



HAL
open science

Ionisation Multiphotonique Résonnante. Application à la dissociation unimoléculaire d'ions polyatomiques

Joël Lemaire

► **To cite this version:**

Joël Lemaire. Ionisation Multiphotonique Résonnante. Application à la dissociation unimoléculaire d'ions polyatomiques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Sud 11, 1986. Français. NNT: . tel-04215992

HAL Id: tel-04215992

<https://theses.hal.science/tel-04215992>

Submitted on 23 Sep 2023

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.

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

JOEL LEMAIRE

**IONISATION MULTIPHOTONIQUE RESONNANTE
APPLICATION A LA DISSOCIATION UNIMOLECULAIRE D'IONS POLYATOMIQUES**

Soutenu le 26 mai 1986, devant la Commission d'Examen

MM. MARX	Président
WEIGEL	
FORST	Examinateurs
DURUP	
RIGNY	

Ce travail a été effectué dans la Section de Photophysique et de Photochimie du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay sous la direction de R. BOTTER. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide constante qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

Je remercie Madame MARX d'avoir bien voulu accepter de présider le Jury de cette thèse ainsi que pour m'avoir autorisé à m'absenter du Laboratoire de Résonance Cyclotronique et Ionique (LA 75) pour mener à bien la fin de cette étude.

Je prie Monsieur P. RIGNY, Directeur de la Division d'Etude et de Séparation Isotopique de recevoir l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans ses laboratoires.

Je remercie Monsieur J. DURUP qui a suivi l'évolution de ce travail ainsi que Messieurs W. FORST et D. WEIGEL pour avoir bien voulu accepter de participer au jury.

I. DIMICOLI a su assurer un encadrement dynamique et efficace et je ne saurais la remercier en si peu de mots pour l'aide et les encouragements qu'elle m'a apportés.

Merci à tous les autres membres du Laboratoire pour l'ambiance amicale dont j'ai profité durant mon séjour à Saclay et particulièrement à M. BOIVINEAU, M. CASTELLA et M. MONS qui n'ont rien dit (ou presque) quand je me suis emparé des trois lasers, ainsi qu'à F. PIUZZI à qui je dois beaucoup pour la réalisation des expériences.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance :

A J. JARAUDIAS qui m'a assisté dans mes débuts et dont l'aide amicale m'a été très utile.

A G. BOUCHOUX et P. MILLET pour s'être intéressés à ce travail et avec qui les discussions ont été particulièrement enrichissantes.

A M. SCHNURIGER pour les calculs qu'il a effectués.

A A. TRAMER dont la présence (trop courte !) au laboratoire a été une source d'informations extraordinaire et dont les conseils et les critiques constructives ont toujours été stimulantes.

Enfin, je tiens à remercier Madame CHAUCHON qui a dactylographié ce mémoire avec une rapidité et une compétence digne d'éloges.

S O M M A I R E

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I - IONISATION MULTIPHOTONIQUE</u>	7
A - Description de l'ionisation multiphotonique résonnante	7
1 - Classification des différents processus	7
2 - Dynamique de l'ionisation multiphotonique	19
B - Application de l'ionisation multiphotonique résonnante à l'étude de la spectroscopie et de la dynamique moléculaire	31
1 - Spectroscopie de l'état intermédiaire	31
2 - Application analytique	40
3 - Mesure de la durée de vie de l'état inter- médiaire	43
<u>CHAPITRE II - DISSOCIATION UNIMOLÉCULAIRE</u>	47
1 - Description de la dissociation par les théories statistiques	49
2 - Méthodes d'étude de la dissociation des ions	59
3 - Application de l'ionisation multiphotonique à l'étude de la dissociation des ions	64

<u>CHAPITRE III</u> - PARTIE EXPÉRIMENTALE. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE	73
A - Dispositif expérimental	73
1 - Introduction des molécules	73
2 - Les sources lasers	75
3 - Le spectromètre de masse à temps de vol	77
4 - Acquisition et traitement des données	83
B - Procédure expérimentale	87
1 - Calibration du spectromètre de masse	87
2 - Utilisation d'une tension d'extraction pulsée ..	88
3 - Calibration, alignement et synchronisation des lasers	89
4 - Analyse de la forme des pics sur le spectre de masse à temps de vol	90
 <u>CHAPITRE IV</u> - SPECTROSCOPIE DE LA MOLÉCULE ET DE L'ION PAR IONISATION RÉSONNANTE À DEUX PHOTONS/DEUX COULEURS	95
1 - Principe des études à deux couleurs	97
2 - Conditions expérimentales	102
3 - Aniline	104
4 - Phénol	112
5 - Phénétole	116
 <u>CHAPITRE V</u> - ÉTUDE DE LA DISSOCIATION INDUITE PAR LASER DE CATIONS MOLÉCULAIRES	123
1 - Expérience à une couleur	125
2 - Expérience à trois couleurs, photodissociation de l'ion phénétole préparé par R2PI/2C	131
 CONCLUSION	154
 BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

Les sources de rayonnement laser accordables se sont avérées être, dès leur apparition, un outil de choix pour l'étude de la photophysique et de la photochimie moléculaire. En effet, les qualités spectrales du laser : finesse de raies, polarisation, faible divergence, permettent d'effectuer une spectroscopie avec une résolution inégalable, de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle qu'il est possible de réaliser avec les meilleurs monochromateurs. La résolution temporelle des impulsions fait du laser une source extrêmement bien adaptée à l'étude de l'évolution temporelle des états excités des molécules, en particulier des systèmes polyatomiques pour lesquels se posent, encore aujourd'hui, de nombreux problèmes.

La dissociation et l'isomérisation des molécules font appel à la redistribution vibrationnelle intramoléculaire pour leur interprétation théorique. Les processus de croisement intersystème et de conversion interne, prennent une importance d'autant plus grande que les rendements de fluorescence diminuent rapidement avec la complexité des molécules. L'interprétation globale des mécanismes qui régissent l'évolution des états excités nécessitent une connaissance précise des états formés initialement ainsi que des états des produits de réaction et en particulier des fragments. La détermination de la distribution d'énergie dans les fragments : énergie électronique, vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle, a été largement effectuée par fluorescence induite par laser (FIL).

Une autre technique, qui s'est avérée être plus sensible et parfois complémentaire de la FIL, en particulier pour l'étude de systèmes ayant un faible rendement de fluorescence, est l'ionisation multiphotonique résonnante. Couplée à la spectrométrie de masse, elle est un moyen d'étude idéal pour les processus cités précédemment ; de plus, il est possible de connaître exactement les produits de dissociation grâce à leurs spectre de masse, en particulier lors de la fragmentations d'ions. La sélectivité de cette technique peut être encore accrue en utilisant un faisceau moléculaire supersonique pour pouvoir préparer les molécules dans leur état vibronique fondamental.

L'emploi de deux lasers permet d'accroître considérablement les possibilités de la méthode. Dans le cas de l'ionisation résonnante à deux photons/deux couleurs (IR2P/2C) l'ion est formé par absorption de deux photons de longueurs d'onde différentes. On peut optimiser séparément les deux étapes (formation de l'état intermédiaire résonnant et ionisation), ce qui permet de les étudier indépendamment avec une grande sensibilité. On peut ainsi obtenir des informations tant sur la spectroscopie et la dynamique de la molécule neutre que sur la spectroscopie de l'ion.

Nous avons utilisé la méthode IR2P/2C pour former l'ion dans un état bien défini avec un rendement d'ionisation élevé.

Cette technique a été appliquée dans ce travail à l'étude de la dissociation des ions.

Grâce à la photoexcitation des ions formés par IR2P/2C à l'aide d'un troisième faisceau laser, on peut préparer l'ion dans des états excités d'énergie extrêmement bien définie et améliorer ainsi nos connaissances des mécanismes de dissociation.

Les principes de l'ionisation multiphotonique sont décrits dans le Chapitre I ainsi que plusieurs exemples illustrant la diversité de ses applications.

Après avoir décrit en détail le dispositif et les procédures expérimentales, l'étude des mécanismes de l'ionisation et de la fragmentation de l'aniline, du phénol et du phénétole, sera présentée.

Les principes de l'ionisation multicatodique sont
décrits dans le Chapitre I ainsi que plusieurs exemples
illustrant la diversité de ses applications.

Après avoir décrit en détail le dispositif et les
procédures expérimentales, l'étude des mécanismes de l'ion-
isation et de la fixation de l'analyse, du point de vue
théorique, sera présentée.

CHAPITRE I

IONISATION MULTIPHOTONIQUE

A - DESCRIPTION DE L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE RÉSONNANTE	7
1 - Classification des différents processus	7
1.1 - Généralités	7
1.2 - Absorption multiphotonique résonnante et non résonnante	9
1.3 - Les différents processus pouvant conduire à l'ionisation, en fonction de l'énergie des phonons	11
1.4 - Compétition entre l'ionisation et les processus de relaxation intramoléculaire	15
1.5 - Saturation des transitions	15
1.6 - Ordres de grandeur : sections efficaces et fluence	17
2 - Dynamique de l'ionisation multiphotonique	19
2.1 - Théorie des perturbations	19
2.2 - Description de l'ionisation multiphotonique par les équations cinétiques	21
2.3 - Mécanismes de l'ionisation multiphotonique	27
B - APPLICATION DE L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE RÉSONNANTE À L'ÉTUDE DE LA SPECTROSCOPIE ET DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE	31
1 - Spectroscopie de l'état intermédiaire	31

1.1 - Spectroscopie de la transition $S_1 + S_0$ du phénol	32
1.2 - Spectroscopie de l'état $\tilde{A}(^1B_2)$ de l'aniline par IR2P, étude en jets effusif et super- sonique	34
1.3 - Spectroscopie des états de Rydberg de NO (A, C et D) formés par absorption biphotonique	39
2 - Application analytique	40
3 - Mesure de la durée de vie de l'état intermédiaire	43

CHAPITRE I

IONISATION MULTIPHOTONIQUE

A - DESCRIPTION DE L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE RÉSONNANTE

1 - Classification des différents processus

1.1 - Généralités

Si l'on classe les phénomènes photochimiques en fonction de l'énergie, l'ionisation est au sommet de l'échelle. Les potentiels d'ionisation de la plupart des molécules sont de l'ordre de 10 eV, aussi l'étude de la photoionisation est longtemps restée l'apanage des sources de photons très énergétiques (lampes à résonance et rayonnement synchrotron) où l'ionisation a lieu par absorption d'un seul photon. Il est également possible de fournir à la molécule une énergie excédant son potentiel d'ionisation par absorption de plusieurs photons, mais la probabilité d'un tel processus multiphotonique est très faible.

C'est pourquoi l'étude de l'interaction rayonnement-matière a longtemps été limitée aux processus à un seul photon. La découverte de processus non linéaires faisant intervenir deux photons, date de 1928 avec la mise en évidence de la diffusion Raman / R1 / est la description théorique de l'absorption de deux photons a été donnée par Göppert-Mayer en 1931 / G1 /. Mais pour observer expérimentalement l'absorption de

plusieurs photons jusqu'au-delà du potentiel d'ionisation il fallait disposer de sources de rayonnement intense, aussi sa mise en évidence a été liée au développement des lasers.

L'histoire de l'ionisation multiphotonique est encore très récente. Sa première observation expérimentale date de 1965 avec l'expérience de Voronov et Delone sur des atomes de xénon (1965, V1 /. Les premiers travaux sur les molécules ont porté sur des diatomiques Cs_2 / 1972, H1 /, NO / 1975, J1 /, I_2 / 1975, P1 ; 1978, Z1 /. L'association de l'ionisation multiphotonique avec la spectrométrie de masse a considérablement accru le nombre de données accessibles et a permis d'enregistrer les spectres de fragmentation de molécules aromatiques : formaldéhyde / 1978, A1 /, benzène / 1978, B1 ; 1979, Z2 /. Une vue d'ensemble des études menées depuis, est donnée dans plusieurs articles de revue / R3, G2, P3, G3 /.

L'ionisation multiphotonique est désormais réalisée dans des conditions expérimentales variées, avec des sources lasers allant de l'infrarouge à l'U.V. et aussi bien en milieu liquide qu'en cellule ou en jet supersonique. Ses manifestations sont désormais familières à tout utilisateur de laser suffisamment intense : en focalisant le faisceau dans l'air on obtient un claquage. Ce phénomène, appelé "effondrement diélectrique" est initié par l'ionisation multiphotonique des molécules de l'air.

Nous nous limiterons par la suite au cas de l'ionisation multiphotonique de molécules polyatomiques en phase gazeuse, dans les conditions de la molécule isolée, c'est-à-dire en l'absence d'interaction avec le milieu et de collisions entre molécules.

Un aperçu du vaste domaine des recherches menées sur l'ionisation multiphotonique des atomes pourra être trouvé dans des articles de revue récents / L1, C1 /, de même pour les études en phase condensée / S1 / ou aux surfaces / V3 /

1.2 - Absorption multiphotonique résonnante et non résonnante

Considérons le cas de l'ionisation par absorption de deux photons de même énergie.

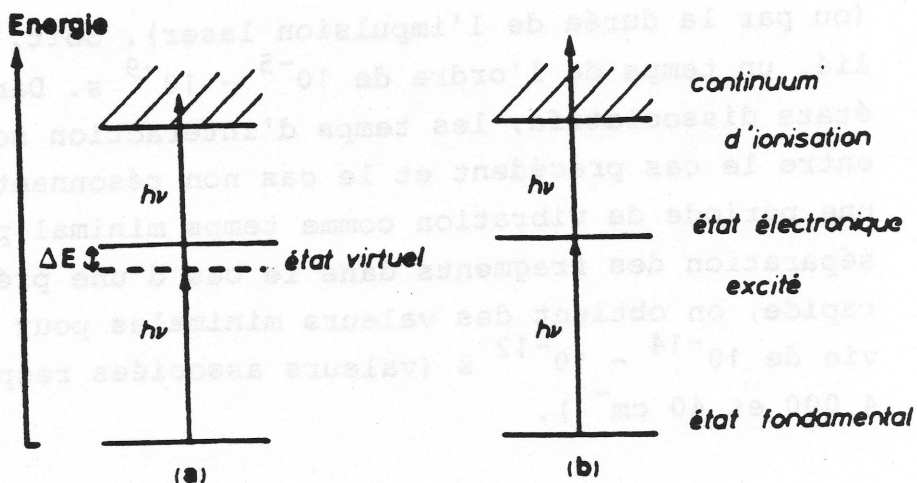


Figure 1

Dans le cas où aucun état réel de la molécule n'est en résonance avec le premier photon (figure 1.a), l'absorption des deux photons doit être simultanée. On la décrit comme se faisant par l'intermédiaire d'un état "virtuel" de très courte durée de vie (et qui peut donc, en vertu du principe d'incertitude, occuper une position arbitraire sur l'échelle énergétique) qui s'exprime comme combinaison linéaire des états réels de la molécule. La durée de vie de l'état virtuel est de l'ordre de 10^{-15} s ($1/\nu$ avec $E = h\nu$ énergie de la transition). Lorsqu'un état réel de la molécule est proche de l'énergie du premier photon ("quasi-résonnant") la durée de l'interaction est donnée par $h/\Delta E$, ΔE étant le défaut en énergie.

Dans le cas où un état réel est en résonance avec le premier photon (figure 1.b), l'absorption des deux photons

est séquentielle. La molécule est tout d'abord portée dans un état excité intermédiaire à partir duquel a lieu l'ionisation par absorption d'un deuxième photon. Le temps d'interaction est alors limité par la durée de vie de l'état intermédiaire (ou par la durée de l'impulsion laser). Soit, pour un état lié, un temps de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-9}$ s. Dans le cas des états dissociatifs, les temps d'interaction sont intermédiaires entre le cas précédent et le cas non résonnant. Si l'on prend une période de vibration comme temps minimal pour assurer la séparation des fragments dans le cas d'une prédissociation rapide, on obtient des valeurs minimales pour les durées de vie de $10^{-14} - 10^{-12}$ s (valeurs associées respectivement à 4 000 et 40 cm^{-1}).

L'absorption multiphotonique non résonnante est un processus cohérent alors que dans le cas résonnant le processus peut être rendu incohérent par les processus de relaxation de l'état intermédiaire.

L'ionisation par absorption de deux photons peut mettre en jeu des photons d'énergies différentes (figure 2).

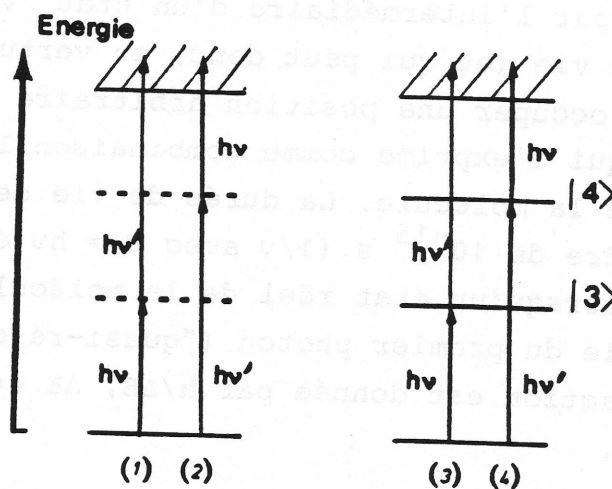


Figure 2

Dans le cas non résonnant les processus (1) et (2) sont indiscernables : il est impossible de mettre en évidence la présence du système dans un état virtuel, alors que dans le cas résonnant on peut mettre en évidence le passage du système par les états $|3\rangle$ ou $|4\rangle$.

Nous ne considérerons par la suite que des cas où les états intermédiaires mis en jeu appartiennent à des états électroniques excités différents de l'état initial, avec des transitions dans le domaine U.V.-visible. Mais il est également possible d'utiliser des niveaux rovibrationnels de l'état fondamental comme états intermédiaires / A2 /.

Certains auteurs limitent l'appellation "multiphotonique" au cas non-résonnant. Nous engloberons le cas de l'absorption séquentielle (résonnante) sous le même vocable.

1.3 - Les différents processus pouvant conduire à l'ionisation, en fonction de l'énergie des photons

La présence d'un état intermédiaire résonnant accroît la probabilité d'une transition de plusieurs ordres de grandeur par rapport au cas non résonnant. Aussi les premières applications de l'ionisation multiphotonique ont concerné la spectroscopie de la molécule, le spectre d'ionisation reflétant essentiellement la présence des divers états intermédiaires.

Considérons les différents cas qui peuvent se présenter avec une molécule polyatomique lorsque l'on fait varier l'énergie des photons (figure 3).

L'ionisation directe à partir de l'état fondamental peut être réalisée par absorption d'un photon dans l'U.V. lointain (figure 3.a) avec une probabilité élevée.

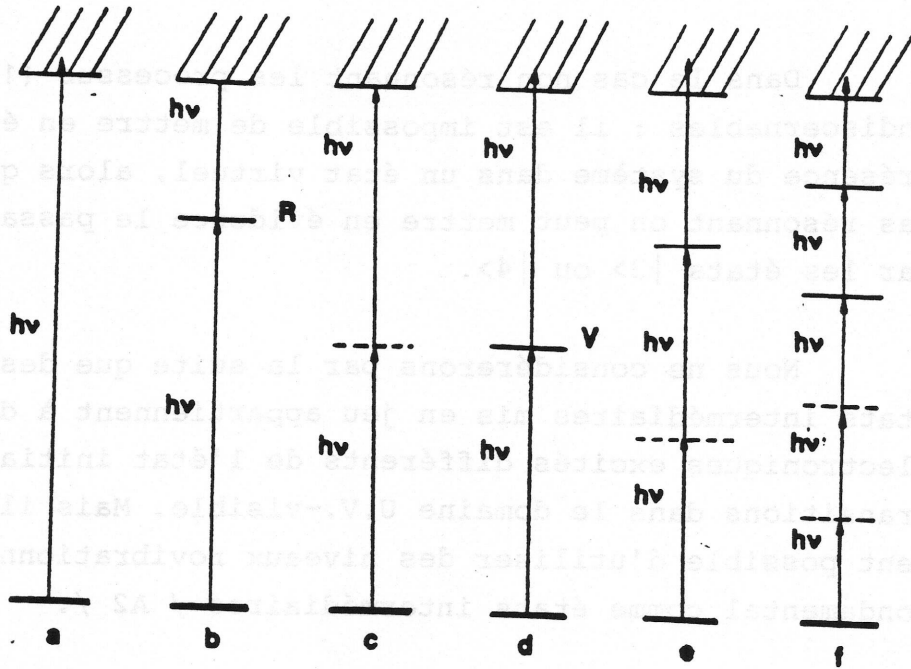


Figure 3

Avec des photons d'énergie plus faible ($\pi/2 < h\nu < \pi$) on se trouve dans le domaine de l'ionisation biphotonique résonnante (figure 3.b) ou non résonnante (figure 3.c). Dans le cas résonnant, l'ionisation par absorption séquentielle d'un deuxième photon sera d'autant plus probable si les processus de dépopulation de l'état excité n'entrent pas en compétition avec l'ionisation. L'ionisation à deux photons peut se faire par l'intermédiaire des états de valence : généralement les premiers états électroniques excités ont des durées de vie suffisamment grandes pour que l'ionisation soit efficace (figure 3.d). Dans un domaine d'énergie plus élevée on s'attend à trouver des états rapidement dissociés, ce qui rend peu probable l'absorption séquentielle d'un deuxième photon. Dans ce domaine les états de Rydberg, plus stables vis-à-vis de la dissociation, sont de bons états relais possibles (figure 3.b).

Dans le domaine de l'ionisation à trois photons ($\pi/3 < h\nu < \pi/2$) on peut observer la présence de réso-

nances au niveau du premier ou du deuxième photon. L'absorption non résonnante de deux photons vers l'état intermédiaire relai (figure 3.e) obéit à des règles de sélection différentes de celles qui s'appliquent à l'absorption d'un photon et permet d'observer des états différents de ceux observés par les méthodes spectroscopiques classiques. Dans le cas de l'ionisation à 4, 5 photons ou plus, la possibilité de multiples résonances vient compliquer l'interprétation des processus. Dans le cas d'une première étape non résonnante (figure 3.f) c'est généralement elle l'étape limitante qui impose la cinétique de l'ionisation.

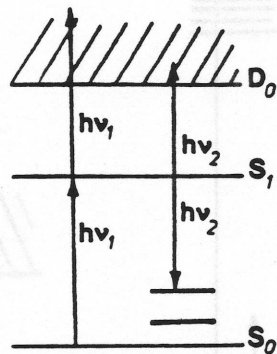


Figure 4

Lorsque l'on utilise des photons d'énergies différentes la description des processus est similaire (voir aussi figure 2). Il ne faut pas oublier de tenir compte des transitions par émission stimulée (transition résonnante vers le bas sur la figure 4) qui dépeuplent l'état intermédiaire et diminuent la probabilité d'ionisation. Cet effet peut être utilisé pour réaliser la spectroscopie des niveaux vibrationnels de l'état fondamental / M2 /.

1.4 - Compétition entre l'ionisation et les processus de relaxation intramoléculaire

La figure 5 schématise les différents processus de relaxation intramoléculaire qui peuvent intervenir à partir de l'état intermédiaire :

- redistribution vibrationnelle sur les modes optiquement non réactifs (R.V.).
- conversion interne vers un niveau vibrationnellement excité de l'état électronique fondamental (C.I.).
- conversion intersystème vers un niveau vibrationnellement excité du triplet (C.I.S.).
- dissociation (D).

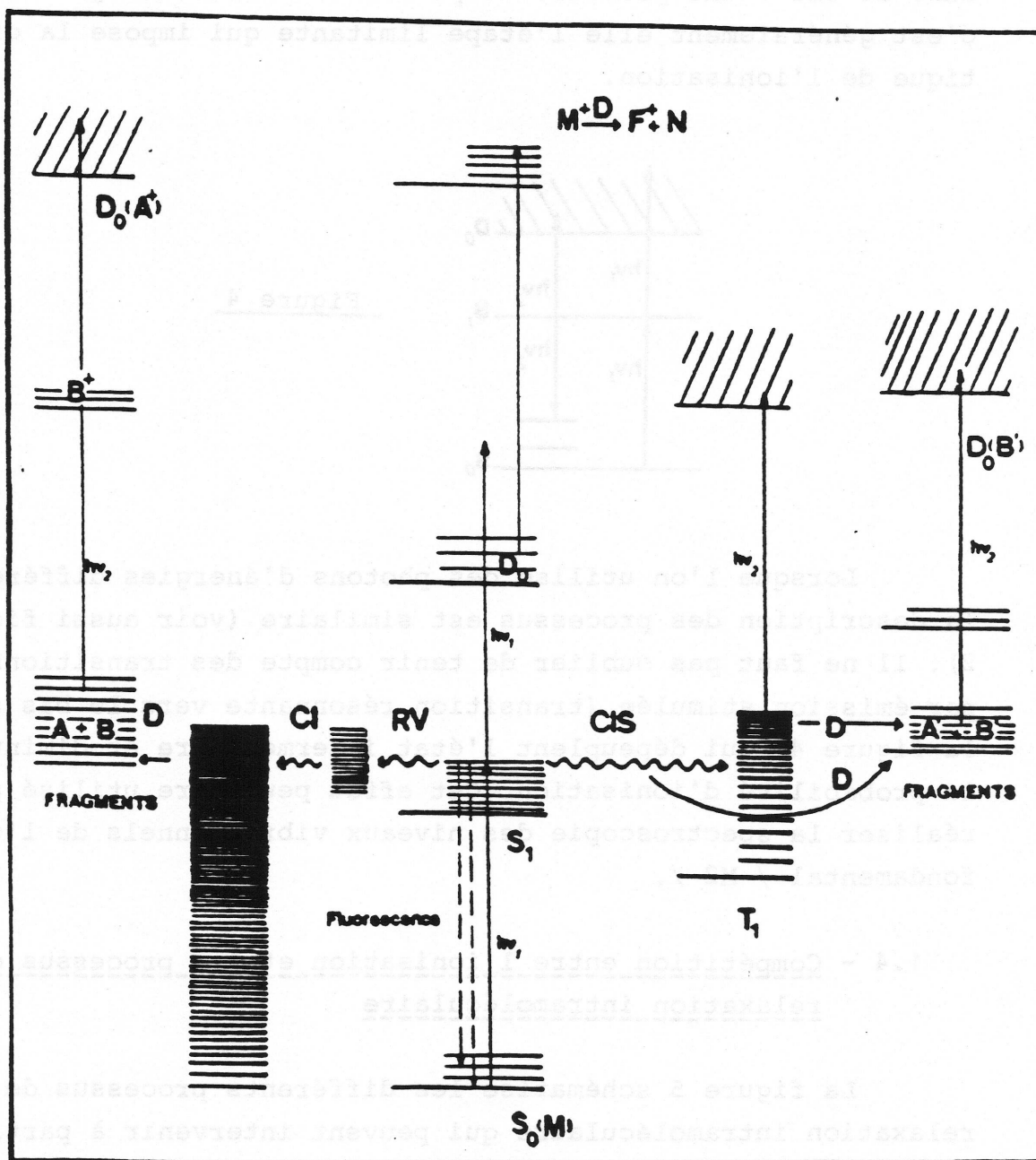


Figure 5 - Diagramme de Jablonski.

Lors de l'ionisation résonnante à 2 photons/1 couleur par exemple (processus $h\nu_1 + h\nu_1$ sur la figure 15) il y a toujours compétition durant l'impulsion laser entre l'absorption d'un photon par l'état relais et les processus de relaxation de cet état. Il est alors possible d'obtenir des informations sur la constante de vitesse de relaxation globale pour l'état relais.

L'utilisation de deux lasers entre lesquels on introduit un décalage temporel variable permet d'opérer en deux étapes : formation de l'état intermédiaire par le premier laser et ionisation par le deuxième.

Le deuxième laser joue alors le rôle de sonde et peut être utilisé aussi bien pour ioniser la molécule à partir de l'état intermédiaire que pour caractériser les états vers lesquels ce dernier évolue par relaxation intramoléculaire. Ceci permet de mettre en évidence un processus de relaxation spécifique. On peut ainsi mettre en évidence la dissociation en ionisant les fragments à l'aide du laser sonde ou la conversion intersystème en ionisant l'état triplet.

L'étude de l'évolution temporelle de la population de l'état relais après sa formation par le premier laser ainsi que celle des états vers lesquels la molécule évolue par relaxation permet de déterminer la cinétique de ces processus.

1.5 - Saturation des transitions

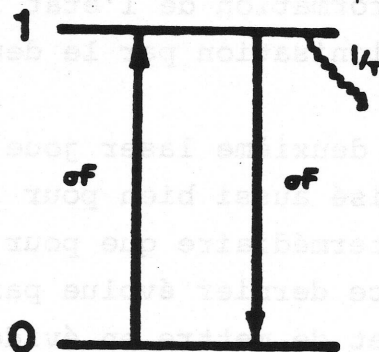
Les intensités disponibles avec les sources lasers rendent fréquente l'intervention de phénomènes de saturation, aussi il est important de préciser à partir de quel moment le régime de saturation d'une transition est atteint.

Soit une transition à un photon entre l'état fondamental (0) et un état excité (1) de durée de vie $1/\tau$, et

F la fluence du rayonnement incident (en nombre de photons par seconde et par cm^2) (figure 6). L'absorption est saturée lorsque $F \rightarrow \infty$, les populations des deux niveaux sont alors égales ($n_0 = n_1$) et un photon incident à une probabilité égale d'être absorbé ou de provoquer l'émission d'un autre photon qui lui est identique (transparence induite).

On définit de façon arbitraire une fluence de saturation F_{sat} telle que la population de l'état excité soit égale au quart de la population totale / G4 / : $n_1 = \frac{n}{4}$.

Figure 6



L'équation cinétique donnant l'évolution temporelle des populations s'écrit :

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma F n_0 - \sigma F n_1 - \frac{n_1}{\tau} \quad (1)$$

σ étant la section efficace d'absorption (ou d'émission stimulée). Dans le cas où la variation de la fluence est lente devant τ , on peut appliquer l'hypothèse de l'état stationnaire :

$$n_1 = \frac{n}{2} \frac{F}{F + \frac{1}{2\sigma\tau}} \quad (2)$$

ce qui donne comme valeur pour la fluence de saturation :

$$F_{\text{sat}} = \frac{1}{2\sigma\tau} \quad (3)$$

1.6 - Ordres de grandeur : sections efficaces et fluences

On peut définir une section efficace du n^{ième} ordre pour l'absorption de non-résonnante de n photons entre deux niveaux qui est donnée en $\text{cm}^{2n} \cdot \text{s}^{n-1}$. La probabilité d'absorption (par seconde) de n photons est :

$$W_n = \sigma_n F^n \quad (4)$$

où σ_n est la section efficace du n^{ième} ordre,
F nombre de photons/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$.

Les ordres de grandeur des sections efficaces d'absorption pour des transitions à 1, 2, 3 ou 4 photons / P2, M3 / sont :

Transition à 1 photon	$\sigma_1 = 10^{-16} - 10^{-22} \text{ cm}^2$
à 2 photons	$\sigma_2 = 10^{-48} - 10^{-52} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$
à 3 photons	$\sigma_3 = 10^{-81} - 10^{-83} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2$
à 4 photons	$\sigma_4 = 10^{-120} - 10^{-122} \text{ cm}^8 \cdot \text{s}^3$

Les fluences produites par les sources lumineuses conventionnelles ($\sim 10^{15}$ photons/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) permettent d'étudier les transitions à un photon, même de faible section efficace. Par contre, une transition non résonnante à 2 photons est 10^{18} fois moins probable pour les mêmes fluences.

Les fluences minimales avec lesquelles on peut observer une transition à deux photons non résonnante sont estimées à 10^{20} photons/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ / L2 /.

Si l'on compare les probabilités d'une absorption de deux photons résonnante ou non-résonnante, durant une impulsion de 10 ns, la première est approximativement 10^8 fois plus élevée.

Avec les lasers à colorants pulsés les intensités disponibles sont typiquement de 1 à 10 mJ par impulsion, avec une durée d'impulsion de 10 ns.

Dans le cas d'une impulsion de 10 mJ à 500 nm si l'on suppose le faisceau homogène et d'une section de 1 cm² la fluence correspondante est de $2,52 \cdot 10^{24}$ photons/cm².s.

En travaillant en faisceau fortement focalisé (avec une lentille de 1 cm de focale (f) et une divergence (θ) de 2 mrad le diamètre du faisceau au point focal est $d \sim f\theta = 2 \cdot 10^{-5}$ m). on peut obtenir des fluences de l'ordre de 10^{30} photons/cm².s.

Avec de telles fluences il devient possible d'observer des transitions multiphotoniques, et même d'atteindre rapidement les régimes de saturation.

La fluence de saturation pour une absorption non résonnante de n photons peut être estimée de façon similaire au cas de la transition à un photon considérée au paragraphe 1.5. On obtient ainsi :

$$F_{\text{sat}} = \left(\frac{1}{2 \sigma_n \tau} \right)^{1/n} \quad (5)$$

En utilisant les valeurs données précédemment pour les sections efficaces pour une transition entre l'état fondamental et un état de durée de vie $\tau = 10$ ns, on obtient les ordres de grandeur suivants pour les fluences de saturation :

Transition	$\sigma_n \text{ cm}^{2n} \cdot \text{s}^{n-1}$	F_n^{sat} photons/cm ² .s
1 photon	$\sigma_1 = 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{24}$
2 photons	$\sigma_2 = 10^{-50}$	$7 \cdot 10^{28}$
3 photons	$\sigma_3 = 10^{-82}$	$8 \cdot 10^{29}$
4 photons	$\sigma_4 = 10^{-121}$	$1,5 \cdot 10^{32}$

Les valeurs obtenues montrent qu'il est possible d'atteindre la saturation de transitions non résonnantes à trois photons, par exemple lorsqu'on travaille en faisceau fortement focalisé ($F = 10^{30}$ photons/cm².s). Dans ces conditions le fond continu dû à l'ionisation non-résonnante peut masquer complètement les structures de l'ionisation résonnante dans le cas d'études spectroscopiques.

Pour éviter les phénomènes de saturation, il est nécessaire d'utiliser des fluences faibles, donc de travailler en faisceau parallèle (non focalisé), d'atténuer suffisamment l'intensité du faisceau et de s'assurer que le nombre d'ions formés en fonction de la fluence suit une loi en F^n dans le domaine d'intensité utilisé.

2 - Dynamique de l'ionisation multiphotonique

2.1 - Théorie des perturbations

Les processus multiphotoniques non résonnants sont décrits par la théorie des perturbations dépendant du temps. Pour une transition non-résonnante à n photons, le premier terme non nul est du $n^{\text{ième}}$ ordre.

Ainsi pour une transition non-résonnante à deux photons entre l'état initial $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$ la probabilité de transition est donnée par :

$$W_{if} = 32 \pi^5 \alpha^2 \nu^2 F^2 |S_{if}|^2 \quad (6)$$

où α est la constante hyperfine ($\frac{e^2}{hc} = \frac{1}{137}$)
 ν est la fréquence du rayonnement
 F est la fluence du rayonnement

et
$$S_{if} = \sum_k \frac{\langle f | r \cdot \epsilon | k \rangle \langle k | r \cdot \epsilon | i \rangle}{h (\nu_{ki} - \nu)} \quad (7)$$

où
$$\nu_{ki} = \frac{E_k - E_i}{h}$$

et $r \cdot \epsilon$ est l'opérateur dipolaire électrique

La sommation \sum_k sur les états réels du système décrit l'état virtuel.

Si l'on connaît les moments de transitions dipolaires électriques, il est possible de calculer ainsi les probabilités d'ionisation par absorption non-résonnante de n photons (Bebb / B2 / pour l'hydrogène et les atomes de gaz rares).

L'utilisation de la théorie des perturbations pour décrire l'ionisation multiphotonique résonnante se révèle extrêmement difficile. La présence d'un état résonnant provoque l'apparition d'un terme nul au dénominateur de S_{if} . On y remédie en introduisant des énergies et des largeurs de niveaux dépendant de la fluence. Dans l'expression de S_{if} chaque état k correspond à un niveau rovibronique. L'état initial et final appartenant à des niveaux électroniques différents, on peut distinguer trois termes dans l'expression de S_{if} correspondant au cas où :

- (1) $|k\rangle$ appartient à un état électronique différent de l'état initial et de l'état final ;
- (2) $|k\rangle$ appartient au même état électronique que l'état initial mais à un niveau vibrationnel différent ;
- (3) $|k\rangle$ appartient au même état électronique que l'état final mais à un état vibrationnel différent.

Les calculs pour des transitions à deux photons dans CO et NO montrent que $S_{if}^1 \gg S_{if}^2 \gg S_{if}^3$ et on peut s'attendre à ce que

ce soit le cas dans d'autres molécules. De même, la description des phénomènes de relaxation est délicate. On peut introduire un terme de relaxation γ dans l'expression des fonctions d'ondes : $|\psi_a(t)\rangle = e^{-i\omega_a t - \gamma_a t/2} |a\rangle$ de l'état initial et de l'état final qui se traduit par l'apparition d'un terme $\frac{1}{2} i \Gamma$ au dénominateur (Γ largeur combinée de l'état initial et de l'état final).

Si les calculs sont possibles dans le cas des petites molécules, le nombre des paramètres qu'il est nécessaire de connaître, tant sur la molécule (moments dipolaires, durée de vie des différents états, ...) que sur la source lumineuse (polarisation, cohérence, ...), exclut l'utilisation de cette approche pour des systèmes moléculaires complexes.

C'est pourquoi on a fréquemment recours aux équations cinétiques pour décrire l'ionisation multiphotonique résonnante.

2.2 - Description de l'ionisation multiphotonique par les équations cinétiques

Le modèle des équations cinétiques décrit l'évolution des populations des différents états moyennées sur un intervalle de temps grand devant les oscillations rapides qui se produisent entre les niveaux d'un système excité de façon cohérente.

Cette approche est justifiée dans la mesure où le processus global est incohérent et où l'on peut négliger les phénomènes transitoires cohérents. On pourra utiliser les équations cinétiques pour décrire l'interaction lumière-molécule lorsque (a) la durée de cohérence de l'impulsion laser est petite devant l'inverse de la probabilité d'absorption ($1/\sigma F$) ou lorsque (b) la durée de l'impulsion laser est grande devant la durée de vie de l'état excité / C2, H2 /.

La durée de cohérence d'un laser à colorant pulsé multimode est assez courte. On peut l'estimer par $1/\Delta\nu$ (où $\Delta\nu$ est la largeur spectrale du laser), soit 33 ps pour une largeur spectrale de 1 cm^{-1} .

Les conditions de validité du formalisme des équations cinétiques pour les différentes configurations rencontrées en ionisation multiphotonique ont été discutées par de nombreux auteurs / A3, E1 /, qui montrent que c'est le cas dans des conditions très variées, notamment lorsque les intensités laser sont faibles / Z3 /, ou lorsque les probabilités de transition sont croissantes pour les étapes successives avec une étape finale irréversible (et ce, quelles que soient les propriétés de cohérence du laser / A4 /).

Leur application nécessite la connaissance des sections efficaces pour les différentes transitions et les durées de vie des états intermédiaires résonnants. Dans le cas où certains de ces paramètres ne sont pas connus, il est possible de les déterminer en faisant coïncider les valeurs prévues par le modèle et les résultats expérimentaux concernant le courant d'ionisation fonction de la fluence laser.

Ceci est particulièrement utile car très peu de données existent sur les sections efficaces d'ionisation à partir d'un état excité. On peut aussi déterminer ainsi la durée de vie de l'état intermédiaire lorsque la relaxation intramoléculaire est en compétition avec l'ionisation / R2 /. Toutefois, les fluences sont difficiles à mesurer avec précision, notamment en faisceau focalisé, et cette méthode ne permet actuellement que la détermination d'ordres de grandeur.

- Exemple : ionisation résonnante à deux photons

On peut utiliser un modèle à quatre niveaux pour décrire l'ionisation résonnante à deux photons. Ce dernier est schématisé sur la figure 7.

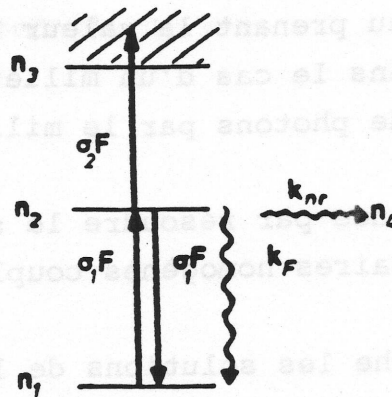


Figure 7.

- σ_1 est la section efficace d'absorption (ou d'émission stimulée) pour la transition état fondamental (1) - état intermédiaire (2).
- σ_2 est la section efficace d'ionisation de l'état intermédiaire.
- k_f est la constante de vitesse de fluorescence.
- k_{nr} est la constante de vitesse de désactivation de l'état intermédiaire par transitions non radiatives.
- F est la fluence du rayonnement.

Le système est décrit par les équations cinétiques

$$\frac{dn_1}{dt} = - \sigma_1 F n_1 + \sigma_1 F n_2 + k_f n_2$$

$$\frac{dn_2}{dt} = + \sigma_1 F n_1 - \sigma_1 F n_2 - k_f n_2 - \sigma_2 F n_2 - k_{nr} n_2 \quad (8)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = + \sigma_2 F n_2$$

Diverses formes temporelles peuvent être utilisées pour décrire l'impulsion laser. Nous considérerons ici le cas d'une

fonction créneau prenant la valeur F entre 0 et τ_{laser} . Nous nous plaçons dans le cas d'un milieu optiquement mince (l'absorption de photons par le milieu est négligeable).

On commence par résoudre le système d'équations différentielles linéaires homogènes couplées liant n_1 et n_2 .

