

THESE

Présentée à l'Université Paris XIII

Pour obtenir le titre de Docteur en science de
l'Université Paris XIII

Spécialité : Génie des Procédés

Présentée par Franck EDERY

Sujet : Étude de la fluorescence des molécules H₂O et D₂O sous l'effet d'une excitation à 2 photons dans des gaz et à 1 photon dans des agrégats : approche d'une méthode *in situ* de mesure des températures en milieu fluide.

Soutenue le 2 juillet 2004 devant la commission d'examen :

M.	J.F. Bocquet	Président
M.	J. Teixeira	Rapporteur
M.	J.L. Lemaire	Rapporteur
M.	F. Piuzzi	Examinateur
M.	L. Museur	Examinateur
M.	A. Kanaev	Examinateur

THESE

Présentée à l'Université Paris XIII

Pour obtenir le titre de Docteur en science de
l'Université Paris XIII

Spécialité : Génie des Procédés

Présentée par Franck EDERY

Sujet : Étude de la fluorescence des molécules H₂O et D₂O sous l'effet d'une excitation à 2 photons dans des gaz et à 1 photon dans des agrégats : approche d'une méthode *in situ* de mesure des températures en milieu fluide.

Soutenue le 2 juillet 2004 devant la commission d'examen :

M.	J.F. Bocquet	Président
M.	J. Teixeira	Rapporteur
M.	J.L. Lemaire	Rapporteur
M.	F. Piuzzi	Examinateur
M.	L. Museur	Examinateur
M.	A. Kanaev	Examinateur

Table des matières

I. Introduction.....	1
II. Etude bibliographique des molécules H₂O et D₂O.....	7
II.1 Introduction	9
II.2 Présentation de la molécule H₂O.....	11
II.2.1 Structures géométriques et électroniques	11
II.2.1.1 Structure géométrique	11
II.2.1.2 Configurations électroniques.....	13
II.2.1.3 Etude de la stabilité des orbitales moléculaires.....	14
II.2.1.4 Diagramme de corrélation des états électroniques.....	17
II.2.2 Spectroscopie de H₂O/D₂O	19
II.2.2.1 Spectroscopie de l'état fondamental de l'eau	19
II.2.2.2 Spectroscopie du premier état excité.....	20
II.2.2.3 Spectroscopie du second état excité	22
II.2.2.4 Spectroscopie du troisième état excité	23
II.2.2.5 Spectroscopie des états de Rydberg d'énergies supérieures	29
II.3 Conclusion.....	37
III. Rappel théorique de la fluorescence à 420 nm (transition C → Ã) en réponse à une excitation à 1 et 2 photons de la transition C̃ ← X̃ de H₂O/D₂O.....	39
III.1 Introduction	41
III.2 Calcul des éléments propres de l'hamiltonien des molécules H₂O et D₂O assimilée à des rotateurs rigides.....	43
III.3 Calcul des spectres d'excitation des molécules H₂O et D₂O entre 245 et 250 nm	51

III.3.1	Force de transition	51
III.3.2	Influence de la conversion d'énergie interne	54
III.3.2.1	Rendement quantique de fluorescence due au couplage $\tilde{C} \leftrightarrow \tilde{B}$ et à la création de plasma par le laser.....	54
III.3.2.2	Probabilité de dissociation de $H_2O(\tilde{B})$ en $OH(A) + H$	59
III.3.3	Calcul des spectres d'excitation $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ à 2 photons des molécules H_2O et D_2O en fonction de la température du milieu gazeux : réponse à 420 nm	60
III.4	Conclusions	66
IV. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE L'EXPERIENCE DE MESURE DE FLUORESCENCE DE H_2O ET D_2O SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE ET SOUS PRESSION VARIABLE : ACQUISITION DES SPECTRES DE FLUORESCENCE ET D'EXCITATION		67
IV.1	Description du montage expérimental.....	69
IV.1.1	Description du dispositif d'acquisition des spectres de fluorescence	69
IV.1.2	Description du dispositif d'acquisition des spectres d'excitation	70
IV.2	Génération de rayonnement UV	72
IV.3	Cellule de fluorescence.....	74
IV.3.1	Cellule de l'expérience de fluorescence sous conditions atmosphériques	74
IV.3.2	Cellule de l'expérience de fluorescence sous pression variable	75
IV.4	Traitement du signal de fluorescence lors d'une mesure de spectre d'excitation par le programme « Labview ».....	79
IV.5	Mode opératoire de la mesure de l'intensité de fluorescence de l'eau	83
IV.5.1	Cellule « ouverte »	83

V. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA FLUORESCENCE DE LA TRANSITION $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$ SOUS L'EFFET D'UNE EXCITATION LASER A 2 PHOTONS.....	87
V.1 Introduction	89
V.2 Résultats et discussion.....	90
V.2.1 Spectres de fluorescence de $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ sous conditions atmosphériques	90
V.2.2 Influence de l'intensité du laser sur le signal de fluorescence	94
V.2.3 Evaluation du rendement quantique de quenching de OH(A) par les espèces atmosphériques	97
V.2.4 Spectres d'excitation de H_2O et de D_2O à 2 photons sous conditions atmosphériques	103
V.2.4.1 Résultats expérimentaux	103
V.2.5 Spectres de fluorescence de l'eau sous pression variable	106
V.2.5.1 Résultats expérimentaux	106
V.2.5.1.1 Mesure des spectres de fluorescence de D_2O sous pression d'argon	106
V.2.5.1.2 Mesure des spectres de fluorescence de D_2O sous pression d'azote	108
V.2.5.1.3 Hypothèse sur la création des hydrates sous l'effet du rayonnement laser UV	110
V.3 Conclusion sur les résultats expérimentaux.....	113
VI. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EXCITATION A 1 PHOTON DE MOLECULES $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ PIEGEES DANS DES AGREGATS DE GAZ RARES	115
VI.1 Introduction	117
VI.2 Dispositif expérimental	117

VI.2.1	Formation des agrégats de gaz rares par expansion adiabatique	118
VI.2.2	Distribution taille des agrégats	122
VI.2.3	Processus de dopage des agrégats de gaz rares	124
VI.3	Résultats expérimentaux.....	127
VI.3.1	Spectroscopie des molécules H ₂ O et D ₂ O piégées dans des agrégats d'hélium, de néon et d'argon	127
VI.3.1.1	Introduction	127
VI.3.1.2	Spectroscopie des molécules H ₂ O et D ₂ O piégées dans des agrégats d'hélium	129
VI.3.1.2.1	Réponse en fluorescence des molécules d'eau à des excitations situées en dessous du seuil d'ionisation (140 nm $\geq \lambda \geq$ 100 nm)	129
VI.3.1.2.2	Réponse en fluorescence des molécules d'eau à une excitation au-dessus du seuil d'ionisation de l'eau ($\lambda < 100$ nm)	135
VI.3.1.3	Spectroscopie des molécules d'eau piégées dans des agrégats de néon	140
VI.3.1.4	Spectroscopie des molécules d'eau piégées dans des agrégats d'argon	147
VI.3.2	Effet de cage sur la fluorescence des fragments OH/OD(A) + H issus de la photodissociation de H ₂ O et D ₂ O	154
VI.3.2.1	Méthode expérimentale de dopage d'agrégats de néon par des molécules d'eau puis par des atomes d'argon	154
VI.3.2.2	Effets de cage induits par les atomes d'argon sur les molécules H ₂ O et D ₂ O	158
VI.4	Conclusion sur les résultats expérimentaux.....	167
VII.	Conclusion.....	170
VIII.	ANNEXE.....	176
IX.	REFERENCES.....	179

I. Introduction

Les mesures de température au sein d'écoulements de fluides sous pression sont délicates et représentent un défi en Génie des Procédés. Le procédé RESS (*Rapid Expansion of Supercritical Solutions*) peut être pris comme exemple (Tom et al., 1991). Ce procédé est utilisé pour l'élaboration de poudres par précipitation à l'intérieur d'un jet produit à partir d'un soluté dans un fluide sous pression. L'introduction de capteurs de température ne peut pas être considérée comme une bonne solution car ils perturbent le champ d'écoulement. Cependant, une approche spectroscopique peut remédier à ce problème, car il permet d'effectuer des mesures *in situ* qui perturbent, de manière réversible, une très faible proportion d'entités. La méthode FIL (Fluorescence Induite par Laser) des molécules dopantes introduites en faible quantité dans le milieu sous pression est bien adaptée à ce type de mesures. La méthode consiste à porter des molécules vers un état électroniquement excité puis à mesurer leur réponse en fluorescence. L'intensité de cette fluorescence est proportionnelle au nombre de molécules initialement dans leur état fondamental, dont la distribution de population est supposée boltzmannienne. Elle dépend donc de la température du milieu.

