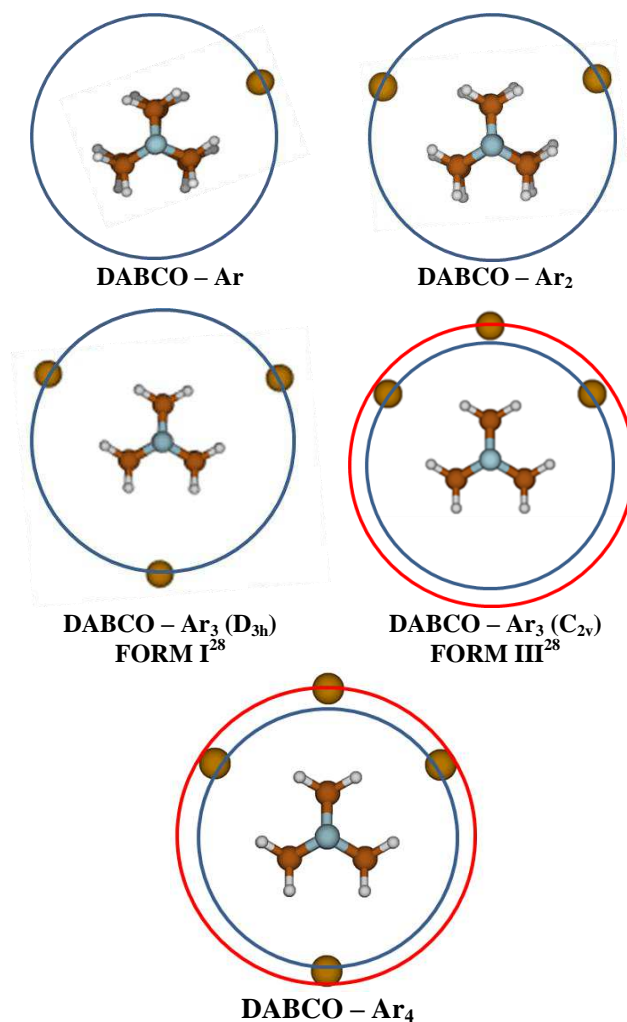
En phase condensée, la solvataion perturbe fortement les états électroniques excités des molécules, provoquant un changement dans la dynamique des réactions. Ces effets peuvent découler de modifications d'énergie dans des états électroniques excités ou même du changement dans l'ordre des états excités. Un exemple classique étant de solvataion différentielle des états  $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$  dans les molécules organiques. Généralement les effets de solvataion deviennent très importants pour les états de Rydberg diffus. En effet, tel qu'observé dans des matrices de gaz rares depuis longtemps, l'énergie des niveaux de Rydberg est déplacée vers le haut [120, 121] jusqu'à ce que brusquement la bande de conduction soit atteinte pour un nombre quantique  $n$  plutôt faible.

Cela résulte de la répulsion entre les orbitales Rydberg diffuses par les atomes de la matrice, jusqu'à ce que le nuage de Rydberg s'étend au-delà des premières couches et que le cœur ionique interagissent alors fortement [23, 121–124] (voir figure 7.2).

Des expériences de spectroscopie en temps réel dans les matrices ont été réalisées pour étudier l'influence des milieux condensés sur les états de Rydberg [125–127]. Cette interaction a été caractérisée dans des expériences sur des complexes de Van-der-Waals excités où un atome de Rydberg excité, Hg, interagit avec les gaz rares. Dans ces systèmes, le potentiel d'interaction est répulsif à longue distance en raison de l'interaction d'échange entre le Rydberg et les électrons de gaz rares. En revanche il est attractif à courte distance lorsque le noyau de l'ion n'est plus écranté par l'électron de Rydberg [128]. Bien sûr, plus le nombre quantique est élevé, plus le rayon de Rydberg augmente (comme le carré du nombre quantique) et plus grande est la distance de commutation.

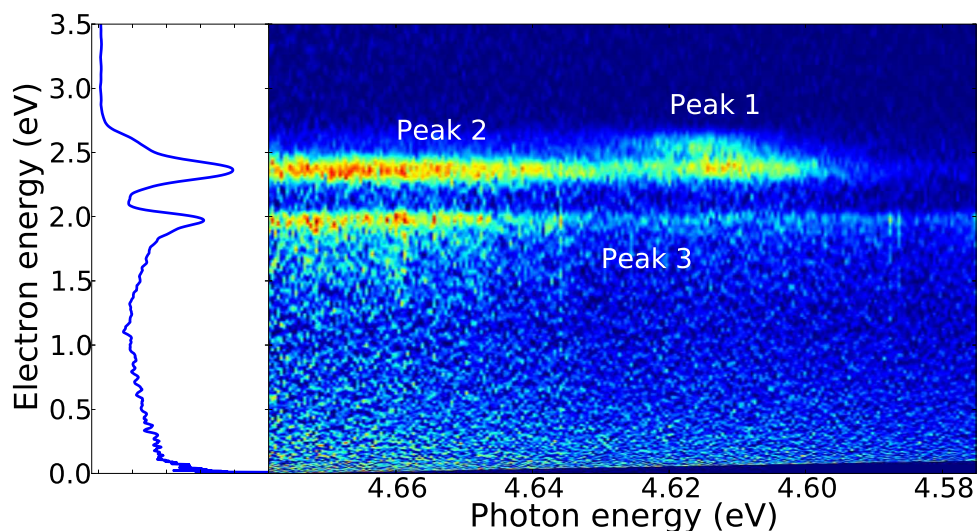
## 2 Spectres d'absorption

Le spectre d'action de la molécule DABCO déposée a été mesuré par REMPI[1+1] sur la gamme 275-265 nm par pas de 0,025 nm. Les spectres de photo-électron ont été recueillis pour chaque longueur d'onde et sont représentés en Figure 7.3. Plusieurs bandes de photo-électrons sont observées, correspondant à des espèces de différents états excités ou différents états ioniques.



**Figure 7.2** – Les formes les plus stables de  $DABCO \cdots Ar_{n \leq 4}$  déduits des Refs. [118, 119]. Le cercle bleu correspond à la première couche de solvatation et le cercle rouge à la “seconde” couche.

Sur la Figure 7.3, on peut identifier le signal de photo-électrons de la molécule isolée de DABCO à 2 eV [104] (PIC 3). L'évolution de l'intensité de cette bande avec l'énergie des photons donne son spectre d'absorption REMPI. Quand on regarde la distribution des vitesses des ions, l'ion  $DABCO^+$  ne montre pas de vitesse orthogonale au faisceau moléculaire, soulignant l'absence de molécules éjectées après excitation, dans la plage de longueur d'onde étudiée ici. Le signal de photo-électron de DABCO à 2 eV n'est donc pas intéressant pour notre étude car il provient de molécules isolées dans le gaz de fond et dans le faisceau. Il ne donne pas donc d'information sur le



**Figure 7.3** – Signal de photoélectron en fonction de l'énergie d'excitation obtenu par REMPI . Le premier photon excite la molécule tandis que le second l'ionise. Puisque la même énergie de photon est employée pour les deux processus, l'énergie de photoélectron se déplace comme la longueur d'onde d'excitation change. Les spectres de photoélectron ont compensés l'augmentation d'énergie de sonde avec une correction linéaire. Du côté gauche : projection du spectre de photoélectron le long de toutes les longueurs d'onde. Les énergies de photoélectron sont celles prévues pour une expérience à 4.679 eV (265 nm).

	Energie <sup>a</sup> (eV)	Position de l'état sous IE (eV)	largeur à mi-hauteur (eV)	$\beta_2$	$\beta_4$
Peak 1	2.56	-2.12	0.12	[268.5 - 269 nm] $1.0 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.1$
				[265 - 268.5 nm] $0.8 \pm 0.1$	$0.0 \pm 0.1$
Peak 2	2.35	-2.33	0.11	$0.8 \pm 0.1$	$0.1 \pm 0.1$
Peak 3	1.96	-2.72	0.14	$1.1 \pm 0.1$	$0.0 \pm 0.1$

TABLEAU 7.1 – <sup>a</sup> Pour un spectre de photoélectron pris à 265 nm (4.679 eV). Les paramètres d'anisotropie sont moyennés sur l'ensemble de la gamme de signal.

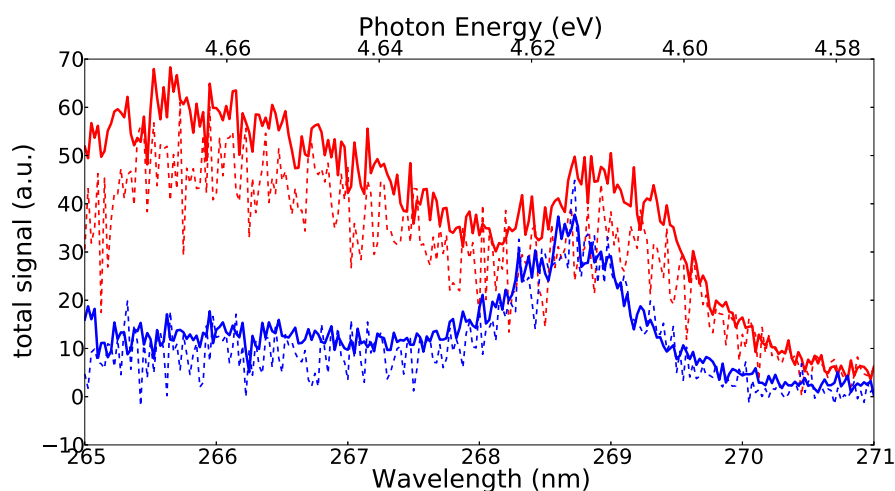
système  $DABCO \cdots Ar_n$ .

Deux autres bandes de photo-électrons sont observées, correspondant à la molécule DABCO déposée sur l'agrégat (voir tableau 7.1).

Les spectres des pics 1 et 2 sont présentés dans la Figure 7.4. Ils présentent des comportements très différents. L'intensité des photo-électrons PIC 2 (énergie des photo-électrons à 2,35 eV) commence à monter pour un photon énergie  $\approx 4.585$  eV. On observe deux caractéristiques principales : une large distribution, culminant à  $\approx 4.610$  eV,

suivie d'un minimum à 4.623 eV, puis d'une large bande montante en intensité. L'intensité des photo-électrons du PIC 1 (photo-électron à 2,56 eV) commence à monter pour  $\approx 4.592$  eV (+7 meV par rapport à PIC 1,  $\approx 60$   $cm^{-1}$ ) pour générer une distribution large culminant à  $\approx 4.615$  eV (+ 23 meV,  $185$   $cm^{-1}$  du seuil). Le signal diminue aux énergies de photon plus élevées pour atteindre un plateau de faible amplitude à  $\approx 4.632$  eV (+ 40 meV,  $320$   $cm^{-1}$  du seuil).

L'évolution de la partie polarisé  $P_2$  de l'image est représentée sous forme de lignes en pointillés. Il montre une polarisation semblable pour les deux évolutions, avec une légère différence dans la gamme 268-269 nm.



**Figure 7.4** – Signal REMPI des deux structures du spectre de photoélectron de DABCO –  $Ar_n$ . Ligne continue : signal total. Ligne pointillée : Composante  $P_2$  du signal. (Blue) PIC 1 (Rouge) PIC 2. Voir la Table 7.1.

Puisqu'aucun état excité ne semble être accessible par l'excitation vers 265-266 nm [119], ni aucune transition vibrationnelle spécifique dans l'agrégat cluster, la raison de la présence des PIC 1 et 2 doit être recherchée dans le processus de solvation.