On cherche les solutions de la forme :

$$\begin{aligned} n_1(t) &= \alpha e^{-\lambda t} \\ n_2(t) &= \beta e^{-\lambda t} \end{aligned} \quad (9)$$

ce qui donne :

$$\begin{pmatrix} \lambda - \sigma_1 F & \sigma_1 F + k_f \\ \sigma_1 F & \lambda - (\sigma_1 F + \sigma_2 F + k_f + k_{nr}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \vec{0} \quad (10)$$

Ce système admet des solutions (α, β) non nulles seulement lorsque le déterminant de la matrice 2×2 est nul.

$$\lambda^2 - (2 \sigma_1 F + \sigma_2 F + k_f + k_{nr}) \lambda + \sigma_1 F (\sigma_2 F + k_{nr}) = 0 \quad (11)$$

dont les solutions sont :

$$\begin{aligned} \lambda^+ &= \frac{1}{2} K + \frac{1}{2} \sqrt{\Delta} \\ \lambda^- &= \frac{1}{2} K - \frac{1}{2} \sqrt{\Delta} \end{aligned} \quad (12)$$

avec $K = 2 \sigma_1 F + \sigma_2 F + k_f + k_{nr}$

$$\Delta = K^2 - 4 \sigma_1 F (\sigma_2 F + k_{nr})$$

La solution générale s'écrit donc :

$$\begin{aligned}
 n_1 &= \eta \alpha^+ e^{-\lambda^+ t} + \xi \alpha^- e^{-\lambda^- t} \\
 n_2 &= \eta \beta^+ e^{-\lambda^+ t} + \xi \beta^- e^{-\lambda^- t}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Les coefficients α^+ et β^+ , α^- et β^- sont liés par le système d'équation (10). Il se réduit en fait à une seule équation (déterminant nul) et seuls les rapports α^+/β^+ et α^-/β^- sont imposés. On peut donc poser : $\beta^+ = \beta^- = 1$.

Les conditions initiales sont :

$$\begin{aligned}
 n_1(0) &= n_0 \\
 n_2(0) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

n_0 représente la partie des molécules présentes dans le volume d'interaction susceptible d'absorber le rayonnement.

On obtient ainsi pour les coefficients η et ξ :

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{n_0}{\alpha^+ - \alpha^-} \\
 \xi &= -\eta
 \end{aligned}$$

En utilisant les expressions de α^+ et α^- données par (10), on obtient :

$$\begin{aligned}
 n_1(t) &= \frac{n_0}{\lambda^+ - \lambda^-} \left[(\sigma_1 F + \sigma_2 F + k_{nr} + k_f - \lambda^+) e^{-\lambda^+ t} \right. \\
 &\quad \left. + (\sigma_1 F + \sigma_2 F + k_{nr} + k_f - \lambda^-) e^{-\lambda^- t} \right] \\
 n_2(t) &= \frac{\sigma_1 F n_0}{\lambda^+ - \lambda^-} \left[e^{-\lambda^- t} - e^{-\lambda^+ t} \right]
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

En intégrant $\frac{dn_3}{dt} = -\sigma_2 F n_2$

avec pour condition initiale $n_3(0) = 0$, on obtient pour le nombre d'ions produits :

$$n_3(t) = \frac{\sigma_2 F n_0}{\sigma_2 F + k_{nr}} \left(\frac{\lambda^-}{\lambda^+ - \lambda^-} e^{-\lambda^+ t} - \frac{\lambda^+}{\lambda^+ - \lambda^-} e^{-\lambda^- t} + 1 \right) \quad (16)$$

C'est essentiellement la variation du nombre d'ions formés avec la fluence qui est utilisée pour vérifier le modèle des équations cinétiques. Des expressions plus simples peuvent être obtenues pour les cas limites. Lorsque la fluence laser est élevée il est possible d'ioniser toutes les molécules présentes interagissant avec le rayonnement $n_3(t > \tau_L) = n_0$. Dans ce cas des phénomènes secondaires peuvent intervenir comme l'élargissement spectral du niveau intermédiaire (durée de vie réduite par la vitesse d'ionisation, effet de champ / 01 //).

Dans le domaine des fluences faibles ($\sigma_1 F \ll 1$ et $\sigma_2 F \ll 1$) la population de l'état initial reste pratiquement constante $n_1(t) \simeq n_0$ et celle de l'état intermédiaire est donnée par :

$$n_2(t) = \frac{\sigma_1 F n_0}{k_2} (1 - e^{-k_2 t})$$

soit $n_2(t) \simeq \sigma_1 F n_0 t$ lorsque la durée de vie de l'état intermédiaire est grande ($k_2 \cdot \tau_L \ll 1$)

et
$$n_3(t) = \frac{1}{2} \sigma_1 \sigma_2 F^2 n_0 t^2 \quad (17)$$

lorsque la durée de vie de l'état intermédiaire est courte ($k_2 \tau_{Laser} \gg 1$) le régime stationnaire est rapidement atteint :

$$n_2(t) = \frac{\sigma_1 F n_0}{k_2}$$

et

$$n_3(t) = \frac{\sigma_1 \sigma_2 F^2 n_0 t}{\sigma_1 F + \sigma_2 F + k_f + k_{nr}} \approx \frac{\sigma_1 \sigma_2 F^2 n_0 t}{k_f + k_{nr}} \quad (18)$$

Dans le domaine des faibles fluences le nombre d'ions produits est proportionnel à F^2 .

2.3 - Mécanismes de l'ionisation multiphotonique

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici à l'absorption multiphotonique par la molécule. On peut se demander quels sont les processus mis en jeu lors de l'ionisation et essayer de répondre aux questions suivantes :

- Y-a-t-il ionisation dès que la molécule a absorbé le nombre minimal de photons nécessaires pour atteindre le potentiel d'ionisation ?
- Y-a-t-il ionisation directe ou formation d'un état super-excité de la molécule neutre située au-dessus du potentiel d'ionisation qui s'autoionise ?
- Quelle est l'énergie interne des ions formés ?
- Quelle est la variation avec la longueur d'onde de la section efficace d'ionisation ?

La plupart de ces questions se posent également lors de l'étude de la photoionisation à 1 photon à partir de l'état fondamental. Toutefois, des processus différents peuvent intervenir lors de l'ionisation par absorption multiphotonique, notamment, en raison des fluences employées. Par exemple, l'absorption de photons supplémentaires par un état super-excité de la molécule neutre peut entrer en compétition avec l'autoionisation. D'autre part, la présence d'un état intermédiaire résonnant permet d'étudier l'ionisation non plus à partir de l'état fondamental mais à partir des divers états excités de la molécule.

Une des techniques permettant de recueillir des informations sur les mécanismes intervenant lors de l'ionisation est la spectroscopie de photoélectrons couplée à l'ionisation multiphotonique. L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons permet de déterminer l'énergie interne des ions formés (lorsque l'on connaît le nombre de photons absorbés par la molécule) :

$$E_{\text{int}}(M^+) = n h\nu - PI_a + E_{\text{int}}(M) - E_c(\bar{e}) \quad (19)$$

où $n h\nu$ est le nombre de photons absorbés
 PI_a le potentiel d'ionisation adiabatique
 $E_{\text{int}}(M)$ l'énergie interne initiale de la molécule neutre
 $E_c(\bar{e})$ l'énergie cinétique des électrons.

Après absorption de n photons, tous les états de l'ion, d'énergie inférieure à $n h\nu - PI_a + E_{\text{int}}(M)$, peuvent être atteints, l'énergie cinétique des électrons n'étant pas quantifiée.

Dans l'immense majorité des cas l'ionisation de la molécule intervient dès que le nombre minimal de photons nécessaire a été absorbé. Une fois l'ion formé de nombreux processus (absorption de photons par l'ion, dissociation) peuvent encore intervenir, mais ceux-ci ne modifient pas le spectre de photoélectron obtenu. L'ionisation multiphotonique résonnante peut donc être comparée à l'ionisation à 1 photon dans la région proche du potentiel d'ionisation. L'importance respective dans cette région des deux mécanismes possibles pour l'ionisation est difficile à évaluer.

Pour l'ionisation directe, la probabilité d'ionisation vers un état donné de l'ion dépend des facteurs de Franck-Condon entre l'état intermédiaire et l'état de l'ion. Si l'état intermédiaire est un état de valence de géométrie très différente de celle de l'ion, la production de l'ion dans un ou une série - d'états vibrationnellement excités est favo-

risée. Si l'état intermédiaire est un état de Rydberg, donc de géométrie proche de celle de l'ion, les transitions $\Delta v = 0$ sont généralement favorisées et il est possible de produire ainsi l'ion dans un état vibrationnel bien défini.

L'ionisation à partir d'un état excité peut présenter des caractéristiques très différentes par rapport à l'ionisation à 1 photon à partir de l'état fondamental et permet ainsi d'obtenir de nombreuses informations sur l'ion. Par exemple la détermination du potentiel d'ionisation adiabatique à partir de l'état fondamental de la molécule peut être difficile lorsque sa géométrie et celle de l'état fondamental de l'ion sont différentes, alors qu'elle peut être facilitée lorsqu'on étudie l'ionisation à partir d'un état de Rydberg.

La relaxation de l'état intermédiaire peut affecter considérablement l'étape d'ionisation. La conversion interne (ou la conversion intersystème) produit un état singulet (triplet) vibrationnellement très excité à partir duquel le seuil d'ionisation peut être plus élevé (en raison des facteurs de Franck-Condon). Si la relaxation est assez rapide pour intervenir durant le pulse laser, elle peut donc modifier le spectre d'ionisation.

Le deuxième mécanisme possible pour l'ionisation est l'autoionisation à partir d'un état superexcité de la molécule neutre. Le processus est alors indirect : il y a d'abord transition (résonnante) de l'état intermédiaire vers l'état autoionisant puis éjection d'un électron par ce dernier. Les états autoionisants apparaissent comme des pics lorsque l'on étudie la variation de la section efficace d'ionisation avec la longueur d'onde. L'autoionisation est généralement très rapide : 10^{-13} - 10^{-14} s (estimée à partir de la largeur spectrale de ces états). On distingue différents mécanismes responsables du couplage entre l'état autoionisant et le continuum : autoionisation électronique et autoionisation vibrationnelle (ou rotationnelle).

L'autoionisation électronique a lieu à partir d'un état de Rydberg d'une série convergeant vers un état électronique excité de l'ion. Le coeur de cet état de Rydberg et l'ion produit, appartiennent à des états électroniques différents. Le terme qui induit le couplage est l'interaction électron-électron.

L'autoionisation vibrationnelle (rotationnelle) a lieu à partir d'un état de Rydberg d'une série convergeant vers un état vibrationnellement (rotationnellement) excité de l'ion qui peut interagir avec les continua d'ionisation correspondant aux niveaux rovibrationnels du même état électronique de l'ion situés plus bas en énergie. C'est un phénomène typiquement non - Born-Oppenheimer puisque l'interaction entre l'état discret et le continuum est induit par les couplages vibroniques.

L'autoionisation induite par couplage avec un état dissociatif peut être un autre mécanisme qui explique l'autoionisation résonnante observée dans certaines molécules.

B - APPLICATION DE L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE RÉSONNANTE À L'ÉTUDE DE LA SPECTROSCOPIE ET DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Dans l'étape de mise au point de la méthode, nous avons étudié des systèmes sur lesquels de nombreuses données étaient disponibles, dans le but de calibrer le spectromètre de masse et d'éliminer les différents phénomènes parasites qui pourraient se manifester (et n'ont pas manqué de le faire). La présentation de ces études permet d'illustrer la sensibilité et la sélectivité de l'ionisation multiphotonique ainsi que l'étendue de ses applications possibles.

1 - Spectroscopie de l'état intermédiaire

Différentes méthodes permettent d'étudier les états excités de la molécule neutre : spectroscopie d'absorption, spectre d'excitation de la fluorescence.

L'ionisation multiphotonique a pour avantages :

- l'efficacité de détection des particules chargées qui en fait une méthode très sensible permettant d'étudier des transitions de faibles sections efficaces.
- la possibilité de détecter des états non fluorescents qui la rend complémentaire avec l'étude de la fluorescence induite par laser.
- de permettre la mise en évidence de nouveaux états, l'excitation non-résonnante à deux photons permettant d'atteindre des états interdits par excitation à un photon.

Les exemples suivants illustrent bien l'utilisation de la méthode dans le cas où l'état excité est formé par absorption d'un ou deux photons.

1.1 - Spectroscopie de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ du phénol

Le premier état électronique excité du phénol (1B_2) a son origine à $36\,354\text{ cm}^{-1}$ et est facilement accessible par excitation à un photon. L'analyse vibrationnelle du spectre de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ a été effectuée par Bist et coll. / B3 / à partir du spectre d'absorption en phase gazeuse. L'énergie de l'état (1B_2) est supérieure à la moitié du potentiel d'ionisation (8,51 eV), ce qui en fait un bon candidat pour l'étude par ionisation résonnante à deux photons (IR2P). Il n'existe pas de données publiées sur la durée de vie de cet état en phase gazeuse. La durée de vie de fluorescence mesurée avec un solvant non polaire (cyclohexane) est de 1,2 ns (avec un rendement quantique $Q = 0.08$) / B4 /.

Le spectre présenté sur la figure 8.a a été réalisé en jet effusif ($p = 10^{-6}$ torrs) avec un seul laser en mesurant le courant d'ion parent en fonction de la longueur d'onde. Il est obtenu en faisceau parallèle avec une intensité suffisamment faible (1 MW/cm^2) pour n'observer que cet ion $C_6H_5OH^+$, $M = 94$) sur le spectre de masse. Ce spectre peut être comparé au spectre d'absorption en phase gazeuse (figure 8.c) ($p = 10^{-2}$ torrs) dont il reproduit les caractéristiques essentielles.

Or on pourrait s'attendre à ce que le spectre obtenu par ionisation multiphotonique soit affecté non seulement par la transition vers l'état S_1 mais aussi par la variation avec la longueur d'onde de la section efficace d'ionisation (et par les variations de la durée de vie de l'état intermédiaire lorsque celle-ci est petite). On peut s'attendre à des variations importantes de la section efficace d'ionisation avec la longueur d'onde lorsqu'on atteint un état autoionisant isolé. Ce n'est apparemment pas le cas ici : la section efficace d'ionisation a une variation suffisamment lente et monotone pour ne pas modifier le spectre obtenu par IR2P.

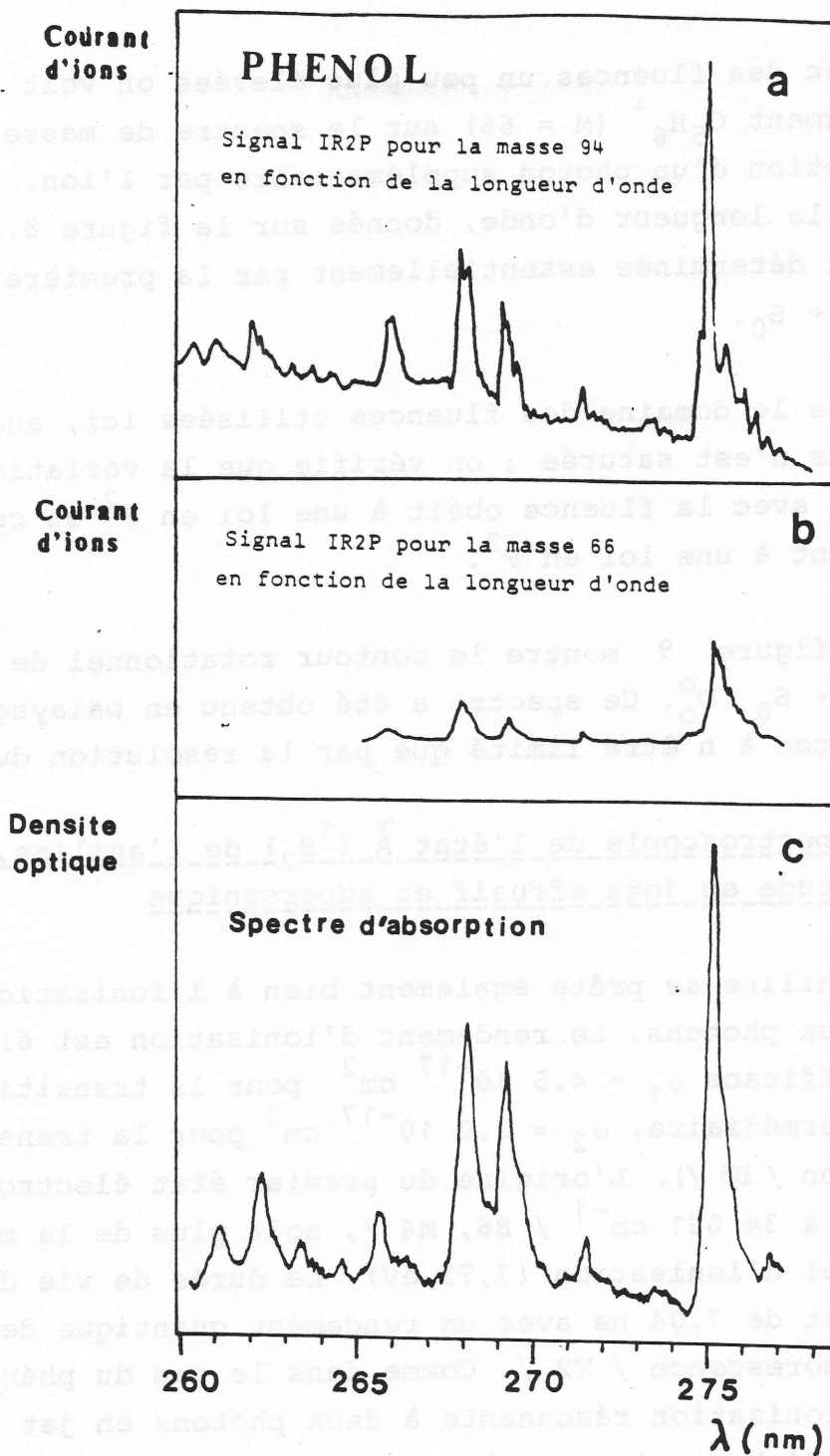


Figure 8 - Spectres obtenus par IR2P/1C du phénol, en balayage rapide, en analysant l'intensité du pic parent (a) ou du pic fragment $C_5H_6^+$ (b) en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres sont caractéristiques de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ comme le montre la comparaison avec le spectre d'absorption (c).

Avec des fluences un peu plus élevées on voit apparaître l'ion fragment $C_5H_6^+$ ($M = 66$) sur le spectre de masse formé par absorption d'un photon supplémentaire par l'ion. Sa variation avec la longueur d'onde, donnée sur la figure 8.b est elle aussi déterminée essentiellement par la première transition $S_1 \leftarrow S_0$.

Dans le domaine des fluences utilisées ici, aucune des transitions n'est saturée : on vérifie que la variation du pic parent avec la fluence obéit à une loi en F^2 et celle du pic fragment à une loi en F^3 .

La figure 9 montre le contour rotationnel de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ O_0^0 . Ce spectre a été obtenu en balayage très lent de façon à n'être limité que par la résolution du laser.

1.2 - Spectroscopie de l'état \tilde{A} (1B_2) de l'aniline, étude en jets effusif et supersonique

L'aniline se prête également bien à l'ionisation résonnante à deux photons. Le rendement d'ionisation est élevé (section efficace $\sigma_1 = 4.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ pour la transition vers l'état intermédiaire, $\sigma_2 = 2.0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ pour la transition d'ionisation / B5 /). L'origine du premier état électronique excité est à $34\,031 \text{ cm}^{-1}$ / B6, M4 /, soit plus de la moitié du potentiel d'ionisation (7,72 eV). La durée de vie de l'état S_1 $v = 0$ est de 7,04 ns avec un rendement quantique de 0,59 pour la fluorescence / V2 /. Comme dans le cas du phénol, le spectre d'ionisation résonnante à deux photons en jet effusif, le spectre d'absorption en phase gazeuse et le spectre de la fluorescence induite par laser, sont similaires / B7 /.

Lorsque les molécules sont introduites en jet effusif, les distributions vibrationnelles et rotationnelles sont thermiques, on observe de nombreuses bandes chaudes sur le spectre d'ionisation, et un faible bruit de fond continu ne

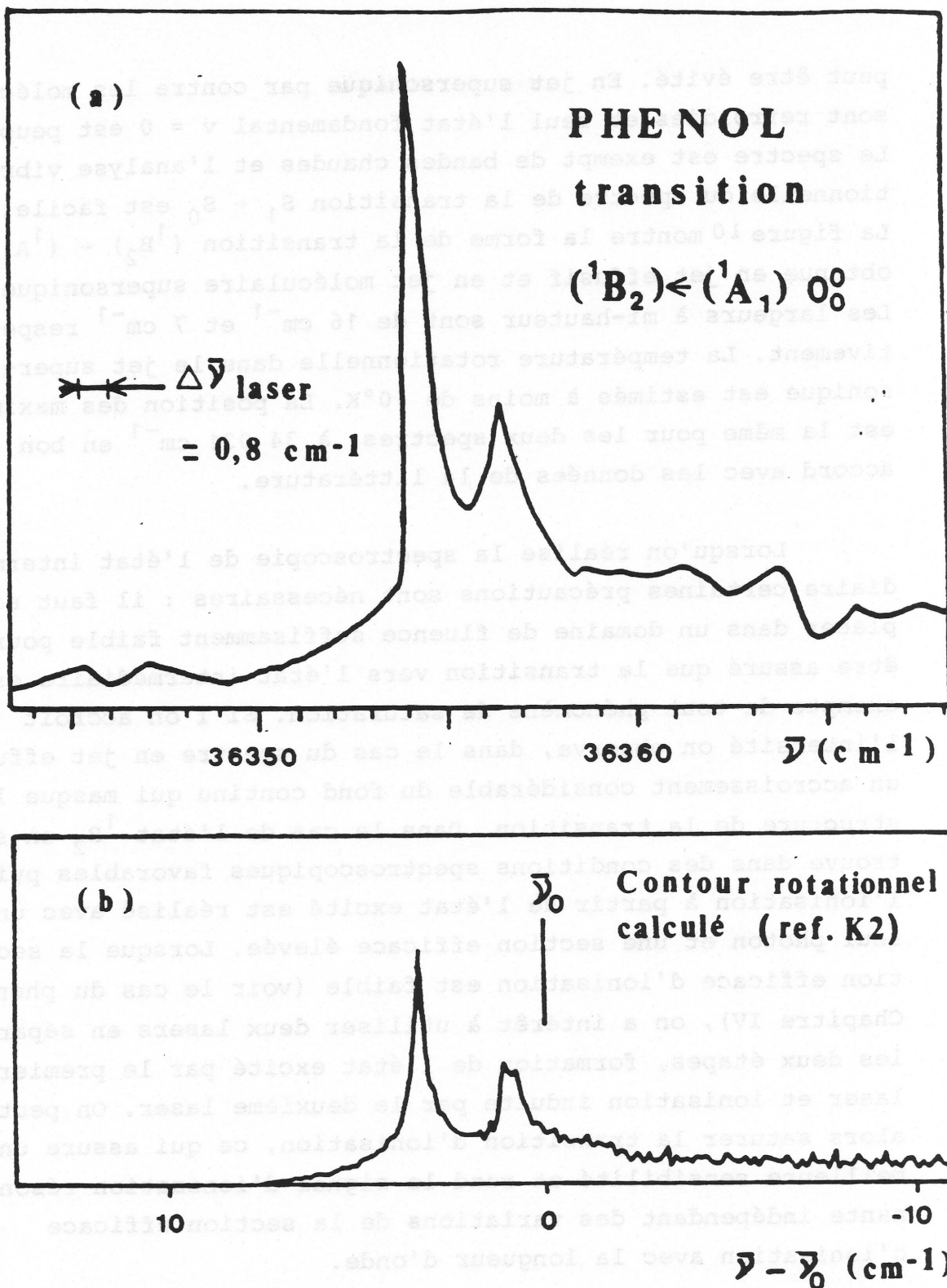


Figure 9 - Spectre de la transition $\tilde{A}(^1B_2) \leftarrow \tilde{X}(^1A_1) 0_0^0$ du phénol réalisé par IR2P/1C (figure supérieure). Le contour rotationnel pour cette transition calculé pour $T = 298 \text{ K}$ (figure inférieure) est extrait de la référence / K2 /.

peut être évité. En jet supersonique par contre les molécules sont refroidies et seul l'état fondamental $v = 0$ est peuplé. Le spectre est exempt de bandes chaudes et l'analyse vibrationnelle du spectre de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ est facile. La figure 10 montre la forme de la transition $(^1B_2) \leftarrow (^1A_1) 0_0^0$, obtenue en jet effusif et en jet moléculaire supersonique. Les largeurs à mi-hauteur sont de 16 cm^{-1} et 7 cm^{-1} respectivement. La température rotationnelle dans le jet supersonique est estimée à moins de 10°K . La position des maxima est la même pour les deux spectres, à $34\,031 \text{ cm}^{-1}$ en bon accord avec les données de la littérature.

Lorsqu'on réalise la spectroscopie de l'état intermédiaire certaines précautions sont nécessaires : il faut se placer dans un domaine de fluence suffisamment faible pour être assuré que la transition vers l'état intermédiaire est exempte de tout phénomène de saturation. Si l'on accroît l'intensité on observe, dans le cas du spectre en jet effusif, un accroissement considérable du fond continu qui masque la structure de la transition. Dans le cas de l'état 1B_2 on se trouve dans des conditions spectroscopiques favorables puisque l'ionisation à partir de l'état excité est réalisé avec un seul photon et une section efficace élevée. Lorsque la section efficace d'ionisation est faible (voir le cas du phénétole Chapitre IV), on a intérêt à utiliser deux lasers en séparant les deux étapes, formation de l'état excité par le premier laser et ionisation induite par le deuxième laser. On peut alors saturer la transition d'ionisation, ce qui assure une meilleure sensibilité et rend le signal d'ionisation résonnante indépendant des variations de la section efficace d'ionisation avec la longueur d'onde.

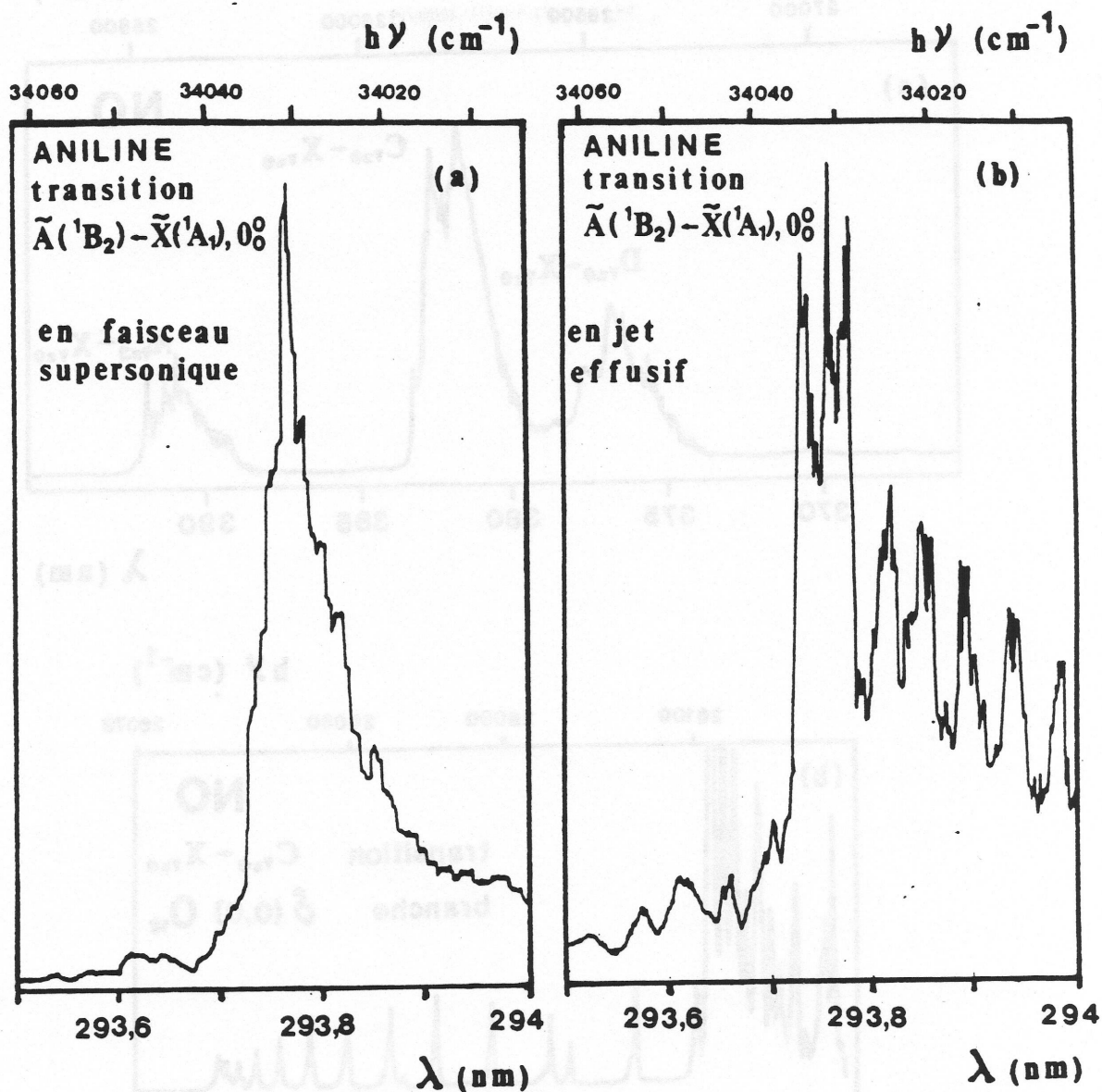


Figure 10 - Spectre de transition $\tilde{A}(^1B_2) + \tilde{X}(^1A_1) 0_0^0$ de l'aniline réalisé par IR2P/1C en faisceau supersonique (a) et en jet effusif (b). La température rotationnelle est estimée à 10 K dans le jet supersonique. Les structures observées pour $\lambda > 293,75$ nm sur la figure (b) sont probablement dues à des bandes chaudes.

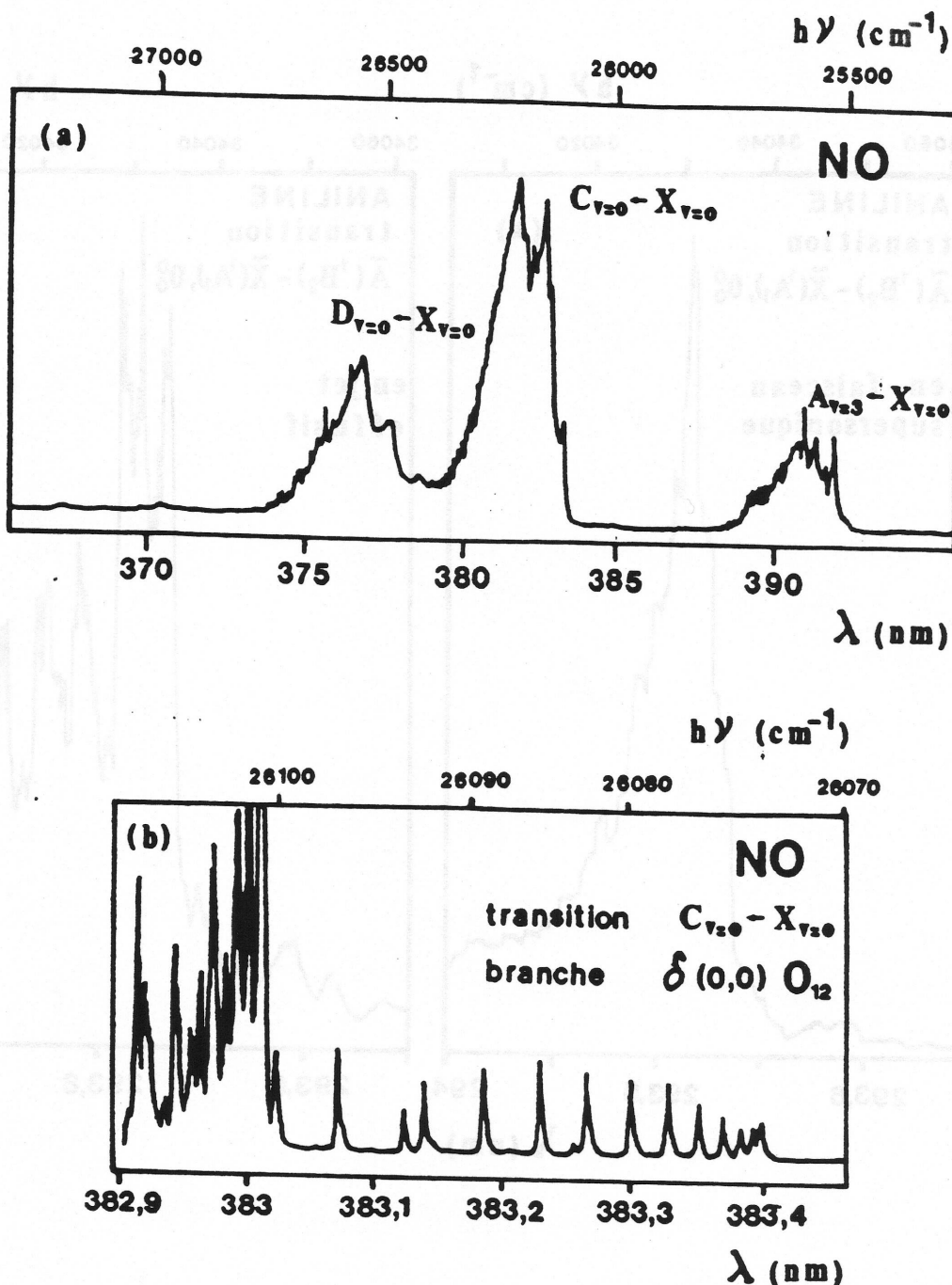


Figure 11 - Spectres des transitions $A_v = 3 + X_v = 0'$, $C_v = 0 + X_v = 0$ et $D_v = 0 + X_v = 0$ de NO (a). Les états A, C et D sont atteints par absorption de deux photons et l'ionisation résulte de l'absorption d'un photon supplémentaire à partir de ces états. Le détail de la tête de bande $\delta(0,0) O_{12}$ de la transition $C_v = 0 + X_v = 0$ est donné sur la figure b.

1.3 - Spectroscopie des états de Rydberg de NO (A, C et D) formés par absorption biphotonique

NO est une des molécules qui a fait l'objet du plus grand nombre d'investigations. La fluorescence induite par laser (FIL) et l'ionisation multiphotonique (IMP) ont été largement utilisées pour l'étude de la spectroscopie des premiers états de Rydberg A, C et D / B10, F2, A5, C3, S4, E2 /. L'excitation de ces états, formés par absorption de deux photons de même ou de différentes couleurs / L4 /, est étudiée en mesurant la désexcitation radiative (FIL) ou le courant d'ions NO^+ produits par ionisation des molécules excitées.

Le processus d'ionisation peut nécessiter l'absorption de trois ou quatre photons. Dans ce dernier cas, des résonances supplémentaires peuvent intervenir au niveau du troisième photon et perturber les spectres de la transition étudiée.

La figure 11 .a montre les spectres IMP des trois transitions de la molécules NO obtenus dans des processus à $2 + 1$ photons. Ils sont caractéristiques de la transition à deux photons. La figure 11 .b représente le spectre de la branche rotationnelle O_{12} de la transition $\tilde{A}_{v=3} + \tilde{X}_{v=0}$ enregistré à haute résolution. Connaissant les constantes moléculaires de NO et les forces d'oscillateur des raies rotationnelles de la transition à deux photons, il est possible de simuler les spectres et d'obtenir la distribution d'énergie rotationnelle dans la molécule NO.

L'ionisation multiphotonique peut être mise à contribution pour détecter des fragments NO et déterminer leur distribution rovibrationnelle en fonction de l'énergie de dissociation. La détection des photofragments, et plus généralement des produits de réaction, permet de mettre en évidence et d'analyser des espèces transitoires au moment de

leur formation. La possibilité d'obtenir ainsi des informations spectroscopiques sur des radicaux constitue une des applications passionnantes de l'ionisation multiphotonique.

2 - Application analytique

L'ionisation multiphotonique résonnante couplée à la spectrométrie de masse se prête bien à des applications analytiques puisque chaque molécule y est caractérisée à la fois par son spectre d'absorption et par son spectre de masse. D'autre part, elle permet de détecter des espèces présentes en quantité extrêmement faible (rendement d'ionisation élevé et efficacité de détection des particules chargées de 100 %). Le nombre de molécules qu'il est possible de détecter par ionisation multiphotonique va sans cesse croissant (notamment grâce à l'extension vers l'U.V., du domaine de longueur d'onde accessible avec les lasers à colorant), le principal handicap reste la connaissance des paramètres nécessaires pour mener des études quantitatives (en particulier les sections efficaces d'ionisation à partir de l'état résonnant), et la nécessité d'un contrôle très précis des intensités laser.

On peut distinguer deux types de mécanismes conduisant à l'ionisation (a) lorsque l'état intermédiaire est stable, on peut ne former que l'ion parent en utilisant des fluences faibles (pas d'absorption de photons supplémentaires par l'ion) et des photons d'énergie telle que $n h\nu < E_1$ avec n nombre de photons minimal pour atteindre le potentiel d'ionisation et E_1 le potentiel d'apparition du premier fragment ionique, (b) lorsque l'état intermédiaire est dissociatif de courte durée de vie, l'ion parent est absent du spectre de masse et on observe l'ionisation des fragments neutres. Le premier mécanisme est de loin le plus fréquent et permet une caractérisation immédiate de la molécule initiale.

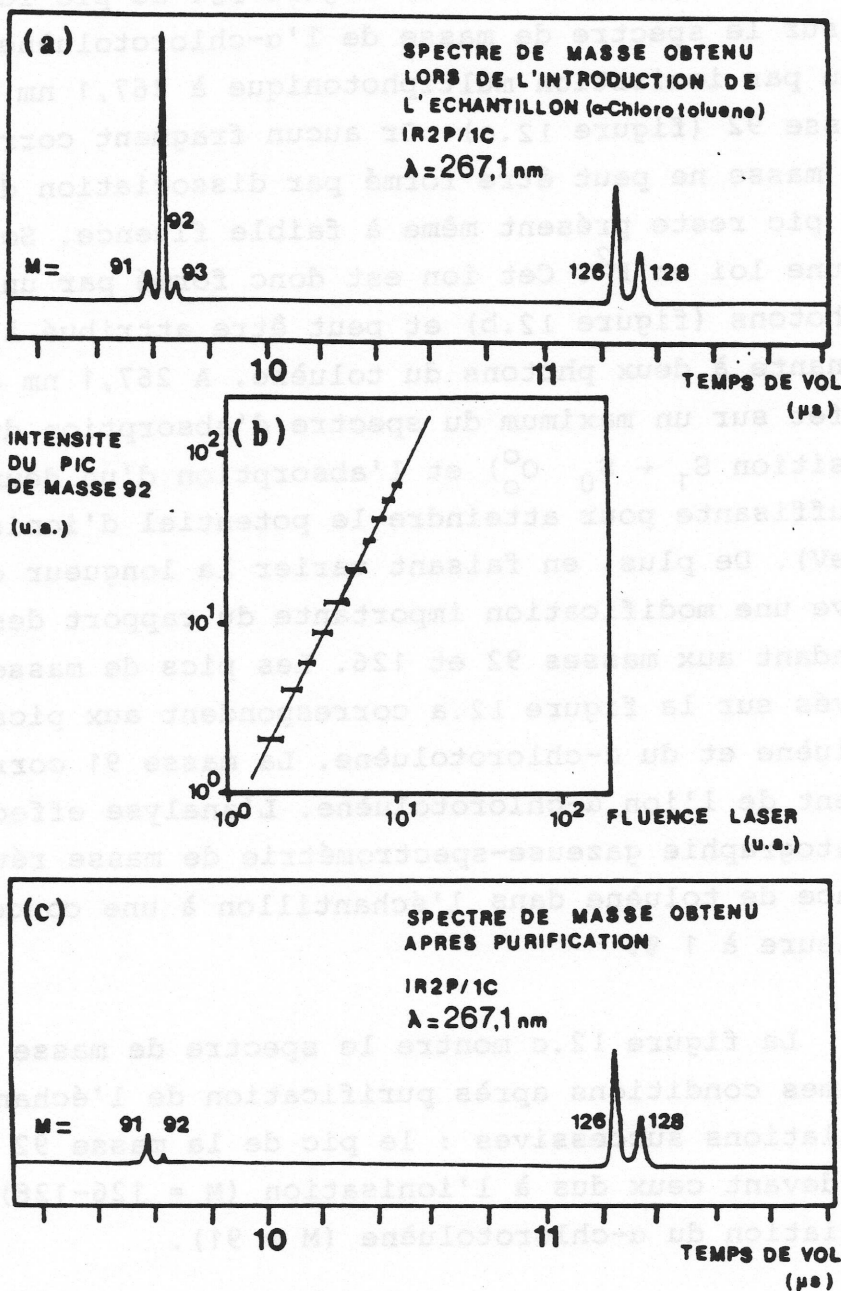


Figure 12 - Mise en évidence de toluène à l'état de trace dans un échantillon de α -chlorotoluène. Spectre de masse obtenu lors de l'étude de l'échantillon (a). Variation de l'intensité du pic fragment de masse 92 avec la fluence laser (b). Spectre de masse obtenu après purification de l'échantillon (c).

Un exemple de détection d'espèces présentes à l'état de trace est présenté sur la figure 12. Le pic le plus important sur le spectre de masse de l' α -chlorotoluène ($M = 126, 128$) obtenu par ionisation multiphotonique à 267,1 nm correspond à la masse 92 (figure 12.a). Or aucun fragment correspondant à cette masse ne peut être formé par dissociation de $C_6H_5CH_2Cl^+$ et ce pic reste présent même à faible fluence. Son intensité suit une loi en F^2 . Cet ion est donc formé par un processus à 2 photons (figure 12.b) et peut être attribué à l'ionisation résonnante à deux photons du toluène. A 267,1 nm on se trouve en effet sur un maximum du spectre d'absorption du toluène (transition $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0) et l'absorption d'un deuxième photon est suffisante pour atteindre le potentiel d'ionisation (8,7 eV). De plus, en faisant varier la longueur d'onde, on observe une modification importante du rapport des pics correspondant aux masses 92 et 126. Les pics de masse 93 et 128 observés sur la figure 12.a correspondent aux pics isotopiques du toluène et du α -chlorotoluène. La masse 91 correspond à un fragment de l'ion α -chlorotoluène. L'analyse effectuée par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse révèle la présence de toluène dans l'échantillon à une concentration inférieure à 1 %.

La figure 12.c montre le spectre de masse obtenu dans les mêmes conditions après purification de l'échantillon par distillations successives : le pic de la masse 92 devient petit devant ceux dus à l'ionisation ($M = 126-128$) et à la dissociation du α -chlorotoluène ($M = 91$).

La méthode IR2P est donc une méthode très sensible permettant de caractériser les molécules présentes dans l'échantillon, même à l'état de trace, de façon non ambiguë grâce à leur spectre de masse et leur spectre d'absorption.