La méthode FIL est efficace à condition que les molécules dopantes ne subissent pas l'influence du milieu environnant pendant leur interaction avec les photons du laser, ainsi que pendant leur émission. Il est impératif qu'elles soient chimiquement inertes et que la population de leur état excité ne soit pas affectée par les collisions. Afin d'effectuer les mesures à des pressions élevées, les recherches devraient se porter sur les états excités de très courte durée de vie. Malheureusement, la durée de vie radiative des états excités des couches électroniques externes des molécules étant de l'ordre de quelques nanosecondes, ce type de mesures est limité aux milieux dont la pression est inférieure à 0.5 bars. Pour contourner cet obstacle imposé par la nature, Andresen et al. ont proposé, en 1988, d'utiliser des molécules dont la durée de vie est affectée par une conversion d'énergie interne, notamment du fait de couplages entre différents états électroniques et de leur prédisassociation, en plus du processus radiatif. La durée de vie de cet état électronique peut être, dans ce cas, de l'ordre de grandeur de la durée d'une vibration intermoléculaire, soit environ 1 ps. Ils ont notamment considéré les molécules O₂, H₂, OH et H₂O. Notons cependant que le signal de fluorescence est d'autant plus faible, et donc d'autant plus difficile à détecter, que la durée de vie est courte.

L'objectif de cette thèse est l'étude spectroscopique des molécules H₂O et D₂O libres et soumises à des pressions qui atteignent la limite à la formation d'agrégats solides. Cette étude spectroscopique a pour but de déterminer la faisabilité de la mesure *in situ* de températures d'un milieu sous pression par la méthode FIL appliquée aux molécules d'eau.

Notre choix s'est porté sur cette molécule car elle est plus inerte chimiquement. Par ailleurs, la pression de vapeur de l'eau est suffisamment importante à température ambiante pour observer leur signal de fluorescence. Nous cherchons à apporter les éléments nécessaires à l'application de la méthode FIL des molécules H₂O et D₂O aux mesures de température dans des milieux gazeux sous pression. Théoriquement, la pression limite est imposée par la durée de vie de l'état excité H₂O(\tilde{C}) : elle est très élevée, de l'ordre d'une centaine de bars.

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique des travaux antérieurs qui ont été réalisés sur la spectroscopie des molécules H₂O et D₂O. Nous en avons déduit que l'état électronique \tilde{C} de la molécule d'eau, de très courte durée de vie (~ 1 ps) est énergétiquement très élevé (~ 10 eV). Cet état peut donc être peuplé par un processus d'absorption à 2 photons issus d'une source laser UV. Le signal de fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ est observé autour de 420 nm.

La seconde partie décrit l'approche théorique qui nous permettra par la suite d'interpréter les spectres d'excitation. Elle consiste à calculer les spectres d'excitation à 2 photons de la transition $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ de l'eau lorsque nous observons la réponse en fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ des molécules H₂O et D₂O. Ces calculs prennent en compte l'absorption des photons et la conversion d'énergie interne entre les états voisins \tilde{C} et \tilde{B} . L'étude théorique nous a permis de choisir des longueurs d'onde d'excitations pour lesquelles le rapport de l'intensité de fluorescence varie le plus avec la température. Nous avons ainsi calculé les courbes d'étalonnage qui permettent d'accéder à la température du milieu.

La troisième partie décrit les dispositifs expérimentaux qui nous permettront d'effectuer les mesures de fluorescence des molécules d'eau libres et sous pression.