Le décalage dans les seuils des bandes de  $\approx 60$   $cm^{-1}$  et la différence de 0,21 eV dans le potentiel d'ionisation suggèrent deux sites de solvation différents pour les deux bandes de photo-électrons.

Celui qui donne la plus haute énergie des photo-électrons et le seuil d'absorption plus élevé doit correspondre au plus grand nombre d'atomes d'argon interagissant avec la molécule DABCO. Cela provient des résultats expérimentaux de Shang et coll. [115] montrant une déstabilisation de  $S_1$  par des atomes d'argon confirmés dans les calculs

de Mathivon al [119]. Notons que la surface de l'agrégat d'argon est décrite pour être liquide, même à 34 K (c'est-à-dire la température de l'agrégat).

Par conséquent, la molécule DABCO est probablement en équilibre entre les deux sites dans l'état électronique fondamental. Nous avons montré l'existence de deux conformations différentes du DABCO, en équilibre, isomères (seuil d'apparition différent). Ce n'est pas surprenant dans le cas de tel agrégat d'argon aussi grand ( $\approx 800$  atomes) [129]. Deux isomères existent aussi dans l'état  $S_1$ , car nous mesurons aussi deux potentiels d'ionisation après excitation.

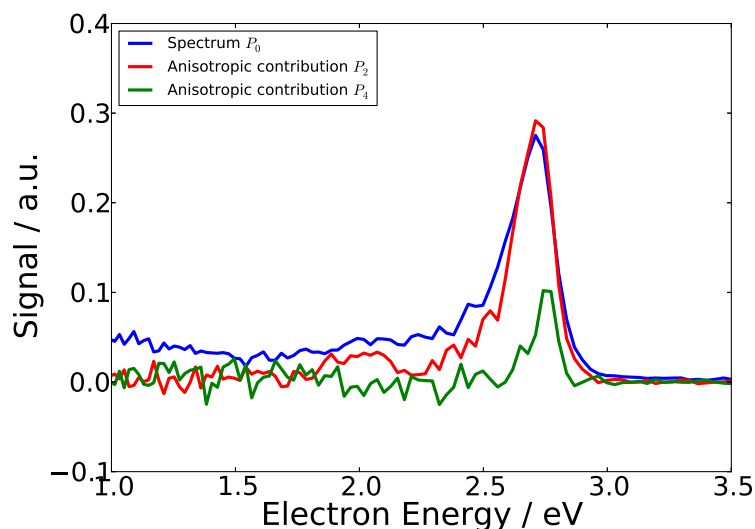
### 3 Dynamique de relaxation de DABCO\*

#### 3.1 Spectre de photo-électron

La figure 7.5 montre le spectre de photo-électron obtenu par ionisation avec la troisième harmonique du laser femtoseconde (photons de 4.677 eV) sur la molécule de DABCO déposée sur un agrégat d'argon. L'énergie des photoélectrons mesurée pour la molécule déposée est d'environ 2,70 eV ( $\beta_2 \approx 1, \beta_4 \approx 0$ ). Une contribution de  $P_4$  à l'anisotropie est observée pour le pic à 2,75 eV ( $\beta_4 \approx 0,5$ ). Cette dernière observation est la signature d'un processus de deux photons non résonant. Il est également révélateur de l'énergie d'ionisation verticale de la molécule DABCO déposée. En effet, la symétrie du DABCO dans son état  $S_1$  étant  $A'$ , son ionisation à un photon conduit à un signal sans  $P_4$ . Le pic principal (ionisation résonante depuis  $S_1$ ) contient des informations sur la relaxation du niveau intermédiaire  $S_1$ , qui sera décrite ci-dessous. La molécule DABCO déposée montre une bande de largeur 0,15 eV, plus nette que celle du DABCO isolé, mesurée dans les mêmes conditions de laser.

Le contribution  $P_4$  de l'anisotropie montre une largeur de 0,10 eV, à la limite de résolution de notre détecteur. L'énergie d'ionisation verticale de DABCO déposée est mesurée aussi à  $6.60 \pm 0.15$  eV. Cette valeur est environ 0,72 eV supérieure à l'énergie mesurée pour la molécule isolée [104, 110]. La variation de l'énergie d'ionisation correspond à la différence d'énergie de solvation entre la molécule neutre et l'ion, pour la géométrie d'état fondamental  $S_0$ .

Dans un travail antérieur sur la molécule TDMAE, la différence de d'énergie d'ionisation a été mesurée à environ 0,34 eV [20]. Il semble ici que la solvation de l'ion



**Figure 7.5** – Spectre de photo-électron de DABCO déposé sur agrégat d’argon, obtenu par ionisation à deux photons de 265.1 nm (largeur à mi-hauteur de 2.12 nm) suivi d’un traitement p-BASEX.

DABCO<sup>+</sup> soit beaucoup plus forte que celle pour TDMAE. C’est probablement parce que, dans TDMAE, les charges sur les atomes d’azote sont protégées par les 8 substituants méthyle, isolant les atomes d’argon et donc limitant la stabilisation.

La forme asymétrique des deux spectres de photo-électron confirme l’hypothèse précédente de l’existence de deux sites dans l’état fondamental pour la molécule déposée sur agrégat. À cette énergie d’électron (2.7 eV) la résolution devient insuffisante pour résoudre les deux pics de photo-électrons provenant des isomères de l’état fondamental.

### 3.2 Dynamique aux temps courts / sonde à un photon

Le signal de photo-électrons résolu en temps est présenté sur la figure 7.6 pour une pompe de 265,1 nm et une sonde de 399 nm (3,10 eV) ; les deux lasers ayant la même polarisation (parallèle au détecteur).

Le signal obtenu présente des pics dont la position évolue dans le temps. Cette évolution concerne les intensités, comme habituellement observé pour une relaxation moléculaire [104, 130], mais concerne aussi la position centrale de l’énergie des photo-électrons. Récemment, il a été démontré que la relaxation du baryum déposé sur un



agrégat d'argon [131] présente un tel comportement. La complexité du signal observé a justifié la mise au point d'une technique de décomposition des spectres qui est décrite en annexe A.

L'état initialement peuplée qui est sondé, montre un pic à 0,88 eV ayant une dynamique dans sa position. Son intensité semble se répartir sur deux canaux sortants : un seul restant à la même énergie, autour de 0,9 eV (trajectoire 1, jaune) et l'autre (trajectoire 2) légèrement plus faible en énergie à l'autocorrelation et descendant en douceur en énergie entre 0 et 0,6 ps. Au delà de 0,6 ps, la trajectoire 2 converge vers une énergie de photo-électrons d'environ 0,73 eV. En fait, après une analyse minutieuse, la trajectoire 2 montre un profil non gaussien, qui peut être décomposé en deux sous-trajectoire gaussiennes, ayant un écart d'énergie constant entre elles (sous-trajectoire 2a et 2b comme indiqué sur la figure). Par la suite, la trajectoire 2 se réfère à la somme des sous-trajectoire 2a et 2b, sauf pour la position en énergie où c'est celle de la sous-trajectoire majoritaire qui sera considérée dans les évolutions.

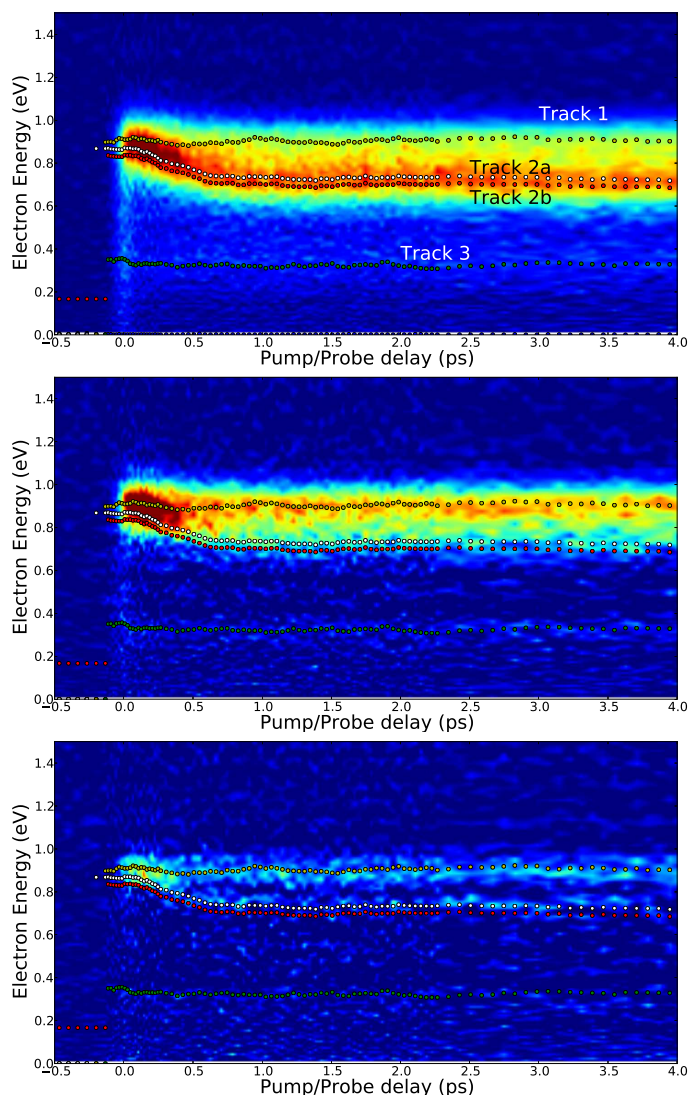
Le signal observé à environ 0,38 eV est due à la molécule de DABCO isolée [104] (piste 3), et le signal à très basse énergie est attribué à un processus autoionisation de faible efficacité.

Les résultats présentés ici correspondent à une taille d'agrégats moyenne de 800 atomes. Une étude similaire, ce qui n'est pas rapporté ici, a été réalisée sur des agrégats plus petits. Nous n'avons pas observé de différence remarquable (sauf dans l'intensité globale du signal). Par conséquent, nous ne présentons pas ici l'évolution en taille.

Nous pouvons ajuster ce déclin en énergie. L'ajustement de la position de la trajectoire 2 en fonction du temps, avec une évolution en exponentielle décroissante, donne un temps de relaxation de 270 fs (Voir figure 7.7).

Quand on regarde la somme des intensités des trajectoires 1 et 2 (voir Figure 7.8-haut), il semble que le signal reste presque constant pour l'échelle de temps affichée. Les intensités décomposées montrent quelques fluctuations hors du bruit attribué à la procédure de décomposition de trajectoire utilisée. En effet, à des temps courts, les deux voies principales sont chevauchent en énergie et la distribution des signaux relative est indéterminée, c'est-à-dire très sensible au bruit expérimental. Grossièrement, on peut considérer que l'intensité des deux trajectoires est constante au cours de la première picoseconde. Ce n'est pas le cas lorsqu'on regarde la composante  $P_2$  du signal (voir Figure 7.6). Au départ, les voies principales se superposent, et le signal

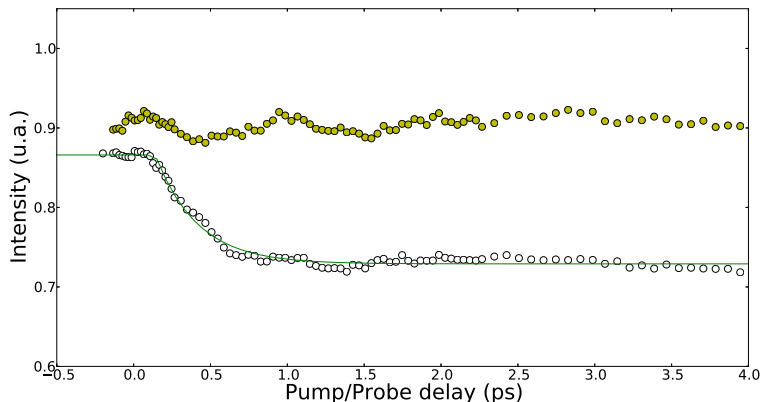




**Figure 7.6** – Spectre de photo-électron résolu en temps pour une pompe à 265 nm et une sonde à 392 nm, les deux polarisations étant parallèles. L'évolution est donnée pour le signal total  $P_0$  (haut), la décomposition en polynôme de Legendre du deuxième ordre  $P_2$  (milieu) ainsi que la décomposition en polynôme de Legendre du quatrième ordre  $P_4$  (bas). Les points représentent le résultat de la décomposition en trajectoire est décrite en annexe A.

total semble polarisé alors que'à temps plus long, seule la trajectoire 1 reste fortement polarisée  $\beta_2 \approx 1,5 / \beta_4 \approx 0,4$  (à comparer avec  $\beta_2 \approx 0,3 / \beta_4 \approx 0,0$  pour trajectoire 2).