3 - Mesure de la durée de vie de l'état intermédiaire

La cinétique de disparition de l'état intermédiaire peut être déterminée à l'aide d'une expérience à deux lasers en introduisant un décalage temporel entre les deux impulsions. La résolution temporelle est alors limitée uniquement par la durée des impulsions. Le toluène se prête bien à une étude de ce type car la durée de vie de l'état $S_1, v = 0$, est assez longue pour pouvoir être mesurée sans être gênée par la largeur temporelle des pulses lasers (10 ns).

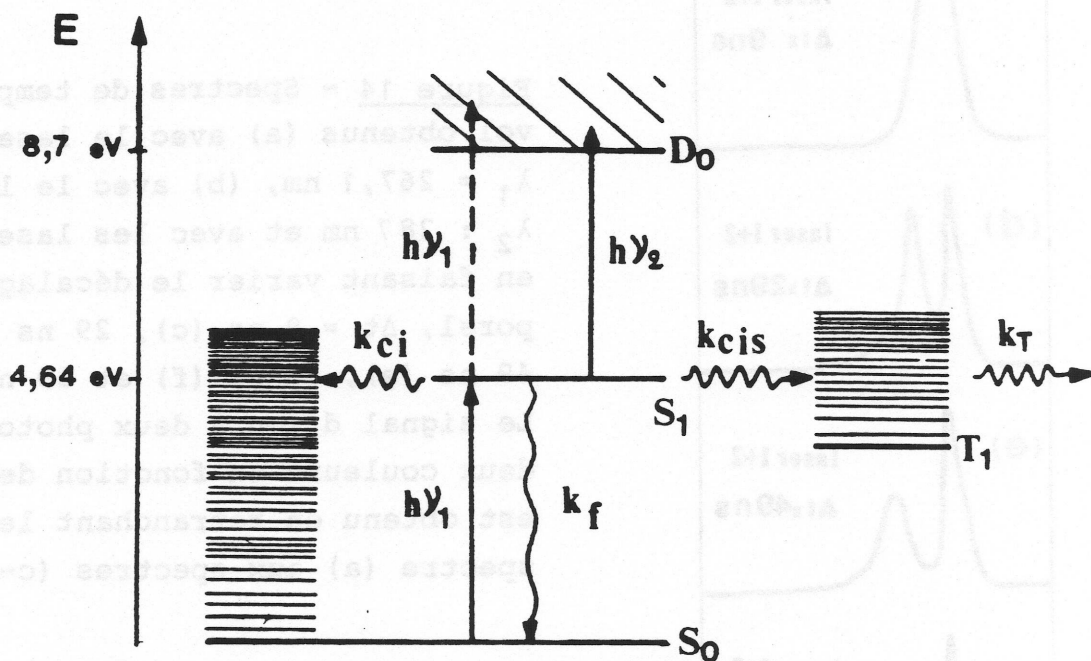


Figure 13

La figure 13 résume le principe de cette expérience. Le premier laser est résonnant avec la transition $S_1 \leftarrow S_0$ et porte le toluène dans un premier état excité ($\lambda_1 = 267,1 \text{ nm}$). L'absorption de deux photons $h\nu_1$ permet d'atteindre le potentiel d'ionisation. Les sections efficaces d'absorption et d'ionisation sont élevées ($\sigma_1 = 6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, $\sigma_2 = 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$) / B5 /. On utilise des fluences assez faibles pour n'observer que le pic parent sur le spectre de masse. Le deuxième laser joue le rôle de sonde. Les photons $h\nu_2$ ont une énergie suffi-

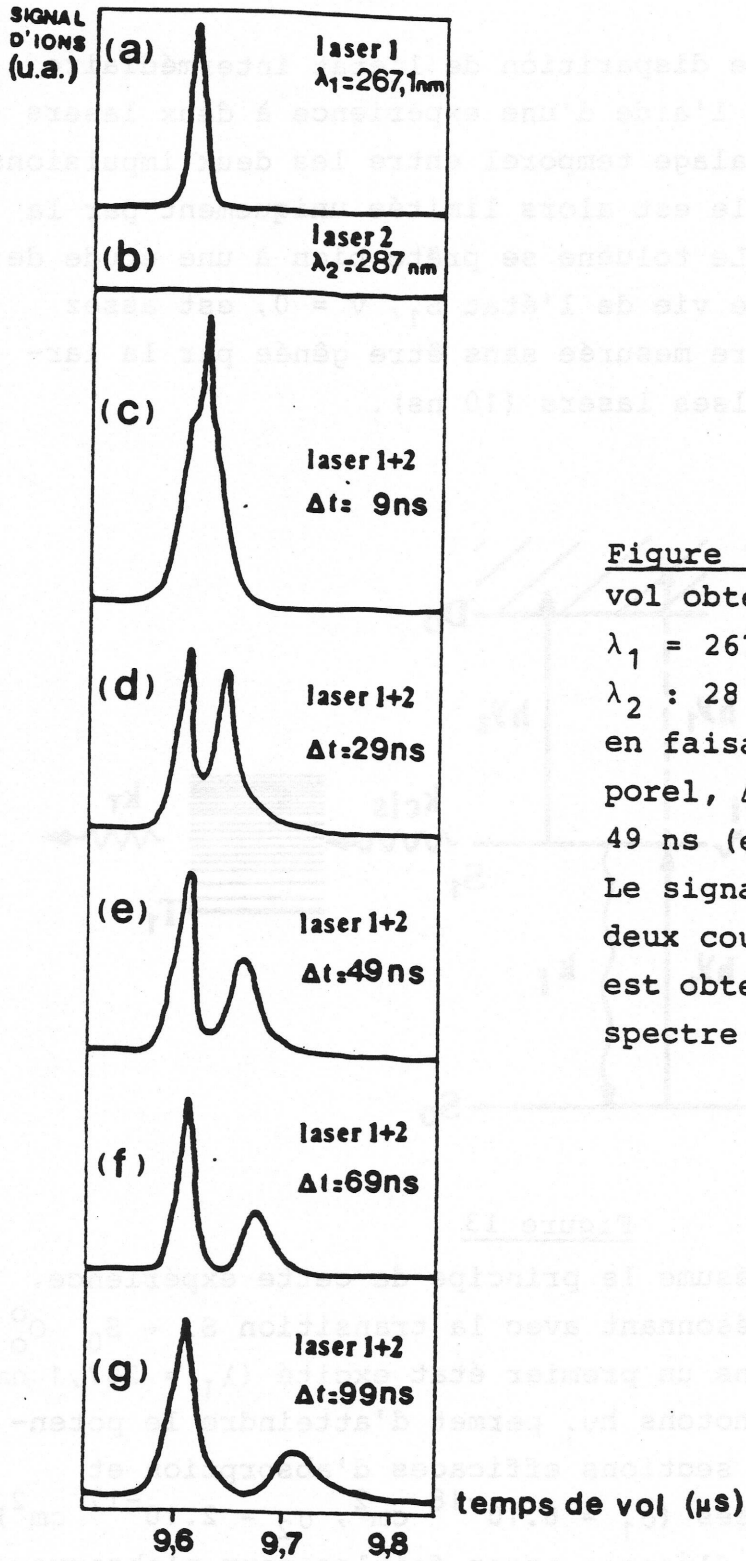


Figure 14 - Spectres de temps de vol obtenus (a) avec le laser 1 $\lambda_1 = 267,1 \text{ nm}$, (b) avec le laser 2 $\lambda_2 : 287 \text{ nm}$ et avec les lasers 1+2 en faisant varier le décalage temporel, $\Delta t = 9 \text{ ns}$ (c), 29 ns (d), 49 ns (e), 69 ns (f) et 99 ns (f). Le signal d'ion à deux photons/deux couleurs en fonction de Δt est obtenu en retranchant le spectre (a) aux spectres (c-g).

sante pour ioniser la molécule à partir de l'état $S_1, v = 0$. Par contre, le laser 2 ne peut ioniser la molécule à partir de l'état fondamental (il n'y a pas d'état résonnant au niveau de $h\nu_2$ et $2h\nu_2 < P.I$).

Sur le spectre de masse obtenu avec le laser 1 seul (figure 14.a) on observe seulement l'ion parent ($M = 92$). Avec le laser 2 seul (figure 14.b) aucun ion n'est observé. Avec les deux lasers décalés temporellement de Δt on observe deux pics sur le spectre de temps de vol, espacés de Δt . Le premier correspond aux ions formés par absorption de deux photons $h\nu_1$ et le deuxième aux ions formés par absorption de deux photons $h\nu_1 + h\nu_2$. Le signal à deux couleurs ($h\nu_1 + h\nu_2$) est proportionnel à la population de l'état intermédiaire au temps Δt après sa formation par le premier laser. Les figures 14 c-g montrent les spectres de temps de vol obtenus en faisant varier le retard temporel entre les deux lasers entre 9 et 99 ns. Le signal d'ionisation dû au premier laser est constant en intensité et sert de référence temporelle. Le signal d'ionisation ($h\nu_1 + h\nu_2$) décroît rapidement lorsque Δt augmente.

En traçant la courbe du signal d'ions produits par le laser 2 en fonction du décalage temporel en échelle semi-logarithmique (figure 15) on détermine une durée de vie de 80 ns (pour les décalages temporels supérieurs à 40 ns) pour l'état $S_1, v = 0$, en bon accord avec les mesures effectuées par fluorescence induite par laser ($\tau = 82$ ns) / J2 /. Les points correspondant aux faibles décalages temporels (< 40 ns) sont perturbés par le recouvrement des deux pics ($2h\nu_1$ et $h\nu_1 + h\nu_2$).

L'ionisation résonnante à deux lasers a également été utilisée par Dietz, Duncan et Smalley / D1 / pour mesurer la durée de vie de l'état triplet (k_T), la constante de vitesse

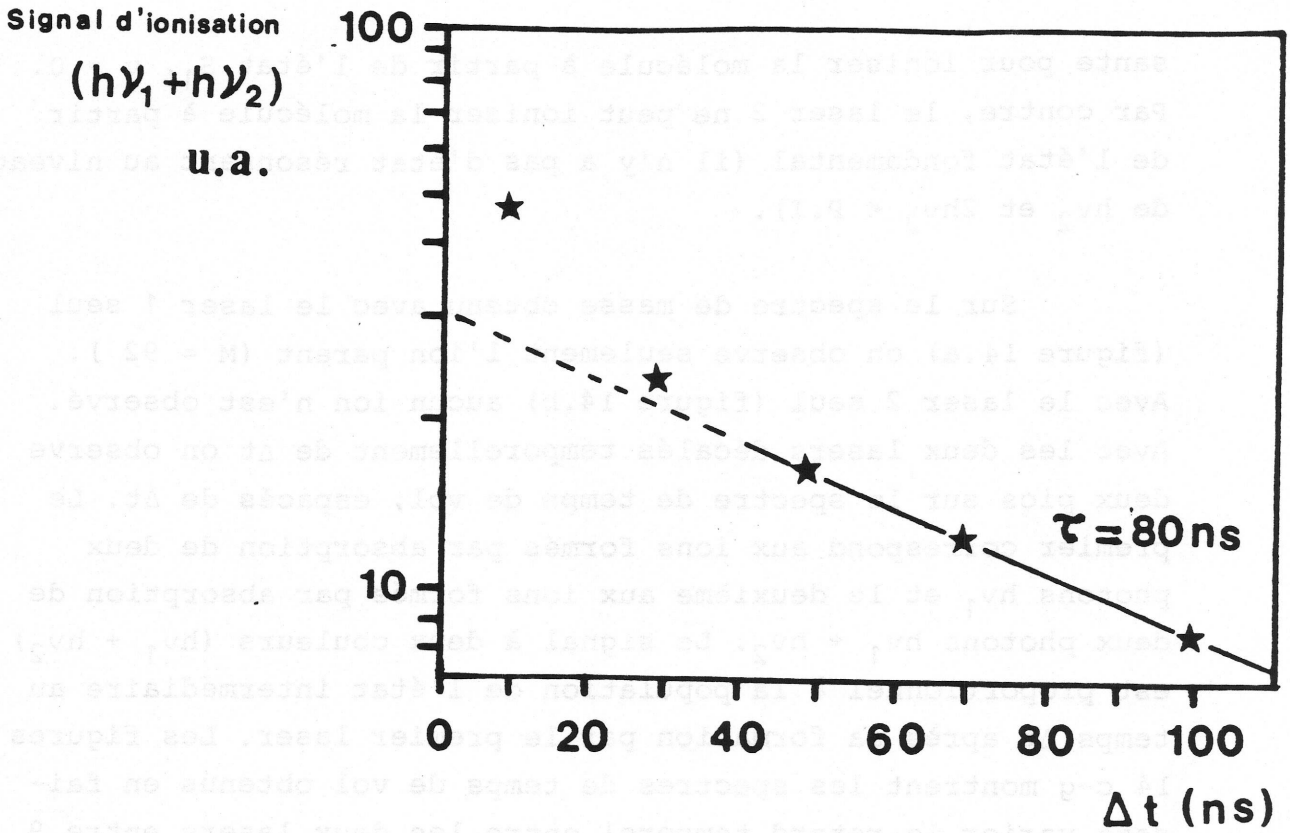


Figure 15

de la conversion intersystème (k_{isc}) et son rendement (Q_{isc}) en utilisant des photons $h\nu_2$ assez énergétiques (laser excimère ArF $h\nu = 6,4$ eV) pour ioniser efficacement aussi bien l'état S_1 que l'état $T_{1,v}$ produit par conversion intersystème à partir duquel le seuil d'ionisation est plus élevé (en raison des facteurs de Franck-Condon).

CHAPITRE II

DISSOCIATION UNIMOLECULAIRE

1 - DESCRIPTION DE LA DISSOCIATION PAR LES THÉORIES STATISTIQUES	49
1.1 - Hypothèses des théories statistiques	51
1.2 - Expression de la constante de vitesse	52
1.3 - Calcul des densités et sommes d'états vibrationnels	57
1.4 - Relaxation intramoléculaire	
2 - MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION DES IONS	59
2.1 - Ionisation par bombardement électronique	60
2.2 - Photoionisation	61
2.3 - Photodissociation d'ions	62
3 - APPLICATION DE L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE À L'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION DES IONS	64
3.1 - Ionisation multiphotonique à une couleur et dissociation	64
3.2 - Photodissociation d'ions formés par IR2P/2C	67

CHAPITRE II

DISSOCIATION UNIMOLECULAIRE

1 - DESCRIPTION DE LA DISSOCIATION PAR LES THEORIES STATISTIQUES

- 1.1 - Hypothèses des théories statistiques
- 1.2 - Expression de la constante de vitesse
- 1.3 - Calcul des densités et sommes d'états vibrationnels
- 1.4 - Relaxation intramoléculaire

2 - METHODES D'ETUDE DE LA DISSOCIATION DES IONS

- 2.1 - Ionisation par bombardement électronique
- 2.2 - Photoionisation
- 2.3 - Photodissociation d'ions

3 - APPLICATION DE L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE A L'ETUDE DE LA DISSOCIATION DES IONS

- 3.1 - Ionisation multiphotonique à une couleur et dissociation
- 3.2 - Photodissociation d'ions formés par IRIS/SC

CHAPITRE II

DISSOCIATION UNIMOLECULAIRE

Nous nous sommes intéressés tout particulièrement à l'étude de la photodissociation d'ions polyatomiques formés par ionisation multiphotonique résonnante. Ce chapitre présente le cadre théorique utilisé pour décrire la dissociation de molécules (ou d'ions) polyatomiques : les théories statistiques et les principales hypothèses sur lesquelles ce modèle repose.

La comparaison avec les résultats expérimentaux nécessite des études extrêmement bien résolues en énergie et nous montrerons comment la méthode que nous avons employée permet de répondre à cette exigence.

1 - DESCRIPTION DE LA DISSOCIATION PAR LES THÉORIES STATISTIQUES

L'évolution temporelle d'un système moléculaire isolé porté dans un état quantique bien défini au temps $t = 0$ est extrêmement complexe. Le traitement quantique de l'ensemble du processus est hors de portée pour les molécules polyatomiques. Dans le cas de la dissociation ce sont les théories statistiques qui fournissent la base de notre compréhension des mécanismes.

En général on distingue différents types de dissociation : (a) la dissociation directe à partir d'une surface de potentiel répulsive (suivant une des coordonnées de la molécule) qui est extrêmement rapide (de l'ordre de la picoseconde) et ne peut être décrite par les théories statistiques et (b) la prédissociation qui peut intervenir directement à partir de l'état initialement préparé ou après relaxation électronique ou vibrationnelle. Les mécanismes responsables de la prédissociation peuvent être classés en trois groupes (d'après Herzberg / H3 /) :

- prédissociation électronique (ou de type I) qui intervient par interaction entre l'état initialement préparé et des continua de dissociation appartenant à des états électroniques différents ;
- prédissociation vibrationnelle ou rotationnelle (de type II) qui intervient par conversion d'énergie vibrationnelle (ou rotationnelle) en énergie de translation ;
- prédissociation par rotation (de type III) qui a lieu par effet tunnel à travers une barrière centrifuge.

Les dissociations directes par excitation d'un état répulsif sont rares pour les molécules polyatomiques. Les théories statistiques décrivent la prédissociation vibrationnelle intervenant sur la surface de potentiel d'un seul état électronique vibrationnellement (et rotationnellement) excité, formé soit par excitation directe, soit par relaxation électronique (conversion interne ou intersystème) et vibrationnelle de l'état initialement excité.

Elles se sont développées sur la base des travaux de Rice, Ramsperger et Kassel en 1927 / F1 /, puis dans le cadre du formalisme de l'état de transition par Marcus et Rice / M5 / d'une part, Rosenstock et Eyring / R4 / d'autre part, dans les années 1950. C'est pourquoi elle est désignée alternativement

suivant les auteurs par les noms de théorie RRKM (Rice Ramsperger and Marcus) ou de Théorie de Quasi-Equilibre (TQE).

1.1 - Hypothèses des théories statistiques

A la base des théories statistiques, on trouve l'hypothèse que les différentes caractéristiques de la dissociation ne dépendent que d'un seul paramètre : l'énergie interne de la molécule. On peut ainsi définir une constante de vitesse micro-canonique $k(E)$.

La deuxième hypothèse concerne la conversion d'énergie électronique en énergie vibrationnelle : la présence de nombreux croisements entre les surfaces de potentiel des états électroniques des molécules polyatomiques favorise la conversion rapide d'énergie électronique en énergie vibrationnelle. Dans le cas des ions, on suppose généralement, pour appliquer les théories statistiques, que la conversion se poursuit jusqu'à l'état électronique fondamental. Aussi toute l'énergie interne fournie à la molécule se retrouve sous forme d'énergie vibrationnelle et rotationnelle.

La troisième hypothèse porte sur la redistribution vibrationnelle : la molécule est décrite comme un ensemble de n oscillateurs (n : nombre de degrés de liberté interne). Les oscillateurs doivent être suffisamment couplés entre eux pour échanger librement leur énergie et cet échange doit être rapide devant le temps de dissociation (hypothèse du quasi-équilibre).

On introduit également la notion "d'état de transition" qui correspond à une hypersurface critique séparant la molécule initiale des produits de la réaction. Une fois passée cette surface critique, le système ne peut revenir en arrière. Il suffit donc, pour décrire la constante de vitesse de dissociation, de connaître les caractéristiques de la molécule initiale et de l'état de transition.

1.2 - Expression de la constante de vitesse

La dissociation de la molécule n'est possible que lorsque l'énergie interne est supérieure à E_0 (énergie d'activation de la fragmentation). La constante de vitesse associée à la dissociation sera donc telle que :

$$k(E) = 0 \quad \text{pour} \quad E < E_0$$

$$k(E) > 0 \quad \text{pour} \quad E \geq E_0$$

L'énergie E_0 correspond à l'énergie critique qu'il faut fournir à l'oscillateur associé à la liaison qui se rompt. On admet qu'au niveau de l'état de transition, l'énergie en excès de E_0 fournie à l'oscillateur critique, représente l'énergie cinétique relative des fragments, dans le repère du centre de masse : ϵ_t .

La dissociation d'une molécule polyatomique est par nature un processus multidimensionnel. On représente toutefois de façon simplifiée la surface de potentiel le long de la "coordonnée de réaction" (figure 16).

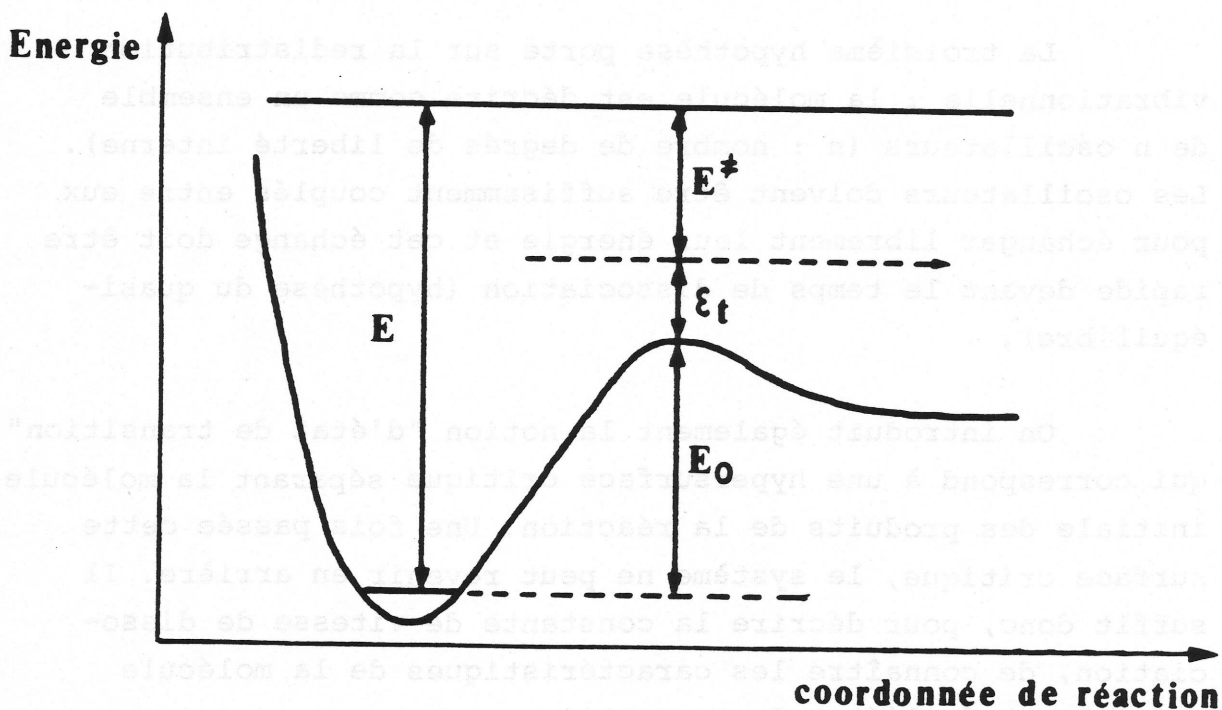


Figure 16

L'état de transition correspond à un point selle sur la surface de potentiel (maximum de la courbe de potentiel dans la coordonnée de réaction, minimum dans les autres coordonnées).

Le nombre d'états vibrationnels de la molécule d'énergie comprise entre E et E + dE est très élevé. Tous ces états sont supposés équiprobables, et la molécule est décrite sous la forme d'un ensemble microcanonique. On peut définir une constante d'équilibre entre l'état de transition d'énergie interne E^\ddagger ($E^\ddagger = E - E_0 - \epsilon_t$) et la molécule formée avec une énergie interne E, qui est donnée par le rapport des densités d'états :

$$\frac{\rho^\ddagger(E^\ddagger) \cdot \rho(\epsilon_t)}{\rho(E)}$$

avec :

- $\rho^\ddagger(E^\ddagger)$ densité d'états de l'état de transition pour une énergie interne E^\ddagger
- $\rho(\epsilon_t)$ densité d'états translationnels
- $\rho(E)$ densité d'états dans la molécule à l'énergie interne E.

La constante de vitesse de dissociation est donnée par le produit de cette constante d'équilibre par la fréquence de passage par l'état de transition.

$$k(E, \epsilon_t) = \frac{\rho^\ddagger(E - E_0 - \epsilon_t) \cdot \rho(\epsilon_t) \cdot \nu(\epsilon_t)}{\rho(E)} \quad (19)$$

$k(E, \epsilon_t)$ donne la probabilité (par seconde) d'obtention d'un état de transition d'énergie interne E^\ddagger à partir de la molécule d'énergie interne E. La constante de vitesse globale $k(E)$ est obtenue par intégration :

$$k(E) = \int_0^{E-E_0} k(E, \epsilon_t) d\epsilon_t \quad (20)$$

La densité d'états translationnels $\rho(\varepsilon_r)$ et la fréquence $\nu(\varepsilon_t)$ pour le mouvement relatif des fragments entre $r = 0$ et $r = \infty$ sont données par les formules relatives au mouvement d'une particule dans une boîte à une dimension (on considère le potentiel infini pour $r = 0$ et $r = \infty$).

Pour une boîte de dimension 1 :

$$\rho(\varepsilon_t) = \frac{1}{h} \left(\frac{2\mu}{\varepsilon_t} \right)^{1/2} \quad (21)$$

$$\nu(\varepsilon_t) = \frac{1}{2l} \left(\frac{2\varepsilon_t}{\mu} \right)^{1/2} \quad (22)$$

(μ : masse réduite ; h : constante de Planck).

On obtient ainsi :

$$k(E) = \frac{W^\ddagger (E - E_0)}{h \cdot \rho(E)} \quad (23)$$

avec :

E énergie de la molécule en excès de l'énergie du "point zéro" (état fondamental $r = 0$).

E_0 énergie d'activation de la fragmentation.

$W^\ddagger (E - E_0) = \int_0^{E - E_0} \rho^\ddagger(x) dx$ le nombre d'états de l'état de transition d'énergie $\leq E - E_0$.

$\rho(E)$ la densité d'états de la molécule à l'énergie E .

1.3 - Calcul des densités et des sommes d'états vibrationnels

L'application des théories statistiques est liée à une évaluation précise des densités d'états de la molécule et de l'état de transition.

Différentes méthodes peuvent être utilisées, suivant les approximations effectuées / F1, R5 /. Seules les principales expressions et leur domaine énergétique d'application sont résumées ici.

. Approximation classique

Les expressions des densités et des sommes d'états vibrationnels obtenues dans le cadre de l'approximation classique sont données par :

$$(E) = \frac{1}{n} \prod_{i=1}^n \frac{E^{n-1}}{\pi h \nu_i (n-1)!} \quad (24)$$

$$W(E) = \frac{1}{n-1} \prod_{i=1}^n \frac{E^n}{\pi h \nu_i n!} \quad (25)$$

Avec E énergie interne (vibrationnelle) en excès de l'énergie zéro, n nombre d'oscillateurs et $(\nu_i)_{i=1,n}$ fréquences de vibration.

La constante de vitesse de dissociation est alors :

$$k(E) = F \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{n-1} \quad (26)$$

avec

$$F = \frac{\prod_{i=1}^n \pi \nu_i}{\prod_{i=1}^n \pi \nu_i^{\neq}}$$

F est le facteur de fréquence.

Cette expression de la constante de vitesse a pour avantage sa simplicité. Elle est toutefois connue pour donner des résultats peu fiables, notamment à basse énergie.

. Approximation semi-classique

Les formules précédentes sont améliorées en tenant compte de l'énergie zéro :

$$E_z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \pi h \nu_i$$

Les expressions semi-classiques des densités d'états, des sommes d'états et de la constante de vitesse sont données par les formules suivantes avec $a = a^\ddagger = 1$

$$\rho(E) = \frac{1}{n \prod_{i=1}^n \pi h \nu_i} \frac{(E + a E_z)^{n-1}}{(n-1)!} \quad (27)$$

$$W(E) = \frac{1}{n \prod_{i=1}^n \pi h \nu_i} \frac{(E + a E_z)^n}{n!} \quad (28)$$

$$k(E) = F \left(\frac{E - E_0 + a^\ddagger E_z^\ddagger}{E + a E_z} \right)^{n-1} \quad (29)$$

. Approximation de Whitten et Rabinovitch

Une approximation meilleure peut être obtenue en déterminant les coefficients a et a^\ddagger des formules (27), (28), (29) à l'aide des relations empiriques de Whitten et Rabinovitch :

$$a = 1 - \beta \omega \quad (30)$$

où β est donné par

$$\beta = (n-1) \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i^2}{\sum_{i=1}^n \nu_i} \quad (31)$$

et ω suivant le domaine d'énergie par les expressions :

$$\log_{10} \omega = - 1,0506 \left(\frac{E}{E_z} \right)^{1/4} \quad (E > E_z) \quad (32)$$

$$\omega^{-1} = 5 \left(\frac{E}{E_z} \right) + 2,73 \left(\frac{E}{E_z} \right)^{1/2} + 3,51 \quad (E < E_z) \quad (33)$$

Ces expressions permettent d'obtenir une approximation assez bonne, sauf à basse énergie.

. Calcul par inversion de la fonction de partition quantique

Elles permettent d'obtenir des résultats relativement précis pour les densités d'états jusqu'au voisinage du seuil.

. Calcul par comptage exact

C'est la méthode la plus précise et la plus simple par son principe, mais les temps de calcul augmentent très rapidement avec l'énergie (et avec le nombre de degrés de liberté). Aussi elle n'est applicable pour le calcul des constantes de vitesse que lorsque les énergies d'activation ne sont pas trop élevées.

1.4 - Relaxation intramoléculaire

Les théories statistiques supposent les phénomènes de relaxation intramoléculaire (relaxation électronique et relaxation vibrationnelle) rapides par rapport à la dissociation. Comment ces hypothèses sont-elles vérifiées dans la pratique ?

. Relaxation électronique

L'étude de la dissociation d'ions polyatomiques confirme, dans la grande majorité des cas, les hypothèses statis-

tiques. La comparaison des spectres de fragmentation (abondances relatives des ions parents et fragments en fonction de l'énergie) avec les spectres de photoélectrons, montre que la dissociation dépend de l'énergie interne fournie à l'ion et non de l'état électronique dans lequel il est formé.

Toutefois, des cas de dissociation à partir d'états électroniques "isolés" ont été observés / C3, P4 /. La conversion interne peut être suffisamment lente ($10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$) / D2, S2 / pour ne pas intervenir avant dissociation. La dissociation a alors lieu sur la surface de potentiel d'un état électronique excité.

Une autre explication a été proposée par Lorquet et coll. / G5 / pour décrire la production non statistique de CH_3^+ à partir de CH_3OH^+ : la conversion interne peut préparer l'état électronique inférieur de façon spécifique suivant le domaine de la surface potentiel atteint, l'une des voies conduisant à une composante statistique et l'autre à une dissociation non statistique.

. Relaxation vibrationnelle

La compréhension des mécanismes régissant la redistribution vibrationnelle est une question clef aussi bien pour l'étude de la dissociation que pour la description de l'absorption multiphotonique infrarouge. Elle peut être mise en évidence grâce au spectre de la fluorescence après préparation du premier état électronique excité dans un niveau vibrationnel bien précis. Le niveau vibronique préparé initialement est couplé radiativement avec l'état fondamental. La redistribution vibrationnelle est provoquée par le couplage anharmonique entre différents modes de vibration qui mélange cet état avec les niveaux vibroniques non radiatifs de même énergie.

L'étude des phénomènes observés en fonction de l'excès d'énergie vibrationnelle montre que la redistribution est

totale pour des excès d'énergie très faibles (par exemple pour le pérylène / B8 / dans son premier état électronique excité, la redistribution vibrationnelle est totale, sur un très grand nombre de modes à partir de $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ d'excès d'énergie vibrationnelle). D'autre part, la cinétique du processus est très rapide ($\sim 10^{-11}$ s).

La dissociation, lorsqu'elle intervient à partir de l'état fondamental vibrationnellement excité, met en jeu la redistribution vibrationnelle pour des excès d'énergie vibrationnelle beaucoup plus élevés que ceux étudiés dans les expériences de fluorescence.

2 - MÉTHODES D'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION DES IONS

L'étude de la dissociation des ions a deux avantages principaux : (a) la possibilité d'opérer hors-collisions aux basses pressions utilisées en spectrométrie de masse ; (b) l'efficacité de détection des espèces ioniques. La difficulté réside dans la préparation de l'ion. Pour les molécules neutres, une grande sélectivité dans l'excitation est possible en combinant la photodissociation par laser avec l'emploi d'un jet supersonique.

Dans le cas des ions, les principales méthodes d'étude de la dissociation sont présentées ici très succinctement en donnant pour chacune d'elles :

- le mécanisme de formation (et d'excitation) de l'ion
- les états accessibles
- la résolution en énergie
- le type d'informations obtenues

Les applications de l'ionisation multiphotonique à l'étude de la dissociation sont discutées dans le paragraphe suivant.

2.1 - Ionisation par bombardement électronique

Les ions sont formés par impact électronique. La distribution d'énergie interne est très large et difficile à estimer. Dans un cas particulier on peut cependant étudier les ions dans un domaine d'énergie plus restreint : c'est celui des dissociation lentes ($k_d < 10^6 \text{ s}^{-1}$) à partir d'un ion parent "métastable" qui ont lieu dans la zone sans champ d'un spectromètre de masse classique. Dans le cas où des instruments à double focalisation sont employés, la forme des pics fragments issus d'une dissociation dans la zone sans champ permet de déterminer les énergies cinétiques acquises par les fragments au cours de la dissociation. La fenêtre temporelle d'observation est donnée par le temps de passage de l'ion parent dans la zone sans champ. La plupart des fragmentations se produisant dans cette région correspondent à un domaine de constante de vitesse limité, typiquement de l'ordre de $10^5 - 10^6 \text{ s}^{-1}$, les fragmentations rapides ($k_d > 10^6 \text{ s}^{-1}$) se produisant pour l'essentiel dans la source du spectromètre et les dissociations très lentes ($k_d < 10^5 \text{ s}^{-1}$) ne pouvant être observées de façon appréciable.

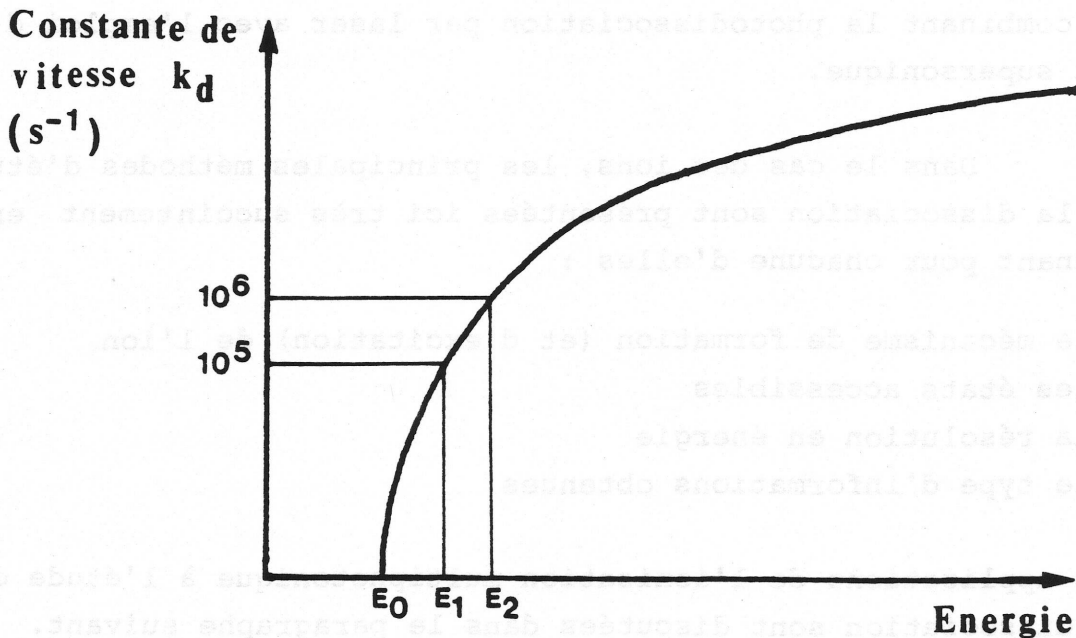


Figure 17

La figure 17 illustre la variation de la constante de vitesse en fonction de l'énergie interne pour un ion polyatomique et montre que le domaine de constante de vitesse $10^5 - 10^6 \text{ s}^{-1}$ correspond à un domaine d'énergie restreint (E_1, E_2) situé au-delà du seuil de fragmentation $E_0 - E_1$ est l'énergie minimale pour laquelle la dissociation peut être observée et la différence $E_1 - E_0$ correspond au "déplacement cinétique".

2.2 - Photoionisation

L'énergie interne des ions produits par ionisation à un photon à partir de la molécule neutre est donnée par :

$$E_i (M^+) = h\nu - E_c (\bar{e}) + E_i (M) - PI (M) \quad (34)$$

où $E_i (M^+)$ et $E_i (M)$ sont les énergies internes de l'ion et de molécule, $E_c (\bar{e})$ l'énergie cinétique de l'électron, $h\nu$ l'énergie du photon et PI le potentiel d'ionisation. Tous les états de l'ion d'énergie interne comprise entre 0 et $h\nu - PI (M) + E_i (M)$ peuvent être atteints.

La détection en coïncidence du photoion et du photoélectron qui lui est associé, permet d'étudier les ions produits avec une énergie interne bien définie / B9 / (Méthode PIPECO - PhotoIon PhotoElectron en COïncidence). On distingue deux types d'expériences, suivant la nature de la source de rayonnement :

- à longueur d'onde fixe, l'énergie cinétique des électrons est mesurée à l'aide d'un analyseur dispersif.
- à longueur d'onde variable en ne détectant que les électrons de seuil (d'énergie cinétique nulle).

Les deux types d'expériences permettent de déterminer, en fonction de l'énergie interne :

- les courbes de fragmentation
- l'énergie cinétique des fragments
- les constantes de vitesse de dissociation (dans le domaine $k_d = 10^5 - 10^7 \text{ s}^{-1}$).

La résolution la meilleure est obtenue en détectant les électrons de seuil ($\sim 30 \text{ meV}$), toutefois, elle est limitée également par la résolution du monochromateur et par la distribution thermique initiale ($\langle EI (M) \rangle = 87 \text{ meV}$ pour le benzène à 273 K).

Dans le cas des coïncidences photoion-photoelectron de seuil, l'ion est souvent préparé par autoionisation résonnante et des états vibrationnellement très excités de l'état électronique fondamental (non accessibles par ionisation directe) peuvent être formés.

L'utilisation des méthodes de coïncidence a fourni un très grand nombre d'informations sur l'étude de la dissociation des ions résolue en énergie, permettant ainsi la comparaison avec les modèles des théories statistiques. Nous montrerons comment la photodissociation d'ions formés par IR2P/2C permet d'obtenir une résolution en énergie encore meilleure. Il faut remarquer également que les états de l'ion atteints ne sont pas les mêmes.

2.3 - Photodissociation d'ions

La formation et l'excitation de l'ion est réalisée en deux étapes séparées. La résolution des expériences de photodissociation est limitée pour l'essentiel par l'étape de formation des ions, la photodissociation pouvant quant à elle être réalisée avec une résolution très élevée en utilisant des sources laser.

La plupart des expériences de photodissociation d'ions menées jusqu'ici utilisent des ions formés par bombardement électronique.

Plusieurs configurations expérimentales ont été utilisées :

- En faisceau d'ions, les espèces chargées produites par bombardement électronique et sélectionnées en masse interagissent avec un faisceau laser. Les produits de la réaction sont ensuite analysés en masse / H4 /. Cette méthode permet de réaliser les spectres de photodissociation et de déterminer l'énergie cinétique acquise par les fragments au cours de la dissociation. Les résultats les plus spectaculaires ont été obtenus avec de petits ions pour lesquels une spectroscopie très bien résolue est réalisée / T1 /.

- Les mesures en cellule de résonance cyclotronique permettent de piéger les ions pendant des temps élevés (> 1 s). Aussi le déplacement cinétique est réduit et les seuils d'apparition des ions fragments peuvent être déterminés avec précision. Les spectres de photodissociation de nombreux ions polyatomiques ont été obtenus à l'aide de cette méthode / D3 / avec toutefois une résolution assez faible.

La formation des ions par impact électronique ne permet pas de profiter au mieux de la résolution possible avec les lasers pour l'étape d'excitation (sauf pour les petits ions ou les transitions sont bien résolues et la spectroscopie assez bien connue). L'utilisation de méthodes de formation de l'ion plus sélectives pourrait donner accès à nombre d'informations nouvelles sur la dissociation de l'ion.

Un progrès dans ce sens a été accompli avec l'association de la méthode PIPECO et de la photodissociation induite par laser / B11 /. Ce type d'étude permet des comparaisons intéressantes sur le comportement des états de l'ion atteints directement à partir du neutre ou par photoexcitation de l'ion.

3 - APPLICATION DE L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE À L'ÉTUDE DE LA DISSOCIATION DES IONS

3.1 - Ionisation multiphotonique à une couleur et dissociation

Les premières expériences sur l'ionisation multiphotonique de molécules polyatomiques résolues en masse ont révélé une fragmentation intensive aux fluences élevées. La présence de petits fragments ioniques comme l'ion C^+ nécessite une énergie élevée et donc l'absorption de nombreux photons. La figure 18 montre les spectres de masse obtenus dans le cas du phénol en fonction de la fluence.

Trois modèles ont été proposés pour interpréter les spectres de fragmentation ainsi obtenus : le modèle du maximum d'entropie / S3 /, le modèle de l'espace des phases des produits / R6, R7 / et le modèle du "changement d'échelle" / D4 /. Dans ce dernier modèle, l'excitation et la fragmentation de l'ion ne sont pas séparées : l'absorption a lieu dans l'échelle des états de l'ion jusqu'au niveau d'énergie où la fragmentation est assez rapide pour entrer en compétition avec l'absorption, on change alors d'échelle, l'absorption se poursuivant dans l'échelle des niveaux des fragments.

La figure 19, extraite de la référence / D4 /, illustre la complexité des mécanismes mis en jeu, ici lors de la fragmentation du benzène.

L'énergie fournie au système (nombre de photons absorbés) est mal définie et dépend fortement de la fluence. D'autre part, les spectres obtenus sont le résultat de processus très complexes (dissociations successives et compétitives qui ne permettent qu'une description qualitative par les diverses approches statistiques utilisées).