La quatrième partie de cette thèse présente les résultats obtenus lors de l'application de la méthode FIL à 2 photons des molécules d'eau dans des milieux sous pression. L'étude de la fluorescence des molécules d'eau a été effectuée sous conditions atmosphériques dans un premier temps, puis sous pression de gaz. Nous avons tout d'abord mesuré des spectres de fluorescence des molécules d'eau. Ces mesures ont nécessité de nombreuses précautions expérimentales, du fait de la très faible intensité de ce signal. Nous avons ainsi pu fixer le domaine spectral de la fluorescence à laquelle la contribution de la fluorescence parasite est minimale. La comparaison des spectres mesurés avec ceux calculés dans la partie théorique nous a permis de quantifier les processus prédissoziatifs de l'état \tilde{C} . Nous avons ensuite étudié la spectroscopie des molécules d'eau sous pression d'argon puis sous pression d'azote,

ce gaz étant le plus abondant dans l'atmosphère. Nous avons constaté que lorsque la pression d'azote dépasse 5 bars, de nouveaux complexes collisionnels se créent sous l'influence du rayonnement laser. Nous avons discuté d'une éventuelle explication de la formation de ces complexes.

La dernière partie de notre étude est consacrée à l'étude expérimentale de la spectroscopie des molécules d'eau confinées dans des agrégats de gaz rares. Ces agrégats ont été créés artificiellement par l'expansion adiabatique d'un gaz à travers une buse. Les agrégats dopés ont été excités à l'aide d'un rayonnement synchrotron. Nous avons étudié l'influence de l'environnement condensé sur les voies réactionnelles induite par une excitation photonique. Cette expérience pourrait servir une approche d'un modèle physique du procédé RESS.

II. Etude bibliographique des molécules H_2O et D_2O

II.1 Introduction

La spectroscopie des états électroniques des molécules d'eau a fait l'objet de nombreuses études. Elles ont permis d'obtenir des informations sur les constantes spectroscopiques, la géométrie moléculaire, les voies réactionnelles, etc. Les premiers travaux d'absorption des molécules d'eau ont été réalisés dans l'infrarouge. Ils sont présentés par Hertzberg (1966). Ils ont permis de caractériser les niveaux vibrationnels et rotationnels de l'état fondamental de la molécule d'eau.

La plupart des travaux ont été consacrés à l'absorption de photons. Des études de fluorescence ont été réalisées par Docker et al. (1985) et Meijer et al. (1986). Elles restent toutefois rares compte tenu du faible signal de fluorescence émis par les molécules d'eau. Elles émettent un signal dès qu'elles sont excitées par des rayonnements d'énergie de 10 eV environ. Seul l'état électronique excité \tilde{C} émet un signal de fluorescence lors de sa relaxation vers l'état \tilde{A} . L'état \tilde{C} est le troisième état électronique excité accessible par l'absorption d'un rayonnement d'environ 10 eV à partir de l'état fondamental. Il correspond au premier état de Rydberg des molécules d'eau. L'énergie potentielle d'une orbitale de Rydberg se calcule en supposant que les électrons de cette orbitale sont suffisamment éloignés du cœur pour considérer que les charges des orbitales d'énergies inférieures peuvent être regroupées en une charge ponctuelle lors des calculs des niveaux d'énergie. Dans ce cas, le potentiel est coulombien et l'Hamiltonien est de la même forme que celui de l'atome d'hydrogène. La fluorescence des molécules peut être étudiée grâce aux spectres de fluorescence et aux spectres d'excitation. Les spectres d'excitation permettent de mesurer l'intensité de fluorescence d'une transition fixée à différentes longueurs d'onde d'excitation. Ils donnent de nombreuses informations sur les transferts d'énergie qui se produisent après l'absorption de photons par les molécules d'eau. Lorsque les molécules d'eau sont excitées vers des états électroniques d'énergies supérieures, elles se dissocient. Le signal de fluorescence accessible à partir de ces états est dû aux fragments OH, H, O et H₂ issus de leur dissociation. La fluorescence de la transition OH(A → X) est détectable dès que l'énergie d'excitation des molécules d'eau est supérieure à 9 eV. La dissociation des molécules H₂O en O + H₂ ou en O+H+H nécessite une énergie beaucoup plus importante que la dissociation en OH + H. Lorsque l'énergie d'excitation est supérieure à 12,6 eV, ces quatre espèces coexistent avec les ions H₂O⁺. Le signal de fluorescence des ions excités H₂O⁺* est observable dans la queue des comètes interstellaires (Lew et al., 1973, Benvenuti et al., 1974 et Hertzberg et al., 1974). Le

calcul des surfaces de potentiel de H_2O dans ses différents états a fait l'objet de nombreuses études parmi lesquelles nous pouvons citer Gangi et al. (1971), Flouquet et Horsly (1974), Murell et al. (1981), Théodorakopoulos (1985) et plus récemment Van Harreveld et al. (1999), A.H. Zanganeh (2000). Les courbes de potentiel de l'état fondamental, des 3 premiers états excités de H_2O et de l'état fondamental de H_2O^+ sont présentées sur la figure 2.1. Leurs limites de dissociation y sont indiquées.