Cela souligne l'origine commune des deux trajectoires : une même espèce excitée sur l'agrégat peut conduire à deux structures différentes. Une structure conduit

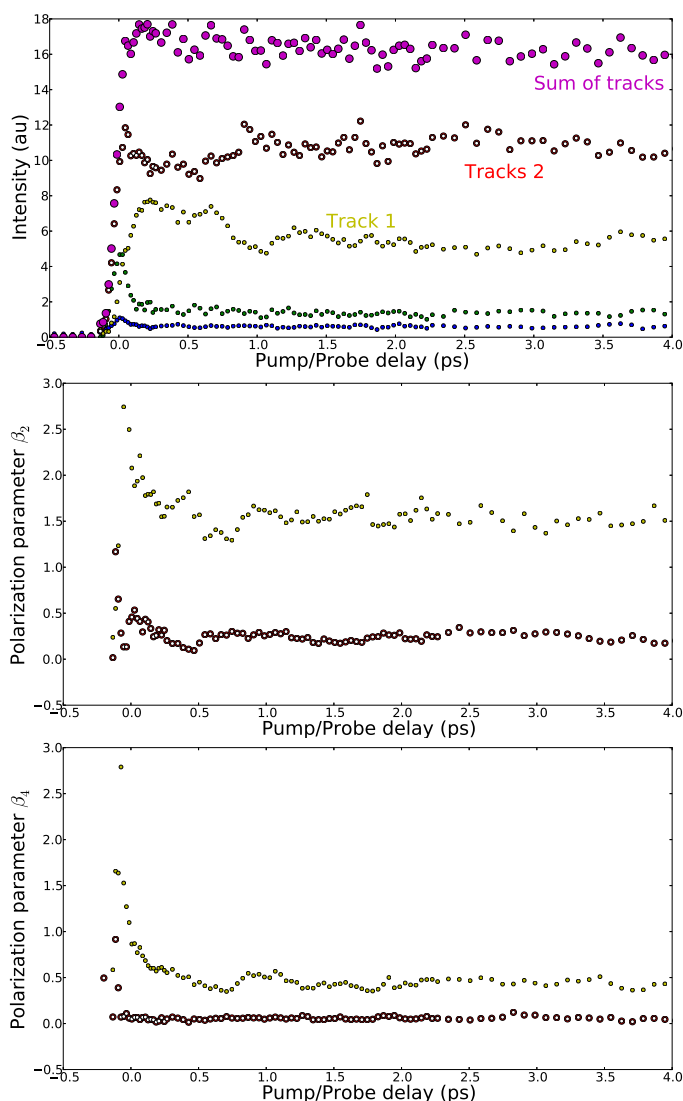


**Figure 7.7** – Evolution de l'énergie des deux trajectoires principales données par la décomposition conjointe de la séquence de spectres. L'évolution de l'énergie est ajustée par une exponentielle décroissante de  $270 \pm 10$  fs.

à l'émission d'un électron polarisé d'énergie 0,90 eV (trajectoire 1) et l'autre d'un électron d'énergie 0,73 eV (trajectoire 2). Notons que le ratio d'intensité entre les trajectoires 1 et 2 est 1 :2. Néanmoins, ce rapport des intensités est affecté par une forte anisotropie de rotation (voir plus loin). Basée sur la forme du potentiel  $S_1$  décrit dans la référence [118], la distance entre DABCO et argon augmente après excitation. Cette dynamique de solvation peut déstabiliser la deuxième couche de solvation et induire une dynamique de grande échelle. Le photon de sonde porte le paquet d'onde dans le potentiel ionique  $D_0$ . Étant donné que la partie longue distance de  $S_1$  est plate, un signal de photoélectrons  $\ll$  assez constant  $\gg$  est rapidement observé

En regardant les énergies relatives entre l'état ionique et les états excités (voir tableaux 7.1 et 7.2) on peut relier le signal donné par l'expérience de spectroscopie nanoseconde au signal obtenu dans l'expérience décrite ici : le PIC 1 provient la trajectoire 1 et le PIC 2 provient de la trajectoire 2. La différence en énergie ( $\Delta E_i = E_{Trajectoire\ i}(4\ ps) - E_{PIC\ i}(4\ ns)$ ) peut être attribuée à une inexactitude dans la mesure de la longueur d'onde UV pour l'expérience de fs et sur le délai entre la pompe et la sonde : l'énergie finale n'est pas atteinte dans un délai aussi court.

Comme nous l'avons déjà vu, il apparaît clairement sur la figure 7.3 à 4,61 eV qu'il existe deux isomères présents dans le jet après le dépôt de la molécule DABCO sur l'agrégat d'argon. Ces pics sont séparés de 0,21 eV. La structure correspondant à la plus haute énergie d'électron est la plus solvatée dans  $S_{1a}/S_{1b}$  (PIC 1). Il est normal



**Figure 7.8** – Résultat de la décomposition conjointe des trajectoires, intensités (haut), paramètre d’anisotropie d’ordre 2  $\beta_2$  (milieu) et d’ordre 4  $\beta_4$  (bas) pour une excitation à 265 nm et une ionisation à 399 nm, en polarisation parallèle. La couleur des points se rapporte aux trajectoires de même couleur sur les figures 7.6. Les intensités des sous-trajectoires 2a & 2b sont sommées sous le label « trajectoire 2 ». Les points magenta montrent la somme des intensités des trajectoires 1 et 2.

pour les grands agrégats de présenter de nombreux sites d’accueil sur leur surface. Les expériences réalisées sur l’électron solvate dans l’eau montre des bandes dans le spectre de photo-détachement d’électrons qui peuvent être facilement identifiés sous forme d’isomères intérieurs et extérieurs [132]. Cela provient de la technique de dépôt

	Energie à 4 ps (eV)	Position de l'état sous IE (eV)	largeur à mi-hauteur (eV)
Trajectoire 1	0.90	-2.20	0.11
Trajectoire 2	0.73	-2.37	0.12

TABLEAU 7.2 – Energies de photo-électron pour une pompe de 265.1 nm une sonde à 399 nm (3.13 eV).

	$\beta_2(3ps)$	$\beta_4(3ps)$	$\beta_2(400ps)$	$\beta_4(400ps)$
Track 1	$1.5 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$	-
Track 2	$0.3 \pm 0.1$	$0.0 \pm 0.1$	$0.28 \pm 0.1$	-

TABLEAU 7.3 – Paramètres d'anisotropie de photoélectron aux délais 3 ps et 400 ps collectées avec les deux polarisations de laser étant parallèles. Les paramètres d'anisotropie sont des valeurs moyennées. Ils sont calculés sur la gamme entière de signal.

par pick-up, qui dépose la molécule à la surface de l'agrégat. Le fait qu'elle y reste est prouvé par la polarisation des électrons éjectés qui est assez élevé  $0,4 < \beta < 1,5$ ; Cela ne peut être le cas que si les électrons sont éjectés de la surface.

Plus intéressant encore, on observe que pendant le processus de solvation de l'état excité, une seule espèce se convertit. En effet sur la Figure 7.6, le signal de photoélectrons résultant d'une excitation à 265 nm (4,68 eV) se décompose en une trajectoire 1 qui n'évolue pas alors que la trajectoire 2 conduit à des énergies de plus basses énergie (0,17 eV). Puisqu'aucune relaxation électronique ne devrait découler de  $S_1$ , même déposé sur l'agrégat, nous mettons ici en évidence un processus de réorganisation de la couche de solvation au cours du temps, avec une constante de temps de 270 fs pour la première couche, ce qui, étant donné le nombre d'atomes dans l'agrégat est raisonnable. Cette réorganisation pourrait correspondre à une réorientation de la molécule DABCO avec ses orbitales de Rydberg diffuses. Dans l'état de  $S_1$ , ceux-ci pourrait tendre à éloigner la molécule des atomes de la surface et à induire une rotation de la molécule par rapport à la surface de l'argon, lui montrant un de ses côtés limitant ainsi également le nombre d'argon dans la première couche.

En comparant le ratio des isomères (Figure 7.4 à 4.618 eV), nous observons un rapport d'environ 1 :1 en faveur du PIC 1 d'énergie la plus haute alors qu'il devient 1 :5 en faveur de la moins solvatés à 265 nm. Néanmoins, pour une excitation à 265 nm, comme nous l'avons vu ici dans l'étude résolue en temps, l'intensité de signal aux temps courts montre une distribution initiale principalement localisée sur le signal attendu pour l'espèce solvaté. La distribution se divise plus tard en deux trajectoires 1

et 2 qui convergent respectivement vers les PICS 1 et 2. Ainsi, avec l'excès d'énergie libérée dans la population de  $S_1$  à 265 nm au sein de l'agrégat, l'isomère le plus solvaté dans l'état fondamental  $S_0$  se convertit partiellement (trajectoire 2) en l'autre isomère dans l'état  $S_1$ , tel qu'indiqué précédemment. Ceci apparaît également dans les expériences de spectroscopie nanoseconde, gardant présent à l'esprit que l'ionisation est une ionisation résonante REMPI [1 + 1] :  $S_1$  est excité et un second photon  $\approx 266$  nm ionise la molécule dans les 5 ns, durée d'impulsion de nanoseconde, c'est-à-dire après que la conversion ou la relaxation de la solvation se soit produite. Comme nous l'avons vu plus haut, pour une excitation à 265 nm le rapport entre le PIC 1 et le PIC 2 est en accord approximatif avec le rapport d'intensité 4 observé dans les expériences de dynamique femtoseconde. Par conséquent, la montée du signal du PIC 2 pour une énergie supérieure à 268 nm n'est pas due à une absorption plus élevée mais d'une conversion d'un isomère à l'autre dans l'état  $S_1$ . Ce processus de conversion commence probablement au sommet du *PIC* 1 soit à  $\sim 23$  meV ( $185$   $cm^{-1}$ ) au-dessus du seuil d'absorption de  $S_1$ , ce qui donne de l'énergie minimale nécessaire pour que ce processus se produise. 40 meV ( $320$   $cm^{-1}$ ) au-dessus du seuil d'absorption de  $S_1$ , la plupart des espèces disponibles pour une conversion semble affectée depuis l'intensité du PIC 2 atteint un plateau. Néanmoins, le rapport entre les deux bandes augmente progressivement, signature de l'augmentation continue de la conversion avec l'absorption.