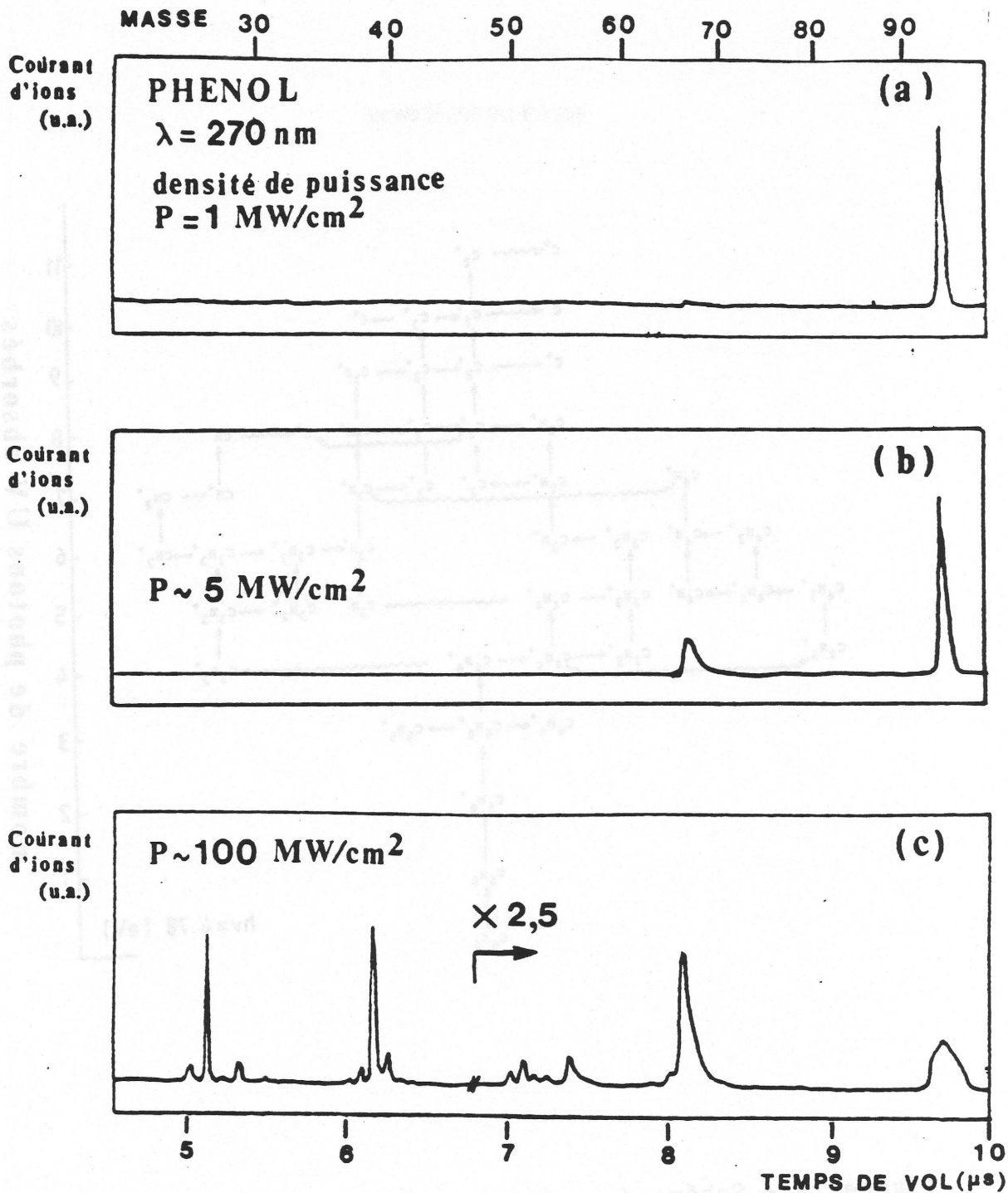


Figure 18 - Spectre de masse du phénol en fonction de la fluence laser. A faible fluence seul l'ion parent est formé (a). En augmentant la fluence la première voie de fragmentation de l'ion phénol est mise en évidence (b). L'absorption d'un photon supplémentaire par l'ion est suffisante pour produire le fragment $C_6H_6^+$ ($M = 66$). Pour des fluences élevées (laser focalisé) la fragmentation est intensive (c) et conduit à la formation de petits fragments.

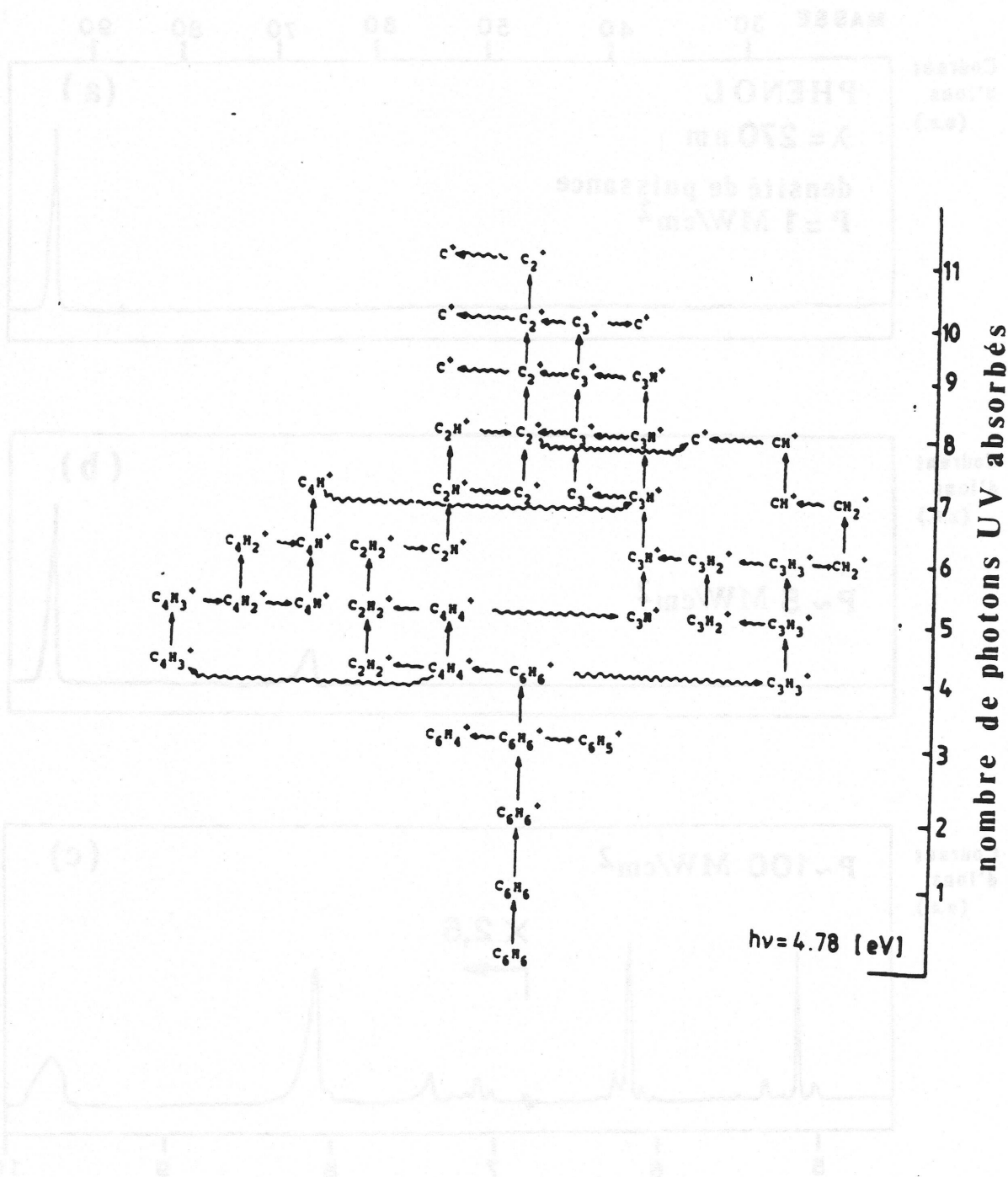


Figure 19 - Schéma des mécanismes mis en jeu lors de la dissociation intensive du benzène (extrait de la référence /D4/).

Les principales applications de ce type de spectre semblent être d'ordre analytique, le spectre de masse permettant de caractériser la molécule et, éventuellement, de distinguer des formes isomères.

A l'inverse, aux fluences faibles en se plaçant dans des conditions d'ionisation "douces" (figure 18.a), l'ion parent est le seul présent sur le spectre de masse. Mais son énergie interne est généralement mal définie, divers niveaux de l'ion pouvant être atteints après absorption du nombre minimal de photons nécessaires pour atteindre le potentiel d'ionisation.

3.2 - Photodissociation d'ions formés dans un état bien défini par IR2P/2C

L'ionisation résonnante à deux photons deux couleurs permet de former l'ion dans son état fondamental ou dans divers niveaux vibrationnellement excités (voir chapitre suivant), ceci avec des rendements d'ionisation élevés. Il est alors possible d'étudier la photodissociation de l'ion induite par un troisième laser en tirant pleinement parti de la résolution de ce dernier. Deux types d'informations peuvent être obtenus :

- spectroscopie de la dissociation
- constante de vitesse de la dissociation (dans le domaine $10^5 - 10^7 \text{ s}^{-1}$).

Par absorption d'un photon, l'ion est porté dans un état électronique (doublet) excité. La comparaison avec les résultats obtenus par coïncidence photoion-photoélectron de seuil, où l'ion peut être formé dans l'état fondamental vibrationnellement excité, est intéressante pour examiner l'influence de l'état initial de l'ion sur la dissociation.

La spectroscopie de la dissociation permet d'obtenir des informations sur les premiers états excités de l'ion

inaccessibles par fluorescence induite par laser (états non fluorescents) avec une résolution très supérieure à la spectroscopie de photoélectrons.

Seules les premières voies de dissociation sont accessibles par absorption d'un photon U.V.-visible ($h\nu < 5$ eV). La cinétique de la dissociation (constante de vitesse) peut être étudiée au voisinage du seuil d'apparition (expérimental) dans le domaine où les constantes de vitesse sont assez faibles ($10^5 - 10^7$ s⁻¹). On détermine ainsi la variation de $k(E)$ avec une grande résolution en énergie qui peut être comparée avec les prédictions des théories statistiques.

Les principales limitations sont d'ordre spectroscopique : la transition vers l'état résonnant et la transition d'ionisation doivent se trouver dans le domaine de longueurs d'onde accessible avec les lasers et présenter des sections efficaces favorables.

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

A - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	73
1 - Introduction des molécules	73
1.1 - Jet effusif	74
1.2 - Jet moléculaire supersonique	74
2 - Les sources lasers	75
2.1 - Lasers à excimères	75
2.2 - Lasers à colorant	75
2.3 - Optique	76
3 - Le spectromètre de masse à temps de vol	77
3.1 - Principe	77
3.2 - Détermination des caractéristiques du spectromètre de masse	79
3.3 - Conditions de production des ions	80
3.4 - Caractéristiques géométriques et électriques	81
3.5 - Détection	83
4 - Acquisition et traitement des données	83
4.1 - Acquisition analogique du spectre de temps de vol	85
4.2 - Acquisition du spectre par un ion de masse donnée en fonction d'un paramètre	85
4.3 - Acquisition en mode comptage	86

B - PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	87
1 - Calibration du spectromètre de masse	87
2 - Utilisation d'une tension d'extraction pulsée	88
3 - Calibration, alignement et synchronisation des lasers	89
4 - Analyse de la forme des pics sur le spectre de masse à temps de vol	90

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Le dispositif expérimental mis au point dans le Laboratoire de Photophysique de Saclay, associe un spectromètre de masse à temps de vol et trois lasers à colorant pompés par lasers à excimère.

Un schéma d'ensemble de l'appareillage expérimental est présenté sur la figure 20. Les molécules sont introduites par l'intermédiaire d'un capillaire (jet effusif) ou d'un générateur supersonique (faisceau supersonique). Les faisceaux issus des trois lasers à colorant croisent le jet de molécules au centre de la région d'interaction d'un spectromètre de masse à temps de vol. Les ions formés sont accélérés puis séparés en masse dans la zone de temps de vol. Leur temps d'arrivée sur le détecteur est proportionnel à la racine carrée de leur masse. Le spectre de masse est obtenu en enregistrant le signal d'ion sur un oscilloscope rapide à mémoire. Ils sont digitalisés et peuvent être analysés à l'aide d'un micro-ordinateur PDP11. Les spectres en fonction de la longueur d'onde pour un ion d'une masse donnée, sont réalisés à l'aide d'un intégrateur à porte. La forme temporelle des impulsions laser et leur position relative sont visualisées sur un oscilloscope rapide. Les intensités des lasers sont enregistrées en cours de balayage, soit en intégrant l'impulsion issue d'une photodiode, soit en utilisant un puissance-mètre pour des mesures absolues.

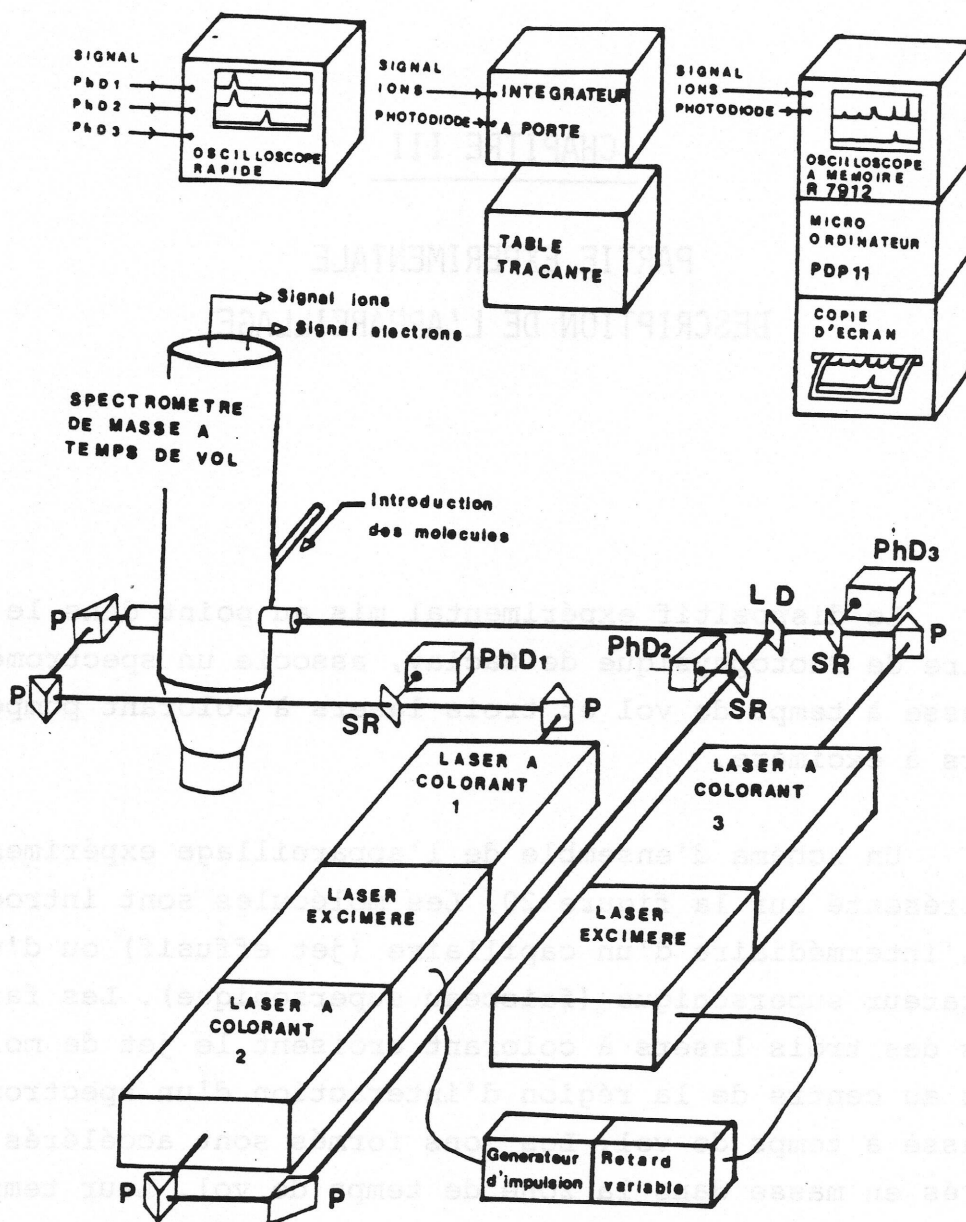


Figure 20 - Vue d'ensemble du dispositif expérimental.

Légende : (P) prisme, (SR) lame semi-réfléchissante,

(LD) lame dichroïque, (PhD) photodiode.

Les différentes parties du dispositif expérimental :

- l'introduction des molécules
- les sources laser
- le spectromètre de masse à temps de vol
- l'ensemble d'acquisition et de traitement des données

sont décrites de façon détaillée dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie est consacrée à la procédure expérimentale et plus particulièrement à l'analyse de la forme des pics du spectre de masse.

A - DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1 - Introduction des molécules

Les conditions de pression dans le spectromètre de masse doivent être telles que la probabilité de collision pour une molécule ou un ion soit négligeable pendant le temps compris entre l'excitation laser et la détection des ions. Ce temps est de l'ordre de $10 \mu\text{s}$ pour un ion de masse 100 uma .

Le vide à l'intérieur de l'enceinte du spectromètre de masse est réalisé à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile (Edwards 700 l/s). Les pressions sont mesurées à l'aide d'une jauge à ionisation. En l'absence d'introduction de molécules, la pression du vide résiduel dans le spectromètre de masse est de 10^{-7} torrs. Lors de l'introduction de molécules, la pression au niveau de la jauge à ionisation est comprise entre 10^{-6} et $5 \cdot 10^{-6}$ torrs suivant les conditions utilisées et la pression dans la zone d'interaction peut être estimée à quelques 10^{-5} Torrs.

1.1 - Jet effusif

Le jet effusif a pour principal avantage sa simplicité. Il consiste en un tube de 1 cm de long et 1 mm de diamètre intérieur qui sépare la ligne d'introduction des gaz de l'enceinte du spectromètre de masse. La pression dans la ligne d'introduction est de l'ordre de 10^{-2} - 10^{-3} torrs. Le débit de gaz est régulé automatiquement par une vanne asservie Granville-Phillips. La concentration de molécules peut être estimée à quelques 10^{12} molécules/cm³ au point d'intersection du jet avec le laser.

Les distributions vibrationnelles et rotationnelles ne sont pratiquement pas modifiées lors de l'introduction. La distribution de vitesse dans la zone d'interaction est plus difficile à évaluer, notamment en raison de la contamination du jet par le gaz résiduel.

1.2 - Jet moléculaire supersonique

Le générateur du jet moléculaire, ainsi que le spectromètre de masse à temps de vol qui lui est associé, sont décrits en détail ailleurs / C4, N1, D6 /.

Nous avons eu la possibilité d'utiliser ce faisceau pour mener une étude comparative de l'IR2P/2C de molécules refroidies et à température ambiante dans le cas de la molécule d'aniline.

Un mélange d'aniline (sous pression de vapeur) et d'hélium (4 bars) est détendu dans la première chambre par l'intermédiaire d'un diaphragme de 50 μ m de diamètre. Les trois chambres du jet, séparées par l'écorceur (0,53 mm de diamètre) et le collimateur, sont pompées séparément de façon à assurer une pression faible dans la région expérimentale. Les meilleures conditions de refroidissement ont été obtenues pour une distance tuyère-écorceur de 3 mm.

2 - Les sources laser

Le dispositif comprend trois lasers à colorants pompés par deux lasers à excimère, ce qui assure une résolution spatiale, temporelle et spectrale élevée et ce avec une grande souplesse d'emploi.

2.1 - Lasers à excimères

Les deux lasers à excimère (Lambda Physik EMG 102) peuvent être utilisés soit directement comme moyen d'excitation ou d'ionisation des molécules étudiées, soit comme source de pompage optique pour les lasers à colorant.

Ils peuvent fonctionner avec différents mélanges excimères. Les longueurs d'onde et les intensités par pulse caractéristiques sont alors :

avec XeCl	$\lambda = 308 \text{ nm}$	$I = 200 \text{ mJ/pulse}$
avec ArF	$\lambda = 193 \text{ nm}$	$I = 150 \text{ mJ/pulse}$
avec KrF	$\lambda = 248 \text{ nm}$	$I = 300 \text{ mJ/pulse}$

La section du faisceau à la sortie du laser est rectangulaire, de l'ordre de 3 cm^2 . La largeur temporelle de l'impulsion laser mesurée à mi-hauteur est de 15 ns et des récurrences allant jusqu'à 100 Hz peuvent être employées. On peut placer aux extrémités de la cavité, soit un miroir et une fenêtre, soit deux fenêtres de façon à obtenir deux faisceaux lasers, par exemple pour pomper simultanément deux lasers à colorants.

2.2 - Lasers à colorants

Les lasers à colorants permettent de couvrir un large domaine de longueurs d'onde, de 850 nm à 340 nm étendu jusqu'à 220 nm grâce à l'emploi de cristaux doubleurs de fréquence. Deux des lasers à colorants utilisés (Lambda Physik FL 2002) compren-

ment trois étages : oscillateur, préamplificateur et amplificateur, les deux premiers étant réalisés dans la même cellule. Une bonne couverture du réseau est assurée grâce à l'expansion du faisceau à travers un jeu de prismes. Le balayage en longueur d'onde est obtenu par rotation du réseau et est réalisé à l'aide d'un moteur pas à pas. L'accord de phase dans les cristaux doubleurs de fréquence est obtenu par rotation du cristal. Un étalonnage préalable sur quatre ou cinq points permet d'accorder continûment la position du cristal en cours de balayage. Un compensateur permet de corriger les mouvements latéraux du faisceau en sortie du cristal doubleur.

Le troisième laser à colorant (Lambda Physik FL 2000) ne comprend que deux étages (oscillateur et amplificateur). Il ne possède pas d'unité de doublement de fréquence automatique.

Les intensités disponibles dépendent de l'intensité du laser pompe et du rendement du colorant utilisé. Pour l'ensemble des études présentées ici, les lasers à excimères ont fonctionné avec le mélange XeCl. Avec des colorants à bon rendement (Rhodamine 6G, par exemple) on peut obtenir des intensités de 15 mJ/pulse (à 590 nm) et après doublement de fréquence 1,5 mJ/pulse (à 295 nm). L'atténuation des faisceaux est obtenue soit en intercalant des densités neutres, soit en diminuant la haute tension des lasers excimères.

La largeur spectrale est de 0,5 à 0,8 cm^{-1} suivant les réglages et les colorants utilisés. La largeur temporelle des impulsions est de 10 ns.

2.3 - Optique

Les optiques de renvoi (prismes) et les fenêtres d'entrée du spectromètre de masse sont en quartz. Les prismes sont montés sur supports Micro-Contrôle.

Après doublage de fréquence, le faisceau visible est éliminé à l'aide d'un filtre (Schott UG5, 2 mm).

La plupart des expériences présentées dans ce travail ont été réalisées en "faisceau parallèle" (non focalisé). La fluence du faisceau laser peut être modifiée en diminuant (ou en augmentant) sa section à l'aide d'un télescope.

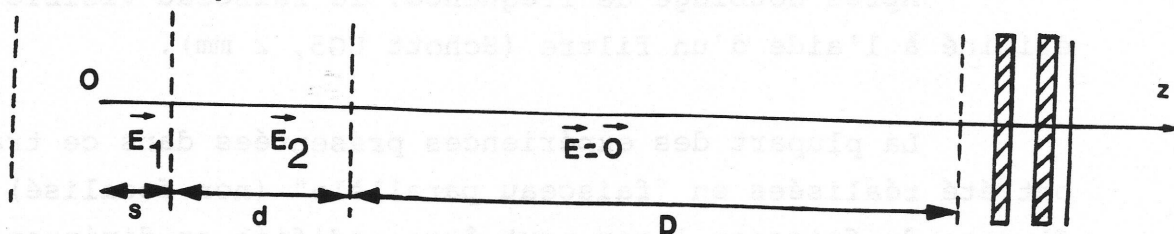
3 - Le spectromètre de masse à temps de vol

L'excellente transmission d'un spectromètre de masse à temps de vol, la possibilité d'enregistrer un spectre de masse complet pour chaque tir laser, la géométrie ouverte de la source et la possibilité d'utiliser des fréquences de répétition élevées, expliquent le choix de ce type d'instrument.

Le spectromètre de masse que nous avons construit est dérivé du modèle de Wiley et Mc Laren à deux zones d'accélération / W1 /. C'est le type de spectromètre le plus largement utilisé pour l'étude des ions formés par ionisation multiphotonique / P5 /. Parmi les autres géométries proposées, l'emploi d'un réflecteur électrostatique / M7, N2 / est certainement le plus intéressant, quoique le gain de résolution soit alors au prix d'une perte en transmission.

3.1 - Principe

Les ions sont formés à l'intersection du jet effusif et des faisceaux lasers au centre de la zone d'extraction du spectromètre de masse où ils sont soumis à un champ électrique uniforme (E_1) puis traversent la zone d'accélération où règne également un champ uniforme (E_2) et la zone de temps de vol où le champ est nul.



Pour un ion de masse M , de position initiale z_0 et de vitesse initiale v_0 (composante suivant l'axe Oz du spectromètre de masse), les temps de parcours dans les différentes zones du spectromètre de masse sont donnés par :

$$t_1 = \frac{\sqrt{2M}}{q E_1} (U_0 + q E_1 (s - z_0))^{1/2} - (U_0)^{1/2} \quad (35)$$

$$t_2 = \frac{\sqrt{2M}}{q E_2} (U_0 + q E_1 (s - z_0) + q E_2 d)^{1/2} - (U_0 + q E_1 (s - z_0))^{1/2} \quad (36)$$

$$t_3 = D \left(\frac{M}{2 U_0 + 2 q E_1 (s - z_0) + 2 q E_2 d} \right)^{1/2} \quad (37)$$

avec $U_0 = \frac{1}{2} M v_0^2$.

Les temps de vol dans les trois zones sont proportionnels à la racine carrée de la masse pour des ions de caractéristiques initiales identiques (z_0, U_0), ce qui assure la séparation en masse lorsque l'on mesure les temps d'arrivée.

La résolution du spectromètre dépend de ses caractéristiques géométriques et électriques. Elle est limitée par la dispersion dans les valeurs initiales (dispersion spatiale et dispersion en vitesse) ainsi que par la largeur temporelle des impulsions lasers (dispersion des temps de formation) et d'éventuels effets de charge d'espace.

3.2 - Détermination des caractéristiques du spectromètre de masse

Les paramètres géométriques (s, d, D) et électriques (E_1 , E_2) du spectromètre de masse doivent être adaptés à l'utilisation qui en est faite et à la résolution souhaitée.

La présence de deux zones de champ uniforme permet d'utiliser la condition de focalisation spatiale de Wiley et Mac Laren qui consiste à annuler la dérivée première du temps de vol en fonction de la position initiale

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z_0}\right) (0) = 0$$

en posant $k_0 = \frac{s E_1 + d E_2}{s E_1}$

Cette condition s'écrit :

$$D = 2 k_0^{3/2} s \left(1 - \frac{d}{s} \frac{1}{k_0 + k_0^{1/2}} \right) \quad (38)$$

ce qui permet de fixer k_0 , donc le rapport des champs, pour une géométrie donnée.

On peut alors calculer la résolution théorique du spectromètre de masse. On estime l'influence de la dispersion spatiale en retenant le premier terme non nul du développement de Taylor :

$$\Delta t_{\text{spatial}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 t}{\partial z_0^2} (0) \left(\frac{\Delta z}{2}\right)^2 \quad (39)$$

L'élargissement dû à la distribution de vitesse est donné par la différence des temps de vol de deux ions formés avec des vitesses opposées :

$$\Delta t_{\text{vitesse}} = \frac{2 M}{q E_1} \Delta v \quad (40)$$

et l'élargissement dû à la dispersion des temps de formation est égal à la largeur temporelle des impulsions laser

$$\Delta t_{\text{temps}} = \tau_{\text{impulsion}} \quad (41)$$

La résolution en masse globale est la masse M telle que :

$$t_{M+1} - t_M = \Delta t_{\text{spatial}} + \Delta t_{\text{vitesse}} + \Delta t_{\text{temps}} \quad (42)$$

3.3 - Conditions de production des ions

L'ionisation par laser assure une résolution spatiale et temporelle particulièrement bien adaptée à la spectrométrie de masse à temps de vol. La largeur temporelle des impulsions est de 10 ns à mi-hauteur et leur forme peut être approximée par une gaussienne. La zone spatiale de formation des ions dépend de la configuration employée (faisceaux croisés ou colinéaires, focalisés ou non). La dispersion suivant l'axe du spectromètre peut varier entre quelques millimètres et quelques microns. Nous retiendrons une dispersion de 2 mm pour le calcul de la résolution. On peut approximer la distribution spatiale par une gaussienne ou par un créneau (dans le cas du faisceau collimaté). La distribution des vitesses initiales dépend des conditions d'introduction des molécules. Dans le cas d'un jet effusif, on suppose une distribution thermique (loi de Maxwell) à température ambiante pour estimer la résolution, même si la distribution réelle des vitesses suivant l'axe du spectromètre de masse est plus restreinte.

L'élargissement des pics provoqué par effet de charge d'espace est négligeable devant les autres facteurs influençant la résolution lorsque le nombre d'ions créés par une impulsion est inférieur à $\sim 10^6$. Ce sera toujours le cas dans les conditions de travail adoptées ici. Mais ce facteur peut devenir rapidement dominant lorsque l'on opère en faisceau

focalisé, le paquet d'ions s'élargit alors rapidement sous l'influence des forces de répulsion mutuelle. Cet effet est illustré sur la figure 18.c. Le pic parent du phénol est beaucoup plus large que les pics fragments, ce qui est probablement dû à un effet de charge d'espace.

3.4 - Caractéristiques géométriques, électriques et résolution du spectromètre de masse

Le schéma du spectromètre de masse construit dans notre laboratoire est donné sur la figure 21. Compte tenu des conditions de formation des ions et de la résolution souhaitée (les molécules étudiées ont des masses inférieures à 150 uma), nous avons choisi les valeurs suivantes pour les caractéristiques géométriques et électriques du spectromètre de masse :

- zone d'extraction $s = 0,38$ cm $E_1 = 200$ V/cm
- zone d'accélération $d = 1,6$ cm $E_2 = 800$ V/cm
- zone de temps de vol $D = 45,5$ cm $E = 0$

La valeur du coefficient k_0 est alors :

$$k_0 = \frac{s E_1 + d E_2}{s E_1} = 17,842$$

La contribution des différents facteurs à la résolution en masse est estimée séparément :

- dispersion spatiale $M_s = 516$ uma pour $\Delta s = 0,2$ cm
- dispersion en vitesse $M_\theta = 217$ uma pour $\Delta U_0 = 0,025$ eV
- dispersion temporelle $M_t = 2\ 500$ uma pour $\Delta t_{\text{laser}} = 10$ ns

La résolution globale est alors donnée par :

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_s} + \frac{1}{M_\theta} + \frac{1}{M_t}$$

$M = 144$ uma.

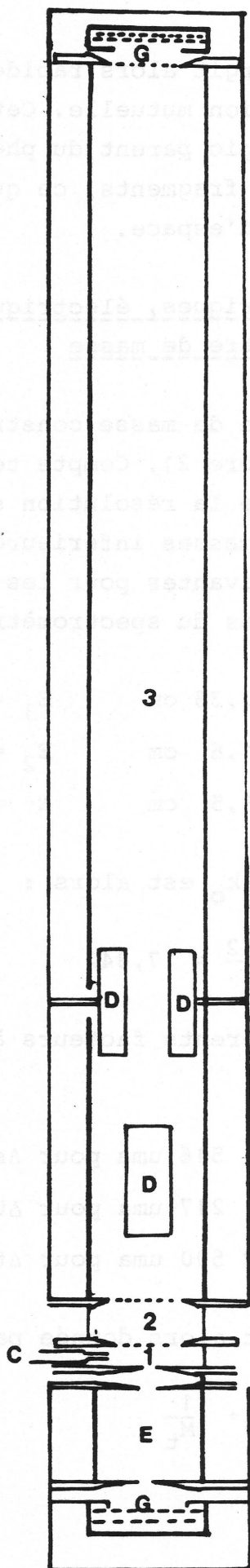


Figure 21 - Schéma d'ensemble du spectromètre de masse à temps de vol.

- (1) zone d'extraction
- (2) zone d'accélération
- (3) zone de temps de vol
- (C) capillaire
- (D) plaques de déflexion
- (G) galettes microcanaux
- (E) côté electron

La figure 22 montre le spectre de masse de la molécule d'aniline obtenu par ionisation résonnante à deux photons/1 couleur ($\lambda = 266 \text{ nm}$) en utilisant un faisceau laser non focalisé (diamètre 2 mm et densité de puissance $0,5 \text{ MW/cm}^3$). Le pic parent ($M = 93 \text{ uma}$) et le pic isotopique ($M = 94 \text{ uma}$) sont les seuls présents sur le spectre. A partir de la largeur à mi-hauteur du pic parent la résolution est estimée à 180 uma. La différence entre la résolution expérimentale et l'estimation théorique peut être expliquée par une distribution de vitesse plus étroite que la distribution thermique à 300 K dans la zone d'interaction.

3.5 - Détection

A l'issue de la zone de temps de vol, les ions sont détectés à l'aide de deux galettes à micro-canaux multiplicatrices d'électrons placées en série, dont le gain élevé (10^6) assure une grande sensibilité (on peut détecter un ion unique).

Outre l'analyse en masse des ions formés décrite précédemment, la détection des électrons accélérés en sens inverse dans la zone d'extraction est également possible. La détection des électrons de seuil (énergie cinétique nulle) peut être réalisée en utilisant une extraction pulsée. Les électrons sont alors extraits dans un champ faible (1 V/cm) et un discriminateur angulaire permet d'éliminer les électrons produits avec une composante de vitesse perpendiculaire à l'axe du spectromètre non nulle.

4 - Acquisition et traitement des données

Trois configurations sont possibles pour l'acquisition des données :

- acquisition analogique du spectre de temps de vol ;

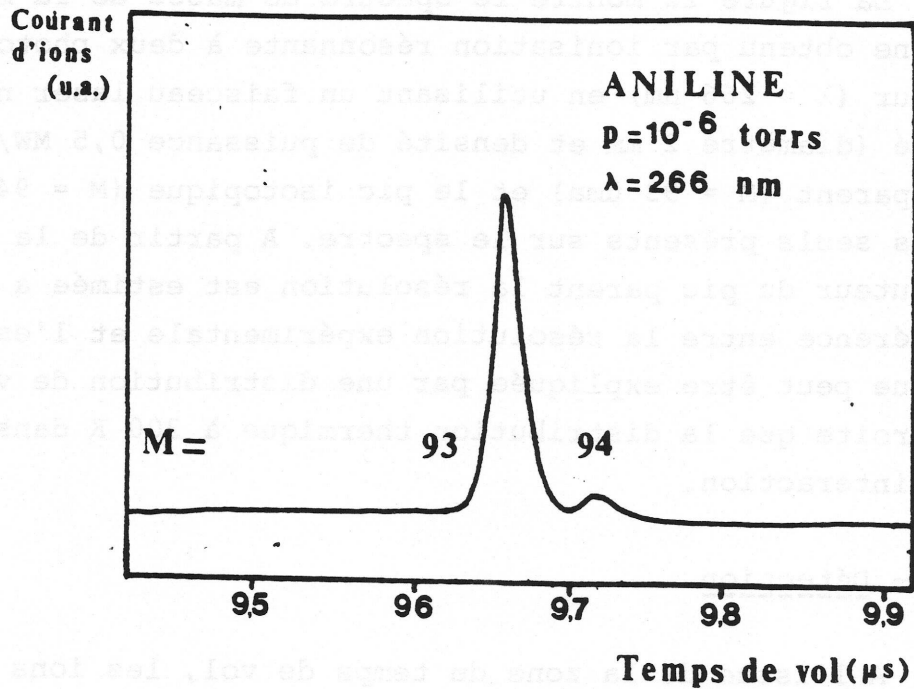


Figure 22 - Spectre de masse de la molécule aniline obtenu par IR2P/1C à 266 nm avec un faisceau laser non focalisé de 2 mm de diamètre avec une densité de puissance de 0,5 MW/cm². Dans ces conditions le pic parent et son pic isotopique sont les seuls présents sur le spectre.

- acquisition du signal pour un ion de masse donnée, en fonction d'un paramètre (longueur d'onde ou décalage temporel entre les lasers) ;
- comptage en coïncidence photoions/photoélectrons.

4.1 - Acquisition analogique du spectre de temps de vol

Lorsque l'on forme suffisamment d'ions par impulsion pour obtenir un signal assez important, il est possible d'enregistrer un spectre de temps de vol complet à chaque impulsion laser. L'acquisition sur oscilloscope rapide du signal issu des galettes de détection des ions est alors parfaitement approprié. Les spectres sont digitalisés et traités par un microordinateur. Le moyennage des spectres sur 100 à 500 tirs permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Le stockage sur cassette est possible ainsi que diverses opérations de traitement.

La vitesse d'acquisition est alors limitée par l'oscilloscope (analyseur de transitoires R7912 de Tektronix) dont la récurrence (3 Hz) ne permet pas de profiter des 100 Hz accessibles avec les lasers excimères.

4.2 - Acquisition du spectre pour une masse donnée en fonction d'un paramètre

L'utilisation d'un intégrateur à porte (PAR 162) permet de sélectionner la partie du signal comprise dans une fenêtre de temps correspondant à une masse donnée. Ce signal est intégré et moyenné. On peut réaliser ainsi un spectre de masse en balayant la fenêtre sur l'ensemble du spectre, mais la résolution est alors plus mauvaise qu'avec l'analyseur de transitoires et le spectre plus long à obtenir. Ce système est, par contre, beaucoup mieux adapté à l'acquisition du spectre d'une masse donnée (fenêtre fixe) en fonction de la longueur d'onde d'un des lasers (ou du délai entre deux lasers).

4.3 - Comptage en coïncidence photoions/photoélectrons

L'acquisition en mode comptage est intéressante dans le cas des signaux faibles et des récurrences élevées (il est nécessaire de former moins d'un ion par impulsion laser). Son avantage est de permettre l'enregistrement des spectres de masse avec une résolution temporelle élevée, un bon rapport signal sur bruit et une estimation facile des erreurs de mesure. En contrepartie, l'acquisition d'un spectre nécessite un temps d'accumulation important, ce qui constitue un handicap de taille vis-à-vis des méthodes analogiques. C'est pourquoi l'acquisition en mode comptage n'a pas été utilisée pour les études présentées dans ce travail.

B - PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

1 - Calibration du spectromètre de masse

Une calibration précise du spectromètre de masse est réalisée à l'aide de plusieurs molécules-test (aniline, toluène, α -chlorotoluène, ...). L'utilisation de l'oscilloscope à mémoire R7912 pour l'acquisition des spectres de masse ne permet pas d'enregistrer des spectres complets avec une résolution correspondant à celle du spectromètre par suite du nombre de canaux limité de l'oscilloscope. Il est nécessaire d'enregistrer les spectres en plusieurs parties avec une vitesse de balayage plus élevée puis de reconstituer le spectre d'ensemble.

On utilise alors l'une des deux voies de l'oscilloscope pour enregistrer un signal de référence temporelle (impulsion d'une photodiode retardée à l'aide d'un générateur de délai variable (BNC 7030 A)).

La valeur du coefficient de conversion temps-masse (C), déterminée expérimentalement, est en excellent accord avec la valeur calculée :

$$T (\mu s) = C \sqrt{M} (uma)$$

$$C = \frac{1,02}{\sqrt{2 U_T}} \left(2 k_o^{1/2} s + \frac{2 k_o^{1/2}}{k_o^{1/2} + 1} d + D \right) \quad (43)$$

l'énergie $U_T = q s E_1 + q d E_2$ étant donnée en eV et les distances (s, d, D) en cm.

On obtient ainsi la valeur :

$$C = 1,002 \mu s (uma)^{-1/2}$$

2 - Effets parasites - Précautions nécessaires

La lumière diffusée produite lors de la traversée des fenêtres du spectromètre de masse peut, si les photons sont suffisamment énergétiques, arracher des électrons sur les parois métalliques. Ces électrons accélérés par le champ d'extraction peuvent acquérir une énergie suffisante pour ioniser les molécules présentes.

Cet effet est observé essentiellement lorsqu'on utilise directement le laser à excimère en raison de l'énergie des photons, de la fluence et de la divergence du faisceau laser.

Ainsi, avec le mélange excimère ArF ($h\nu = 6,4$ eV), on met en évidence l'ionisation de l'argon à des fluences pour lesquelles la photoionisation par absorption multiphotonique est improbable en raison du potentiel d'ionisation élevé (15,795 eV) et l'absence d'état intermédiaire résonnant à 6,4 eV. On vérifie que le nombre d'ions Ar^+ produits varie fortement avec la tension d'extraction. Cette dernière accélère les électrons formés sur les parois qui acquièrent une énergie suffisante pour ioniser les atomes d'argon. Ceux-ci sont donc formés par impact électronique. On remédie à cet effet parasite en éliminant la lumière diffusée au moyen de baffles et en collimatant le faisceau.

L'emploi d'une extraction pulsée, notamment lors des expériences à plusieurs lasers décalés temporellement, permet de limiter le mouvement de dérive des ions avant l'extraction. On peut dans ce cas réaliser l'ionisation dans un champ faible ou nul et augmenter la durée de présence des ions dans la zone d'interaction, ce qui permet de faire des expériences à temps plus longs. Un front de montée rapide pour les impulsions d'extraction (± 80 V en quelques ns) est cependant nécessaire pour assurer une bonne résolution.

L'extraction pulsée permet également de refocaliser les ions ayant des vitesses initiales différentes et d'améliorer la résolution en utilisant le principe du "Time-lag focusing" (focalisation par retard à l'extraction) décrit par Wiley et Mc Laren / W1 /.

3 - Calibration, alignement et synchronisation des lasers

La résolution spectrale des lasers peut varier de façon notable suivant les réglages et les colorants utilisés. La largeur spectrale contrôlée à l'aide d'un étalon de Fabry-Pérot est de 0,5 à 0,8 cm^{-1} . Lors du réglage des colorants on minimise la superfluorescence superposée au rayonnement laser. On la met en évidence en dispersant le rayonnement à l'aide d'un réseau.