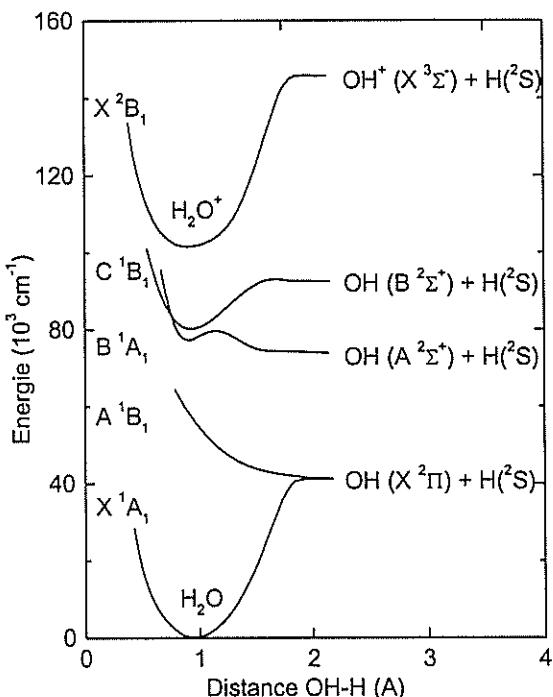


Fig. 2.1 : courbes de potentiel de l'état fondamental et des trois premiers états excités de H_2O et de l'état fondamental de H_2O^+ . Ces courbes de potentiel ont été simulées dans les travaux présentés par Tsurubuchi en 1975.

Les molécules d'eau n'absorbent pas de rayonnement UV-visible. Les premières bandes d'absorption apparaissent dans le domaine VUV.

Ce chapitre fait le point sur les connaissances théoriques actuelles des molécules d'eau. **Comme nous l'avons indiqué la méthode FIL s'applique à des molécules d'eau isolées les unes des autres. C'est la raison pour laquelle nous ne présentons dans cette étude que les travaux réalisés en phase gazeuse.** Ce chapitre présente la structure moléculaire de l'eau, son spectre d'absorption et de fluorescence, ses états d'excitation. Une étude similaire pourrait être effectuée pour la molécule d'eau lourde D_2O . Cependant, cette

molécule est tout à fait similaire à H_2O : seule la masse du noyau ainsi que les durées de vie des états excités changent, ce qui n'influe que sur les valeurs des données spectroscopiques.

II.2 Présentation de la molécule H_2O .

II.2.1 Structures géométriques et électroniques

II.2.1.1 Structure géométrique

La géométrie de la molécule d'eau peut être déduite de l'approximation L.C.A.O (Linear Combination of Atomic Orbitals), selon laquelle les fonctions d'ondes moléculaires sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques des espèces qui constituent la molécule (Mulliken 1942). En effet, la valeur des intégrales de recouvrement des orbitales atomiques des atomes de la molécule peut être optimisée de manière à ce que l'énergie potentielle de la molécule soit minimale.

En position pliée, la molécule H_2O possède un axe de symétrie d'ordre deux $\text{C}_2(\text{Oz})$ et deux plans de réflexions perpendiculaires l'un par rapport à l'autre, $\sigma_v(\text{xOz})$ et $\sigma_v(\text{yOz})$. Ces éléments de symétrie sont présentés sur la figure 2.2a, en supposant que le système d'axe est centré sur l'atome d'oxygène.