Enfin, comme prévu à partir de l'analyse REMPI-PES, aucune trajectoire qui correspondrait à l'éjection de molécules DABCO n'est observée. Ce n'est pas surprenant puisque le surplus d'énergie fournie par l'excitation n'est pas suffisant pour induire l'éjection, tout en étant suffisant pour conduire le processus de conversion.

### 3.3 Dynamique aux temps courts / sonde à deux photons

L'ionisation multiphotonique est une technique complémentaire à l'ionisation à un photon pour la caractérisation de la dynamique [104, 133]. En effet, cette technique profite de résonances intermédiaires pour exacerber l'ionisation sélectivement pour certaines géométries bien définies, mettant l'accent sur des changements qui ne seraient pas visibles autrement. La figure 7.9 montre la dynamique résolue en temps de DABCO  $\cdots Ar_n$ , excité à 265 nm et sondé à 792 nm. La même dynamique de relaxa-

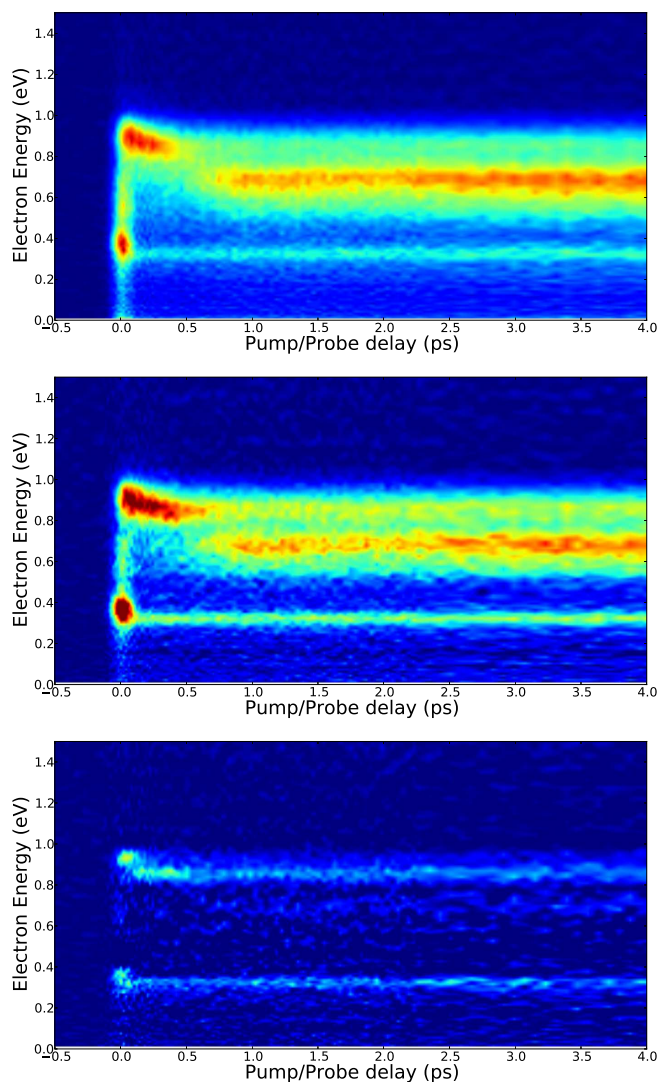
tion que précédemment apparaît clairement. Cependant, après une courte relaxation, l'évolution apparaît comme un saut d'une géométrie à l'autre. Il semble qu'une résonance intermédiaire dans les états électroniques excités, atteints par la sonde à 792 nm, disparaît lorsque l'interaction du DABCO avec son environnement a été modifiée au cours de la dynamique. Quand on regarde plus attentivement, en particulier la composante de  $P_4$ , un autre saut apparaît également à retard de temps très court.

Ces sauts sont explicables par les calculs MRCI de DABCO  $\cdots Ar_{n \leq 3}$  [119], qui montre des évolutions non parallèles des énergies des états de Rydberg en fonction de la distance DABCO  $\cdots Ar$ .  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  et  $S_4$  ayant un comportement différent avec la distance de l'argon, les résonances sont localisées à une géométrie particulière de la surface d'énergie potentielle, donc à un moment précis de la dynamique. Notons que ces diverses évolutions sont comprises par les différents états de Rydberg de caractère  $s$  et  $p$ . En conséquence, les moments de transition  $S_{p'}(p' \geq 1) \leftarrow S_p(p' \geq 1)$  sont attendus comme importants.

Du point de vue de la polarisation, les électrons d'énergie plus faibles ( $0,7 \sim \text{eV}$ ) montrent une polarisation  $P_2$  beaucoup plus forte que pour la sonde à un photon alors que pour les énergies plus élevées les électrons montrent une polarisation  $P_4$  beaucoup plus importante qu'à un photon. L'ajout d'un état intermédiaire dans le processus d'ionisation est compatible avec ces augmentations en polarisation, puisqu'un nouvel état intermédiaire est impliqué dans la transition.

## 4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons examiné la dynamique de relaxation d'une molécule électroniquement excitée dans un état de Rydberg de caractère  $s$ , en présence d'un milieu chimiquement inerte. Cela rejoint les différents autres chapitres de cette thèse, tout en ajoutant des caractéristiques propres à la molécule DABCO : l'anisotropie du cœur atomique, donc des états électroniques excités. De ce fait, deux sites de solvation sur l'agrégat ont été observés par des méthodes spectroscopiques, différant par un seuil d'absorption de  $60 \text{ cm}^{-1}$  et d'une énergie de photoélectrons de 0,21 eV. Les énergies de photoélectrons, la polarisations des électrons, et les spectres d'absorption indiquent tous qu'une dynamique dans l'état excité conduit à la conversion d'un site vers un autre (voir Figure 7.10). Il s'agit d'un rare exemple de cette observation et il est peut-être

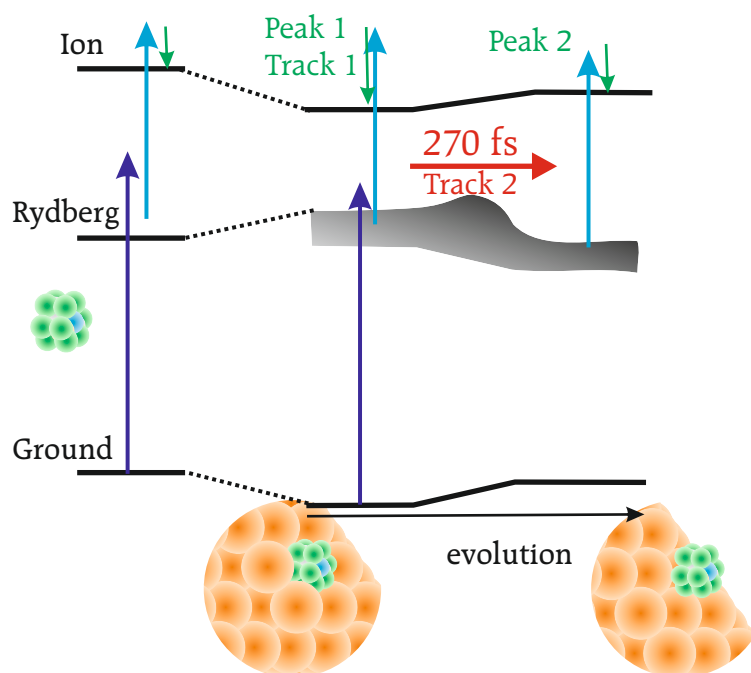


**Figure 7.9** – Spectre de photo-électron résolu en temps pour une pompe à 265 nm et une sonde à 792 nm, les deux polarisations étant parallèles. L'évolution est donnée pour le signal total  $P_0$  (haut), la décomposition en polynôme de Legendre du deuxième ordre  $P_2$  (milieu) ainsi que la décomposition en polynôme de Legendre du quatrième ordre  $P_4$  (bas).

imputable à une réorientation de la forme en ballon de Rugby de molécule DABCO à la surface de l'agrégat.

Une dynamique de 270 fs a été mesurée pour le changement d'environnement. La hauteur de la barrière a été mesurée à  $185 \text{ cm}^{-1}$ . Pour une énergie de  $320 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus du seuil d'absorption, environ 85 – 70% des molécules subissent une dy-





**Figure 7.10** – Bilan schématique des conclusions expérimentales

namique de solvation. Les autres 15 – 30% des molécules déposées n’ayant aucune dynamique.

Grâce à ce travail, plusieurs questions importantes peuvent être tirées sur la dynamique de relaxation ultrarapide des molécules déposées aux interfaces (liquide-gaz). Cela comble le fossé entre les études réalisées en phase gazeuse pure [25, 104, 134] et celles conduites en matrices [121, 122, 125–127].



## **PARTIE IV**

### **Conclusions**

# Conclusion

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier le comportement d'un atome métallique soumis à une excitation électronique lorsqu'il est dans un environnement confiné. L'idée sous-jacente était d'explorer le comportement d'un état électronique excité non réactif en milieu isolé (un état de Rydberg d'un atome) lorsqu'il est soumis à une interaction avec un milieu lui-même non réactif (l'agrégat d'argon). Nous avons donc observé comment un élément perturbateur, ou autrement dit, une borne imposée aux fonctions d'ondes de l'atome, pouvaient induire une complète redistribution des états électroniques excités. La présence d'un paramètre qui est la distance entre l'atome et la borne, ouvre alors la voie à un couplage entre les états, et donc à une relaxation électronique extrêmement rapide.

Afin de modéliser cette problématique, je me suis intéressé, dans cette thèse, à l'étude de l'atome de baryum et de l'atome de potassium déposé sur un agrégat d'argon. Une étude complète conduite sur la molécule de DABCO déposée sur agrégat a aussi été ajoutée. Elle se rapproche des deux précédentes par le fait que la molécule est excitée dans un état diffus non relaxant dans la molécule isolée.

Ces études expérimentales ont été réalisées, portant sur l'excitation électronique du métal ou de la molécule déposé sur un agrégat d'argon. Il s'agit d'une étude spectroscopique, pour identifier les spectres d'absorption du système ainsi formé, et d'une étude dynamique, pour observer la dynamique résolue en temps des bandes mesurées. Dans ces études, nous avons utilisé la spectroscopie de photo-électron et l'imagerie de vitesse des ions. L'étude spectroscopique nous a permis de déterminer expérimentalement les spectres d'absorption et d'action pour l'éjection du système excité, dans la gamme du premier état électronique excité. Pour les métaux, excités tous deux sur un état II,

Nous avons observé les bandes  $\Sigma$  et  $\Pi$  correspondant à la levée de dégénérescence. Les deux atomes diffèrent par leur comportement : le potassium excité dans l'état  $\Sigma$  est très rapidement éjecté, alors que le baryum reste principalement sur l'agrégat. Une étude résolue en temps a été réalisée, afin d'observer la dynamique de relaxation du métal excité dans les bandes observées par la spectroscopie. Les deux métaux ont montrés des comportements très différents qui ont été interprétés sur la base de leur potentiels d'interaction avec l'agrégat. La molécule de DABCO, excitée dans un état de Rydberg  $3s$ , a montrée une spectroscopie très différente, liée à la présence de deux sites de solvation sur l'agrégat. La dynamique obtenue a montré la relaxation d'un site à l'autre dans l'état excité.

Pour ce qui est de la partie théorique de ma thèse, je me suis focalisé sur le cas monoélectronique du potassium. J'ai utilisé des méthodes permettant de simplifier le calcul de la structure électronique en ne conservant que le seul électron de valence, qui évolue dans un potentiel modélisé. Ce potentiel est construit à partir de pseudo potentiels semi-locaux à cœur polarisable, qui réunissent les électrons de cœurs et le noyau de chaque atome. Dans ce cadre nous avons utilisé deux types de pseudo-potentiels pour reproduire les propriétés respectives de l'alcalin  $K^+$  et de l'atome d'argon en présence de l'électron de valence. J'ai pu déterminer la relation entre géométrie et structure électronique en fonction de l'environnement de l'atome métallique.