La calibration des lasers est réalisée à l'aide d'un monochromateur préalablement étalonné avec une lampe à mercure. La précision de la calibration est estimée à 5 cm^{-1} (on ne peut éviter de légers décalages d'un balayage à l'autre)

L'alignement précis des faisceaux lasers au centre du spectromètre de masse est obtenu en maximisant le signal d'ionisation ou de fragmentation. On vérifie également que les faisceaux se superposent bien sur l'ensemble de leur trajet (3 à 8 m).

Lors de l'emploi de plusieurs lasers, la synchronisation des impulsions est un des paramètres critiques. Une synchronisation parfaite peut être obtenue en employant des lasers à colorants pompés par le même laser à excimère. Les parcours optiques des faisceaux sont alors optimisés de façon à obtenir un bon recouvrement temporel des impulsions au centre de la zone d'extraction du spectromètre de masse (par exemple en maximisant le signal d'ionisation à deux couleurs lorsque l'état intermédiaire est de courte durée de vie). Il est ensuite possible d'introduire un retard temporel variable

entre les deux impulsions lasers en utilisant un délai optique. Ceci s'applique pour des délais compris entre 0 et 30 ns. Pour des retards plus importants, il devient nécessaire d'utiliser des lasers à excimères pompes déclenchés séparément. L'incertitude sur le temps de déclenchement, due principalement au fonctionnement du thyatron, est de l'ordre de 10 ns (ce qui rend impossible un recouvrement temporel parfait des deux impulsions). De plus, on observe une lente dérive du temps de déclenchement, liée à la montée en température du thyatron en cours de fonctionnement, qui peut atteindre 50 à 100 ns sur plusieurs heures. Aussi on est amené à prendre un certain nombre de précautions. Les deux lasers excimères sont alors déclenchés par un générateur d'impulsions associé à des générateurs de retard variable et on visualise sur l'écran d'un oscilloscope les impulsions issues des deux lasers de façon à corriger les fluctuations à long terme du décalage temporel. On peut également ne valider que les impulsions pour lesquelles le décalage temporel est compris dans une fenêtre donnée.

4 - Analyse de la forme des pics fragments sur le spectre de masse à temps de vol

L'analyse de la forme des pics fragments permet d'obtenir des informations sur la dissociation. On peut déterminer ainsi les constantes de vitesse de dissociation lorsque celles-ci sont comprises entre $5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Dans le cas d'une dissociation rapide ($k_d > 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$), il est possible d'en déduire l'énergie cinétique acquise par les fragments au cours de la fragmentation.

Nous décrirons ici la méthode utilisée pour déterminer les constantes de vitesse de dissociation.

On peut distinguer trois domaines de constante de vitesse. Lorsque la dissociation est rapide ($k_d > 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$)

les ions fragments ont des temps de vol distribués symétriquement autour de T_F . Si la dissociation est très lente ($k_d < 5.10^5 \text{ s}^{-1}$) la majorité des ions fragments sont produits dans la zone de temps de vol et leur temps d'arrivée est égal à celui de l'ion parent T_p . Dans le domaine intermédiaire ($9.10^5 \text{ s}^{-1} < k_d < 5.10^6 \text{ s}^{-1}$), la plupart des fragments sont produits pendant le trajet des ions parents dans les zones d'extraction et d'accélération. Les temps d'arrivée des fragments sont distribués entre T_F et T_p et la forme du pic fragment sur le spectre de temps de vol est asymétrique. On parle généralement de dissociations "lentes" ou de dissociation à partir d'un état "métastable" de l'ion parent pour désigner ce domaine de constantes de vitesse.

La figure 23.a montre un exemple de pic fragment asymétrique résultant d'une dissociation lente.

La figure 23.b illustre la relation liant le temps d'arrivée du fragment (T_a) au temps de dissociation (T_d) (ici pour un ion parent de masse 122 et un ion fragment de masse 94). Les temps de dissociation compris entre 0 et 716 ns sont associés aux fragmentations dans la zone d'extraction. Les temps d'arrivée correspondants du fragment sont compris entre T_F et $T_F + 180 \text{ ns}$. Les dissociations dans la zone d'accélération correspondent à des temps de dissociation compris entre 716 et 1 416 ns et à des temps d'arrivée compris entre $T_F + 180 \text{ ns}$ et $T_F + 1,2 \mu\text{s} = T_p$.

Pour déduire la constante de vitesse de dissociation de l'analyse de la forme du pic fragment, il faut tout d'abord tenir compte des autres facteurs d'élargissement. Ceux-ci comprennent la distribution de vitesse des ions parents au moment de leur formation, la distribution spatiale initiale, l'énergie cinétique acquise par les fragments lors de la dissociation, la largeur temporelle de l'impulsion laser, les effets de charge d'espace, et la fonction de réponse instrumentale.

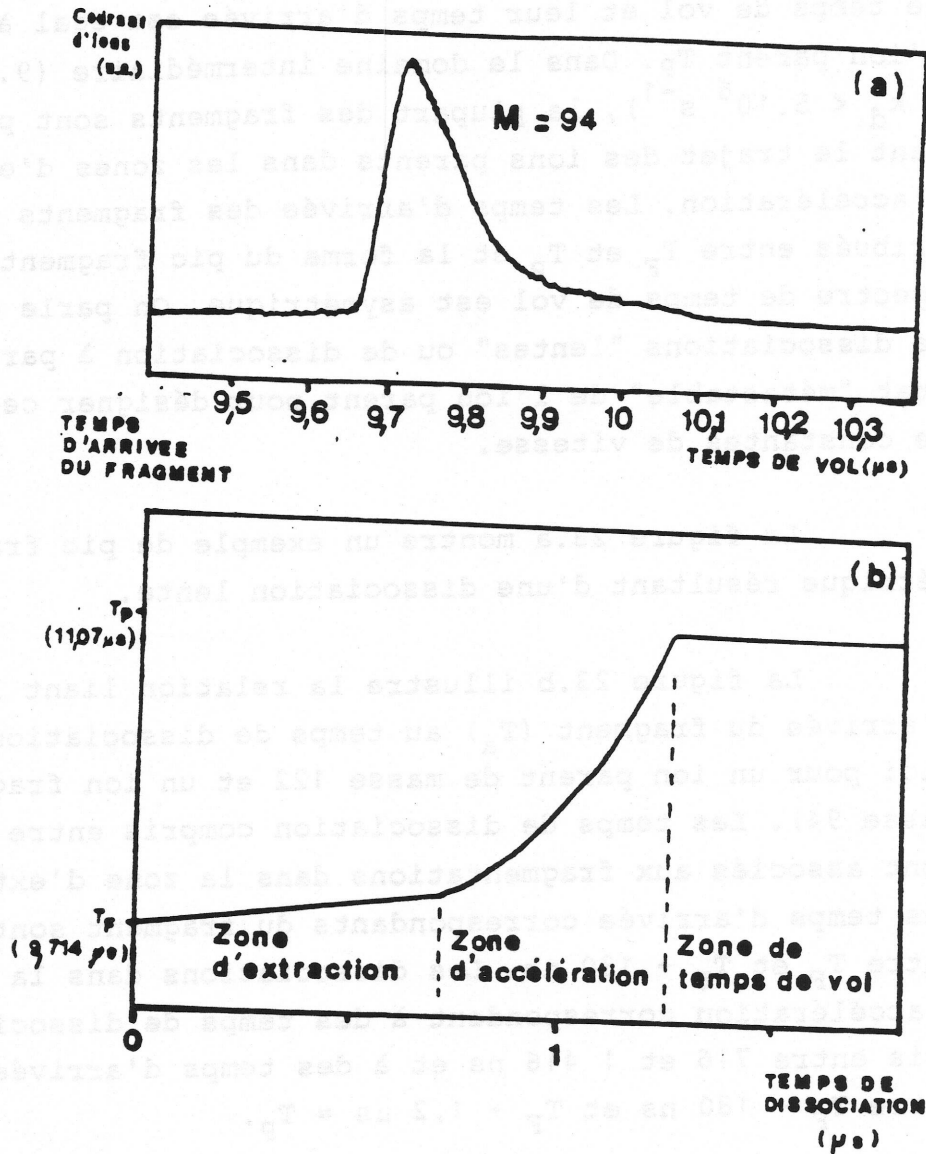


Figure 23 - Forme du pic fragment $C_8H_{10}O^+$ formé par dissociation de l'ion phénétrole $C_8H_{10}O^+$ (a). La figure (b) illustre la relation liant le temps d'arrivée du fragment et le temps de dissociation pour cet exemple.

Certains de ces facteurs affectent le pic parent de façon similaire. On vérifie que le temps de réponse de l'électronique est petit devant la largeur temporelle du laser. Nous nous sommes toujours placés dans des conditions de fluence telles que les effets de charge d'espace soient négligeables. La réalisation des conditions de focalisation de Wiley et Mc Larent permet de diminuer la contribution de la distribution spatiale initiale à l'élargissement des pics.

Aussi les trois principaux facteurs d'élargissement symétrique sont : la forme temporelle de l'impulsion laser, la distribution de vitesse initiale des ions parents et les vitesses acquises par les fragments lors de la dissociation. L'élargissement symétrique est pris en compte en le décrivant par une fonction gaussienne. On vérifie que la forme du pic parent est décrite avec une bonne approximation par une telle fonction.

On peut ensuite calculer l'influence de l'élargissement asymétrique dû à la constante de vitesse de dissociation. La relation liant le temps de dissociation (T_d) au temps d'arrivée (T_a), illustrée sur la figure 23.b, est décrite par la fonction $T_a = f(T_d)$. Le nombre de fragments ΔF produit au cours de l'intervalle de temps $|T_d, T_d + \Delta T_d|$ est donné par une loi exponentielle :

$$\Delta F_{\text{asym.}}(T_d) = k_d \cdot P_0 \cdot \exp(-k_d T_d) \cdot \Delta T_d \quad (44)$$

où P_0 est le nombre d'ions parents excités au temps zéro et k_d la constante de vitesse de dissociation.

En utilisant la fonction $f(T_d)$ on peut calculer le nombre d'ions fragments dont le temps d'arrivée sera compris dans l'intervalle $|T_a, T_a + \Delta T_a|$:

$$\Delta F_{\text{asym.}}(T_a) = k_d \cdot P_0 \cdot \exp(-k_d f^{-1}(T_a)) \times \frac{\Delta T_a}{f'(f^{-1}(T_a))} \quad (45)$$

où f^{-1} est la fonction réciproque de la fonction f et f' sa dérivée première. La relation (45) est valable pour T_a compris entre T_F et T_P , limites inférieures et supérieures pour le temps d'arrivée des fragments définies précédemment.

Pour tenir compte des facteurs d'élargissement symétrique, la forme du pic fragment calculée à l'aide de l'expression (45) est convoluée avec la fonction de Gauss :

$$\Delta F_{\text{sym.}}(T_a) = A \exp - \left(\frac{T_a - T_F}{L_g} \right)^2$$

où A est un facteur de normalisation et L_g la demi-largeur de la gaussienne (prise à A/e).

Une procédure d'optimisation à deux paramètres (L_g et K_d) par la méthode du simplex / D11 / permet de déterminer les valeurs de L_g et K_d décrivant au mieux les résultats expérimentaux.

L'analyse de la forme des pics fragments issus de la dissociation rapide peut également être utilisée pour déterminer l'énergie cinétique acquise par les fragments lors de la dissociation / M11 /.

CHAPITRE IV

SPECTROSCOPIE DE LA MOLECULE ET DE L'ION PAR
IONISATION RESONNANTE A DEUX PHOTONS/DEUX COULEURS

1 - PRINCIPE DES ÉTUDES A DEUX COULEURS	97
2 - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	102
3 - ANILINE	104
3.1 - Spectroscopie de l'état intermédiaire	104
3.2 - Spectroscopie de l'ionisation à partir d'un état vibronique excité	106
3.2.1 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2) $v = 0$	106
3.2.2 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2), 15^1	109
3.2.3 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2) $6a^1$	111
4 - PHÉNOL	112
4.1 - Spectroscopie de l'état intermédiaire	112
4.2 - Spectroscopie de la transition d'ionisation	112
4.2.1 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2) $v' = 0$	113
4.2.2 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2) $6a^1$	116
4.3.3 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2), 1^1	116

5 - PHÉNÉTOLE

	116
5.1 - Spectroscopie de l'état intermédiaire	116
5.2 - Spectroscopie de la transition d'ionisation	117
5.2.1 - Spectre d'ionisation à partir de l'état \tilde{A} , $v = 0$	117
5.2.2 - Spectre d'ionisation à partir de l'état \tilde{A} , 12^1	119

CHAPITRE IV

SPECTROSCOPIE DE LA MOLECULE ET DE L'ION PAR IONISATION RESONNANTE A DEUX PHOTONS/DEUX COULEURS

Les potentialités de la méthode d'ionisation résonnante à deux photons/deux couleurs (IR2P/2C) commencent à peine à être explorées. Les travaux menés à Saclay et dans d'autres laboratoires / D7, S5, S6, P6, O2, F3, F4, B12 / montrent les avantages de cette méthode pour l'étude des états excités des molécules polyatomiques et des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental de l'ion.

1 - PRINCIPE DES ETUDES A DEUX COULEURS

L'ionisation est réalisée par absorption résonnante de deux photons de longueurs d'ondes différentes. Le premier photon porte la molécule dans un état vibronique excité (S_n, v) et le deuxième photon réalise l'ionisation à partir de cet état

Les deux étapes peuvent être étudiées séparément.

En balayant le premier laser en longueur d'onde, celle du deuxième laser restant fixe et suffisamment courte pour réaliser l'ionisation, on peut étudier la spectroscopie des états excités de la molécule. L'optimisation séparée des deux étapes permet d'obtenir une sensibilité et une résolution accrues

En balayant le deuxième laser en longueur d'onde, celle du premier étant fixe, on détermine le seuil d'ionisation à partir de l'état excité de la molécule en résonance avec le premier photon et on peut réaliser la spectroscopie des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental de l'ion. Les facteurs de Franck-Condon liant l'état intermédiaire et les états de l'ion, pour des transitions vibrationnelles déterminées, peuvent être beaucoup plus élevés que pour l'ionisation à un photon à partir de l'état fondamental de la molécule. Aussi les seuils d'ionisation sont beaucoup plus intenses et mieux définis, ce qui permet des mesures beaucoup plus précises. En particulier l'ionisation à partir d'un état excité de géométrie proche de celle de l'ion permet de déterminer avec précision le potentiel d'ionisation adiabatique et les fréquences de vibration de l'ion dans son état fondamental. La résolution obtenue peut être limitée par les facteurs suivants : la largeur spectrale des lasers, les effets induits par le champ électrique / D7, B14 /, les structures rotationnelles non résolues / D7, S7, H5, F6 / et la relaxation vibrationnelle de l'état intermédiaire / C5 /. La résolution accessible avec les lasers est de 1 cm^{-1} . D'autre part, on peut atteindre des états de l'ion non accessibles par spectroscopie de photoélectrons classique (ionisation à un photon) en raison de facteurs de Franck-Condon défavorables.

En spectroscopie de photoélectron classique, la résolution est de l'ordre de 100 cm^{-1} . De plus, la détermination des fréquences vibrationnelles de l'ion par cette technique est rendue difficile par la congestion des spectres qui ne permet d'observer que les progression vibrationnelles de quelques modes de vibration favorisés par des facteurs de Franck-Condon plus élevés. Récemment la méthode d'ionisation résonnante à deux photons/une couleur a été également utilisée comme source d'ionisation pour réaliser les spectres de photoélectrons / L5, M8, A6 /. Elle permet d'obtenir des spectres mieux résolus et de déterminer les fréquences de nombreux

modos de vibración de l'ion. L'attribution des niveaux vibrationnels est également facilitée grâce à l'étape résonnante. Cependant, l'utilisation d'une seule couleur ne permet pas de produire des ions dans un état vibronique unique, ce qui est notre objectif. Comme nous l'avons déjà vu, la méthode IR2P/2C permet aussi de déterminer la durée de vie de l'état intermédiaire, en introduisant un décalage temporel entre les deux impulsions lasers, ainsi que d'étudier les processus de relaxation à partir de cet état / A2, D1 /.

La technique IR2P/2C permet de former les ions dans des états bien définis, avec un rendement élevé. Elle peut être utilisée comme méthode de préparation des ions afin d'étudier leur photodissociation à l'aide d'un troisième laser.

L'objectif de ce travail est de préciser les conditions dans lesquelles les ions aniline, phénol et phénétole peuvent être formés dans des états bien définis par IR2P/2C. Pour cela nous avons déterminé les potentiels d'ionisation adiabatiques de ces molécules ainsi que les fréquences de plusieurs modes de vibration dans le premier état excité de la molécule neutre et dans l'état électronique fondamental de l'ion.

Les limites de la méthode sont principalement d'ordre spectroscopique. Les deux transitions doivent être dans le domaine de longueurs d'onde accessibles avec les lasers à colorants (220-800 nm). Il faut également pouvoir éviter ou distinguer les voies d'ionisation autres que l'ionisation résonnante à deux photons ($h\nu_1 + h\nu_2$). Deux cas peuvent se présenter (figure 24).

Lorsque l'état intermédiaire résonnant a une énergie inférieure à la moitié du potentiel d'ionisation (figure 24.a), l'ionisation par le premier laser seul, nécessite l'absorption de trois photons $h\nu_1$ et a généralement une probabilité beaucoup plus faible que les processus à deux photons. Par contre l'ionisation à deux photons ($h\nu_2 + h\nu_1$) ou ($h\nu_2 + h\nu_2$) peut perturber

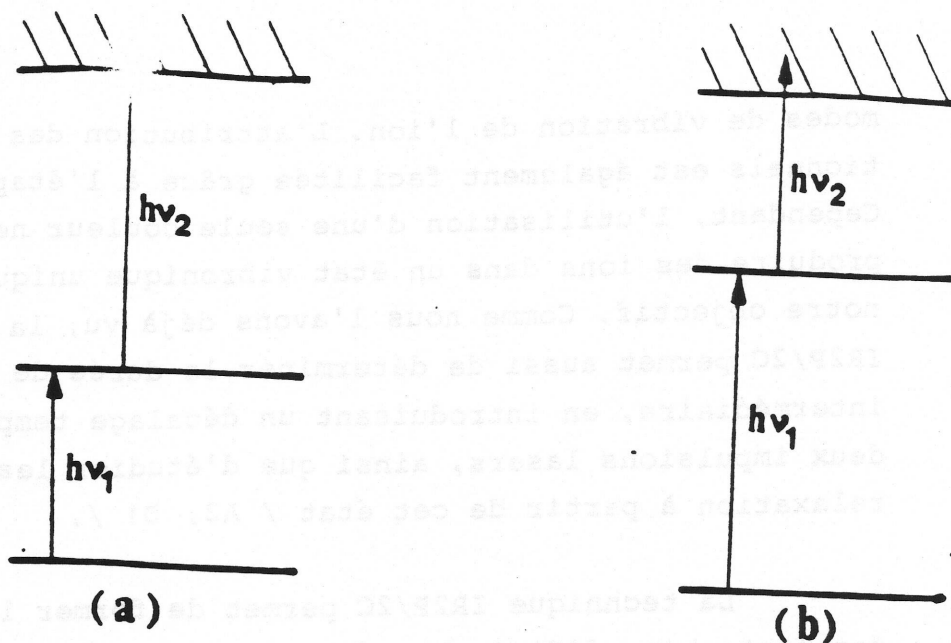


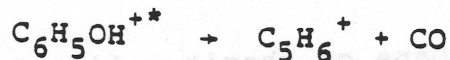
Figure 24

l'étude de la transition d'ionisation. L'introduction d'un décalage temporel entre les deux lasers, lorsque la durée de vie de l'état intermédiaire est suffisamment grande, permet d'éviter le premier de ces processus. Le deuxième peut être rendu négligeable en optimisant le rapport des fluences des deux lasers ($F_1 \gg F_2$).

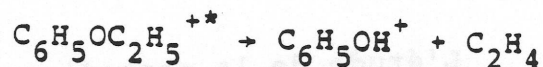
Lorsque l'énergie de l'état intermédiaire résonnant est supérieure à la moitié du potentiel d'ionisation (figure 24.b) la probabilité des processus à trois photons ($3hv_2$) ou deux photons ($hv_2 + hv_1$) est faible s'ils présentent une étape non résonnante. L'ionisation à deux photons ($2hv_1$) est la principale voie d'ionisation parasite. Elle peut être distinguée de l'ionisation à deux photons ($hv_1 + hv_2$) en introduisant un décalage temporel entre les deux lasers, si la durée de vie de l'état intermédiaire est assez grande. L'ionisation à deux photons ($2hv_1$) peut également être rendue négligeable en optimisant le rapport des fluences ($F_2 \gg F_1$).

Deux raisons ont guidé le choix des molécules étudiées. Tout d'abord les trois ions aniline, phénol et phénétol ont une voie de dissociation lente, observée sous la forme d'un

pic "métastable" intense en spectrométrie de masse par impact électronique. Les constantes de vitesse de la voie de fragmentation $C_6H_5NH_2^{+*} \rightarrow C_5H_6^+ + HCN$ de l'ion aniline ont été déterminées en fonction de l'énergie interne pour des ions formés par PIPECO / B15 /. Cette voie de dissociation a également été mise en évidence par ionisation résonnante à une couleur, avec toutefois des ions d'énergie interne mal définie / P7 /. La première voie de dissociation de l'ion phénol conduit également à la formation du fragment $C_5H_6^+$:



et a été étudiée par PIPECO en fonction de l'énergie interne. La première voie de fragmentation de l'ion phénétole :



a une énergie d'activation plus basse et a fait l'objet de très nombreux travaux, mais avec des ions formés par impact électronique (énergie interne mal définie).

Ces trois ions moléculaires peuvent donc se prêter à l'étude de la dissociation induite par laser à partir d'un état bien défini de l'ion.

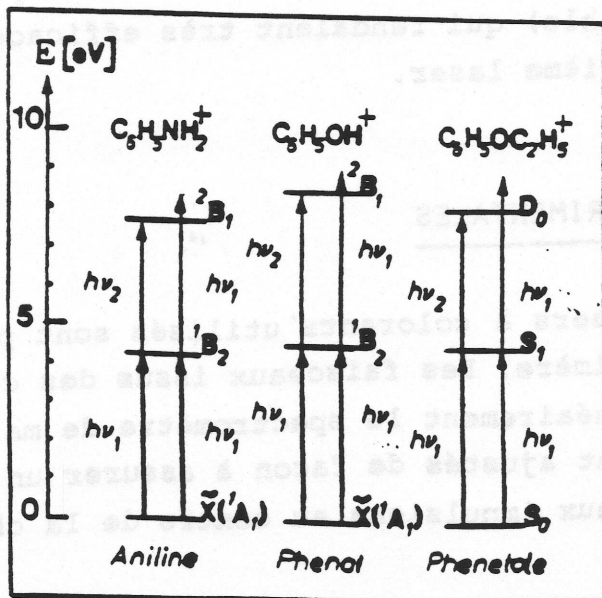


Figure 25

La deuxième motivation est d'ordre spectroscopique. La figure 25 montre les diagrammes énergétiques de ces trois molécules. Les potentiels d'ionisation ne sont pas trop élevés (7,72 eV ; 8,508 eV et 8,132 eV respectivement pour l'aniline, le phénol et le phénétole), le premier état électronique excité a une énergie inférieure à la moitié du potentiel d'ionisation (4,22 eV ; 4,51 eV et 4,51 eV) et les deux transitions (excitation, ionisation) sont dans le domaine des longueurs d'ondes accessibles avec les lasers à colorants.

Dans ce chapitre l'étude de la spectroscopie de l'état excité de la molécule neutre et de l'état fondamental de l'ion réalisée par la méthode IR2P/2C est présentée séparément pour ces trois molécules.

L'étude de la photodissociation des ions n'a pu être réalisée que pour l'ion phénétole et est présentée dans le chapitre suivant.

La fragmentation de l'ion aniline a été rendue difficile à cause de l'énergie d'apparition élevée pour le fragment $C_5H_6^+$ ($h\nu_3 > 5,5$ eV).

Dans le cas de l'ion phénol nous avons été limités par la présence de bandes chaudes (un faisceau supersonique n'était pas disponible) qui rendaient très efficace l'ionisation par le troisième laser.

2 - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les deux lasers à colorants utilisés sont pompés par un seul laser à excimère. Les faisceaux issus des colorants traversent anticolinéairement le spectromètre de masse. Les trajets optiques sont ajustés de façon à assurer un recouvrement temporel des deux impulsions au centre de la chambre

d'ionisation. Pour les trois molécules étudiées, le premier état électronique excité est situé à une énergie supérieure à $PI/2$. On se trouve dans le cas de la figure 24.b. En plus de l'ionisation à deux photons/deux couleurs ($h\nu_1 + h\nu_2$) l'ionisation par deux photons ($2h\nu_1$) est possible. Le rapport

des signaux d'ionisation à deux photons $\frac{(h\nu_1 + h\nu_2)}{(h\nu_1 + h\nu_1)}$ est donné par $\frac{\sigma_{ion}(h\nu_2) \times F_2}{\sigma_{ion}(h\nu_1) \times F_1}$ où $\sigma_{ion}(h\nu)$ est la section efficace

d'ionisation à partir de l'état excité, F_1 et F_2 les fluences des lasers 1 et 2. On utilise des fluences beaucoup plus faibles pour le premier laser de façon à rendre ce rapport inférieur à 5 %. Ceci est accompli en plaçant des densités neutres sur le trajet du faisceau. Avec les fluences utilisées on est toujours loin de la saturation pour la première transition. Par contre, il faut s'assurer que la dépendance du signal d'ion avec la fluence du deuxième laser reste linéaire lorsqu'on étudie la transition d'ionisation.

Le diamètre du deuxième faisceau est toujours maintenu supérieur au premier, de telle sorte que toutes les molécules excitées par le premier laser puissent interagir avec le deuxième. Ceci est réalisé soit en collimatant le faisceau du premier laser, soit en utilisant un télescope.

Le rayonnement du premier laser (ou des deux dans le cas du phénol) est doublé en fréquence dans l'U.V. par un cristal KD^*P . Lors de la réalisation des spectres, l'intensité du laser dont on fait varier la longueur d'onde est enregistrée parallèlement au signal d'ionisation de façon à pouvoir normaliser les spectres.

Les colorants utilisés sont : rhodamine 6G, coumarine 153 et DMQ pour l'aniline, coumarine 153 et rhodamine 101 pour le phénol, coumarine 153 et PTP pour le phénétole.

L'IR2P/2C de la molécule aniline a été réalisée en faisceau supersonique et en jet effusif. Dans le cas du phénol et du phénétole les études ont été menées en jet effusif.

Par la suite tous les nombres d'onde sont donnés en valeurs corrigées pour l'indice de l'air ($\bar{\nu}_{\text{vide}}$ en cm^{-1}) et les longueurs d'ondes sont données en valeurs dans l'air (λ_{air} en nm). Les valeurs des seuils d'ionisation données dans le tableau I sont corrigées pour l'effet du champ électrique.

3 - ANILINE

L'aniline a été choisie comme molécule modèle. Nous l'avons étudiée en jet effusif et en faisceau supersonique. La spectroscopie du premier état excité peut être réalisée à une ou deux couleurs avec des résultats semblables : c'est essentiellement la première étape (transition vers l'état excité) qui affecte la structure du signal d'ionisation. La variation de la section efficace d'ionisation avec la longueur d'onde, et l'état excité semble a priori être assez monotone.

3.1 - Spectroscopie de l'état intermédiaire

L'étude de la spectroscopie du premier état excité est nécessaire en préalable à toute étude du spectre d'ionisation à partir d'un état vibronique bien défini. Les principaux résultats que l'on peut tirer de cette étude sont les suivants :

- La position de la transition $0_0^0 \dots$

La valeur obtenue pour l'origine du premier état excité ($34\,031\text{ cm}^{-1}$) peut être comparée avec les autres études existantes (spectroscopie d'absorption en phase gazeuse, spectre

d'excitation de la fluorescence, spectre d'ionisation résonnante à deux photons) qui la situe entre $34\ 027 - 34\ 034\ \text{cm}^{-1}$ / B6, Q1, H6, M4, C7, A7, Y1 / et $34\ 042\ \text{cm}^{-1}$ / S6 /.

- Les fréquences de vibration dans l'état excité A (1B_2)

Les fréquences de vibration dans l'état excité $\tilde{A} ({}^1B_2)$ déterminées à partir du spectre de la transition $\tilde{A} ({}^1B_2) + \tilde{X} ({}^1A_1)$ sont en bon accord avec les données de la littérature (tableau II).

- La sélectivité vibrationnelle de l'excitation

Si la sélectivité vibrationnelle est aisément obtenue lors de l'excitation optique de petites molécules, ce n'est pas nécessairement le cas pour des molécules polyatomiques de la taille de l'aniline. La structure vibrationnelle de la transition $S_1 + S_0$ à partir d'une molécule à énergie thermique est assez complexe et ne peut être complètement résolue, même avec la résolution spectrale des lasers ($< 1\ \text{cm}^{-1}$). Dans le spectre de la transition O_0^0 par exemple (figure 9.a) les structures observées peuvent être dues à des transitions $\Delta v = 0$ pour des vibrations de basse fréquence. Aussi lors de toutes les études menées en jet effusif, la longueur d'onde du premier laser est fixée du côté bleu du contour de la transition de façon à minimiser cet effet (qui augmente avec la taille de la molécule et est plus prononcé dans le cas du phénétole).

- La structure rotationnelle de la transition

Le profil de la bande vibrationnelle O_0^0 obtenu à résolution élevée (figure 9.a) peut être comparé avec les contours rotationnels calculés pour cette transition / K2 /, ce qui permet d'évaluer la distribution rotationnelle de l'état excité. Celle-ci est pratiquement aussi large que dans la molécule initiale à énergie thermique. La sélectivité rotationnelle de l'excitation est très limitée.

TABLEAU I - Seuil d'ionisation et énergie d'excitation pour les molécules aniline, phénol et phénétole (nombres d'onde dans le vide, $\bar{\nu}_{\text{vide}}$ en cm^{-1}).

Molécules	Aniline		Phénol (b)		Phénétole (b)				
	0-0 (a)	15 ₀ ¹ (a)	0-0	6a ₀ ¹ (a)	0-0	12 ₀ ¹			
Energie d'excitation $h\nu_1$ Er. exp. $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$	34031	34031	34377	34520	36354	36835	37288	36354	37109
Energie d'excitation $h\nu_1 + h\nu_2$	62278	62268	62627	62802	68621	69166	69654	65589	66450
Er. exp. $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ $\pm 0,002 \text{ eV}$	7,720	7,720	8,508	8,132					
Autres résultats									
- en cm^{-1}	62265 /S6/ (c)	62641 /S6/(c)	62811 /6/(c)	68600 /G6/ (g)	8,49 /F5/ (d)	8,506 /F5/ (f)	8,37 /D9/ (d)	8,47 /M9/ (e)	8,13 /R9/ (e)
- en eV	7,71 /D9/ (d)	7,736 /M10/ (h)							

- (a) Falsceau supersonique.
- (b) Jet effusif.
- (c) Erreur expérimentale $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$
- (d) Erreur expérimentale $0,01 \text{ eV}$ ($\sim 80 \text{ cm}^{-1}$).
- (e) Erreur expérimentale $0,02 \text{ eV}$ ($\sim 160 \text{ cm}^{-1}$)
- (f) Erreur expérimentale $\pm 0,001 \text{ eV}$ ($\sim 8 \text{ cm}^{-1}$).
- (g) Non corrigé pour l'effet du champ électrique.
- (h) Erreur expérimentale $\pm 0,008 \text{ eV}$ (65 cm^{-1}).

TABLEAU II - Fréquences de vibration dans l'état fondamental et le premier état excité de la molécule neutre et dans l'état fondamental de l'ion pour les molécules aniline, phénol et phénétole (en cm^{-1}).

Etat électronique Molécule + mode	$\tilde{\nu} (^1A_1)$	Etat excité (a)	Etat fondamental de l'ion (a)	Autres résultats	
				Etat excité	Etat ionique
Alinine 15	390 /C6/	346	349	352 /S6/ (b)	373 /S6/ (b)
				350 /C6/	
6a	529 /C6/	489	524	492 /B6,S6/	545 /S6/ (b) 548 /D9/ (d) 532-540 /M10/ (h)
Phénol 6a	526,6 /B13/ (e)	481	545	475,1 /B3/ (e) 477 /F8/	516 /A6/ (c) 524 /D9/ (d)
1	999,3 /B13/ (e)	934	1033	934,8 /B3/ (e) 927 /F8/	976 /A6/ (e)
Phénétole 12	796 /K1/ 798 /G7/	755	861	774 /S8/	

(a) Ce travail, erreur expérimentale $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$.
 (b) Erreur expérimentale $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$.
 (c) Erreur expérimentale $\pm 12 \text{ cm}^{-1}$.
 (d) Erreur expérimentale 0,01 eV ($\sim 80 \text{ cm}^{-1}$).
 (e) Erreur expérimentale $\pm 0,1 \text{ cm}^{-2}$.
 (f) Erreur expérimentale $\pm 65 \text{ cm}^{-1}$.

La comparaison des résultats obtenus en jet effusif et en jet moléculaire supersonique (où la température rotationnelle est de l'ordre de 10 K) permet de voir l'effet de la distribution rotationnelle sur la mesure des seuils d'ionisation à partir d'un état vibronique donné.

3.2 - Spectroscopie de l'ionisation à partir d'un état vibronique excité

On réalise le spectre de la transition d'ionisation en fixant la longueur d'onde du premier laser (en résonance avec un état vibronique donné) et en balayant le second en longueur d'onde. On peut s'attendre à obtenir un spectre "en escalier" si l'ionisation directe est le mécanisme dominant, les marches correspondant aux états vibrationnels de l'ion atteints, et à observer des pics lorsqu'un état autoionisant est en résonance avec le photon $h\nu_2$.

3.2.1 - Spectre d'ionisation à partir de l'état $(^1B_2) v=0$

Le spectre (figure 26.a) est obtenu en jet supersonique en fixant le premier laser sur $\bar{\nu}_1 = 34\,031\text{ cm}^{-1}$ (au maximum de la transition $\tilde{A}(^1B_2) + \tilde{X}(^1A_1) 0_0^0$) et en balayant le deuxième laser en longueur d'onde entre 350 et 370 nm.

On observe un seuil net pour $\lambda_2 = 354,7\text{ nm}$. Le faible signal d'ionisation présent aux longueurs d'onde λ_2 plus élevées est dû uniquement à l'ionisation par le premier laser. La valeur du seuil est déterminée au maximum de la pente. L'incertitude expérimentale peut être estimée à $\pm 10\text{ cm}^{-1}$. La largeur du seuil (mesurée à 10 % et 90 % du maximum) est de 27 cm^{-1} . Cette largeur peut paraître élevée si on la compare aux seuils d'ionisation observés pour les atomes / L6 /. Par contre l'effet de seuil est très net et la résolution obtenue, excellente si on compare ce spectre à ceux obtenus par ionisa-

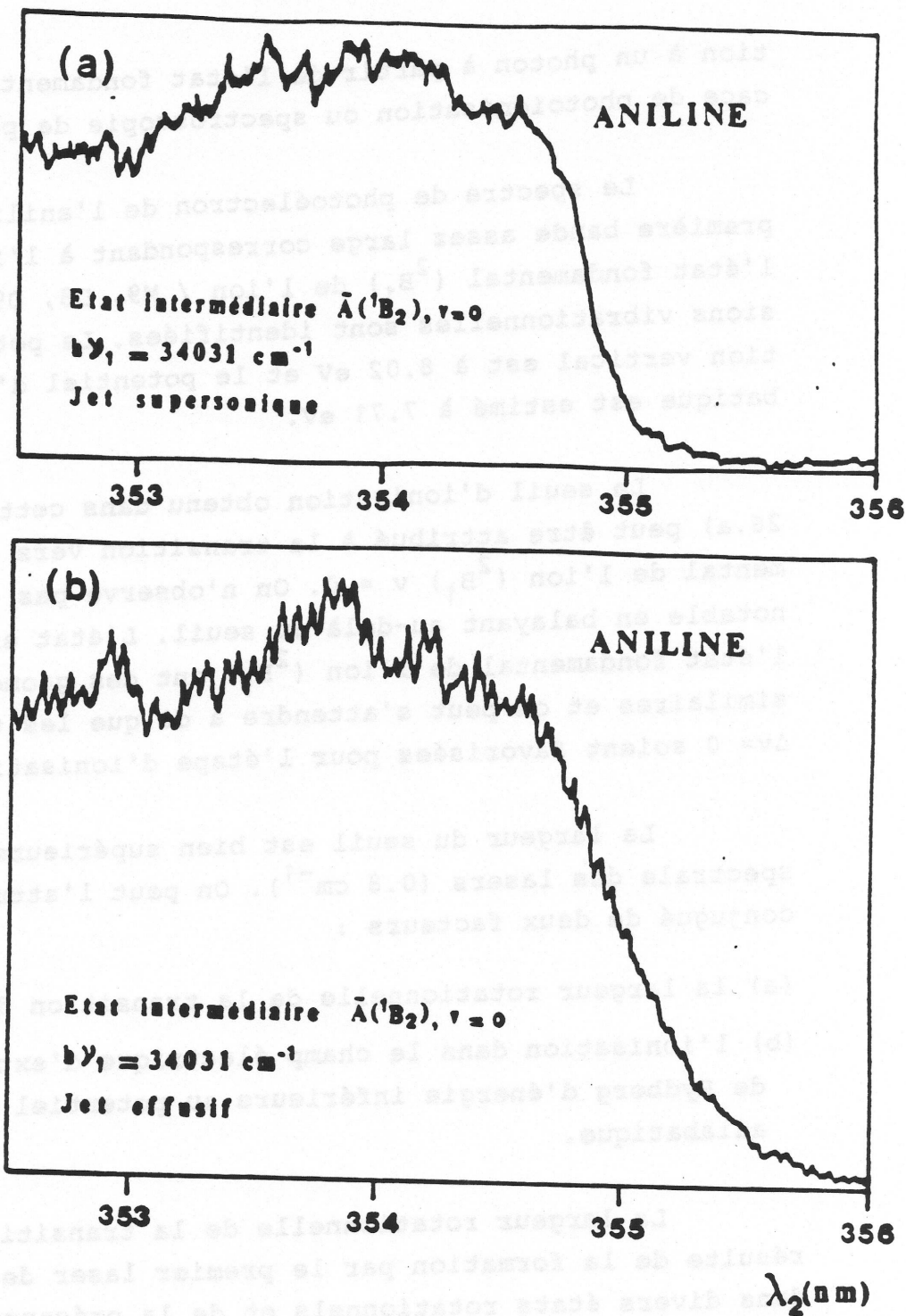


Figure 26 - Spectres d'ionisation à partir de l'état $(^1B_2), v = 0$ de la molécule aniline en jet supersonique (a) et en jet effusif (b)

tion à un photon à partir de l'état fondamental (section efficace de photoionisation ou spectroscopie de photoélectrons).

Le spectre de photoélectron de l'aniline présente une première bande assez large correspondant à l'ionisation vers l'état fondamental (2B_1) de l'ion / M9, D8, D9 /. Deux progressions vibrationnelles sont identifiées. Le potentiel d'ionisation vertical est à 8.02 eV et le potentiel d'ionisation adiabatique est estimé à 7.71 eV.

Le seuil d'ionisation obtenu dans cette étude (figure 26.a) peut être attribué à la transition vers l'état fondamental de l'ion (2B_1) $v = 0$. On n'observe pas de structure notable en balayant au-delà du seuil. L'état excité (1B_2) et l'état fondamental de l'ion (2B_1) ont des géométries assez similaires et on peut s'attendre à ce que les transitions $\Delta v = 0$ soient favorisées pour l'étape d'ionisation.

La largeur du seuil est bien supérieure à la largeur spectrale des lasers (0.8 cm^{-1}). On peut l'attribuer à l'effet conjugué de deux facteurs :

- (a) la largeur rotationnelle de la transition d'ionisation ;
- (b) l'ionisation dans le champ électrique d'extraction d'états de Rydberg d'énergie inférieure au potentiel d'ionisation adiabatique.

La largeur rotationnelle de la transition d'ionisation résulte de la formation par le premier laser de l'état excité dans divers états rotationnels et de la présence de branches P, Q, R (ainsi que probablement O et S) pour la transition d'ionisation. L'ionisation en présence de champ électrique des états de Rydberg de nombre quantique principal n élevé, proches du seuil d'ionisation, a été largement étudiée dans le cas des atomes. Cet effet sera discuté plus en détail dans le cas du phénol.

Le spectre de la même transition a été réalisé en jet effusif (figure 26.b) pour comparaison. Le champ électrique est légèrement supérieur dans ce dernier cas (180 V/cm et 200 V/cm pour les spectres 26.a et 26.b respectivement). On observe un déplacement du seuil de 20 cm^{-1} vers les énergies plus faibles et une largeur du seuil deux fois plus grande qui s'explique essentiellement par une distribution rotationnelle plus large dans le cas du jet effusif.

Les valeurs des seuils corrigées pour l'effet du champ électrique sont données sur le tableau I et comparées aux autres résultats publiés. L'accord avec les résultats obtenus par Wallace et al. / S6 / avec la même méthode, est excellent.

Il est donc possible de former l'ion aniline dans son état fondamental (2B_1), $v = 0$ en utilisant l'état (1B_2), $v = 0$ comme état intermédiaire résonnant, et ceci aussi bien en jet effusif qu'en jet supersonique (ce qui justifie l'emploi d'un jet effusif pour de nombreuses études lorsqu'on ne dispose pas d'un jet supersonique). Seul cet état est énergétiquement accessible lorsqu'on se place au seuil. Mais peut-on conserver la même sélectivité pour former l'ion dans un état vibrationnellement excité ?