Nous avons montré dans ce travail, en faisant varier la taille de l'agrégat d'argon, que l'atome de potassium, neutre, à l'état électronique fondamental, est situé à la surface de l'agrégat  $Ar_n$ . A l'inverse quand il est ionisé, les forces de polarisation deviennent importantes et nous avons observé que l'ion potassium adopte une position centrale entourée par une première couche de solvation complète. A partir de la géométrie d'équilibre du système étudié, nous avons déduit les propriétés statiques du système  $KAr_n$ , en utilisant une technique hybride quantique-classique, nous avons notamment repéré des structures particulièrement stables en examinant les énergies de liaison. Enfin, nous avons établi les spectres des transitions de l'état fondamental vers le premier état excité de potassium déposé sur un agrégat d'argon, nous avons remarqué que ces transitions dépendent généralement de la position et la symétrie des seconds voisins.

Nous avons ensuite étudié la dynamique non-adiabatique de système  $KAr_n$  dans les deux états  $4p-\Sigma$  et  $4p-\Pi$  en utilisant l'algorithme de saut de surface Tully. Les

simulations sont cohérentes avec l'expérience : la dynamique sur l'état  $\Pi$ , conduit à la stabilisation du potassium sur l'agrégat (l'atome de  $K^*$  reste attaché à la matrice d'argon au cours de temps). Sur l'état  $\Sigma$  nous avons trouvé une dynamique dissociative. Nous avons observé que l'atome de K reste lié pendant les premières 0.5 ps puis dissocie après le saut de surface vers l'état  $4p-\Pi_{3/2}$ .

L'étude se poursuivra, dans sa partie expérimentale, par l'étude d'états électroniques plus excités et d'agrégats de taille plus petite. Du point de vue théorique, la suite de cette étude passera par la mise en œuvre de méthodes et de modèles qui permettront de déterminer la relation entre géométrie et structure électronique en fonction du niveau d'excitation et de la taille  $n$  de l'agrégat. Une étude théorique similaire sur les alcalino-terreux pourrait aussi être envisagée, ce qui est plus complexe car deux électrons sont en couche de valence et beaucoup d'états sont doublement excités. Ceci a été réalisé sur des agrégats de grande taille [32,97], mais pas d'étude systématique n'a été réalisé sur les petite structures à ce jour.

## Annexe : Décomposition conjointe d'une séquence de spectres de photo-électrons

L'objectif de cette partie est de déterminer comment l'énergie, la forme et l'intensité des bandes de photo-électron évoluent dans le temps indiquant ainsi les modifications électroniques que subit le système étudié. Pour cela, il faut décomposer chaque spectre en raies dont on estime les centres, amplitudes et largeurs : c'est un problème de décomposition spectroscopique. Cette étude peut paraître triviale lorsque les spectres sont constitués de bandes dont la position en énergie est fixe. En effet, il suffit alors de suivre l'intensité des bandes en définissant des régions d'intérêt, ou en ajustant par des gaussiennes de position fixe [20]. Cela devient délicat lorsque la position des bandes varie dans le temps, et que des bandes apparaissent, disparaissent ou fusionnent. Les méthodes de chimiométrie classique ne permettent pas non plus de résoudre ce problème [135].

### **1 Principe de la décomposition**

Nous utilisons une approche de traitement statistique du signal [136, 137]. Chaque spectre est modélisée comme la somme des pics gaussiens ajouté d'un bruit supplémentaire (les justifications physiques de ce modèle peuvent se trouver dans les références [131, 138]). L'algorithme de traitement de signal vise à décomposer chaque spectre (chaque pas de temps) de la séquence en estimant le nombre de sommets et leurs paramètres (énergies, intensités et largeur à mi-hauteur) et en suivant leurs évolutions dans la

séquence.

Une approche séquentielle, dans laquelle les spectres sont décomposés, indépendamment les uns des autres, n'est pas pertinente ici [139]. En effet, la décomposition des deux spectres contiguës peut entraîner deux décompositions très différentes, ce qui est physiquement impossible parce que les sommets évoluent en douceur dans le temps. Au contraire, une approche commune de décomposition, où les spectres sont décomposés en même temps, peut favoriser une évolution lisse des paramètres des pics et régulariser leur évolution, offrant ainsi des résultats cohérents. D'un point de vue fondamental l'approche conjointe de la décomposition est situé dans un cadre bayésien où un *a priori* Markovien favorise les évolutions lisses des pics. Les paramètres tirés au hasard doivent donc se retrouver dans des distributions de taille imposée. Le nombre de trajectoires est inconnu par l'algorithme et doit être estimé. Le modèle mathématique est échantillonnée par un algorithme de Monte-Carlo par chaînes de Markov à saut réversible [140]. Pour chaque pas, l'algorithme a la possibilité de réaliser les actions suivantes :

- Naissance d'une nouvelle trajectoire. Il s'agit de l'ajout d'une trajectoire de taille un.
- Disparition d'une nouvelle trajectoire. Une trajectoire ne possédant qu'un seul pic peut être supprimée.
- Fusion de deux trajectoires. Des trajectoire contiguës dans la séquence peuvent être fusionnées (prolongement par fusion).
- Dissociation de deux trajectoires. Une trajectoire peut être coupée en deux à une position aléatoire.
- Augmentation de la taille d'une trajectoire. Un pic est ajouté au début ou en fin de trajectoire, avec la condition de continuité imposée par le modèle.
- Réduction de la taille d'une trajectoire. Un pic au début ou à la fin de la trajectoire peut être retiré.
- Réaffectation des pics entre trajectoires. Des pics de trajectoires proches en énergie peuvent être permutés
- Mise-à-jours des paramètres des pics dans les trajectoires. La position, la largeur à mi-hauteur et l'intensité des bandes peuvent être modifiées.

Enfin, la décomposition estimée la meilleure doit expliquer les données avec un nombre minimum de trajectoires, tout en favorisant une évolution lisse du sommet des

pics.

## 2 Application aux séries de spectres

L'algorithme habituel [136,137] ne peut pas traiter simultanément plusieurs séquences de spectres, donc les décompositions  $P_0$ ,  $P_2$  et  $P_4$  sont analysées indépendamment. Tout d'abord, la décomposition a été effectuée sur le signal de  $P_4$  qui présente le plus faible nombre de trajectoires. Ensuite, les trajectoires ont été introduites comme base pour la décomposition du signal  $P_0$ . L'énergie des pics des trajectoires  $P_4$  est alors fixée, tandis que l'amplitude et la largeur à mi-hauteur est ré-estimées, en plus la possibilité d'inclure de nouvelles trajectoires. Enfin, l'ensemble des trajectoires obtenues a été appliqué aux trois évolutions (en fixant la position en énergie uniquement). En raison de l'aspect aléatoire de l'algorithme et du réglage des paramètres, différents types de résultats peuvent être obtenus. Nous sélectionnons parmi un ensemble de résultats, une décomposition ayant la signification physique « meilleure ». Toutefois, une analyse attentive des résultats est toujours nécessaire, en tenant compte des hypothèses introduits dans le modèle. Certaines valeurs de paramètres obtenus peuvent également ne pas être analysés.

# ANNEXE B

## Annexe : Distribution angulaire et polynômes de Legendre

La distribution angulaire de photoélectrons est caractérisée par le paramètre d'anisotropie  $\beta$  défini par l'équation suivante :

$$I(\theta) = 1 + \sum_n \beta_{2n} P_{2n}(\cos(\theta)) \quad (\text{B.1})$$

Où  $n$  est le nombre de photons mis en jeu dans le schéma d'ionisation et  $P_{2n}$  le polynôme de Legendre. Les polynômes paires comme défini dans la formule B.1 s'écrivent comme suit :

$$P_0(x) = 1 \quad (\text{B.2})$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \quad (\text{B.3})$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) \quad (\text{B.4})$$

$$P_6(x) = \frac{1}{16}(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5) \quad (\text{B.5})$$

$$P_8(x) = \frac{1}{128}(6435x^8 - 12012x^6 + 6930x^4 - 1260x^2 + 35) \quad (\text{B.6})$$

Dans nos calculs, nous avons  $x = \cos(\theta)$ . Ainsi lorsque  $\beta = 2$  on a une distribution purement parallèle à l'axe de polarisation du laser et lorsque  $\beta = -1$  la distribution est perpendiculaire à l'axe de polarisation.



# LISTE DES TABLEAUX

1.1	Valeur du facteur $\gamma$ de compressibilité selon la nature de gaz. . . . .	14
1.2	Conditions de génération du jet d'agrégats. . . . .	17
1.3	Caractéristiques de la chaîne de détection utilisée. . . . .	24
2.1	Tables des caractéristiques du laser LUCA. « <sup>1</sup> Ajustement en coupant dans le spectre au niveau du compresseur » . . . . .	29
2.2	Colorants et domaines de longueurs d'onde associés. . . . .	34
3.1	Exposants des gaussiennes cartésiennes utilisées pour le calcul de $K - Ar$ et $K^+ - Ar$ . . . . .	51
3.2	Paramètres de l'équation 3.46 utilisés avec les valeurs de la polarisabilité d'Ar et de K . . . . .	53
3.3	Constantes spectroscopiques calculées. <i>MCPF</i> : multi coupled-pair functional treatment. . . . .	55
5.1	Structures et groupes de symétrie de quelques agrégats $K^+ Ar_n$ . . . .	80
5.2	Transitions du Potassium entre l'état fondamental, $^2P$ et l'état fondamental de l'ion. [85, 86] . . . . .	99
5.3	Colorants utilisés en fonction de la gamme d'étude. . . . .	99
7.1	<sup>a</sup> Pour un spectre de photoélectron pris à 265 nm (4.679 eV). Les paramètres d'anisotropie sont moyennés sur l'ensemble de la gamme de signal. . . . .	133

**LISTE DES TABLEAUX**

155

7.2 Energies de photo-électron pour une pompe de 265.1 nm une sonde à 399 nm (3.13 eV). . . . . 141

7.3 Paramètres d'anisotropie de photoélectron aux délais 3 ps et 400 ps collectées avec les deux polarisations de laser étant parallèles. Les paramètres d'anisotropie sont des valeurs moyennées. Ils sont calculés sur la gamme entière de signal. . . . . 141

# LISTE DES FIGURES

1.1	Schéma du dispositif expérimental . . . . .	13
1.2	Distribution de Poisson $P_k(\overline{m})$ en fonction de différentes valeurs de k . . . . .	20
1.3	(gauche) Plan de coupe de la cellule de pick-up. Le métal est introduit dans le four au centre. La vapeur de DABCO est introduite par l'aiguille à droite du four. (droite) Chambre de manipulation. . . . .	21
1.4	Principe de l'imagerie de vitesse (VMI). Tiré de la référence [27] . . . . .	24
2.1	Schéma d'ionisation multiphotonique . . . . .	27
2.2	Schéma du laser à colorant Lambdaphysik LPD 3000 . . . . .	33
3.1	Principe du pseudo-potentiel : Remplacement de l'orbitale atomique exacte par une pseudo-orbitale sans nœuds . . . . .	48
4.1	saut bassin . . . . .	67
5.1	Structures des isomères des agrégats $K(4s)Ar_n$ pour des tailles n=1-10 . . . . .	79
5.2	Structures des isomères des agrégats $K^+Ar_n$ pour des tailles n=2,3,4,8,10,12,18,20,25 et 33 . . . . .	81
5.3	Nombres d'atomes d'argon en fonction de la distance $K^+ - Ar$ . . . . .	82
5.4	Spectre d'absorption de $KAr_n$ n= 1-10 à T= 0 K, convolué par des Lorentziennes. En pointillés en rouge la raie de l'atome de potassium isolé, calculé sans interaction spin-orbite. Les traits en bleu sont les forces d'oscillateurs pour chaque géométrie . . . . .	83