3.2.2 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2), 15^1

En fixant le premier laser sur $\bar{\nu}_1 = 34\,377 \text{ cm}^{-1}$ (au maximum de la transition $\tilde{A} (^1B_2) + \tilde{X} (^1A_1) 15^1$) on forme l'état excité avec un quantum de vibration sur le mode 15 (torsion dans le plan de l'ensemble du groupe NH_2). La fréquence obtenue pour ce mode de vibration dans l'état excité (346 cm^{-1}) est proche des valeurs publiées (voir tableau II). L'attribution de cette fréquence est largement controversée. Nous avons utilisé ici l'attribution au mode 15 proposée par Hollas et coll. / H6 / en faveur de laquelle Wallace et coll. / S6 / ont apporté de nouveaux arguments. Il pourrait toute-

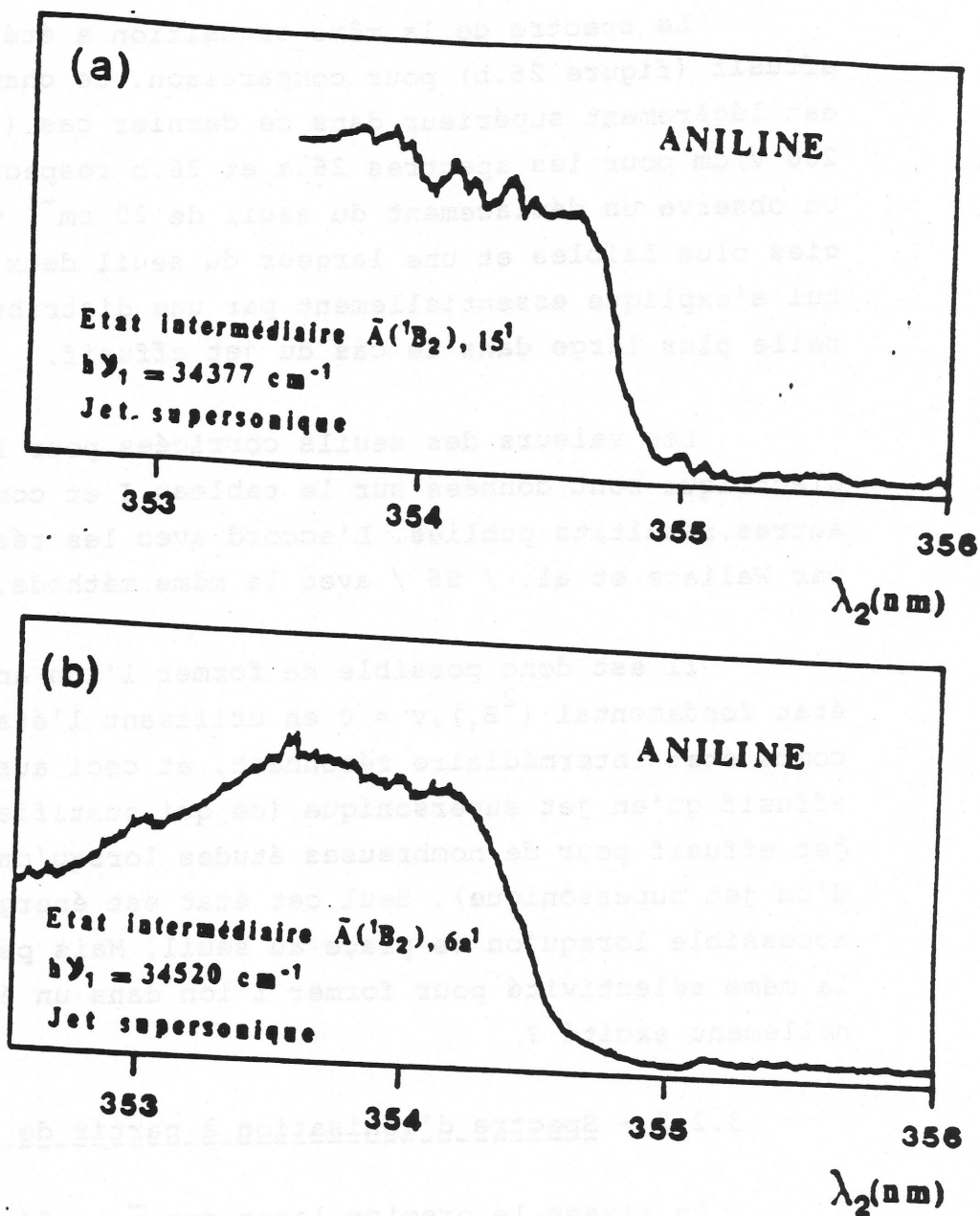


Figure 27 - Spectres d'ionisation en jet supersonique à partir des états $(^1B_2), 15^1$ (a) et $(^1B_2), 6a^1$ (b) de la molécule aniline.

fois s'agir du mode d'inversion / M4 / (la fréquence du mode d'inversion I^2 avec deux quanta de vibration est de 760 cm^{-1} / H6 / dans l'état $\tilde{A}(^1B_2)$).

Le spectre d'ionisation obtenu en balayant λ_2 sur le domaine 350-370 nm ne présente pas de seuil au niveau du potentiel d'ionisation adiabatique ($h\nu_1 + h\nu_2 = 62\,278 \text{ cm}^{-1}$). Le seuil observé en jet supersonique (figure 27.a) se situe à 349 cm^{-1} au-dessus de ce dernier. On l'attribue à l'état $(^2B_1) 15^1$ de l'ion.

On ne peut pas toutefois conclure de façon catégorique. Le seuil observé à 349 cm^{-1} au-dessus du potentiel d'ionisation adiabatique ne signifie pas nécessairement que tous les ions sont formés dans l'état $(^2B_1) 15^1$. L'ion peut également être formé dans son état fondamental. L'étude par spectroscopie de photoélectrons de l'énergie cinétique des électrons formés serait nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes de l'ionisation biphotonique.

En absence de telles mesures nous admettons que l'ion est formé dans un état vibronique précis, ceci en profitant d'un cas spectroscopiquement favorable (transitions $\Delta v = 0$ favorisées pour la transition d'ionisation).

3.2.3 - Spectre d'ionisation à partir de l'état $(^1B_2)_{6a^1}$

L'état excité est produit avec un quantum de vibration sur le mode 6a (déformation symétrique du cycle) en se plaçant avec le premier laser sur $\bar{\nu}_1 = 34\,520 \text{ cm}^{-1}$ (soit une fréquence vibrationnelle de 489 cm^{-1} dans l'état excité). Le spectre d'ionisation en jet supersonique présente un seuil pour $\lambda_2 = 354,4 \text{ nm}$ (figure 27.b), soit 524 cm^{-1} au-dessus du potentiel d'ionisation adiabatique. On l'attribue à l'état $(^2B_1) 6a^1$ de l'ion. Le spectre d'ionisation ne présente pas de structure

particulière au-delà du seuil. On remarque toutefois une chute du signal d'ionisation plus rapide que dans les cas précédents.

Les valeurs des seuils d'ionisation, corrigées de l'effet du champ électrique ainsi que les fréquences de vibration obtenues pour l'état fondamental de l'ion et l'état excité de la molécule sont regroupées dans les tableaux I et II et comparées aux données de la littérature. L'accord avec les valeurs existantes est satisfaisant.

4 - PHÉNOL

4.1 - Spectroscopie de l'état intermédiaire

La spectroscopie du premier état excité du phénol est bien établie, sur la base des travaux réalisés aussi bien en cellule (spectre d'absorption / B13, B3 / et de fluorescence / R8 /) qu'en jet supersonique (fluorescence induite par laser / A8 / et ionisation multiphotonique / F8 /).

Comme dans le cas de l'aniline, le spectre de l'état intermédiaire peut être obtenu par IR2P/1C. L'origine du premier état excité est située à $36\ 354\ \text{cm}^{-1}$ et les transitions vibrationnelles sont aisément attribuées à l'aide des données existantes / B13, B3 /. Le profil de la bande vibrationnelle $\tilde{A} (^1B_2) + \tilde{X} (^1A_1) O_0^0$ obtenu en jet effusif (figure 8.d) est en excellent accord avec les contours rotationnels calculés / K2, B3 /.

4.2 - Spectroscopie de la transition d'ionisation

Nous avons étudié en jet effusif les spectres d'ionisation à partir des trois états vibroniques $(^1B_2) v = 0$, $(^1B_2) 6a^1$ et $(^1B_2) 1^1$, ce qui nous a permis de déterminer le potentiel d'ionisation adiabatique ainsi que les fréquences des modes de vibration 6a et 1 dans l'ion.

Le potentiel d'ionisation adiabatique du phénol est donné à 8,37 eV / D9 / et 8,47 eV / M9 / sur la base des spectres de photoélectrons, mais des études plus récentes par IR2P/2C le situent à 8,506 eV / G6, F5 /. Les valeurs de plusieurs fréquences de vibration dans l'ion obtenues par IR2P + PES sont également connues / A6 /.

4.2.1 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2), $v=$

Le premier laser est fixé en résonance avec la transition (1B_2) + (1A_1) O_2^0 ($\bar{\nu}_1 = 36\,354\text{ cm}^{-1}$) et la longueur d'onde du deuxième laser est balayée dans le domaine 308-311 nm (figure 28.a). Le seuil observé à 310,60 nm est attribué à la transition vers l'état fondamental (2B_1), $v = 0$ de l'ion. Sa largeur est de 40 cm^{-1} (le spectre est obtenu en jet effusif).

Nous avons étudié l'influence du champ électrique sur la position du seuil en réalisant les spectres d'ionisation pour différentes valeurs du champ électrique dans la zone d'extraction. Les valeurs obtenues sont données sur le tableau III. La position du seuil est d'autant plus élevée que le champ est faible. Cet effet est bien connu dans le cas des atomes et est expliqué par l'ionisation des états de Rydberg proches du seuil induite par le champ électrique / L6 /. Cette technique est largement utilisée pour détecter les hauts états de Rydberg des atomes / J3, D10 /.

L'ionisation des états de Rydberg d'énergie inférieure au potentiel d'ionisation adiabatique induite par le champ / D7 / ou par collisions / F3, F4 / a également été observée pour les molécules. Duncan et coll. / D7 / ont proposé un modèle déduit des observations de la physique atomique. Leurs valeurs expérimentales sont bien encadrées par les limites obtenues à l'aide d'un modèle classique / C8 / pour les niveaux Stark inférieurs et celles d'un modèle plus récent / D12 / pour les niveaux Stark supérieurs.

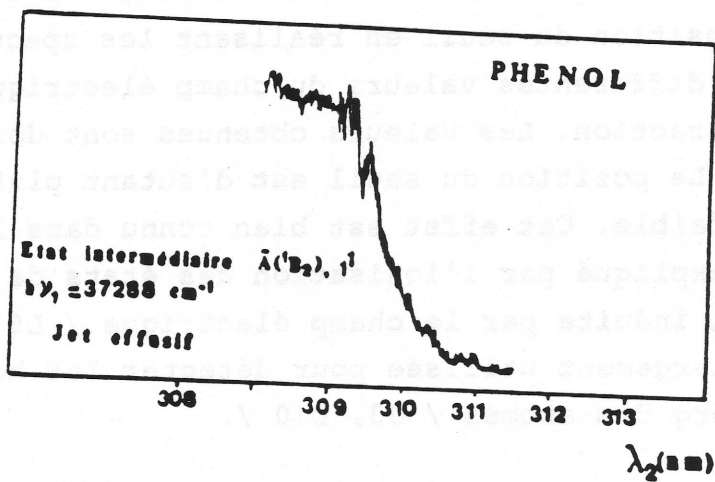
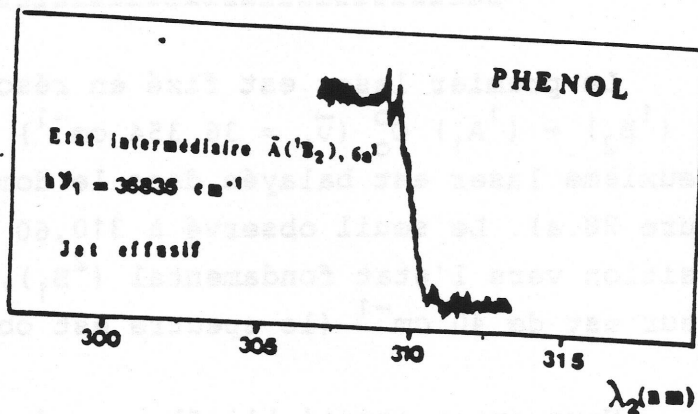
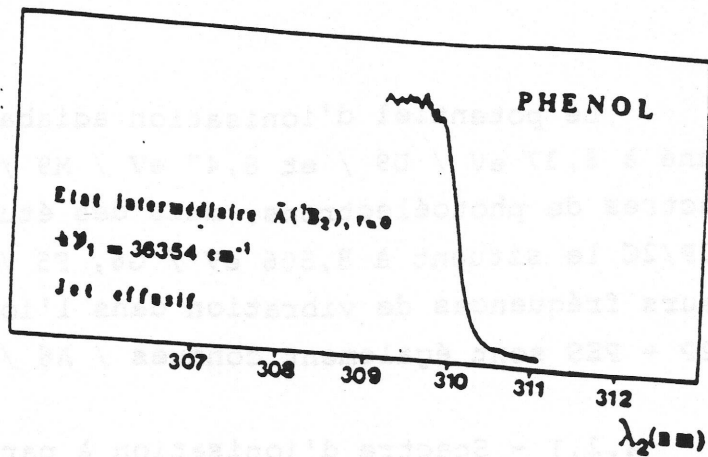


Figure 28 - Spectres d'ionisation à partir des états $(^1B_2), v=0$ (a), $(^1B_2), 6a^1$ (b) et $(^1B_2), 1^1$ (c) du phénol (en jet effusif).

TABLEAU III - Seuil d'ionisation en fonction du champ électrique pour le phénol.

Champ électrique (V/cm)	Energie totale ($h\nu_1 + h\nu_2$) ($\bar{\nu}_{\text{vide}}$ en cm^{-1})
200	68 540,4
150	68 546
75	68 576
25	68 590
0	68 621 (a)

(a) Valeur obtenue par extrapolation à l'aide de l'équation :
 $E_s = P I_{\text{ad}} - 5,8 \sqrt{E}$ (Eq. (47)).

La position du seuil en fonction du champ électrique peut être estimée à l'aide de la formule :

$$E_s = P I_{\text{ad}} - k \sqrt{E} \quad (47)$$

avec E_s énergie du seuil (cm^{-1})
 $P I_{\text{ad}}$ potentiel d'ionisation adiabatique (cm^{-1})
 E champ électrique V/cm)
 k est une constante dépendant de la molécule.

Pour le phénol et le phénétole on obtient des valeurs de k de 5,8 et 4,8. En utilisant les données de la référence / D7 / on obtient une valeur de 4,4 pour le naphthalène. Les valeurs des seuils présentées sur le tableau I sont toutes extrapolées à champ nul en utilisant cette formule.

La valeur obtenue pour le potentiel d'ionisation adiabatique du phénol ($68\ 621\ \text{cm}^{-1}$) est en excellent accord avec les résultats obtenus avec des techniques similaires / G6, F5 /.

4.2.2 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2) $6a^1$

Il est présenté sur la figure 28.b. Le premier laser est fixé à $\bar{\nu}_1 = 36\ 835\text{ cm}^{-1}$ en résonance avec la transition (1B_2) + (1A_1) $6a_0^1$ (fréquence de vibration de 481 cm^{-1} pour le mode 6a dans l'état excité). De même que pour l'aniline les transitions $\Delta v = 0$ sont favorisées lors de l'étape d'ionisation. Ainsi on observe un seuil situé à 545 cm^{-1} au-dessus du potentiel d'ionisation adiabatique que l'on attribue à l'état (2B_1) $6a^1$ de l'ion. La largeur du seuil (100 cm^{-1}) est plus large que dans le cas précédent.

4.2.3 - Spectre d'ionisation à partir de l'état (1B_2), 1^1

Avec le premier laser fixé à $\bar{\nu}_1 = 37\ 288\text{ cm}^{-1}$ et en balayant le deuxième laser entre 308 et 312 nm, on obtient le spectre présenté sur la figure 28.c. Le seuil est situé à $1\ 033\text{ cm}^{-1}$ au-dessus du potentiel d'ionisation adiabatique et correspond à l'état (2B_1) 1^1 de l'ion. Sa largeur est de 114 cm^{-1} .

Il est donc également possible dans le cas du phénol de former l'ion dans un état déterminé (avec les mêmes réserves que celles formulées dans le cas de l'aniline). La règle $\Delta v = 0$ observée ici pour l'ionisation permet de former l'ion dans le même état vibrationnel que l'état intermédiaire.

5 - PHÉNÉTOLE

5.1 - Spectroscopie de l'état intermédiaire

Le spectre de l'état intermédiaire résonnant est difficile à obtenir par IR2P/1C dans le cas du phénétole, bien que l'origine du premier état excité soit situé à une énergie supérieure à $PI/2$. Le spectre présente un large fond continu

qui augmente avec la fluence du laser et empêche l'observation de la structure du spectre. Cela peut être dû à une faible section efficace d'ionisation à partir de l'état excité ($\sigma \sim 10^{-19} \text{ cm}^2$) rend nécessaire l'emploi de fluences proches de la fluence de saturation pour la première transition. Ainsi le spectre a été obtenu par IR2P/2C, le premier laser étant atténué et le deuxième laser fonctionnant à des fluences plus élevées de façon à saturer la transition d'ionisation.

Il n'existe pas, à notre connaissance, de mesure de la durée de vie du phénétole dans son premier état électronique excité. Nous avons constaté que l'obtention d'un signal à deux couleurs nécessite une bonne synchronisation des deux impulsions. On peut en déduire que la durée de vie de l'état intermédiaire est inférieure à la largeur temporelle des impulsions laser (10 ns).

Le spectre obtenu est proche du spectre d'absorption en phase gazeuse / S8 / et les principales transitions sont facilement attribuées. Il présente de nombreuses structures proches de celles du phénol. La plupart des transitions sont assez larges et dégradées vers le rouge. La figure 29.a présente le spectre de la transition $\tilde{A} + \tilde{X} \text{ O}_0^{\text{O}}$. Elle est large (15 cm^{-1}) et présente de nombreux satellites sur le côté rouge.

La valeur du potentiel d'ionisation adiabatique (8,13 eV) a été déterminée par spectroscopie de photoélectrons / R9 /. Toutefois, le spectre de photoélectron ne présente pas de structure vibrationnelle résolue / F 9 /.

5.2 - Spectroscopie de la transition d'ionisation

5.2.1 - Spectre d'ionisation à partir de l'état \tilde{A} , $v=0$

Le spectre est présenté sur la figure 29.b. Il est obtenu en se plaçant avec le premier laser sur le côté bleu de la transition $\tilde{A} + \tilde{X} \text{ O}_0^{\text{O}}$ ($\bar{\nu}_1 = 36\,354 \text{ cm}^{-1}$) de façon à éviter

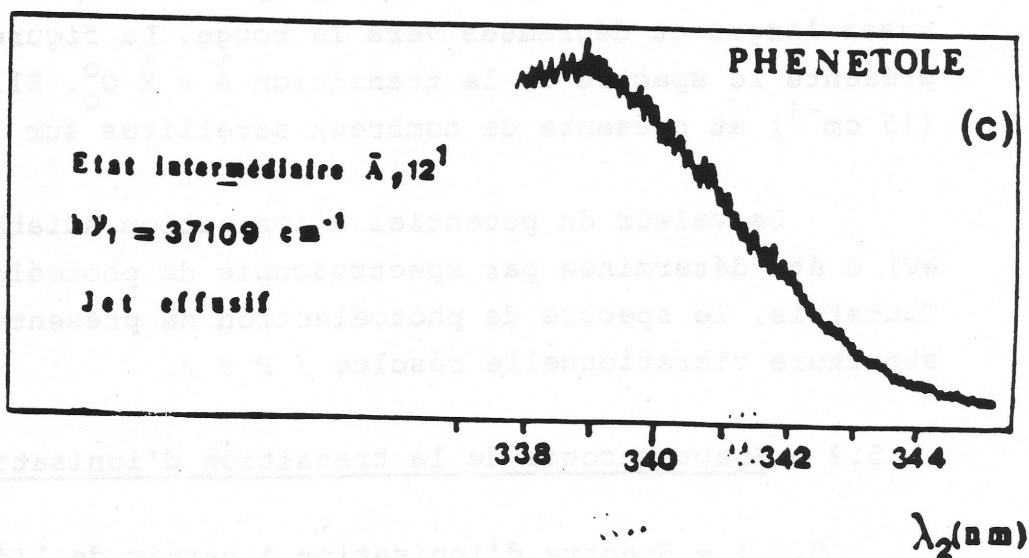
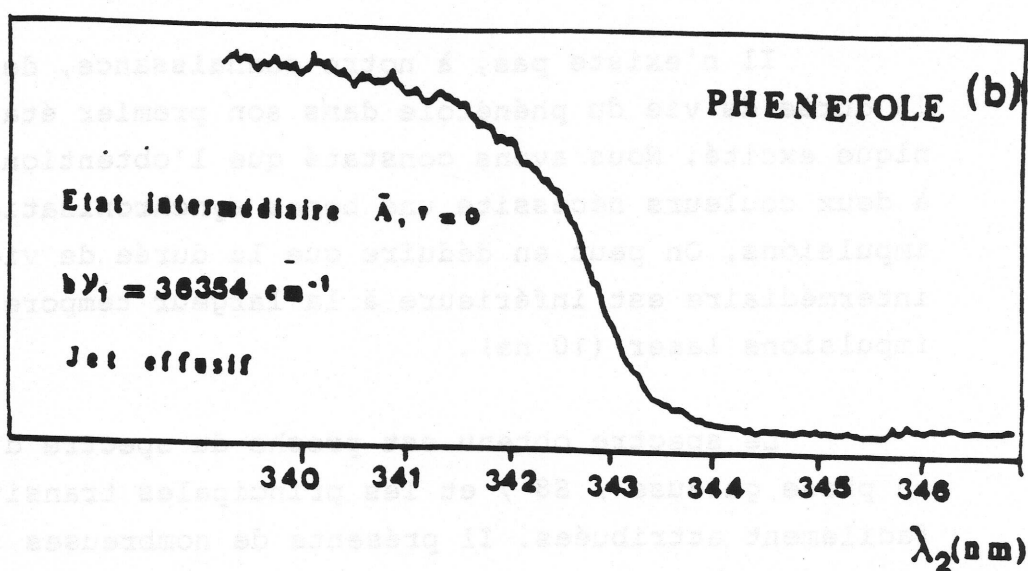
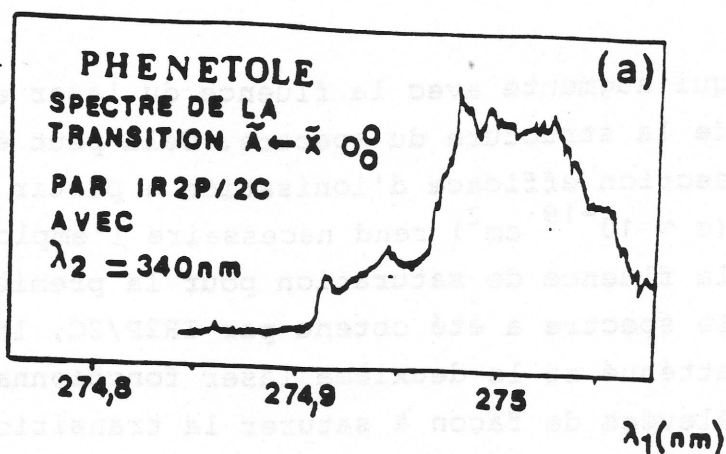


Figure 29 - Spectre de la transition $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}, 0_0^0$ du phénétole obtenu par IR2P/2C (a). Spectres d'ionisation à partir des états $\tilde{A}, v=0$ (b) et $\tilde{A}, 12^1$.

l'excitation de séquences. En balayant λ_2 sur le domaine 335-347 nm on observe un seuil à 342,75 nm attribué au potentiel d'ionisation adiabatique. La valeur extrapolée à champ nul est donnée sur le tableau I. La largeur du seuil (130 cm^{-1}) est plus large que dans les cas du phénol et de l'aniline, ce qui s'explique par une plus grande largeur rotationnelle de la transition d'ionisation.

5.2.2 - Spectre d'ionisation à partir de l'état $\tilde{A}, 12^1$

Le premier laser est fixé sur $\bar{\nu}_1 = 37\,109 \text{ cm}^{-1}$ et forme l'état excité avec un quantum de vibration sur le mode 12 (soit une fréquence de vibration de 755 cm^{-1} dans l'état excité). Le spectre d'ionisation à partir de cet état est donné sur la figure 29.c. En balayant λ_2 entre 335 et 345 nm on obtient un seuil pour le signal d'ionisation à $\lambda_2 = 341,51 \text{ nm}$, soit à une énergie située à 861 cm^{-1} au-dessus du potentiel d'ionisation adiabatique que l'on attribue à l'état $\tilde{X}, 12^1$ de l'ion. Ce seuil est très large (300 cm^{-1}). Une cause possible de cet élargissement est la présence de bandes chaudes résiduelles excitées par le premier laser.

La position des seuils extrapolée à champ nul ainsi que les valeurs des fréquences de vibration dans l'état excité de la molécule et l'état fondamental de l'ion sont données sur les tableaux I et II.

l'excitation de résonances. En balayant λ sur le domaine 115-145 cm⁻¹ on observe un saut à 141,75 cm⁻¹ attribué au premier état d'excitation adiabatique. La valeur extrapolée à champ nul est donnée sur le tableau I. La largeur du saut (170 cm⁻¹) est plus large que dans les cas du méthyle et de l'antimoine, ce qui s'explique par une plus grande largeur rotationnelle de la transition d'excitation.

3.1.1 - Spectre d'excitation à partir de l'état A₁

Le premier laser est fixé sur $\nu = 37,109$ cm⁻¹ et l'état excité avec un quantum de vibration sur le mode ν_2 (dans une fréquence de vibration de 752 cm⁻¹ dans l'état excité). Le spectre d'excitation à partir de cet état est donné sur la figure 19. En balayant λ entre 115 et 145 cm⁻¹ on obtient un saut pour le signal d'excitation à $\lambda = 141,75$ nm, soit à une énergie aigue à 661 cm⁻¹ au-dessus du potentiel d'excitation adiabatique que l'on attribue à l'état X₁ (15 x 10³ cm⁻¹) de l'ion de saut est très large (300 cm⁻¹). Une cause possible de cet élargissement est la présence de bandes chargées adiabatiques excitées par le premier laser.

La position des sauts extrapolés à champ nul ainsi que les valeurs des fréquences de vibration dans l'état excité de la molécule et l'état fondamental de l'ion sont données sur les tableaux I et II.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA DISSOCIATION INDUITE PAR LASER DE CATIONS MOLECULAIRES

1 - EXPERIENCE A UNE COULEUR	125
1.1 - Dissociation de l'ion aniline	127
1.2 - Dissociation de l'ion phénol	128
2 - EXPERIENCE A TROIS COULEURS. PHOTODISSOCIATION DE L'ION PHÉNÉTOLE PRÉPARÉ PAR IR2P/2C	131
2.1 - Etudes antérieures	131
2.2 - Conditions expérimentales	136
2.3 - Résultats	138
2.3.1 - Ionisation et dissociation du cation phénétole	138
2.3.2 - Spectre de photodissociation	140
2.3.3 - Variation de la constante de vitesse de dissociation avec l'énergie interne	148
2.4 - Discussion	154

CHAPITRE V

ETUDE DE LA DISSOCIATION INDUITE PAR
LASER DE CATIONS MOLECULAIRES

135	1 - EXPERIENCE A UNE COULEUR
137	1.1 - Dissociation de l'ion aniline
138	1.2 - Dissociation de l'ion phénol
139	2 - EXPERIENCE A TROIS COULEURS, PHOTODISSOCIATION DE L'ION PHENETOLE PREPARE PAR IMPACT
139	2.1 - Etudes antérieures
138	2.2 - Conditions expérimentales
138	2.3 - Résultats
138	2.3.1 - Ionisation et dissociation du cation phénétole
140	2.3.2 - Spectre de photodissociation
148	2.3.3 - Variation de la constante de vitesse de dissociation avec l'énergie interne
154	2.4 - Discussion

CHAPITRE V

ETUDE DE LA DISSOCIATION INDUITE PAR LASER DE CATIONS MOLECULAIRES

Dans ce chapitre les résultats de l'étude de la photodissociation des trois ions moléculaires : aniline, phénol et phénétole, sont présentés successivement.

Pour l'aniline et le phénol les expériences ont été réalisées avec une seule longueur d'onde, le même laser étant utilisé pour la formation et la fragmentation de l'ion (études à une couleur).

Dans le cas du phénétole, la photodissociation de l'ion formé par ionisation à 2 photons/2couleurs a pu être réalisée (étude à trois couleurs). Le spectre de photodissociation et les constantes de vitesse, en fonction de l'énergie interne, ont été déterminées.

1 - EXPÉRIENCES À UNE COULEUR

Les expériences à une couleur ne permettent pas de former l'ion avec une énergie interne bien définie. Elles nous ont servi toutefois à comparer les valeurs des constantes de vitesse de dissociation données par l'analyse de la forme des pics fragments avec ceux obtenus par la même méthode (IR2P/1C) dans le cas de l'aniline ou par coïncidence photoion-photoélectron (ionisation à un photon) dans le cas du phénol.

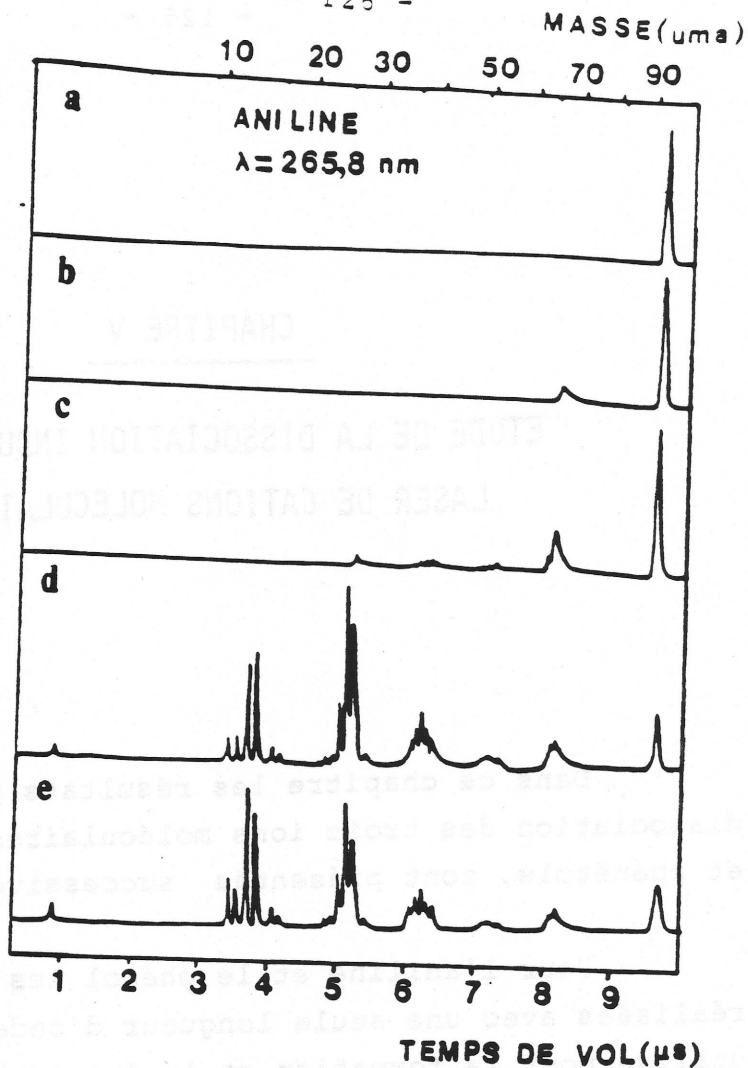


Figure 31 - Spectres de masse de l'aniline en fonction de la fluence du laser.

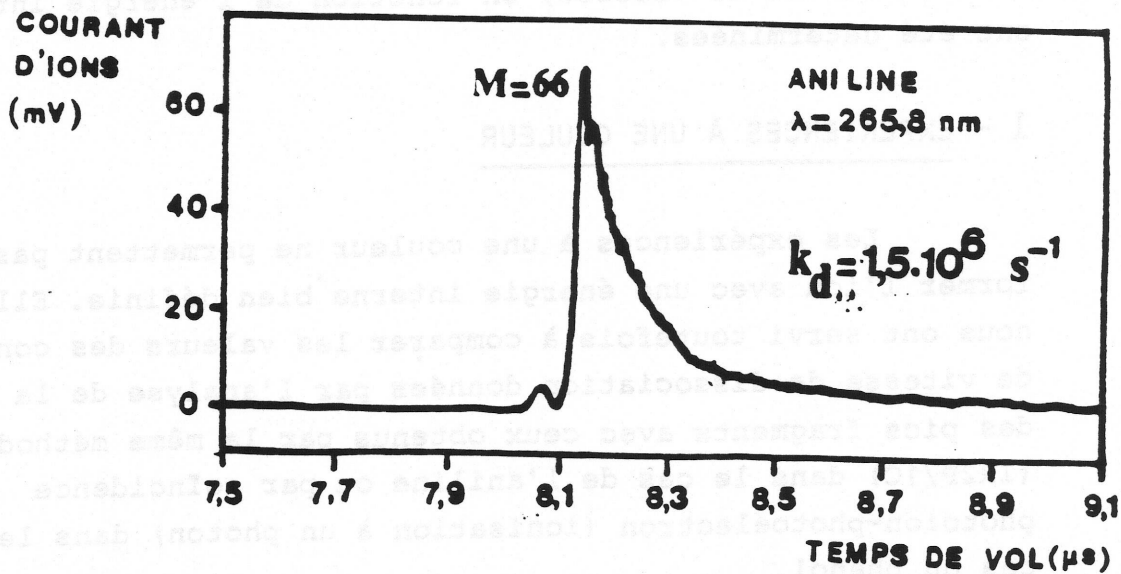
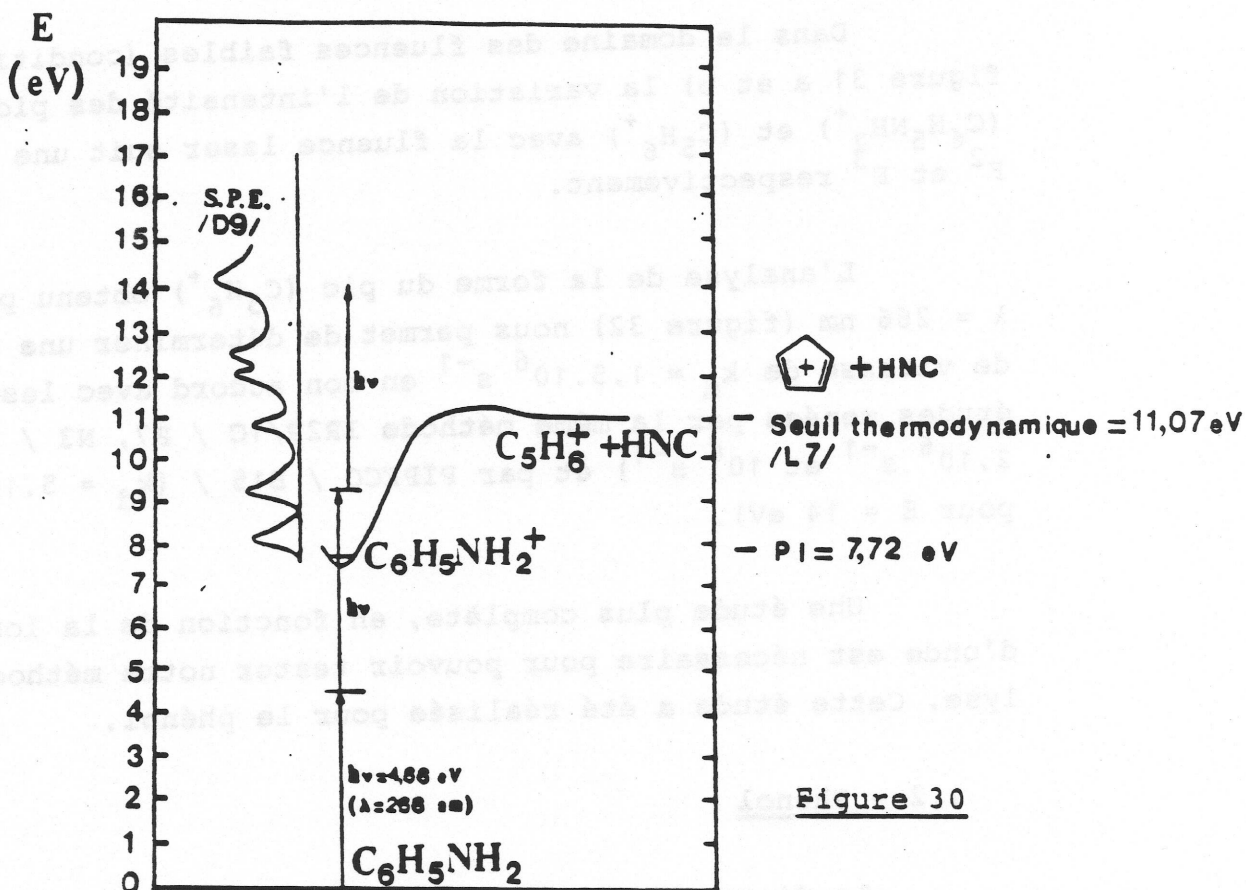


Figure 32 - Forme du pic fragment $C_6H_6^+$ produit par dissociation de l'ion aniline à 265,8 nm.

1.1 - Aniline

L'aniline est la première molécule pour laquelle une voie de dissociation lente a été observée en ionisation multiphotonique, produisant un pic fragment de forme asymétrique sur le spectre de temps de vol / P7 /.



Le diagramme énergétique est donné sur la figure 30. Le spectre de photoélectron (SPE) est extrait de la référence / D9 /. L'ion aniline est formé par ionisation résonnante à deux photons. L'absorption d'un photon supplémentaire par l'ion est nécessaire pour observer la première voie de fragmentation



La figure 31 montre les spectres de masse obtenus pour des valeurs croissantes de la fluence laser. A faible fluence on observe seulement l'ion parent $C_6H_5NH_2^+$ ($M = 93$). En augmentant la fluence, le premier pic fragment à apparaître est l'ion $C_5H_6^+$ ($M = 66$), et à des fluences encore plus élevées, la fragmentation est intensive, ce qui illustre l'importance d'un contrôle précis des fluences laser.

Dans le domaine des fluences faibles (conditions de la figure 31 a et b) la variation de l'intensité des pics ($C_6H_5NH_2^+$) et ($C_5H_6^+$) avec la fluence laser suit une loi en F^2 et F^3 respectivement.

L'analyse de la forme du pic ($C_5H_6^+$) obtenu pour $\lambda = 266$ nm (figure 32) nous permet de déterminer une constante de vitesse de $k_d = 1,5 \cdot 10^6$ s⁻¹ en bon accord avec les autres études menées par la même méthode IR2P/1C / P7, N3 / ($k_d = 2 \cdot 10^6$ s⁻¹ et 10^6 s⁻¹) et par PIPECO / B15 / ($k_d = 5 \cdot 10^6$ s⁻¹ pour $E = 14$ eV).

Une étude plus complète, en fonction de la longueur d'onde est nécessaire pour pouvoir tester notre méthode d'analyse. Cette étude a été réalisée pour le phénol.

1.2 - Phénol

Le diagramme énergétique du phénol est donné sur la figure 33.

La fragmentation de l'ion consécutive à l'absorption de trois photons a été étudiée pour des longueurs d'ondes comprises entre 271,9 et 277,5 nm. A faibles fluences l'ion parent est le seul présent sur le spectre de masse. En augmentant la fluence on observe l'apparition du fragment $C_5H_6^+$ ($M = 66$). Nous nous sommes placé dans des conditions où ces deux pics sont les seuls présents sur le spectre de masse.

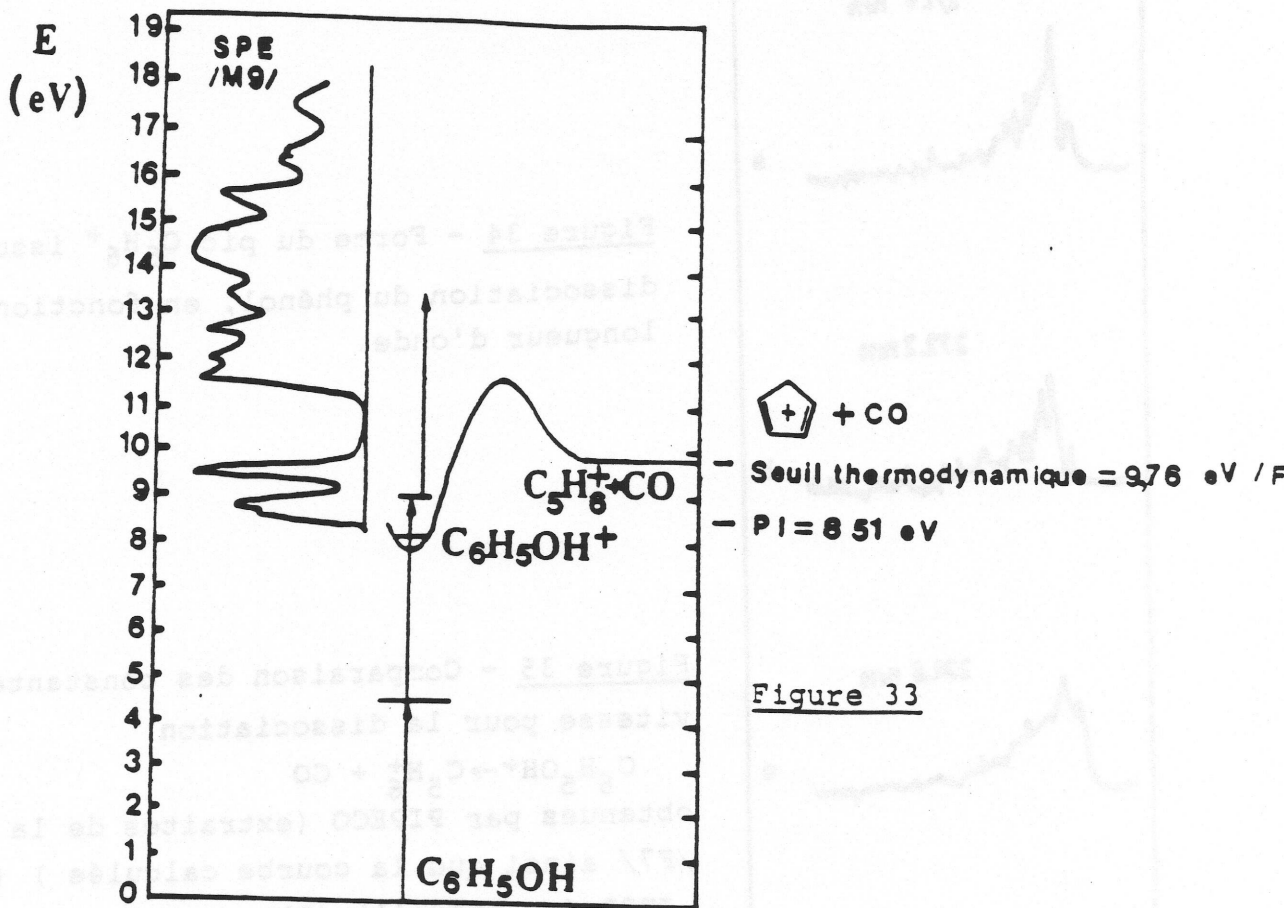


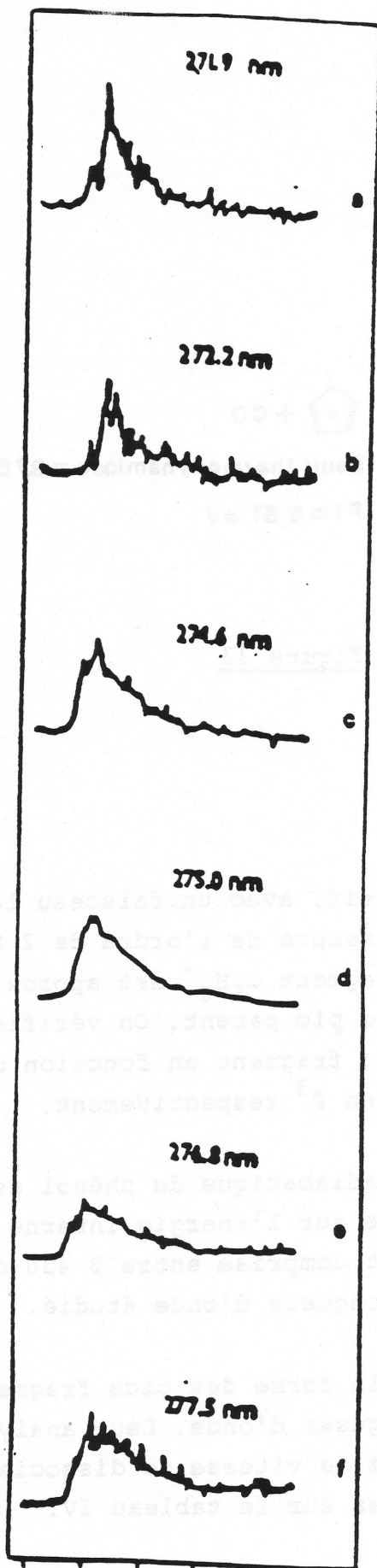
Figure 33

L'étude a été réalisée en jet effusif, avec un faisceau laser non focalisé et une densité de puissance de l'ordre de 2 MW/cm². Dans ces conditions le pic fragment C₅H₆⁺ est approximativement 50 fois plus faible que le pic parent. On vérifie que l'intensité du pic parent et du pic fragment en fonction de la fluence suivent des lois en F² et en F³ respectivement.

Le potentiel d'ionisation adiabatique du phénol est de 68 621 cm⁻¹. Ainsi l'incertitude sur l'énergie interne des ions parents formés (2hν - PI_a) est comprise entre 3 430 cm⁻¹ et 4 914 cm⁻¹ dans le domaine de longueur d'onde étudié.

La figure 34 (a-f) montre la forme des pics fragment C₅H₆⁺ et son évolution avec la longueur d'onde. Leur analyse permet de déterminer les constantes de vitesse de dissociation. Les valeurs obtenues sont regroupées sur le tableau IV.

La dissociation de l'ion phénol a été étudiée récemment à l'aide de la méthode PIPECO / F7 /.



Temps de vol en μs

Figure 34 - Forme du pic C_5H_6^+ issu de la dissociation du phénol, en fonction de la longueur d'onde.

Figure 35 - Comparaison des constantes de vitesse pour la dissociation $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+ \rightarrow \text{C}_5\text{H}_6^+ + \text{CO}$ obtenues par PIPECO (extraites de la référence /F7/ ainsi que la courbe calculée) (\bullet) et par IR2P (ce travail) (\circ).

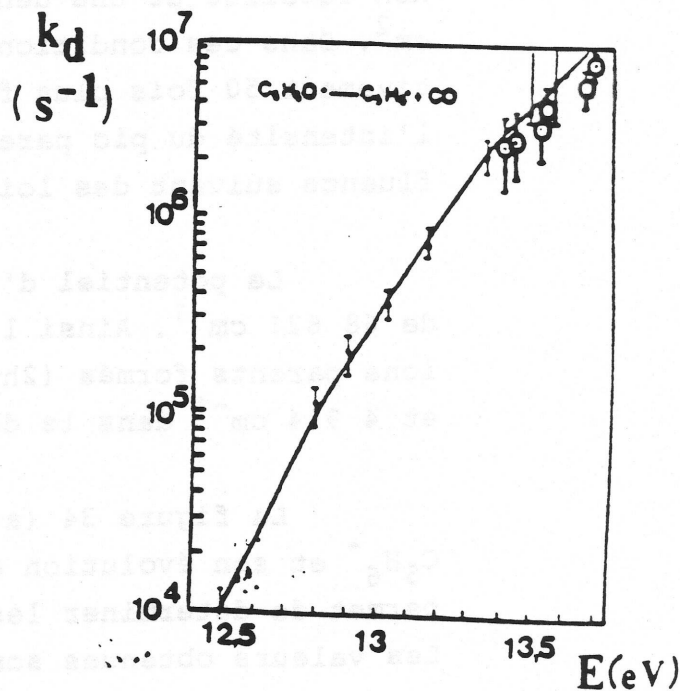


TABLEAU IV - Constantes de vitesse de dissociation (s^{-1}) de la première voie de fragmentation de l'ion phénol en fonction de la longueur d'onde λ (nm) obtenues par analyse de la forme des pics fragments $C_5H_6^+$.

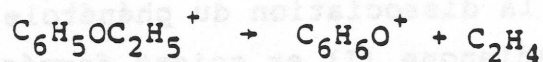
λ (nm)	k_d (s^{-1}) 10^{-6}
271,9	6,5 \pm 1
272,2	5 \pm 1
274,6	3,8 \pm 1
275,0	3 \pm 0,5
276,8	2,6 \pm 0,5
277,5	2,4 \pm 0,5

On peut comparer les résultats obtenus par les deux méthodes (IR2P et PIPECO). La variation des constantes de vitesse de dissociation avec l'énergie interne est illustrée sur la figure 35. L'accord est excellent lorsque les constantes de vitesse obtenues par IR2P/1C sont données en fonction de l'énergie totale des trois photons ($3h\nu$).

2 - EXPÉRIENCES À TROIS COULEURS : PHOTODISSOCIATION DE L'ION PHÉNÉTOLE PRÉPARÉ PAR IR2P/2C

2.1 - Etudes antérieures

Depuis sa mise en évidence en spectrométrie de masse / M12 / la principale voie de dissociation de l'ion phénétole

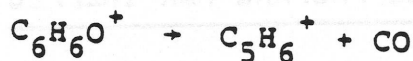


a été l'objet de nombreuses études et tient lieu de modèle pour les réactions de réarrangement dans les composés aromatiques substitués.

Pour essayer de comprendre les mécanismes précédant l'élimination de la molécule d'éthylène ainsi que pour déterminer la structure des ions $C_6H_6O^+$ produits, la plupart des méthodes utilisées en spectrométrie de masse ont été mises à contribution : marquage isotopique / B17, B18, T2, Y2, S9 /, effets isotopiques / H7, B17 /, effet de substituants / S10, M14 /, fragmentation induite par collision / B19, J4, M13 /, ionisation induite par champ électrique / B18 /, détermination des potentiels d'apparition / B20, G8, W2 /, rapport d'intensité des pics métastables / Y2 /, réactions ion-molécule / N4 /, mesure de l'énergie cinétique des fragments / H8, B20, M13, R10, R11 /, étude en cellule RCI / N4, U1, V4, T3, T4 /. Dans tous les cas les ions sont formés par impact électronique (ou par interaction avec un champ électrique élevé) donc avec une très large distribution d'énergie interne, ce qui exclut toute étude détaillée de la réaction en fonction de l'énergie.

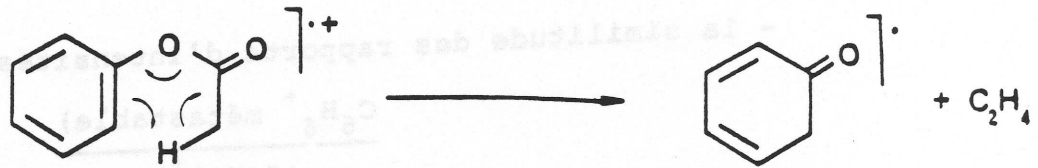
La détermination de la structure des ions $C_6H_6O^+$ formés par dissociation du phénétole est la question qui a suscité le plus d'intérêt.

L'une des approches les plus utilisées pour la détermination de cette structure est l'étude de la réaction de dissociation :



à partir, soit de l'ion formé par ionisation directe du phénol ou à partir de divers précurseurs.

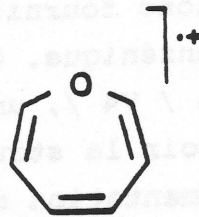
Il a tout d'abord été proposé que les ions $C_6H_6O^+$, issus de la dissociation du phénétole, aient la structure cyclohexadienone (I) et soient formés par un réarrangement de Mac Lafferty / M12 / qui nécessite un transfert d'hydrogène spécifique depuis l'atome de carbone en position β vers le cycle :



I

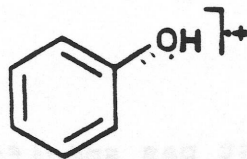
La structure I a été retenue par Occolowitz / G8 / en se basant sur une estimation de l'enthalpie standard de formation de l'ion $C_6H_6O^+$ produit par dissociation du phénétrole à l'aide de son potentiel d'apparition. Il n'est toutefois pas tenu compte ni du déplacement cinétique, ni de l'énergie d'activation de la réaction inverse.

A partir de l'étude de plusieurs dérivés substitués du phénétrole, Mc Lafferty / M15 / a proposé la structure oxepin (II) :



II

La plupart des résultats expérimentaux permettent toutefois de conclure à la formation d'un ion ayant la structure du phénol (III).



III

Parmi ceux-ci :

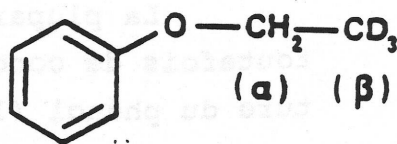
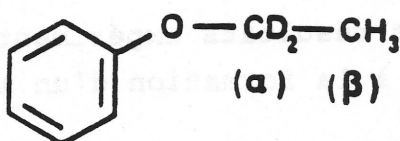
- la similitude des rapports d'intensités des pics :

$$\frac{C_6H_6^+ \text{ métastable}}{(C_6H_6O^+)}$$

dans les spectres de masse du phénétole et du phénol / H7, W2, M14 /,

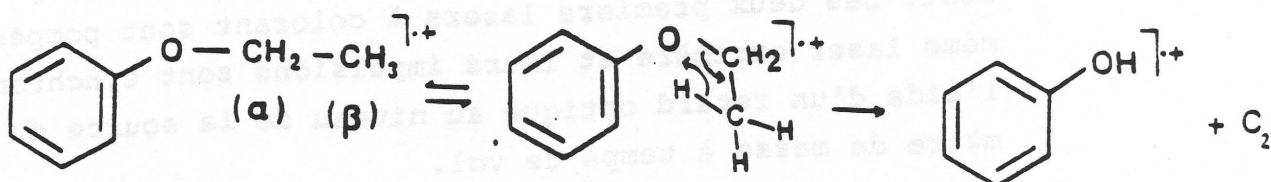
- l'absence d'effet stérique exercé par des substituants placés en position ortho du cycle benzénique / B21 /,
- la similitude des spectres de photodissociation des ions $C_6H_6O^+$ issus de la fragmentation de l'ion phénétole ou formés par ionisation du phénol / V4 /,
- les réactions ion-molécule caractéristiques de la forme phénol / N4 /. L'ion de masse 94 n'échange qu'un seul hydrogène avec un accepteur de proton.

L'hydrogène transféré préalablement à la fragmentation du phénétole est donc fournit quasi-exclusivement à l'oxygène et non au cycle benzénique. Ce dernier cas ne peut cependant être complètement exclu / V4 /, une faible fraction des ions $C_6H_6O^+$ formés pourrait avoir la structure cyclohexadiénone (I). L'étude de la fragmentation des dérivés deutérés IV et V / N4, B22 / montre que le transfert

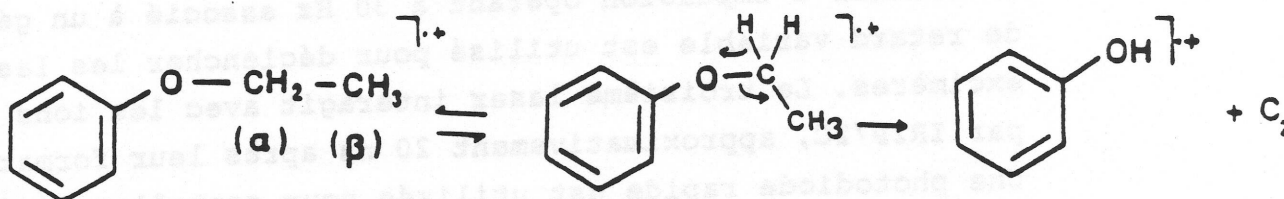


d'hydrogène n'est pas spécifique et provient des positions α et β . Toutefois, le transfert d'un hydrogène terminal est nettement favorisé et devient largement prépondérant au voisi-

nage du seuil. Ceci exclut un mécanisme de mélange ("scrambling" des hydrogènes de la chaîne alkyl préalablement à un transfert spécifique car dans ce cas on s'attendrait alors à une spécificité d'autant plus faible que le temps de dissociation est long. Il y a donc deux mécanismes en compétition :



Mécanisme A : transfert de H_{β} , déplacement 1,3



Mécanisme B : transfert de H_{α} , déplacement 1,2

Le mécanisme A étant dominant au voisinage du seuil (pour une énergie interne de 5 eV, 90 % des hydrogènes transférés proviennent de la position β et ce pourcentage est voisin de 100 % au seuil d'apparition de l'ion $C_6H_6O^+$ / B22 /).

Toutefois toutes ces études ne permettent pas de conclure définitivement sur le mécanisme de dissociation et sur la structure de l'ion formé.

L'étude de la photodissociation de l'ion phénétrole que nous avons menée, apporte de nouveaux éléments nécessaires à la compréhension des processus qui interviennent lors de cette fragmentation.

2.2 - Conditions expérimentales

L'ion phénétole est formé de façon sélective dans son état fondamental ou avec un quantum de vibration sur le mode 12 par IR2P/2C dans les conditions décrites au chapitre précédent. Les deux premiers lasers à colorant sont pompés par le même laser excimère et leurs impulsions sont synchronisées à l'aide d'un retard optique au niveau de la source du spectromètre de masse à temps de vol.

Un troisième laser à colorant, pompé par un laser à excimère est utilisé pour photodissocier les ions formés. Un générateur d'impulsion opérant à 30 Hz associé à un générateur de retard variable est utilisé pour déclencher les lasers à excimères. Le troisième laser interagit avec les ions formés par IR2P/2C, approximativement 20 ns après leur formation. Une photodiode rapide est utilisée pour contrôler le décalage temporel entre les impulsions des deux premiers lasers et celle du troisième laser afin d'éviter toute dérive en cours de balayage.

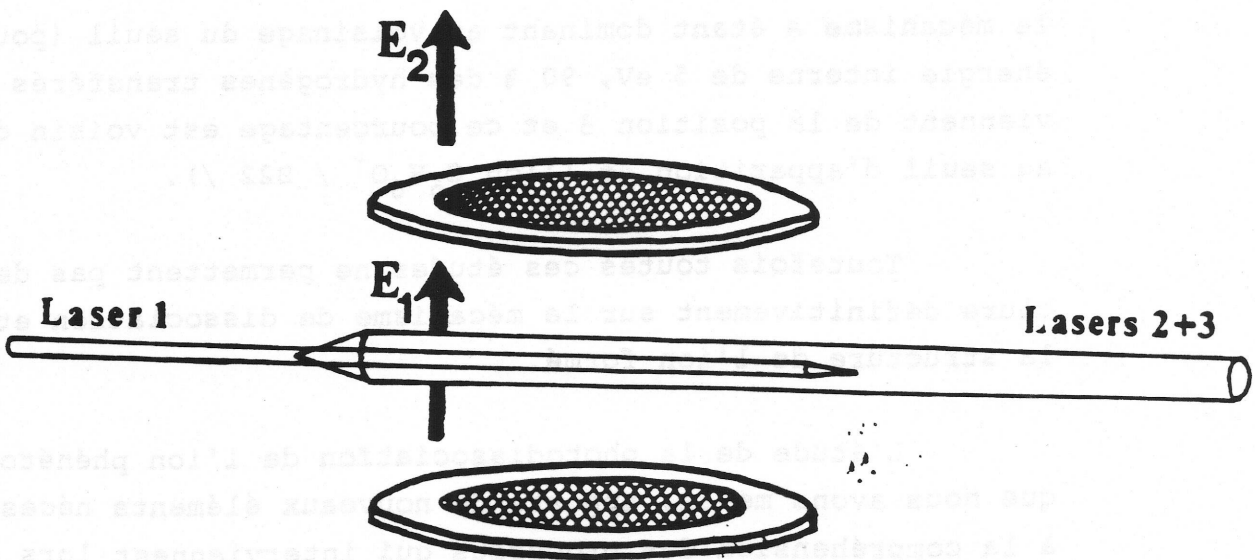


Figure 36

Sur la figure 36 est schématisé le recouvrement spatial des trois lasers dans la zone d'extraction du spectromètre de masse. Les trois lasers sont utilisés en faisceau parallèle.

Le premier laser a le diamètre de faisceau le plus faible de façon à ce que toutes les molécules excitées interagissent avec le laser 2 et que tous les ions formés soient irradiés par le laser 3. En effet, pendant les 20 ns séparant les impulsions des lasers 2 et 3 le déplacement du paquet d'ions est négligeable ($3,2 \mu\text{m}$). L'ordre de grandeur des intensités des lasers 1, 2 et 3 est de $50 \mu\text{J}$, 1 mJ et 5 mJ respectivement. On s'assure que l'ionisation est bien due à un processus à deux photons ($h\nu_1 + h\nu_2$) en vérifiant que le nombre d'ions produits par le laser 1 seul est négligeable. L'énergie d'un photon $h\nu_1$ ou $h\nu_2$ est suffisante pour porter l'ion dans un état dissociatif, aussi on peut vérifier facilement que l'ion n'absorbe pas de photons $h\nu_1$ ou $h\nu_2$ en s'assurant que seul l'ion parent est formé en présence des lasers 1 et 2.

Le troisième laser seul ne peut ioniser les molécules neutres présentes, l'ionisation nécessitant une étape non résonnante.

L'intensité du troisième laser est mesurée à l'aide d'un puissance-mètre (Scientech 362) afin de pouvoir normaliser les spectres de photodissociation.

Les colorants utilisés sont la coumarine 153 (laser 1), le p-terphényl (laser 2), la coumarine 307, la coumarine 102, la coumarine 120, le stilbene 3, le PBBO pour le troisième laser, permettant ainsi de couvrir la région spectrale comprise entre 300 et 380 nm.

Le phénétole (pureté 99,5 %) est dégazé avant introduction.

2.3 - Résultats

2.3.1 - Ionisation et dissociation du cation phénétole

Un diagramme énergétique du phénétole est présenté sur la figure 37. L'ion peut être formé dans son état fondamental \tilde{X} , $v = 0$ en utilisant l'état \tilde{A} , $v = 0$ de la molécule neutre comme état intermédiaire relais ($\lambda_1 = 275$ nm, $\lambda_2 = 345,45$ nm) ou dans l'état \tilde{X} , 12^1 en utilisant l'état \tilde{A} , 12^1 comme état relais ($\lambda_1 = 269,55$ nm, $\lambda_2 = 341,7$ nm).

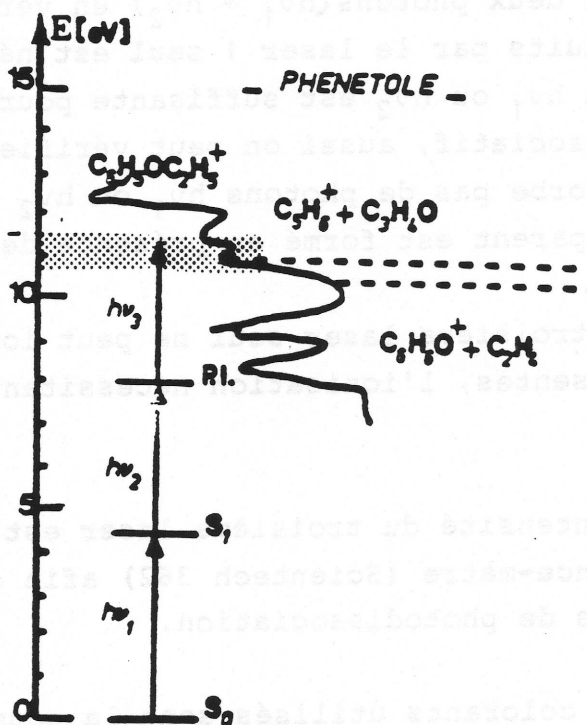


Figure 37

La résolution en énergie interne de l'ion formé est limitée par la distribution rotationnelle de la molécule (~ 65 cm^{-1}).

Le spectre de photoélectrons extrait de l'étude de Friege et Klessinger est superposé sur la figure 37. Le domaine

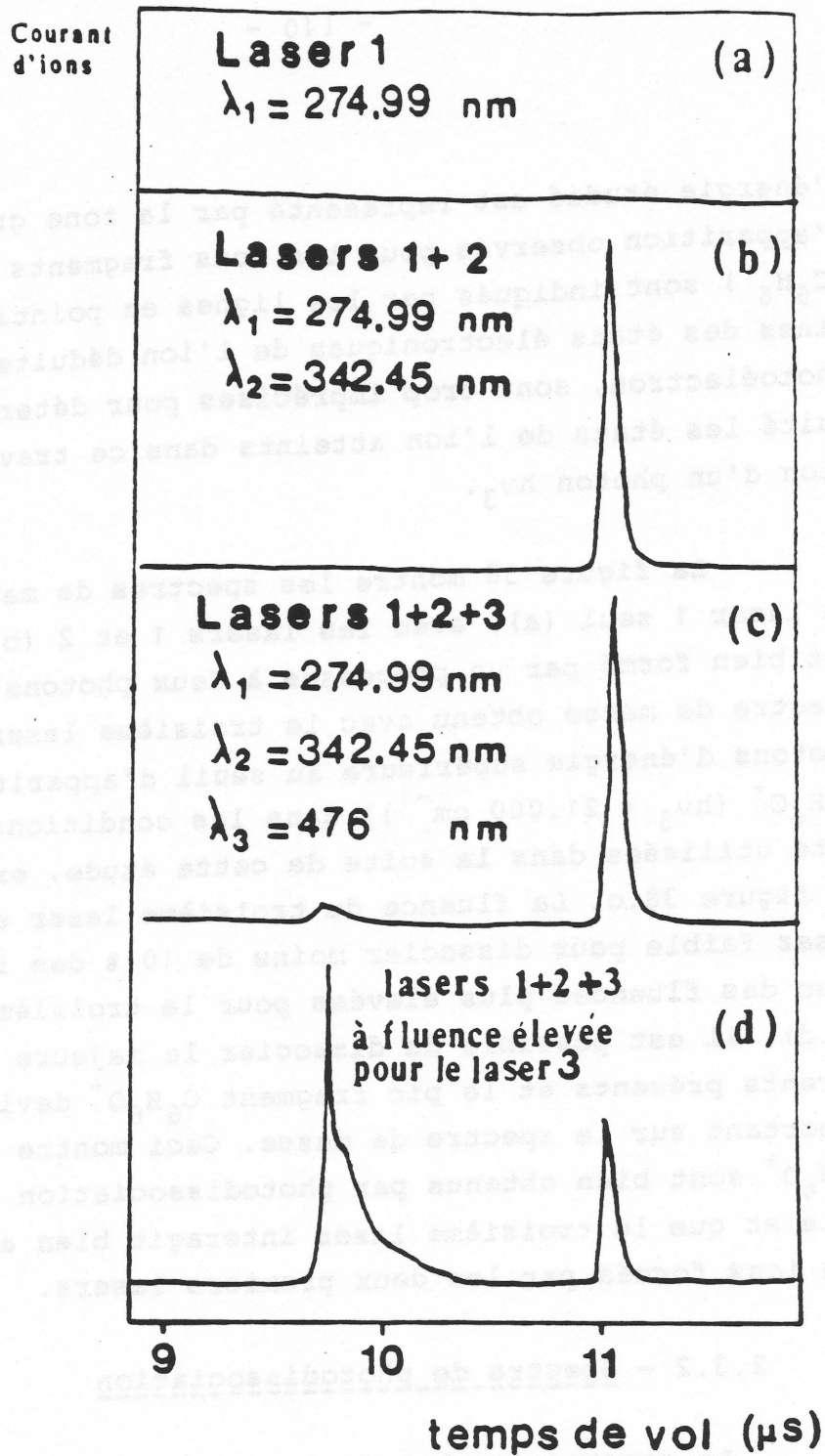


Figure 38 - Spectre de temps de vol du phénétole. La fluence du premier laser est maintenue assez faible pour ne former aucun ion (a). Avec les lasers 1+2 on observe seulement l'ion parent (b). Avec les lasers 1+2+3 on observe la fragmentation de l'ion (c). En augmentant la fluence du troisième laser il est possible de dissocier la majeure partie des ions phénétole (d).

d'énergie étudié est représenté par la zone grisée, les seuils d'apparition observés pour les ions fragments ($C_5H_6O^+$) et ($C_5H_6^+$) sont indiqués par les lignes en pointillé. Les origines des états électroniques de l'ion déduites du spectre de photoélectron, sont trop imprécises pour déterminer sans ambiguïté les états de l'ion atteints dans ce travail par absorption d'un photon $h\nu_3$.

La figure 38 montre les spectres de masse obtenus avec le laser 1 seul (a), avec les lasers 1 et 2 (b) : l'ion parent est bien formé par un processus à deux photons $h\nu_1 + h\nu_2$. Le spectre de masse obtenu avec le troisième laser (avec des photons d'énergie supérieure au seuil d'apparition du fragment $C_6H_6O^+$ ($h\nu_3 = 21.000 \text{ cm}^{-1}$)) dans les conditions d'intensité utilisées dans la suite de cette étude, est présenté sur la figure 38.c. La fluence du troisième laser est maintenue assez faible pour dissocier moins de 10 % des ions phénétole. Avec des fluences plus élevées pour le troisième laser (figure 38.d), il est possible de dissocier la majeure partie des ions parents présents et le pic fragment $C_6H_6O^+$ devient le plus important sur le spectre de masse. Ceci montre que les ions $C_6H_6O^+$ sont bien obtenus par photodissociation des ions phénétole et que le troisième laser interagit bien avec l'ensemble des ions formés par les deux premiers lasers.

2.3.2 - Spectre de photodissociation

Le spectre de photodissociation donne l'intensité du signal du pic fragment ($M = 94$) en fonction de la longueur d'onde λ_3 . Il est réalisé à l'aide d'un intégrateur à porte en centrant la fenêtre d'intégration de la première voie sur la masse 94 et en enregistrant sur la deuxième voie l'intensité du troisième laser en intégrant le signal d'un photodiode afin de pouvoir normaliser le signal d'ion.

Intensité
du pic

$C_6H_6O^+$

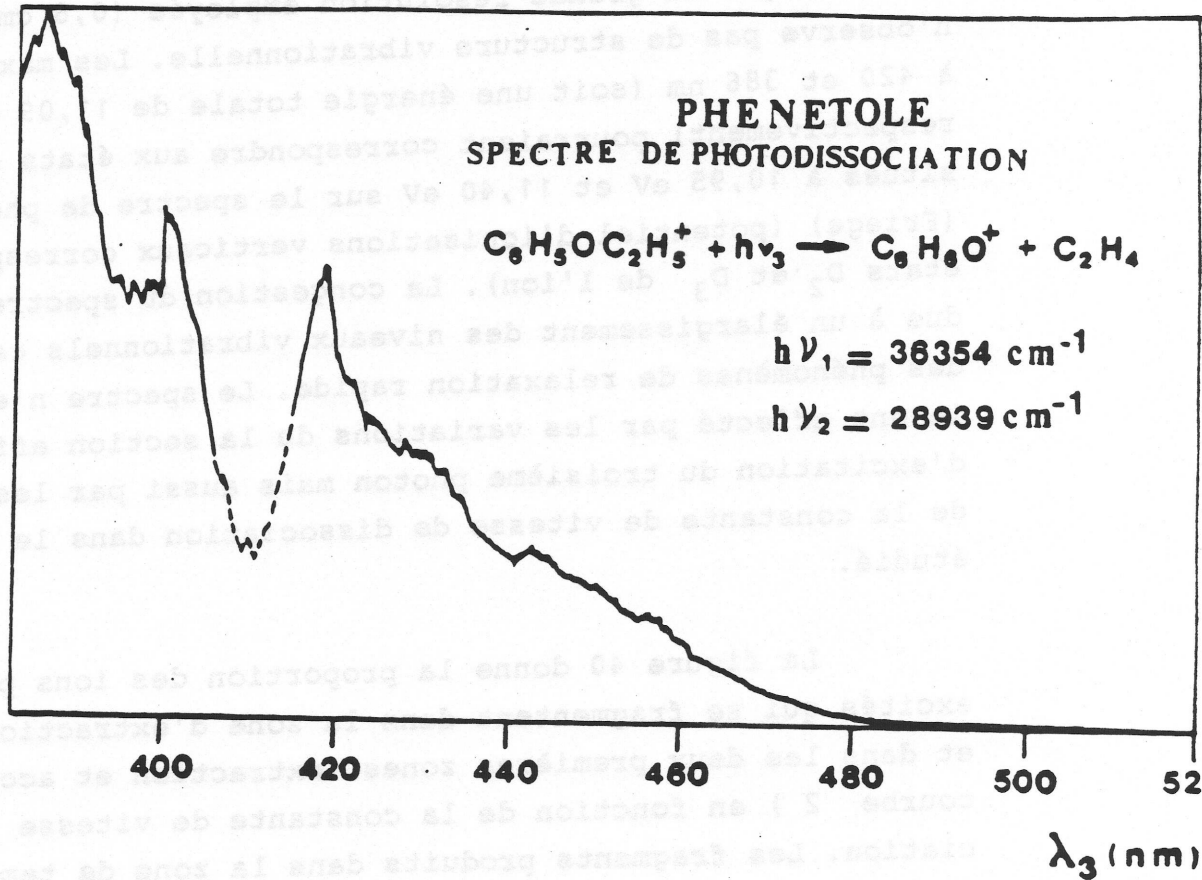
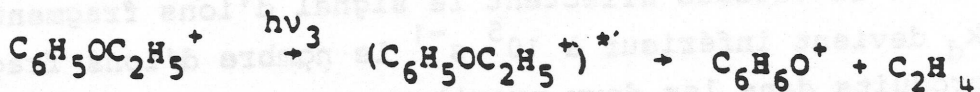


Figure 39 - Spectre de photodissociation de l'ion phénétole formé dans un état fondamental par IR2P/2C, pour la première voie de fragmentation



Il est obtenu par superposition des spectres obtenus à l'aide de différents colorants. Les parties en pointillé indiquent les zones de recouvrement où la normalisation n'est pas aussi sûre.

Le spectre obtenu pour la dissociation du cation phénétole à partir du seuil d'apparition du fragment $C_6H_6O^+$ enregistré entre 380 et 510 nm est présenté sur la figure 39. Les parties en pointillés indiquent les zones de recouvrement des colorants ou la normalisation des spectres n'est pas aussi sûre. Malgré la grande résolution employée ($0,8 \text{ cm}^{-1}$) on n'observe pas de structure vibrationnelle. Les maxima observés à 420 et 386 nm (soit une énergie totale de 11,09 et 11,35 eV respectivement) pourraient correspondre aux états électroniques situés à 10,95 eV et 11,40 eV sur le spectre de photoélectrons (Friege) (potentiel d'ionisations verticaux correspondant aux états D_2 et D_3 de l'ion). La congestion du spectre peut être due à un élargissement des niveaux vibrationnels causé par des phénomènes de relaxation rapide. Le spectre n'est pas seulement affecté par les variations de la section efficace d'excitation du troisième photon mais aussi par les variations de la constante de vitesse de dissociation dans le domaine étudié.

La figure 40 donne la proportion des ions parents excités qui se fragmentent dans la zone d'extraction (courbe 1) et dans les deux premières zones (extraction et accélération - courbe 2) en fonction de la constante de vitesse de dissociation. Les fragments produits dans la zone de temps de vol ne peuvent être distingués du pic parent. On voit que pour des dissociations rapides ($k_d > 10^7 \text{ s}^{-1}$) tous les ions parents excités se dissocient dans la première zone : le spectre de dissociation reflète alors seulement les variations de la section efficace d'absorption. Pour les valeurs k_d comprises dans l'intervalle $10^5, 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, les variations de la constante de vitesse affectent le signal d'ions fragment. Lorsque k_d devient inférieur à 10^5 s^{-1} le nombre d'ions fragments produits dans les deux premières zones devient trop faible pour être observable. Aussi le seuil d'apparition du fragment déterminé expérimentalement est décalé par rapport à l'énergie d'activation E_0 de la fragmentation (déplacement cinétique).

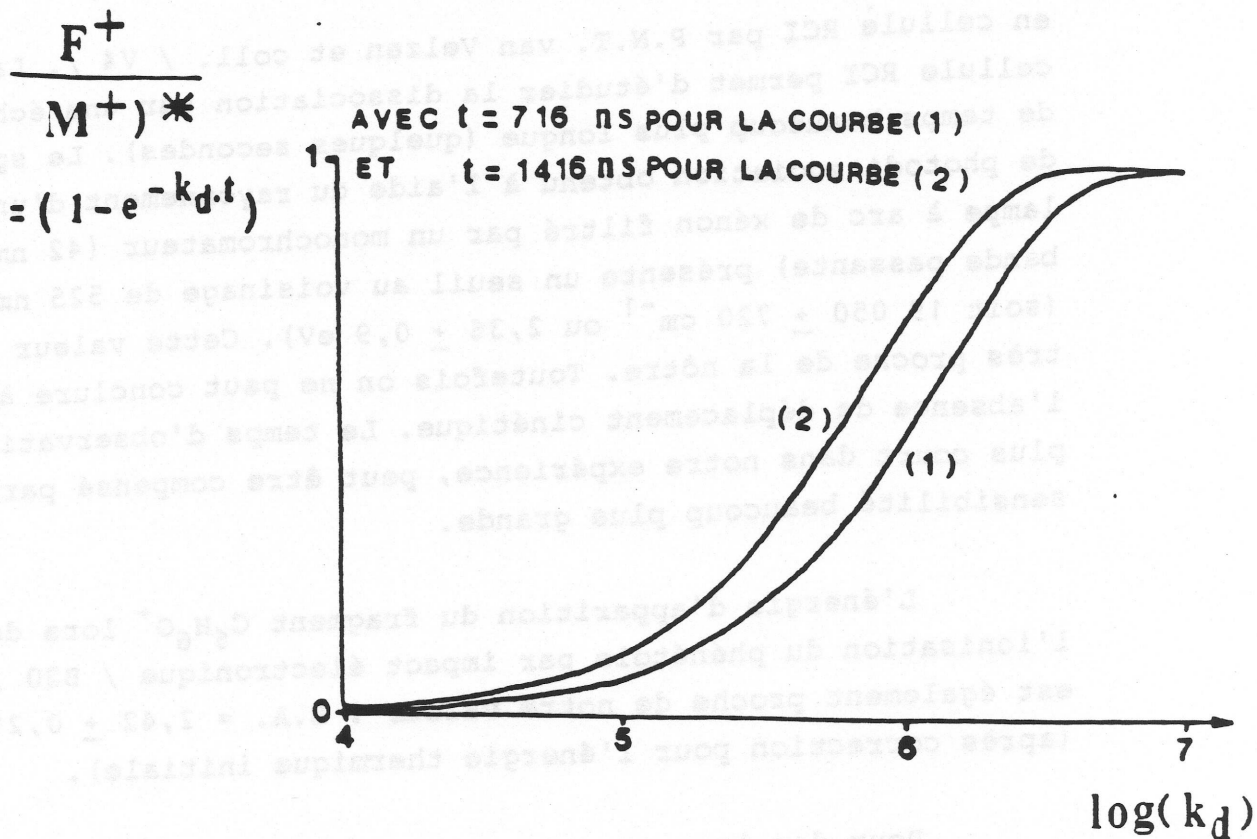


Figure 40

Le déplacement cinétique est d'autant plus grand que la variation de k_d avec l'énergie interne est lente. Il est lié à la sensibilité et au temps d'observation expérimental.

L'énergie d'apparition (E.A.) observée pour le fragment $C_6H_6O^+$ produit par photodissociation de l'ion phénétole, est :

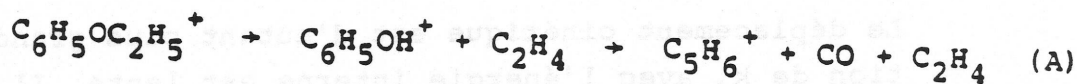
$$E.A. = 19\,610 \pm 100. \text{ cm}^{-1} \quad (2,431 \pm 0,012 \text{ eV})$$

Le déplacement cinétique peut être réduit en augmentant le temps de séjour de l'ion parent dans la source / C9 /, aussi il est intéressant de comparer ce résultat avec celui obtenu

en cellule RCI par P.N.T. van Velzen et coll. / V4 /. La cellule RCI permet d'étudier la dissociation sur une échelle de temps beaucoup plus longue (quelques secondes). Le spectre de photodissociation obtenu à l'aide du rayonnement d'une lampe à arc de xénon filtré par un monochromateur (42 nm de bande passante) présente un seuil au voisinage de 525 nm (soit $19\,050 \pm 720 \text{ cm}^{-1}$ ou $2,36 \pm 0,9 \text{ eV}$). Cette valeur est très proche de la nôtre. Toutefois on ne peut conclure à l'absence de déplacement cinétique. Le temps d'observation plus court dans notre expérience, peut être compensé par une sensibilité beaucoup plus grande.

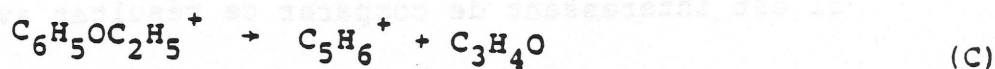
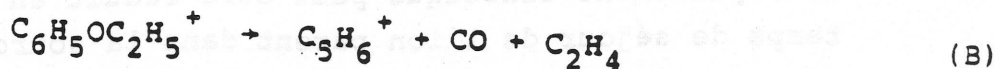
L'énergie d'apparition du fragment C_6H_6^+ lors de l'ionisation du phénétole par impact électronique / B20 / est également proche de notre valeur : E.A. = $2,42 \pm 0,21 \text{ eV}$ (après correction pour l'énergie thermique initiale).

Pour des longueurs d'onde λ_3 inférieures à 440 nm ($h\nu_3 = 2,82 \text{ eV}$) nous observons la présence d'un deuxième fragment sur le spectre de masse (C_5H_6^+ M/e = 66). Ce pic, également observé sur le spectre de masse produit par impact électronique, a été attribué à une fragmentation de l'ion (C_6H_6^+) consécutive à sa production à partir du phénétole



L'énergie d'apparition du fragment C_5H_6^+ dans ces conditions est de $(5 \pm 0,35) \text{ eV}$ / B22 /, apparemment en contradiction avec nos observations.

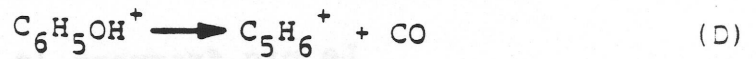
Deux autres mécanismes peuvent être envisagés pour la production d'ions C_5H_6^+ en considérant cette fois l'ion phénétole comme précurseur du fragment C_5H_6^+



Considérons successivement ces trois possibilités.

- Fragmentation (A)

Le mécanisme (A) considère l'ion phénol comme précurseur du fragment $C_5H_6^+$. La dissociation de l'ion phénol



est bien connue (voir paragraphe précédent).

L'absorption d'un photon de longueur d'onde > 380 nm n'est pas suffisante pour observer la dissociation de l'ion phénol dans nos conditions expérimentale lorsqu'il est produit dans son état fondamental par ionisation résonnante à 2 photons 2 couleurs. Si l'on se base sur l'étude de la dépendance de la constante de vitesse de cette dissociation en fonction de l'énergie interne / F7 / par la méthode PIPECO en retenant une valeur minimale de $k_d = 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour qu'un signal significatif soit observé dans notre expérience, il est nécessaire de fournir au phénol une énergie interne supérieure à 4,5 eV (voir figure 35).

L'énergie interne de l'ion phénol produit par photodissociation de l'ion phénétole varie entre 0,7 et 1,2 eV pour $2,43 < hv_3 < 3,26$ eV si l'on suppose une répartition statistique de l'énergie libérée lors de la fragmentation. Manifestement la fragmentation de l'ion phénol n'est pas possible sans absorption d'un photon supplémentaire. Si celle-ci intervient, l'énergie interne de l'ion phénol sera comprise entre 3,13 et 4,46 eV. Même pour l'énergie la plus élevée ($\lambda_3 = 380$ nm) ce processus est improbable alors qu'il est déjà observé à 440 nm.

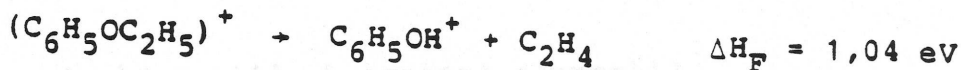
La constante de dissociation du phénétole à 380 nm est $k_d = 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Aussi la fraction d'ions phénétole excités qui se dissocient pendant la durée du pulse (10 ns) est de

4,8 %. Aux fluences utilisées, seuls ~ 10 % des ions phénétrole sont excités par absorption d'un photon. On peut penser qu'il en est de même des ions phénols produits pendant le pulse. La constante de vitesse pour la dissociation (d) est au maximum $5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ et moins de 50 % des ions phénols excités se dissocieront dans les deux premières zones du spectromètre de masse.