5.5	Contours d'orbitales 4p dans l'isomère à l'état fondamental électronique de l'agrégat $KAr_{10}$ . . . . .	84
5.6	Spectre d'absorption de $KAr_2$ pour des températures allant de T=2K jusqu'à T=50 K. L'écart entre le pic du potassium libre et la transition attendue est dû au fait que le système est maintenu dans une sphère de 27 Å. . . . .	85
5.7	Evolution des distances $K - Ar$ pour le système $KAr_2$ à T=2 K (gauche) et à T=34 K (droite) au cours de la simulation Monte-Carlo. . . . .	86
5.8	Spectre d'absorption de l'agrégat $KAr_4$ pour les températures T=2,10,20 et 34 K. . . . .	87
5.9	Evolution des distances $K - Ar$ pour le système $KAr_4$ à T=2 K (gauche) et T=34 K (droite) au cours de la simulation Monte-Carlo. . . . .	88
5.10	Géométries d'équilibres pour les agrégats $KAr_{12}$ et $KAr_{54}$ . . . . .	89
5.11	Site de piégeage n'est pas structuré pour le système n=731 . . . . .	90
5.12	Site en surface : site substitutionnel . . . . .	90
5.13	MC : Spectres d'absorption de $KAr_n$ , n= 54,146 et 560 à T=34 K par la méthode Monte Carlo en échantillonnant les modes harmoniques et en tenant compte de l'énergie de point zéro ZPE. Le spectre d'absorption $KAr_{731}$ MD est simulé par la méthode de dynamique moléculaire. . . . .	91
5.14	Structures des isomères des agrégats $K(4p)Ar_n$ pour des tailles n=1-8 . . . . .	92
5.15	Contour d'orbital $K^*(4p)Ar_5$ . . . . .	93
5.16	Contour d'orbital $K^*(5s)Ar_7$ . . . . .	94
5.17	Structures des isomères des agrégats de plus basses énergies des systèmes $K^*(5s)Ar_n$ pour des tailles n=1-8 . . . . .	95
5.18	Distribution radiale des atomes d'argon autour de $K^*(4p)$ : Nombres d'atomes d'argon en fonction de la distance $K^*(4p) - Ar$ . . . . .	96
5.19	Spectres d'émission de $K^*(4p)Ar_n$ , n= 1-8. . . . .	97
5.20	Courbe d'énergie potentielle de $KAr_{146}$ sans couplage spin orbite des états se dissociant vers $K(4p$ et $5s)+Ar$ . . . . .	97
5.21	Courbe d'énergie potentielle de $KAr_{146}$ avec couplage spin orbite (la position zéro :état optimisé de l'état fondamental ) . . . . .	98

5.22	Spectre de photo-électrons expérimental résolu en longueur d'onde de la pompe. La sonde est à 355 nm. L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge . . . . .	100
5.23	Spectre d'absorption de la bande $\Sigma$ : la courbe rouge est à 1.05 eV et la courbe verte est à 0.78 eV. . . . .	101
5.24	Intensité du signal de photo-électron aux énergies de chaque composante du doublet spin-orbite du potassium atomique. Les lignes rouges représentent les énergies du doublet. . . . .	103
5.25	Spectre de photo-électrons expérimental résolu en longueur d'onde de la pompe. La sonde est à 355 nm. l'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge. . . . .	104
5.26	Spectre d'absorption de la bande $\Pi$ . . . . .	104
5.27	(Haut) Evolution temporelle de l'énergie de photo-électron après excitation dans l'état $4p - \Pi$ . (bas) Evolution temporelle de la position de $K^*$ (courbe rouge) par rapport au centre de masse de l'agrégat. Les rayons des 146 atomes d'Ar sont représentés par les courbes bleus. . . . .	107
5.28	Evolution temporelle de la position de $K^*$ (courbe rouge) par rapport au centre de masse de l'agrégat, les rayons des 146 atomes d'Ar sont représentés par les courbes bleus . . . . .	108
5.29	Evolution temporelle de l'énergie de photo-électron après excitation dans l'état $4p - \Sigma$ . . . . .	109
5.30	Spectre de laser NOPA(courbe en blue) superposé au spectre d'absorption de la bande $\Sigma$ du $KAr_n$ . . . . .	110
5.31	Signal de potassium en fonction du délai temporel entre pompe et sonde. La période des oscillations de 577 fs correspond à l'oscillation du paquet d'onde entre les deux niveaux $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ . (haut) polarisation parallèle et (bas) polarisation croisée. . . . .	113
5.32	Spectre de photo-électrons expérimental de $KAr_{800}$ résolu en temps à un photon sonde à 400 nm. L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge. . . . .	115

6.1	Spectre de photoélectrons expérimental résolu en longueur d'onde pour un sonde de 355 nm. L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge. . . . .	117
6.2	Spectre d'absorption expérimental résolu en longueur d'onde pour une sonde à 355 nm et pour deux énergies de photoélectron : le Ba solvaté est représenté par la courbe bleu et Ba éjecté par la courbe verte. Le Ba déposé dans l'état triplet par la courbe rouge. . . . .	119
6.3	Spectre d'absorption expérimental $BaAr_{800}$ en bleu et en vert un spectre de fluorescence de $BaAr_{630}$ . . . . .	120
6.4	Energie de photoion expérimentale résolu en longueur d'onde. La sonde est à 355 nm. La contribution de la sonde seule a été retirée sur toute l'image. . . . .	123
6.5	(gauche) Distribution moyenne de la vitesse de l'ion $Ba^+$ dans la gamme représentée sur la figure 6.4. (droite) Evolution des deux distributions de vitesse décrites à gauche. . . . .	123
6.6	(haut) Spectre de photoélectrons expérimental de la bande $\Sigma$ résolu en temps à un photon sonde. L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge. (bas) Spectre Nopa utilisé pour l'expérience. . . . .	125
6.7	Modélisation théorique du spectre de photoélectron résolu en temps, suite à l'excitation du système $CaAr_{55}$ dans la bande $\Sigma$ (d'après [32]).	126
6.8	(gauche) Spectre de photoélectrons expérimental de la bande $\Pi$ résolu en temps à un photon sonde. L'intensité est représentée en fausse couleur de bleu au rouge. (droite) Spectre Nopa utilisé pour l'expérience.	127
7.1	Formule de la molécules de 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octane (DABCO)	130
7.2	Les formes les plus stables de $DABCO \cdots Ar_{n \leq 4}$ déduits des Refs. [118, 119]. Le cercle bleu correspond à la première couche de solvation et le cercle rouge à la "seconde" couche. . . . .	132

- 7.3 Signal de photoélectron en fonction de l'énergie d'excitation obtenu par REMPI . Le premier photon excite la molécule tandis que le second l'ionise. Puisque la même énergie de photon est employée pour les deux processus, l'énergie de photoélectron se déplace comme la longueur d'onde d'excitation change. Les spectres de photoélectron ont compensés l'augmentation d'énergie de sonde avec une correction linéaire. Du côté gauche : projection du spectre de photoélectron le long de toutes les longueurs d'onde. Les énergies de photoélectron sont celles prévues pour une expérience à 4.679 eV (265 nm). . . . . 133
- 7.4 Signal REMPI des deux structures du spectre de photoélectron de DABCO–Ar<sub>n</sub>. Ligne continue : signal total. Ligne pointillée : Composante  $P_2$  du signal. (Blue) PIC 1 (Rouge) PIC 2. Voir la Table 7.1. . . . . 134
- 7.5 Spectre de photo-électron de DABCO déposé sur agrégat d'argon, obtenu par ionisation à deux photons de 265.1 nm (largueur à mi-hauteur de 2.12 nm) suivi d'un traitement p-BASEX. . . . . 136
- 7.6 Spectre de photo-électron résolu en temps pour une pompe à 265 nm et une sonde à 392 nm, les deux polarisations étant parallèles. L'évolution est données pour le signal total  $P_0$  (haut), la décomposition en polynôme de Legendre du deuxième ordre  $P_2$  (milieu) ainsi que la décomposition en polynôme de Legendre du quatrième ordre  $P_4$  (bas). Les points représentent le résultat de la décomposition en trajectoire est décrite en annexe A. . . . . 138
- 7.7 Evolution de l'énergie des deux trajectoires principales données par la décomposition conjointe de la séquence de spectres. L'évolution de l'énergie est ajustée par une exponentielle décroissante de  $270 \pm 10$  fs. 139
- 7.8 Résultat de la décomposition conjointe des trajectoires, intensités (haut), paramètre d'anisotropie d'ordre 2  $\beta_2$  (milieu) et d'ordre 4  $\beta_4$  (bas) pour une excitation à 265 nm et une ionisation à 399 nm, en polarisation parallèle. La couleur des points se rapporte aux trajectoires de même couleur sur les figures 7.6. Les intensités des sous-trajectoires 2a & 2b sont sommées sous le label « trajectoire 2 ». Les points magenta montrent la somme des intensités des trajectoires 1 et 2. . . . . 140

7.9	Spectre de photo-électron résolu en temps pour une pompe à 265 nm et une sonde à 792 nm, les deux polarisations étant parallèles. L'évolution est donnée pour le signal total $P_0$ (haut), la décomposition en polynôme de Legendre du deuxième ordre $P_2$ (milieu) ainsi que la décomposition en polynôme de Legendre du quatrième ordre $P_4$ (bas). . . . .	144
7.10	Bilan schématique des conclusions expérimentales . . . . .	145



# BIBLIOGRAPHIE

- [1] Yuan-Chung Cheng and Graham R. Fleming, *Dynamics of Light Harvesting in Photosynthesis*, volume 60 of *Annual Review of Physical Chemistry*, pages 241–262, 2009.
- [2] Ahmed H. Zewail, *Femtochemistry : Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, volume 1, 1994.
- [3] L. Krim, P. Qiu, N. Halberstadt, B. Soep, and J. P. Visticot, *Time-Resolved Studies of the van der Waals Bonds in Mercury-Rare Gas Complexes and Observation of Rotational Resonances in Mercury Nitrogen*, chapter 13, pages 433 – 447, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995.
- [4] M. H. M. Janssen, R. M. Bowman, and A. H. Zewail, *Chemical Physics Letters* **172**, 99 (1990).
- [5] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, and G. Gerber, *Physical Review Letters* **67**, 3753 (1991).
- [6] M. J. J. Vrakking, I. Fischer, D. M. Villeneuve, and A. Stolow, *Journal of Chemical Physics* **103**, 4538 (1995).
- [7] A. Assion, M. Geisler, J. Helbing, V. Seyfried, and T. Baumert, *Physical Review A* **54**, R4605 (1996).
- [8] Ingo Fischer, Marc J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve, and Albert Stolow, *Chemical Physics* **207**, 331 (1996).
- [9] S. Rutz, S. Greschik, E. Schreiber, and L. Woste, *Chemical Physics Letters* **257**, 365 (1996).