Le pic fragment (C_5H_6^+) ne devrait donc pas excéder 2,4 % du pic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$) s'il est produit par ce mécanisme. Or le rapport observé est supérieur à 5 %.

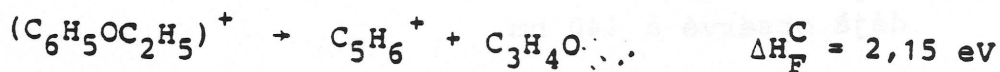
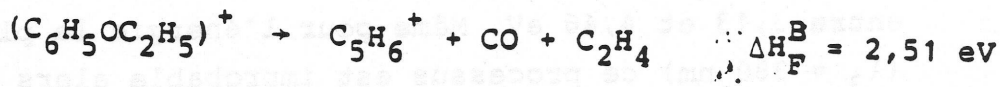
- Fragmentations (B) et (C)

On peut évaluer la variation des enthalpies standard de formation pour les dissociations ayant l'ion phénétrole comme précurseur afin de voir si les fragmentations (B) et (C) sont énergétiquement possibles. Les valeurs des enthalpies standard de formation pour les différentes espèces considérées sont regroupées sur le tableau V. On peut tout d'abord évaluer ΔH_F pour la production du fragment $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$:



La différence entre l'énergie d'apparition EA ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$) = 2,431 eV et ΔH_F est due à l'énergie d'activation pour la réaction inverse et au déplacement cinétique.

Pour les fragmentations (B) et (C) on obtient :



La figure 41 illustre la position des valeurs thermodynamiques pour ces trois réactions.

TABLEAU V. - Enthalpies standard de formation ΔH_F^O .

	ΔH_F^O		
	Kcal/mole	KJ/mole	eV
$C_6H_5OC_2H_5$	- 26	- 109	- 1,13
$C_6H_5OC_2H_5^+$	161	674	6,99
C_6H_5OH	- 23	- 96,3	- 1,00
$C_6H_5OH^+$	173	722	7,51
$C_5H_6^+$	233	975	10,11
C_3H_4O	- 22,5	- 94	- 0,97
CO	- 26	- 109	- 1,13
C_2H_4	12	50	0,52

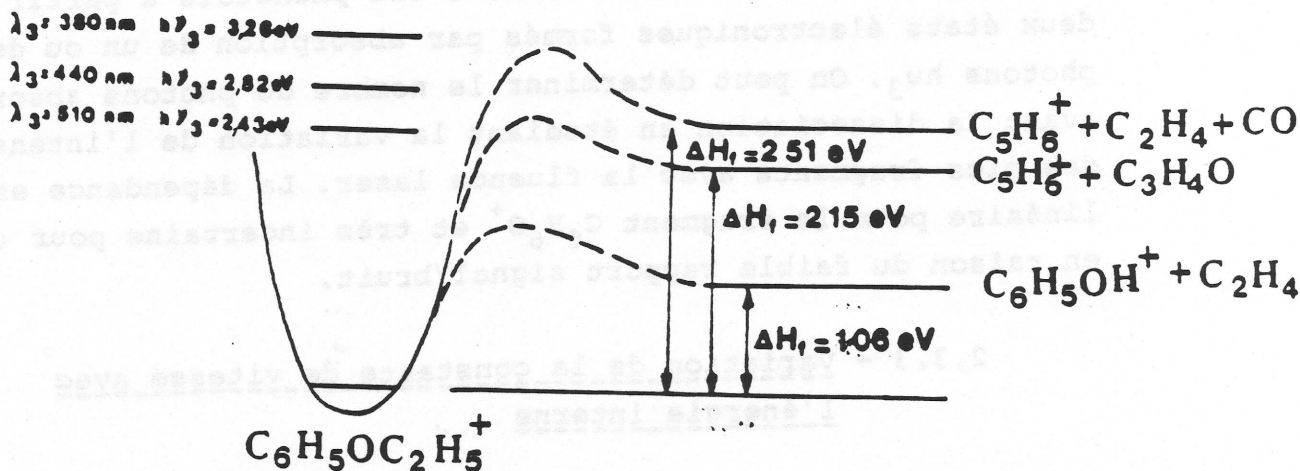


Figure 41

Le fragment $C_5H_6^+$ est observé à partir de $\lambda_3 = 440$ nm soit une énergie d'apparition EA ($C_5H_6^+$) = 2,82 eV (l'incertitude est plus élevée en raison de la faible proportion de $C_5H_6^+$ produits). Les voies (B) et (C) sont donc toutes deux énergétiquement possibles. Toutefois l'observation de la dissociation (B) à 440 nm nécessiterait une très faible énergie d'activation pour la réaction inverse ainsi qu'un très petit déplacement cinétique, ce qui paraît assez improbable. D'autre part, les fragments neutres CO et C_2H_4 devraient alors être produits par une réaction concertée. La réaction (C) est plus directe, bien que nécessitant un réarrangement important. Elle est également énergétiquement plus favorable. Il semble donc que le mécanisme (C), avec production de l'acroléine (C_3H_4O) comme fragment neutre, soit celui qui semble le plus probable d'après nos résultats expérimentaux. Ce résultat n'est pas nécessairement en contradiction avec les études menées par impact électronique / B22 / en raison des fenêtres temporelles différentes pour l'observation des fragmentations lentes dans les deux expériences.

Enfin une autre hypothèse peut être avancée pour expliquer les deux voies de dissociation présentes : on pourrait observer la dissociation de l'ion phénétole à partir de deux états électroniques formés par absorption de un ou deux photons $h\nu_3$. On peut déterminer le nombre de photons absorbés avant la dissociation en étudiant la variation de l'intensité des pics fragments avec la fluence laser. La dépendance est linéaire pour le fragment $C_6H_6O^+$ et très incertaine pour $C_5H_6^+$ en raison du faible rapport signal/bruit.

2.3.3 - Variation de la constante de vitesse avec l'énergie interne

L'analyse de la forme du pic fragment ($C_6H_5OH^+$) nous a permis de déterminer la constante de vitesse de la dissociation :

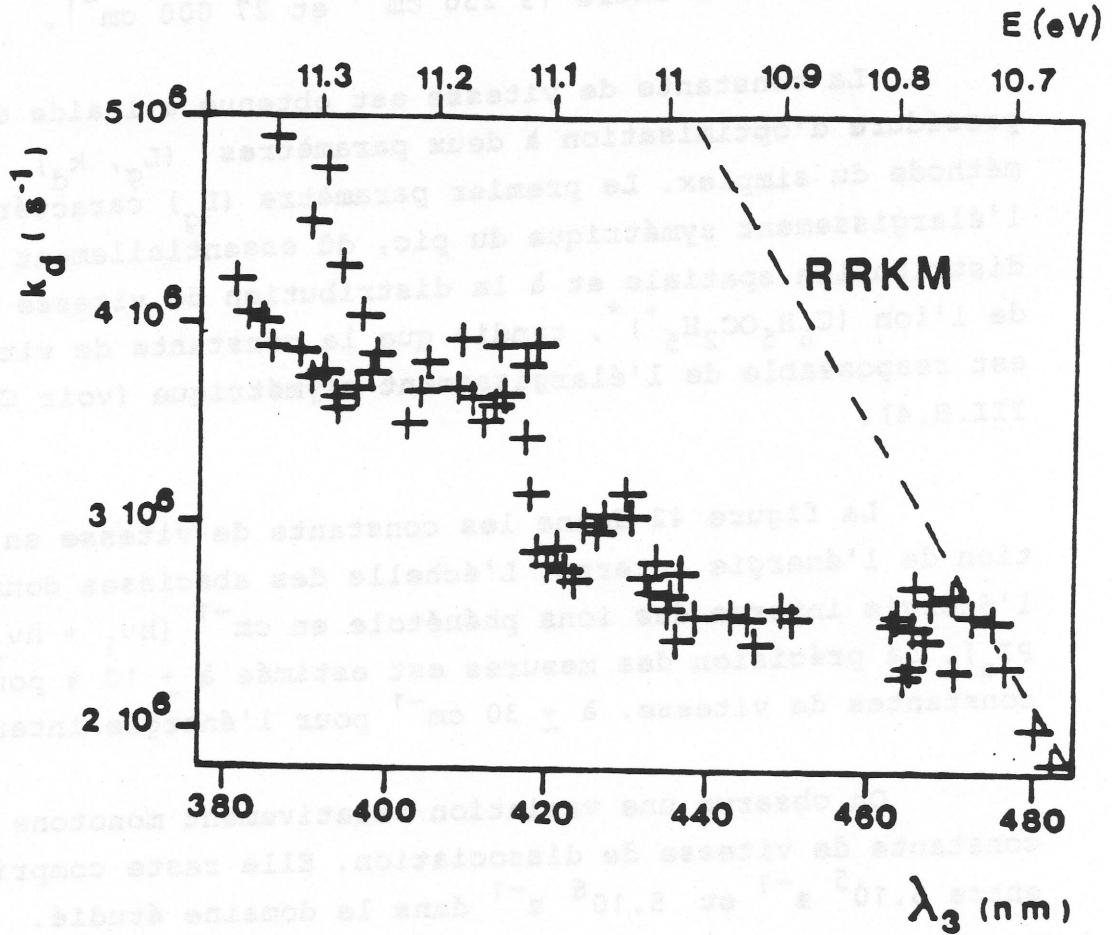
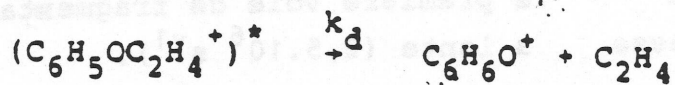
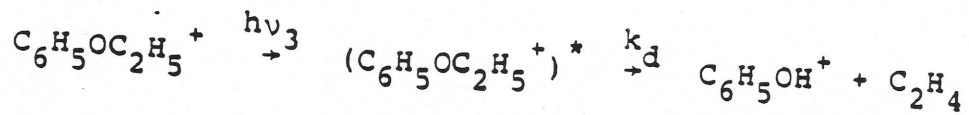


Figure 42 - Valeurs des constantes de vitesse de dissociation en fonction de l'énergie interne pour la première voie de fragmentation de l'ion phénétole



L'ion phénétole est excité par absorption d'un photon $h\nu_3$ à partir de l'état X, $v = 0$ ($h\nu_1 = 36\,354 \text{ cm}^{-1}$),



en fonction de l'énergie interne de l'ion phénétole pour des valeurs comprises entre $19\,230\text{ cm}^{-1}$ et $27\,000\text{ cm}^{-1}$.

La constante de vitesse est obtenue à l'aide d'une procédure d'optimisation à deux paramètres (L_g, k_d) par la méthode du simplex. Le premier paramètre (L_g) caractérise l'élargissement symétrique du pic, dû essentiellement à la distribution spatiale et à la distribution de vitesse initiale de l'ion $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5^+)^*$, tandis que la constante de vitesse k_d est responsable de l'élargissement asymétrique (voir Chapitre III.B.4).

La figure 42 donne les constantes de vitesse en fonction de l'énergie interne. L'échelle des abscisses donne l'énergie interne des ions phénétole en cm^{-1} ($h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3 - \text{PI}_a$). La précision des mesures est estimée à $\pm 10\%$ pour les constantes de vitesse, à $\pm 30\text{ cm}^{-1}$ pour l'énergie interne.

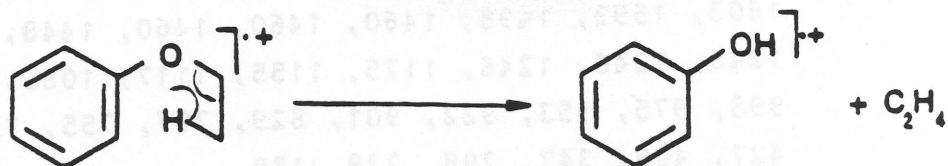
On observe une variation relativement monotone de la constante de vitesse de dissociation. Elle reste comprise entre $5 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^6\text{ s}^{-1}$ dans le domaine étudié.

Les constantes de vitesse de la deuxième voie de fragmentation en fonction de l'énergie interne n'ont pas pu être déterminées en raison de la faible intensité du fragment C_5H_6^+ ($M = 66$). Nous avons néanmoins pu l'estimer au niveau du seuil d'apparition ($\lambda_3 = 440\text{ nm}$) à $5 \cdot 10^6\text{ s}^{-1}$. A cette longueur d'onde la première voie de fragmentation a une constante de vitesse plus lente ($2,5 \cdot 10^6\text{ s}^{-1}$).

2.4 - Discussion

- Comparaison des constantes de vitesse expérimentales et calculées pour la dissociation $C_6H_5OC_2H_5^+ \rightarrow C_6H_5OH^+ + C_2H_4$

Si l'on ne retient que la possibilité d'un mécanisme concerté, la dissociation peut être décrite par le schéma suivant :



en ne considérant que le transfert d'un hydrogène terminal et la structure phénol pour l'ion $C_6H_6O^+$.

Les paramètres nécessaires au calcul de la constante de dissociation par les théoriques statistiques sont :

- l'énergie d'activation de la fragmentation
- les fréquences de vibration de l'ion moléculaire
- les fréquences de vibration de l'état de transition

Les fréquences de vibration de la molécule neutre sont connues / G7 / et ont été utilisées pour l'ion moléculaire. Pour la description de l'état de transition, nous avons repris dans un premier temps les valeurs proposées par Bouchoux / B20. Ces deux ensembles sont donnés sur le tableau VI.

La courbe calculée à partir de ces données est montrée sur la figure 42. La pente de cette courbe ($dk(E)/dE$) est considérablement plus élevée que celle observée expérimentalement.

TABLEAU VI - Fréquences de vibration (en cm^{-1}) et énergie d'activation (eV) utilisées dans le calcul de la constante de vitesse de dissociation.

- Ion moléculaire $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5^+$

3096, 3096, 3068, 3068, 3040, 2985, 2985, 2985, 2884, 2884,
1603, 1592, 1498, 1460, 1460, 1460, 1448, 1390, 1335, 1293,
1246, 1246, 1246, 1175, 1155, 1117, 1085, 1080, 1047, 1026,
998, 975, 953, 922, 901, 829, 797, 755, 755, 690, 614, 509,
427, 408, 347, 298, 238, 180.

- Rotation interne

195, 58, 44.

- Etat de transition de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$

3096, 3096, 3068, 3068, 3040, 2985, 2985, 2985, 2884, 2050,
1603, 1592, 1498, 1460, 1460, 1448, 1390, 1335, 1293, 1270,
1246, 1246, 1246, 1175, 1155, 1085, 1080, 1047, 1026, 1000,
998, 975, 953, 901, 829, 797, 755, 755, 690, 614, 509, 427,
408, 347, 238, 212, 180.

- Rotation interne

500, 58, 44

- Energie d'activation : $E_0 = 1,46$ eV.

Dans un deuxième temps nous avons modifié les fréquences de vibration de façon à décrire un état de transition plus "bloqué" et pris l'énergie d'activation comme paramètre ajustable. Toutefois, en restant dans la limite des valeurs physiquement acceptables pour ces paramètres, la différence entre les courbes calculées et les résultats expérimentaux reste très importante.

Cette différence peut également être due à un mécanisme de dissociation plus complexe que celui utilisé dans ce modèle simple. Une description plus complète doit tenir compte des deux voies de fragmentation observées. L'ion phénétol est vraisemblablement le précurseur commun des deux fragments $C_6H_6O^+$ et $C_5H_6^+$ (§ 2.3.2). Les constantes de vitesse observées pour ces deux voies de fragmentation sont différentes alors qu'on s'attendait à des constantes de vitesse identiques pour des fragmentations compétitives.

Plusieurs hypothèses concernant les mécanismes mis en jeu peuvent être avancées. L'observation de constantes de vitesse différentes pour les deux fragments nous permet de considérer que les deux voies de fragmentation mettent en jeu des états ou des formes isomères distinctes de l'ion parent. On peut envisager (i) la dissociation à partir "d'états isolés" ou (ii) des mécanismes faisant intervenir une ou plusieurs étapes d'isomérisation avant dissociation.

Une étude tant expérimentale que théorique beaucoup plus complète serait nécessaire pour préciser les mécanismes de cette dissociation qui se révèle plus complexe que ne le laissaient penser les études antérieures.

Cela en deuxième rang nous avons mobilisé les fré-
quences de vibration de façon à décrire un état de transition
plus "rigide" en que l'énergie d'activation comme paramètres
ajustables. Toutefois, en restant dans la limite des valeurs
physiquement acceptables pour ces paramètres, la différence
entre les courbes calculées et les résultats expérimentaux
reste très importante.

Cette différence peut également être due à un méca-
nisme de dissociation plus complexe que celui utilisé dans
ce modèle simple. Une description plus complète doit tenir
compte des deux voies de fragmentation observées. L'un phéno-
mène est vraisemblablement le précurseur commun des deux
fragmentes C_2H_2O et $C_2H_2^+$ (2.1.2). Les constantes de vitesses
observées pour ces deux voies de fragmentation sont différentes
alors d'autre attendait à des constantes de vitesses identiques
pour des fragmentations compétitives.

Plusieurs hypothèses concernant les mécanismes mis
en jeu peuvent être avancées. L'observation de constantes de
vitesse différentes pour les deux fragments nous permet de
considérer que les deux voies de fragmentation mènent en
des états ou des formes isomères distinctes de l'un
autre. On peut envisager (i) la dissociation à partir
d'"états roisés" ou (ii) des mécanismes faisant intervenir
une ou plusieurs étapes d'isomérisation avant dissociation.

Une étude plus expérimentale que théorique beaucoup
plus complète serait nécessaire pour préciser les mécanismes
de cette dissociation qui se révèle plus complexe que ne le
laisserait penser les études antérieures.

CONCLUSION

Dans le présent travail nous présentons la mise au point d'un ensemble expérimental complexe associant un spectromètre de masse et trois lasers à colorants pompés par des lasers à excimère. Ce dispositif est destiné à l'étude, par la méthode d'ionisation résonnante à deux photons, deux couleurs (IR2P/2C), de la spectroscopie des états moléculaires excités et des états ioniques et de la dynamique de leur évolution (relaxations intramoléculaires, dissociation). Elle apporte des renseignements complémentaires par rapport à la fluorescence induite par laser (FIL) et peut, en particulier, être appliquée même lorsque les rendements de fluorescence sont négligeables.

La méthode IR2P/2C a été appliquée dans le présent travail à la préparation de cations dans des états bien définis, et à l'étude de leur spectroscopie ainsi que de leur photofragmentation. Nos investigations ont porté sur trois molécules aromatiques : aniline, phénol, phénétole, pour lesquelles les énergies des états ioniques ont pu être déterminées avec une excellente précision (10 cm^{-1}).

La sélectivité de la première étape permet de former les ions dans des états vibrationnels bien définis, même à partir de molécules à température ambiante.

La photodissociation des ions phénétole ainsi formés a été réalisée à l'aide d'un laser supplémentaire dans une expérience à trois couleurs. Le spectre de photofragmentation

et les constantes de vitesse ont été déterminés pour la première voie de dissociation en fonction de l'énergie interne. Une seconde voie de dissociation a été mise en évidence. Les résultats obtenus montrent que la dissociation de ce cation est plus complexe que ne le laissaient supposer les études antérieures. La comparaison des valeurs expérimentales avec celles calculées par les méthodes statistiques (RRKM) montre que les modèles simples proposés pour cette dissociation ne permettent pas de décrire les processus observés.

Une étude couplant la spectroscopie de photoélectron et l'ionisation résonnante à deux photons/deux couleurs, pourrait apporter des informations supplémentaires sur les mécanismes de l'ionisation et sur les états de l'ion atteints.

Afin d'obtenir une meilleure appréhension, des mécanismes de dissociation de l'ion phénétole et de leur dynamique, de nombreuses études complémentaires sont encore nécessaires et peuvent être menées à l'aide de la méthode que nous avons mise au point. On peut citer par exemple : la spectroscopie des ions par l'étude des fragments formés par absorption bi- ou multiphotonique, l'étude de la cinétique de dissociation dans un plus large domaine temporel et énergétique, les effets d'intensité du laser.

Ce travail a permis de montrer que la méthode IR2P/2C avait d'énormes potentialités et qu'elle pouvait être utilisée pour des études très variées.

BIBLIOGRAPHIE

- / A1 / ANTONOV, V.S., KNYAZEV, I.N., LETHOKOV, V.S.,
MATIUK, V.M., MOVSHEV, V.G. et POTAPOV, V.K. (1978).
Opt. Lett. 3, 37.
- / A2 / ANTONOV, V.S. et LETHOKOV, V.S. (1981).
Appl. Phys. 24, 89.
- / A3 / ACKERHALT, J.R. et SHORE, B.W. (1977).
Phys. Rev. A 16, 277.
- / A4 / ACKERHALT, J.R. et EBERLY, J.H. (1976).
Phys. Rev. A 14, 1705.
- / A5 / ASSHER, M., HAAS, Y. (1978).
Chem. Phys. Lett. 59, 231.
- / A6 / ANDERSON, S.L., GOODMAN, L., KROGH-JESPERSEN, K.,
OZKABAK A.G., ZARE, R.N. et CHENG-FA ZHENG (1985).
J. Chem. Phys. 82, 5329.
- / A7 / AMIRAV, A., EVEN, U., JORTNER, J., BIRSS, F.W.
et RAMSAY, D.A. (1983).
Can J. Phys. 61, 278.
- / A8 / ABE, H., MIKAMI, N. et ITO, M. (1982).
J. Phys. Chem. 86, 1768.

- / B1 / BOESL, U., NEUSSER, H.J. et SCHLAG, E.W. (1978).
Z. Naturforsch. 33A, 1546. .
- / B2 / BEBB, H.B. et GOLD, A. (1966).
Phys. Rev. 143 (1), 1.
- / B3 / BIST, H.D., BRAND, J.C.D. et WILLIAMS, D.R. (1967).
J. Mol. Spectr. 24, 413.
- / B4 / BERLMAN, I. (1965).
Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules
(Academic, N.Y.).
- / B5 / BOESL, U., NEUSSER, H.J. et SCHLAG, E.W. (1981).
Chem. Phys. 55, 193.
- / B6 / BRAND, J.C.D., WILLIAMS, D.R. et COOK, T.J. (1966).
J. Mol. Spect. 20, 359.
- / B7 / BROPHY, J.H. et RETTNER, C.T. (1979).
Chem. Phys. Lett. 67 351.
- / B8 / BOUZOU, C., JOUVET, C., LEBLOND, J.B., MILLIE, P.,
TRAMER, A., SULKES, M. (1983).
Chem. Phys. Lett. 97 (2), 161.
- / B9 / BAER, T. (1984).
Dissociation dynamics of energy selected ions studied
by one and multiphoton ionization. Dans *Ionic Processes
in the Gas Phase*, ed. M.A. Almoester Feneira, NATO ASI.
Series, p. 205.
- / B10 / BRAY, R.G., HOCHSTRASSER, R.M., WESSEL, J.E. (1974).
Chem. Phys. Lett. 27, 167.
- / B11 / BUNN, T.L., RICHARD, A.M. et BAER, T. (1986).
J. Chem. Phys. 84 (3), 1424.

- / B12 / BERNSTEIN, E.R., LAW, K. et SHAUER, M. (1984).
J. Chem. Phys. 80, 207.
- / B13 / BIST, H.D., BRAND, J.C.D. et WILLIAMS, D.R. (1966).
J. Mol. Spectr. 21, 76.
- / B14 / BORDAS, C., BROYER, M., LABASTIE, P. TRIBOLLET, B. (19
in Photophysics and Photochemistry above 6 eV, ed.
F. Lahmani, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam
- / B15 / BAER, T. et CARNEY, T.E. (1981).
J. Chem. Phys. 76 (3), 1304.
- / B16 / BAER, T. (1984).
J. Chim. Phys. 81 (10), 645.
- / B17 / BENOIT, F.M. et HARRISON, A.G. (1976).
Org. Mass. Spectrom. 11, 599.
- / B18 / BORCHERS, F., LEVSEN, K., BECKEY, H.D. (1976).
Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys. 21, 125.
- / B19 / BORCHERS, F., LEVSEN, K., THEISSLING, C.B. et
NIBBERING, N.M.M. (1977).
Org. Mass. Spectrom. 12, 746.
- / B20 / BOUCHOUX, G. (1978).
Org. Mass. Spectrom. 13, 184.
- / B21 / BURSEY, M.M. et PARKER, C.E. (1972).
Tet. Let. 22, 2211.
- / B22 / BOUCHOUX G. (1977).
Thèse, Orsay.

- / C1 / CHIN, S.L. et LAMBROPOULOS, P. (1984)
Multiphoton ionization of atoms, Academic Press.
- / C2 / COHEN-TANOUDJI, C. (1975).
Atomic Physics, ed. G. Zupotlic, E.W. Weber,
A. Winnacker, 4, 589.
- / C3 / CHEUNG, W.Y., CHUPKA, W.A., COLSON, S.D., GAUYACQ, D.,
AVOURIS, P., WYNNE, J.J. (1983).
J. Chem. Phys. 78, 3625.
- / C4 / CAMPARGUE, R. (1972).
Thèse Paris 1970 - CEA-R-4213.
- / C5 / COOPER, D.E., FRUEHOLZ, R.P., KLIMCAK, C.M. et
WESSEL, J.E. (1982).
J. Phys. Chem. 86, 4892.
- / C6 / CHERNOFF, D.A. et RICE, S.A. (1979).
J. Chem. Phys. 70, 2511.
- / C7 / CHRISTOFFERSEN, J., HOLLAS, J.M. et KIRBY, G.H. (1969).
Mol. Phys. 16 (5), 441.
- / C8 / COOKE, W.E. et GALLAGHER, T.F. (1978).
Phys. Rev. A, 17, 1226.
- / C9 / CHUPKA, W.A. et BERKOWITZ, J. (1960).
J. Chem. Phys. 32, 1546.
- / D1 / DIETZ, T.G., DUNCAN, M.A. et SMALLEY, R.E. (1982).
J. Chem. Phys. 76 (3), 1227.
- / D2 / DANNACHER, J. (1980)
Adv. Mass. Spectrom. 8A, 37.

- / D3 / DUNBAR, R.C. (1984).
Dans Ionic Processes in the gas phase, ed. Almoester
Ferreira, D. Reidel, Publishing Company, p. 179.
- / D4 / DIETZ, W. NEUSSER, H.J., BOESL, U., SCHLAG, E.W.
et LIN, S.H. (1982).
Chem. Phys. 66, 105.
- / D5 / DUNBAR, R.C. (1979).
Dans Gas Phase Ion Chemistry 2, ed. M.T. Bowers,
Academic Press, Chapitre 14.
- / D6 / DIMICOLI, I. (1983).
Thèse Orsay, 1980. CEA-N-2357.
- / D7 / DUNCAN, M.A., DIETZ, T.G., SMALLEY, R.E. (1981).
J. Chem. Phys. 75, 2118 (1981).
- / D8 / DEBIES, T.P. et RABALAIS, J.W. (1974).
Inorg. Chem. 13, 308.
- / D9 / DEBIES, T.P. et RABALAIS, J.W. (1972).
J. Electron. Spectrosc. 1, 355.
- / D10 / DIMICOLI, I., BOTTER, R. (1981).
J. Chem. Phys. 74, 2355.
- / D11 / DEMAS, J.N. (1983).
Excited State Lifetime Measurements, Academic Press.
- / D12 / DAMBOURG, R.J. et KOLOSOV, V.V. (1979).
J. Phys. B 12, 2637.

- / E1 / EBERLY, J.H. et O'NEIL, S.V. (1979).
Phys. Rev. A 19, 1161.
- / E2 / EBATA, T., ABE, H., MIKAMI, N., ITO, M. (1982).
Chem. Phys. Lett. 86, 445.
- / F1 / FORST, W. (1973).
Theory of unimolecular reactions, Academic Press, N.Y.
- / F2 / FREEDMAN, P.A. (1977).
Can. J. Phys. 55, 1387.
- / F3 / FUJII, M., EBATA, T., MIKAMI, N., ITO, M. (1983).
Chem. Phys. Lett. 101, 578.
- / F4 / FISANICK, G.J., EI CHELBERGER IV, T.S., ROBIN, M.B.
et KUEBLER, N.A. (1983).
J. Phys. Chem. 87, 2240.
- / F5 / FUKE, K., YOSHIUCHI, H., KAYA, K., ACHIBA, Y.,
SATO, K. et KIMURA, K. (1984).
Chem. Phys. Lett. 108, 179.
- / F6 / FUNG, K.H., HENKE, W.E., HAYS, T.R., SELZLE, H.L.,
et SCHLAG, E.W. (1981).
J. Phys. Chem. 85, 3560.
- / F7 / FRASER MONTEIRO, M.L., FRASER MONTEIRO, L.,
DE WIT, J. et BAER, T. (1984).
J. Phys. Chem. 88, 3622.
- / F8 / FUKE, K. et KAYA, K. (1982).
Chem. Phys. Lett. 91, 311.
- / F9 / FRIEGE, H., KLESSINGER, M. (1979).
Chem. Ber. 112, 1614.

- / G1 / GÖPPERT-MAYER, M. (1931).
Ann. Phys. Leipzig (5), 9, 273.
- / G2 / GEDANKEN, A., ROBIN, M.B. et KUEBLER, N.A. (1982).
J. Phys. Chem. 86, 4096.
- / G3 / GOBELI, D.A., YANG, J.J. et EL-SAYED, M.A. (1985).
Chem. Rev., 85, 529.
- / G4 / GIRES, F. (1969).
Le Journal de Physique 30, 203.
- / G5 / GALLOY, C., LECOMTE, C., LORQUET, J.C. (1982).
J. Chem. Phys. 77, 4522.
- / G6 / GONOHE, M., ABE, H., MIKAMI, N. et ITO, M. (1985).
J. Phys. Chem. 89, 3642.
- / G7 / GREEN, J.H.S. (1962).
Spectrochim. Acta 18, 39.
- / G8 / GILLIS, R.G., LONG, G.J., MORITZ, A.G. et
OCCOLOWITZ, J.L. (1968).
Org. Mass. Spectr. 1, 527.
- / H1 / HELD, B., MAINFRAY, G., MANUS, C. et MORELLEC, J. (1977).
Phys. Rev. Lett. 28 (3), 130.
- / H2 / HERTEL, I.V., STOLL, W. (1977).
Adv. At. Mol. Phys. 13, 113.
- / H3 / HERTZBERG, G. (1966).
Molecular spectra and molecular structure - Electronic
spectra and electronic structure of polyatomic mole-
cules (1966). Van Nostrand Reinhold, New York.

- / H4 / HARRIS, F.M. et BEYNON, J.H. (1984).
Dans Gas phase ion chemistry 3, ed. M.T. Bowers,
Academic Press, p. 100.
- / H5 / HAYS, T.R., HENKE, W.E., SELZLE, H.L. et
SCHLAG, E.W. (1983).
Chem. Phys. Lett. 97, 347.
- / H6 / HOLLAS, J.M., HOWSON, M.R., RIDLEY, T. et
HALONEN, L. (1983).
Chem. Phys. Lett. 98, 611.
- / H7 / HOWE, I. et WILLIAMS, D.H. (1971).
Chem. Commun., 1195.
- / H8 / HOFFMAN, M.K., FRIESEN, M.D. et RICHMOND, G. (1977).
Org. Mass. Spectr. 12, 150.
- / J1 / JOHNSON, P.M. (1975).
J. Chem. Phys. 62, 4562.
- / J2 / JACON, M., LARDEUX, C., LOPEZ-DELGADO, R. et
TRAMER, A. (1977).
Chem. Phys. 24, 145.
- / J3 / JEYS, T.H. FOLTZ, G.W., SMITH, K.A., BEITING, E.J.,
KELLERT, F.G., DUNNING, F.B. et STEBBINGS, R.F. (1980).
Phys. Rev. Lett. 44, 390.
- / J4 / JENNINGS, K.R. (1968).
J. Mass. Spectr. Ion Phys. 1, 227.

- / K1 / KAHOVEC, L. et REITZ, A.W. (1936).
Monatssc. Chem. 69, 363.
- / K2 / KIRBY, G.H. (1982).
J. Mol. Spect. 96, 87.
- / L1 / LAMBROPOULOS, P. (1980).
Appl. Opt. 19, 3926.
- / L2 / LAMBROPOULOS, P. (1976).
Adv. At. Mol. Phys., 12, 87.
- / L3 / LIFSHITZ, C., LONG, F.A. (1965).
J. Phys. Chem. 69, 3746.
- / L4 / LAHMANI, F., LARDEUX, C., SOLGADI, D., ZEHNACKER, A.,
DIMICOLI, I., BOIVINEAU, M., MONS, M., PIUZZI, F.
(1985).
J. Phys. Chem. 89, 5646.
- / L5 / LONG, S.R., MEEK, J.T. et REILLY, J.P. (1983).
J. Chem. Phys. 79, 3206.
- / L6 / LETOKHOV, V.S., MISHIN, V.I. et PURETZKY, A.A. (1977).
Prog. Quant. Electr. 5, 139.
- / L7 / LIFSHITZ, C., GOTCHIGUIAN, P., ROLLER, R. (1983).
Chem. Phys. Lett. 95 (2), 106.
- / M1 / MAINFRAY, G., et MANUS, C. (1980).
Appl. Opt. 19, 3934.
- / M2 / MURAKAMI, J., KAYA, K., ITO, M. (1982).
Chem. Phys. Lett. 91 (5), 401.

- / M3 / Mc DIARMID, R. et AUERBACH, A. (1980).
Chem. Phys. Lett. 76 (3), 520.
- / M4 / MIKAMI, N., HIRAYA, A., FUJIWARA, I. et ITO, M. (1980).
Chem. Phys. Lett. 74, 531.
- / M5 / MARCUS, R.A. et RICE, O.K. (1951).
J. Phys. Coll. Chem. 55, 894.
- / M6 / MARCUS, R.A. (1952).
J. Chem. Phys. 20, 359.
- / M7 / MAMYRIN, B.A., KARATAEV, V.I., SHMIKK, D.V. et
ZAGULIN, V.A. (1973).
Soviet. Phys. JETP 37, 45.
- / M8 / MEEK, J.T., LONG, S.R., et REILLY, J.P. (1982).
J. Phys. Chem. 86, 2809.
- / M9 / MAIER, J.P. et TURNER, D.W. (1973).
J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 69, 521.
- / M10 / MEEK, J.T., SEKRETA, E., WILSON, W., VISWANATHAN, K.S.
et REILLY, J.P. (1985).
J. Chem. Phys. 82 (4), 1741.
- / M11 / MONS, M. et DIMICOLI, I.
A paraître.
- / M12 / Mc LAFFERTY, F.W. (1959).
Anal. Chem. 31, 82.
- / M13 / MAQUESTIAU, A., VAN HAVERBEKE, Y., FLAMMANG, R.,
DE MEYER, R.C., DAS, K.G. et REDDY, G.C. (1977).
Org. Mass. spectr. 12, 631.

- / M14 / Mc LAFFERTY, F.W. et SCHIFF, L.J. (1969).
Org. Mass. Spectr. 2, 757.
- / M15 / Mc LAFFERTY, F.W., BURSEY, M.M. et KIMBALL, S.M. (1966)
J. Am. Chem. Soc. 88, 5022.
- / N1 / NENNER, T., CAMPARGUE, R. et CONSTANT, M. (1969).
C.R. Acad. Sci. 269, 361.
- / N2 / NEUSSER, H.J., BOESL, U., WEINKAUF, R., SCHLAG, E.W.
(1984).
Int. J. of Mass. Spectr. and Ion Proc. 60, 147.
- / N3 / NEUSSER, H.J., KÜHLEWIND, H., BOESL, U. et
SCHLAG, E.W. (1985).
Ber. Bunsenges Phys. Chem. 89, 276.
- / N4 / NIBBERING, N.M.M. (1973).
Tetrahedron 29, 385.
- / O1 / OTIS, C.E. et JOHNSON, P.M. (1981).
Chem. Phys. Lett. 83, 73.
- / O2 / OIKAWA, A., ABE, H., MIKAMI, N. et ITO, M. (1985).
Chem. Phys. Lett. 116, 50.
- / P1 / PETTY, G., TAI, C. et DALBY, F.W. (1975).
Phys. Rev. Lett. 34, 1207.
- / P2 / PANTELL, R., PRADERE, F., HANUS, J., SCHOTT, M.,
PUTHOFF, H. (1967).
J. Chem. Phys. 46 (9), 3507.

- / P3 / PARKER, D.H. (1983).
In *Ultrasensitive laser spectroscopy*, ed. D.S. Kliger,
Academic Press (1983).
- / P4 / POWIS, I. (1980).
Mol. Phys. 39, 311.
- / P5 / PRICE, D. et MILNES, G.J. (1984).
Int. J. of Mass. Spectr. and Ion Proc. 60, 61.
- / P6 / PARKER, D.H. et EL SAYED, M.A. (1979).
Chem. Phys. 42, 379.
- / P7 / PROCH, D., RIDER, D.M. et ZARE, R.N. (1981).
Chem. Phys. Lett. 81 (3), 430.
- / Q1 / QUACK, M. et STOCKBURGER, M. (1972).
J. Mol. Spect. 43, 87.
- / R1 / RAMAN, C.V. et KRISHNAN, K.S. (1928).
Nature 121, 501.
- / R2 / REILLY, J.P. et KOMPA, K.L. (1980).
J. Chem. Phys. 73 (11), 5468.
- / R3 / REISLER, H. et WITTIG, C. (1985).
In *Photodissociation and photoionization*, ed.
K.P. Lawley, J. Wiley and Sons Ltd.
- / R4 / ROSENSTOCK, H.M., WALLENSTEIN, M.B., WAHRHAFTIG, A.L.
et EYRING, H. (1952).
Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 38, 667.

- / R5 / ROBINSON, P.J. et HOLBROOK, K.A. (1971).
Unimolecular reactions, Wiley Interscience.
- / R6 / REBENSTROST, F., KOMPA, K.L. et BEN-SHAUL, A. (1981).
Chem. Phys. Lett. 77, 394.
- / R7 / REBENTROST, F., BEN-SHAUL, A. (1981).
J. Chem. Phys. 74, 3255.
- / R8 / RAVA, R.P. et GOODMAN, L. (1982).
J. Am. Chem. Soc. 104, 3815.
- / R9 / ROSENSTOCK, H.M., DRAXL, K., STEINER, B.W. et
HERRON, J.T. (1977).
Energetic of gaseous ions NBS.
- / R10 / RUSSEL, D.H., GROSS, M.L. et NIBBERING, N.M.M. (1978).
J. Am. Chem. Soc. 100 (19), 6133.
- / R11 / RUSSEL, D.H., GROSS, M.L., VAN DER GREEFF, J., et
NIBBERING, N.M.M. (1979).
Org. Mass. Spectr. 14, 474.
- / S1 / SIOMOS, K. et CHRISTOPHOROU, L.G. (1980).
Chem. Phys. Lett. 72, 43.
- / S2 / STADELMANN, J.P. et VOGT, J. (1980).
Adv. Mass. Spectr. 8A, 47.
- / S3 / SILBERSTEIN, J. et LEVINE, R.D. (1980).
Chem. Phys. Lett. 74, 6.
- / S4 / SIRKIN, E.R., ASSCHER, M. et HAAS, Y. (1982).
Chem. Phys. Lett. 86, 265.

- / S5 / SMITH, M.A., HAGER, J.W. et WALLACE, S.C. (1984).
J. Phys. Chem. 88, 2250.
- / S6 / SMITH, M.A., HAGER, J.W. et WALLACE, S.C. (1984).
J. Chem. Phys. 80, 3097.
- / S7 / STOCKBURGER, M., GATTERMANN, H. et KLUSMANN, W. (1975)
J. Chem. Phys. 63, 4529.
- / S8 / SREERAMAMURTY, K. (1951).
Ind. J. Phys. 25, 123.
- / S9 / SMITH, G.A. et WILLIAMS, D.H. (1969).
J. Am. Chem. Soc. 91, 5254.
- / S10 / SHAPIRO, R.H. et TOMER, K.B. (1969).
Org. Mass Spectr. 2, 579.
- / T1 / TADJEDDINE, M., ABOUAF, R., COSBY, P.C., HUBER, B.A.
et MOSELEY, J.T. (1978).
J. Chem. Phys. 69, 710.
- / T2 / THEISSLING, C.B., NIBBERING, N.M.M. et DE BOER, T.J.
(1971).
Adv. Mass. Spectr. 5, 642.
- / T3 / THEISSLING, C.B. et NIBBERING, N.M.M. (1978).
Adv. Mass. Spectr. 7B, 1287.
- / T4 / TOMER, K.B. et DJERASSI, C. (1973).
Tetrahedron 29, 3491.

- / U1 / UNDERWOOD, D.J. et BOWIE, J.H. (1977).
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 13, 1670.
- / V1 / VORONOV, G.S. et DELONE, N.B. (1965).
Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1, 42.
- / V2 / VON WEYSENHOFF, H. et KRAUS, F. (1971).
J. Chem. Phys. 54 (6), 2387.
- / V3 / VAN DER PEYL, G.J.Q., ISA, K., HAVERKAMP, J. et
KISTEMAKER, P.G. (1981).
Org. Mass. Spectr. 16, 416.
- / V4 / VAN VELZEN, P.N.T., VAN DER HART, W.J., VAN DER GREEF,
NIBBERING, N.M.M. et GROSS, M.L. (1982).
J. Am. Chem. Soc. 104, 1208.
- / W1 / WILEY, W.C. et Mc LAREN, I.H. (1955).
Rev. Sci. Inst. 26 (12), 1150.
- / W2 / WILLIAMS, D.H., COOKS, R.G., HOWE, I. (1968).
J. Am. Chem. Soc. 90, 6759.
- / Y1 / YAMANOUCHI, K., WATANABE, H., KODA, S., TSUCHIYA, S.
et KUCHITSU, K. (1984).
Chem. Phys. Lett. 107, 290.
- / Y2 / YEO, A.N.H. et DJERASSI, C. (1972).
J. Am. Chem. Soc. 94, 482.

/ Z1 / ZANDEE, L., BERNSTEIN, R.B. et LICHTIN, D.A. (1978).
J. Chem. Phys. 69, 3427..

/ Z2 / ZANDEE, L., BERNSTEIN, R.B. (1979).
J. Chem. Phys. 70, 2574.

/ Z3 / ZOLLER, P. et LAMBROPOULOS, P. (1980).
J. Phys. B 13, 69.