- [10] G. Gregoire, M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuze, E. Charron, C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet, S. Martrenchard, D. Solgadi, and A. Suzor-Weiner, *European Physical Journal D* **1**, 187 (1998).
- [11] C. Nicole, M. A. Bouchene, C. Meier, S. Magnier, E. Schreiber, and B. Girard, *Journal of Chemical Physics* **111**, 7857 (1999).
- [12] M. Dantus, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, *Journal of Chemical Physics* **87**, 2395 (1987).
- [13] T. S. Rose, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, *Journal of Chemical Physics* **88**, 6672 (1988).
- [14] M. Dantus, M. J. Rosker, and A. H. Zewail, *Journal of Chemical Physics* **89**, 6128 (1988).
- [15] T. Baumert, B. Buhler, R. Thalweiser, and G. Gerber, *Physical Review Letters* **64**, 733 (1990).
- [16] M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve, and A. Stolow, *Journal of Chemical Physics* **105**, 5647 (1996).
- [17] P. Y. Cheng, D. Zhong, and A. H. Zewail, *Chemical Physics Letters* **242**, 369 (1995).
- [18] V. Blanchet, M. Z. Zgierski, T. Seideman, and A. Stolow, *Nature* **401**, 52 (1999).
- [19] W. Radloff, V. Stert, T. Freudenberg, I. V. Hertel, C. Juvet, C. Dedonder-Lardeux, and D. Solgadi, *Chemical Physics Letters* **281**, 20 (1997),
- [20] Lionel Poisson, Eric Gloaguen, Jean-Michel Mestdagh, Benoit Soep, Alejandro Gonzalez, and Majed Chergui, *J. Phys. Chem. A* **112**, 9200 (2008).
- [21] W.W.Duley, *Nature* **210**, 624 (1966).
- [22] J. M. Mestdagh, M. A. Gaveau, C. Gee, O. Sublemontier, and J. P. Visticot, *International Reviews in Physical Chemistry* **16**, 215 (1997).
- [23] F. Vigliotti and M. Chergui, *European Physical Journal D* **10**, 379 (2000),
- [24] Atjb Eppink and D. H. Parker, *Review of Scientific Instruments* **68**, 3477 (1997).
- [25] A. Stolow, A. E. Bragg, and D. M. Neumark, *Chemical Reviews* **104**, 1719 (2004).

- [26] V. Blanchet, M. Z. Zgierski, and Albert Stolow, *The Journal of Chemical Physics* **114**, 1194 (2001).
- [27] E. Gloaguen, *Photodynamique de systèmes complexes*, PhD thesis, 2005.
- [28] A. Masson, L. Poisson, M. A. Gaveau, B. Soep, J. M. Mestdagh, V. Mazet, and F. Spiegelman, *The Journal of Chemical Physics* **133**, 054307 (2010).
- [29] Mbeh Rhouma, H. Berriche, Z. B. Lakhdar, and F. Spiegelman, *International Journal of Quantum Chemistry* **99**, 495 (2004), Times Cited : 13 4th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ICTCP 4) Jul 09-16, 2002 Natl Youth Inst, Marly Le Roi, FRANCE.
- [30] F. Ben Salem, M. Ben El Hadj Rhouma, F. Spiegelman, J. M. Mestdagh, and M. Hochlaf, *Journal of Chemical Physics* **137**, 224310 (2012).
- [31] F. Ben Salem, Mounir Ben El Hadj Rhouma, and Neji Khelifi, *Journal of Cluster Science* **23**, 115 (2012).
- [32] M. C. Heitz, L. Teixidor, N. T. Van-Oanh, and F. Spiegelman, *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 3287 (2010).
- [33] Haberland.H, *Clusters of Atoms and Molecules*, volume 52, Chemical Physics, 1994.
- [34] Miller D.R, *Free jet sources*, volume 1, pages 14–53., Oxford University Press, New York - Oxford, 1988.
- [35] J.H. de Leeuw ed., *Rarefied Gas Dynamics*, volume II, Academic press, new york edition, 1966.
- [36] J. B. Anderson and J. B. Fenn, *Physics of Fluids* **8**, 780 (1965).
- [37] O. F. Hagen and W. Obert, *Journal of Chemical Physics* **56**, 1793 (1972).
- [38] J. Cuvellier, P. Meynadier, P. Depujo, O. Sublemontier, J. P. Visticot, J. Berlande, A. Lallement, and J. M. Mestdagh, *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **21**, 265 (1991).
- [39] T. E. Gough, M. Mengel, P. A. Rowntree, and G. Scoles, *Journal of Chemical Physics* **83**, 4958 (1985).
- [40] Green.J.R et Margerison.D, *Statistical Treatment of Experimental Data*, 1977.
- [41] G. A. Garcia, L. Nahon, and I. Powis, *Review of Scientific Instruments* **75**, 4989 (2004).

- [42] J. Cooper and R. N. Zare, *Journal of Chemical Physics* **48**, 942 (1968).
- [43] Seung E. Choi and Richard B. Bernstein, *The Journal of Chemical Physics* **85**, 150 (1986).
- [44] J. C. Tully, *Journal of Chemical Physics* **93**, 1061 (1990),
- [45] D.R.Hartree, (1957).
- [46] Chr Moller and M. S. Plesset, *Physical Review* **46**, 618 (1934).
- [47] Bernard Diu Claude Cohen-Tannoudji and Franck Laloe, *Mecanique quantique tome I,II*, 1997.
- [48] S. M. Blinder, *American Journal of Physics* **33**, 431 (1965).
- [49] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics* **23**, 69 (1951).
- [50] A. Szabo, Neil S, and Ostlund, *Introduction to advanced electronic structure theory*, page 466, 1989.
- [51] J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, *Journal of Chemical Physics* **98**, 8718 (1993).
- [52] P. Durand and J. C. Barthelat, *Theoretica Chimica Acta* **38**, 283 (1975).
- [53] A. Serafini, J. C. Barthelat, and P. Durand, *Molecular Physics* **36**, 1341 (1978).
- [54] Grotendorst. J, John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC series, 2000. **1** (2000).
- [55] L. R. Kahn, P. Baybutt, and D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Physics* **65**, 3826 (1976).
- [56] J. C. Berthelat and P. Durand, *Gazzetta Chimica Italiana* **108**, 225 (1978).
- [57] W. Muller, J. Flesch, and W. Meyer, *Journal of Chemical Physics* **80**, 3297 (1984).
- [58] M. Ben El Hadj Rhouma, Z. Ben Lakhdar, H. Berriche, and F. Spiegelman, *Journal of Chemical Physics* **125** (2006).
- [59] C.E.Moore, Atomic Energy Levels, Technical report, Nat. Bur. Stand. Circ.U.SGPO, 1971.
- [60] R. Ahlrichs, H. J. Bohm, S. Brode, K. T. Tang, and J. P. Toennies, *Journal of Chemical Physics* **88**, 6290 (1988).

- [61] Larry A. Viehland, Jerome Lozeille, Pavel Soldan, Edmond P. F. Lee, and Timothy G. Wright, *The Journal of Chemical Physics* **121**, 341 (2004).
- [62] Charles W. Bauschlicher, Harry Partridge, and Stephen R. Langhoff, *The Journal of Chemical Physics* **91**, 4733 (1989).
- [63] David Lauvergnat Oriol Vendrell, Fabien Gatti and Hans-Dieter Meyer., *J. Chem.Phys.* **127**, 184302 (2007).
- [64] Fabien Gatti David Lauvergnat Oriol Vendrell, Michael Brill, Hans-Dieter, and Meyer., *J.Chem. Phys.* **130**, 234305 (2009).
- [65] Messiah Albert, *Mecanique Quantique*, Paris, 1969.
- [66] Loup Verlet, *Physical Review* **159**, 98 (1967).
- [67] D BEEMAN, *JOURNAL OF COMPUTATIONAL PHYSICS* **20**, 130 (1976).
- [68] David J. Wales and Jonathan P. K. Doye, *The Journal Of Physical Chemistry A* **101**, 5111 (1997).
- [69] V. Bonacic, Koutecky, J. Pittner, C. Scheuch, M. F. Guest, and J. Koutecky, *The Journal of Chemical Physics* **96**, 7938 (1992).
- [70] C. C. Tsao, D. A. Estrin, and S. J. Singer, *Journal of Chemical Physics* **93**, 7187 (1990).
- [71] C. C. Tsao, D. A. Estrin, and S. J. Singer, *Journal of Chemical Physics* **96**, 7977 (1992).
- [72] F. Ben Salem, F. Tharit, M. Ben El Hadj Rhouma, and Z. Ben Lakhdar, *Canadian Journal of Physics* **86**, 911 (2008).
- [73] R. P. Pan and R. D. Eppers, *Journal of Chemical Physics* **72**, 1741 (1980).
- [74] I. A. Harris, R. S. Kidwell, and J. A. Northby, *Physical Review Letters* **53**, 2390 (1984).
- [75] M. Ben El Hadj Rhouma, F. Calvo, and F. Spiegelman, *The journal of physical chemistry. A* **110**, 5010 (2006).
- [76] E. Jacquet, D. Zanuttini, J. Douady, E. Giglio, and B. Gervais, *The Journal of Chemical Physics* **135**, (2011).
- [77] J. Farges, M. F. Deferaudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Surface Science* **106**, 95 (1981).

- [78] W. Miehle, O. Echt, O. Kandler, T. Leisner, and E. Recknagel, *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **12**, 273 (1989).
- [79] J. Farges, M. F. Deferaudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Journal of Chemical Physics* **78**, 5067 (1983).
- [80] F. Calvo, F. Spiegelman, and M.-C. Heitz, *The Journal of Chemical Physics* **118**, 8739 (2003).
- [81] A. Fujisaki, *Physics Letters A* **177**, 49 (1993).
- [82] A. Fujisaki, *Journal of Chemical Physics* **102**, 8485 (1995).
- [83] A. Fujisaki, *Journal of Chemical Physics* **117**, 5271 (2002).
- [84] Johann Nagl, Andreas W. Hauser, Gerald Aubock, Carlo Callegari, and Wolfgang E. Ernst, *The Journal Of Physical Chemistry A* **111**, 12386 (2007).
- [85] J. Sugar and C. Corliss, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **14**, 1 (1985).
- [86] J. E. Sansonetti, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **37**, 7 (2008).
- [87] J. Pascale, J. M. Mestdagh, J. Cuvellier, and P. d. Pujo, *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* **17**, 2627 (1984).
- [88] F. M. Tao and Y. K. Pan, *Molecular Physics* **81**, 507 (1994).
- [89] K. Patkowski, G. Murdachaew, Cheng-Ming Fou, and Krzysztof Szalewicz, *Molecular Physics* **103**, 2031 (2005).
- [90] M. B. E. Rhouma, H. Berriche, Z. B. Lakhdar, and F. Spiegelman, *Journal of Chemical Physics* **116**, 1839 (2002).
- [91] S. Zamith, M. A. Bouchene, E. Sokell, C. Nicole, V. Blanchet, and B. Girard, *European Physical Journal D* **12**, 255 (2000).
- [92] Sokell Emma, Zamith Sèbastien, Bouchene Mohamed Aziz, and Girard Bertrand, *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **33**, 2005 (2000).
- [93] J. P. Visticot, P. Depujo, J. M. Mestdagh, A. Lallement, J. Berlande, O. Sublemontier, P. Meynadier, and J. Cuvellier, *Journal of Chemical Physics* **100**, 158 (1994).

- [94] A. I. Krylov, R. B. Gerber, M. A. Gaveau, J. M. Mestdagh, B. Schilling, and J. P. Visticot, *Journal of Chemical Physics* **104**, 3651 (1996).
- [95] M. Briant, M. A. Gaveau, and J. M. Mestdagh, *Journal of Chemical Physics* **133** (2010).
- [96] B. Schilling, M. A. Gaveau, O. Sublemontier, J. M. Mestdagh, J. P. Visticot, X. Biquard, and J. Berlande, *Journal of Chemical Physics* **101**, 5772 (1994).
- [97] Antoine Masson, *Reaction par transfert de charge metal-ligand femtochimie aux temps ultra-courts et spectroscopie de l'etat de transition en gouttelette d'helium*, PhD thesis, 2011.
- [98] J. J. Curry, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **33**, 725 (2004).
- [99] E. Czuchaj, F. Rebentrost, H. Stoll, and H. Preuss, *Theoretical Chemistry Accounts* **100**, 117 (1998).
- [100] FM Kelly and MS Mathur, *Canadian Journal of Physics* **55**, 83 (1977).
- [101] C. E. Klots, *Nature* **327**, 222 (1987).
- [102] C. E. Klots, *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **20**, 105 (1991).
- [103] Slim Awali, Lionel Poisson, Benoit Soep, Marc-Andre Gaveau, Marc Briant, Christophe Pothier, Jean-Michel Mestdagh, Mounir Ben El Hadj Rhouma, Majdi Hochlaf, Vincent Mazet, and Sylvain Faisan, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 516 (2014).
- [104] L. Poisson, R. Maksimenska, B. Soep, J. M. Mestdagh, D. H. Parker, M. Nsangou, and M. Hochlaf, *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 3313 (2010).
- [105] D. Consalvo, J. Oomens, D. H. Parker, and J. Reuss, *Chemical Physics* **163**, 223 (1992).
- [106] Q. Y. Shang and E. R. Bernstein, *Chemical Reviews* **94**, 2015 (1994).
- [107] Arthur M. Halpern, John L. Roebber, and Karl Weiss, *The Journal of Chemical Physics* **49**, 1348 (1968).
- [108] David H. Parker and Phaedon Avouris, *Chemical Physics Letters* **53**, 515 (1978).
- [109] Edgar Heilbronner and K. A. Muszkat, *Journal of the American Chemical Society* **92**, 3818 (1970).

- [110] M. J. Watkins and M. C. R. Cockett, *Journal of Chemical Physics* **113**, 10560 (2000).
- [111] David H. Parker and Phaedon Avouris, *The Journal of Chemical Physics* **71**, 1241 (1979).
- [112] M. A. Quesada, Z. W. Wang, and D. H. Parker, *Journal of Physical Chemistry* **90**, 219 (1986).
- [113] V. Galasso, *Chemical Physics* **215**, 183 (1997).
- [114] D. E. Belcher, M. J. Watkins, N. Tonge, and M. C. R. Cockett, *Journal of Chemical Physics* **120**, 7894 (2004).
- [115] Q. Y. Shang, P. O. Moreno, S. Li, and E. R. Bernstein, *Journal of Chemical Physics* **98**, 1876 (1993).
- [116] G. Vandenhoek, D. Consalvo, D. H. Parker, and J. Reuss, *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **27**, 73 (1993).
- [117] Q. Y. Shang, P. O. Moreno, and E. R. Bernstein, *Journal of the American Chemical Society* **116**, 311 (1994).
- [118] Kevin Mathivon, Roberto Linguerri, and Majdi Hochlaf, *Journal of Molecular Modeling* **20**, 1 (2014).
- [119] Kevin Mathivon, Roberto Linguerri, and Majdi Hochlaf, *The Journal of Chemical Physics* **139**, 164306 (2013).
- [120] B. Katz, M. Brith, A. Ron, B. Sharf, and J. Jortner, *Chemical Physics Letters* **2**, 189 (1968).
- [121] M. Chergui, N. Schwentner, and W. Bohmer, *Journal of Chemical Physics* **85**, 2472 (1986).
- [122] M. Chergui, N. Schwentner, and V. Chandrasekharan, *Journal of Chemical Physics* **89**, 1277 (1988).
- [123] M. B. Rhouma, Z. Ben Lakhdar, H. Berriche, and F. Spiegelman, *Journal of Chemical Physics* **125**, 084315 (2006).
- [124] F. Ben Salem, M. B. H. Rhouma, F. Spiegelman, J. M. Mestdagh, and M. Hochlaf, *Journal of Chemical Physics* **137**, 224310 (2012).
- [125] C. Jeannin, M. T. Porrella-Oberli, S. Jimenez, F. Vigliotti, B. Lang, and M. Chergui, *Chemical Physics Letters* **316**, 51 (2000).



- [126] G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, F. Vigliotti, and M. Chergui, *Physical Review B* **67**, 115119 (2003).
- [127] F. Vigliotti, L. Bonacina, M. Chergui, G. Rojas-Lorenzo, and J. Rubayo-Soneira, *Chemical Physics Letters* **362**, 31 (2002).
- [128] M. C. Duval, O. B. Dazy, W. H. Breckenridge, C. Jouvet, and B. Soep, *Journal of Chemical Physics* **85**, 6324 (1986).
- [129] N. Hendrik Nahler, Michal Farnik, Udo Buck, Holger Vach, and R. Benny Gerber, *Journal of Chemical Physics* **121**, 1293 (2004).
- [130] E. Gloaguen, J. M. Mestdagh, L. Poisson, F. Lepetit, J. P. Visticot, B. Soep, M. Coroiu, A. T. J. B. Eppink, and D. H. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16529 (2005).
- [131] A. Masson, L. Poisson, M. A. Gaveau, B. Soep, J. M. Mestdagh, V. Mazet, and F. Spiegelman, *Journal of Chemical Physics* **133**, 054307 (2010),
- [132] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* **307**, 93 (2005).
- [133] K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuss, and W. E. Schmid, *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 7514 (2008).
- [134] L. Poisson, K. D. Raffael, B. Soep, J. M. Mestdagh, and G. Buntinx, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3169 (2006).
- [135] C. Ruckebusch and L. Blanchet, *Analytica Chimica Acta* **765**, 28 (2013).
- [136] V. Mazet, S. Faisan, A. Masson, M. A. Gaveau, L. Poisson, and J. M. Mestdagh, *IEEE Workshop on Statistical Signal Processing Ann Arbor, USA*, 253 (2012).
- [137] V. Mazet, S. Faisan, S. Awali, M. A. Gaveau, and L. Poisson, *Signal Processing, IEEE Transactions on* , submitted (2013).
- [138] S. G. Razul, W. J. Fitzgerald, and C. Andrieu, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **497**, 492 (2003).
- [139] Vincent Mazet, *Ieee Signal Processing Letters* **18**, 181 (2011).
- [140] Peter J. Green, *Biometrika* **82**, 711 (1995).

---

## Résumé

*Ce travail de thèse est une recherche sur l'interaction entre des états atomiques excités électroniquement et un environnement non réactif. Nous avons étudié théoriquement et expérimentalement des situations où un atome métallique (K et Ba) est placé dans un environnement de taille finie (agrégat d'argon). La présence de l'environnement affecte les niveaux électroniques de l'atome. En retour, l'excitation de l'atome induit une dynamique de relaxation de l'énergie électronique via les déformations du système atome-agrégat.*

*La partie expérimentale du travail porte sur les deux aspects : spectroscopie et dynamique. Dans les deux cas un premier laser porte l'atome métallique dans un état électronique excité et un second l'ionise. L'observable est le spectre de photoélectrons enregistré après photoionisation, éventuellement complétée par des informations sur les photoions qui sont également produits. Cette technique à deux lasers conduit à des mesures de dynamique selon la technique pompe-sonde quand les lasers utilisés sont à impulsion ultracourte (60 fs). L'utilisation de lasers nanosecondes, conduit à des mesures de résonance non résolues temporellement qui donnent des informations spectroscopiques sur la position des niveaux d'énergie du système étudié.*

*D'un point de vue théorique, les états excités du système  $M-Ar_n$  ont été calculés ab-initio en utilisant des pseudo-potentiels à grand cœur pour limiter les électrons actifs aux seuls électrons de valence du métal. L'étude d'un métal alcalin (potassium) rend cette méthode particulièrement attractive car un seul électron est actif. Le calcul ab-initio et une simulation Monte-Carlo ont été couplés pour optimiser la géométrie d'agrégats  $KAr_n$  ( $n=1-10$ ) quand K est dans l'état fondamental, excité dans les états 4p ou 5s ou ionisé vers l'état fondamental de l'ion. Des calculs ont également été conduits en collaboration avec B. Gervais (CIMAP, Caen) sur des agrégats  $KAr_n$  comportant plusieurs dizaines d'atomes Ar. Des spectres d'absorption ont également été calculés. D'un point de vue expérimental, nous avons pu caractériser les niveaux électroniques excités du potassium et du baryum perturbés par l'agrégat. Dans les deux cas une bande  $\Pi$ , liante, et une bande  $\Sigma$ , anti-liante, ont été observées. Dans le cas du potassium, nous avons montré que l'excitation dans la bande  $\Sigma$  conduisait à une éjection de l'agrégat en 1-2 ps alors que pour le baryum, l'état électronique relaxe majoritairement sur l'état  $\Pi$  en  $\approx 6$  ps et ne conduit pas à une éjection. L'interprétation fait appel aux structures et aux potentiels calculés.*

*Une étude équivalente a été conduite sur la molécule de DABCO déposée sur agrégat. Au contraire de K et Ba, le premier état excité de cette molécule a un fort caractère isotrope et diffus, ce qui confère un caractère particulier à la dynamique photoinduite.*

---

---

## Abstract

*This thesis is a study on the interaction between electronically excited atomic states and a non-reactive environment. We have theoretically and experimentally studied situations where a metal atom (Ba or K) is placed in a finite size environment (argon cluster). The presence of the medium affects the electronic levels of the atom. On the other side, the excitation of the atom induces a relaxation dynamics of the electronic energy through the deformation of the cluster.*

*The experimental part of this work focuses on two aspects : the spectroscopy and the dynamics. In both cases a first laser electronically excites the metal atom and the second ionizes the excited system. The observable is the photoelectron spectrum recorded after photoionization and possibly information on the photoion which are also produced. This pump/probe technique, with also two lasers, provide the ultrafast dynamic when the lasers pulses used are of ultrashort ( 60 fs ). The use of nanosecond lasers leads to resonance spectroscopic measurement, unresolved temporally, which give information on the position of the energy levels of the studied system.*

*From a theoretical point-of-view, the excited states of  $M - Ar_n$  were calculated at the ab initio level, using large core pseudo-potential to limit the active electrons of the metal to valence electrons. The study of alkali metals (potassium) is especially well adapted to this method since only one electron is active. The ab-initio calculation and a Monte-Carlo simulation were coupled to optimize the geometry of the  $KAr_n$  ( $n = 1-10$ ) cluster when K is in the ground state of the neutral and the ion, or excited in the 4p or 5s state. Calculations were also conducted in collaboration with B. Gervais (CIMAP, Caen) on  $KAr_n$  clusters having several tens of argon atoms. Absorption spectra were also calculated.*

*From an experimental point-of-view, we were able to characterize the excited states of potassium and barium perturbed by the clusters. In both cases a binding  $\Pi$ -state, and an anti-binding  $\Sigma$ -state were observed. In the case of potassium, we observed that the excitation on the  $\Sigma$ -state leads to the ejection of the metal within 1-2 ps while for barium, the excited state relaxes mainly on the  $\Pi$ -state within 6 ps and does not followed by an ejection. The interpretation of these results uses the structures and potential calculated.*

*A similar study was conducted on the DABCO molecule deposited argon cluster. Instead of K and Ba, the first excited state of this molecule is a diffuse isotropic state, which gives a specific relaxation to the photoinduced dynamics.*

---