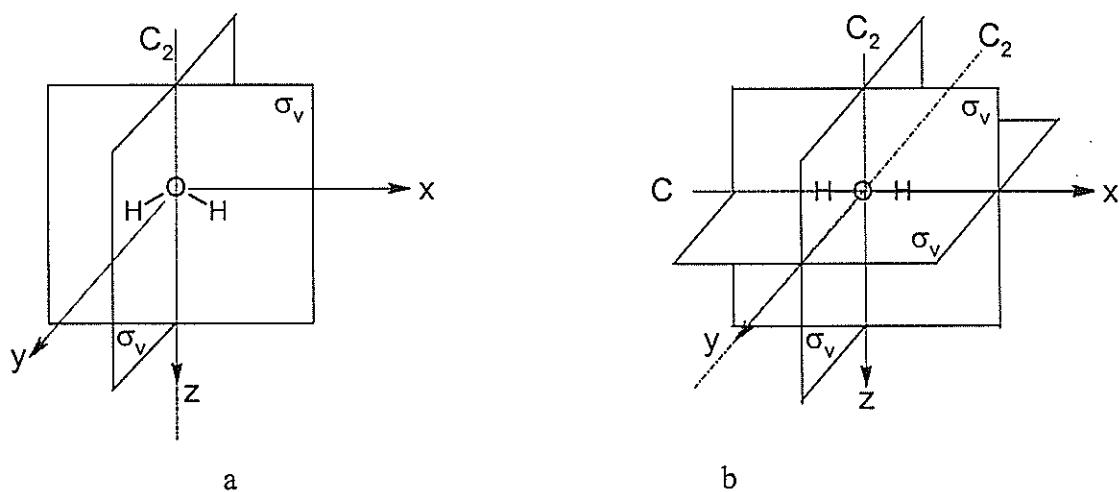


Fig. 2.2 : présentation schématique des éléments de symétrie de la molécule H_2O en configuration coudée (a) et en configuration linéaire (b).

Elle appartient donc au groupe de symétrie C_{2v} , dont les caractères sont représentés dans le tableau 2.1

En position linéaire, la molécule H_2O possède un axe de symétrie d'ordre 2, une infinité de plans de symétrie σ_v , un centre d'inversion et un axe de symétrie C_2 représentés sur la figure 2.2b, en gardant le même système d'axe que dans le cas de la molécule coudée. Elle appartient dans ce cas au groupe de symétrie $D_{\infty h}$. Quelques caractères de ce groupe sont représentés dans le tableau 2.2.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xOz)$	$\sigma_v(yOz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

Tableau 2.1: éléments du groupe de symétrie C_{2v}

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\Phi}$	σ_v	i	$2S_{\infty}^{\Phi}$	C_2
$A_{1g} \equiv \Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1
$A_{2g} \equiv \Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1
$E_{1g} \equiv \Pi_g$	2	$2\cos\phi$	0	2	$-2\cos\phi$	0
$E_{2g} \equiv \Delta_g$	2	$2\cos 2\phi$	0	2	$2\cos 2\phi$	0
$E_{3g} \equiv \Phi_g$	2	$2\cos 3\phi$	0	2	$-2\cos 3\phi$	0
.
.
.
$A_{1u} \equiv \Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1
$A_{2u} \equiv \Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1
$E_{1u} \equiv \Pi_u$	2	$2\cos\phi$	0	-2	$2\cos\phi$	0
$E_{2u} \equiv \Delta_u$	2	$2\cos 2\phi$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	0
$E_{3u} \equiv \Phi_u$	2	$2\cos 3\phi$	0	-2	$2\cos 3\phi$	0

Tableau 2.2: éléments du groupe de symétrie $D_{\infty h}$.

II.2.1.2 Configurations électroniques

La configuration électronique de l'oxygène, qui possède huit électrons, s'écrit $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$. Celle de l'hydrogène, qui n'en possède qu'un seul, s'écrit $(1s)$. L'approximation L.C.A.O conduit à l'existence d'orbitales moléculaires qui sont en fait des combinaisons linéaires des orbitales atomiques des atomes engagés dans les liaisons de la molécule. Elles sont présentées sur la figure 2.3. Une étude détaillée de ces orbitales nous amène à conclure quant au caractère liant de ces liaisons :

- L'orbitale $1\sigma_g$ ($1a_1$) est une orbitale de cœur : elle ne participe pas aux liaisons. Elle correspond en fait à l'orbitale $(1s)$ de l'oxygène.
- En configuration pliée, les orbitales $1b_2$, $2a_1$, $3a_1$ sont des orbitales liantes, les orbitales $1b_1$, $2b_1$ sont non liantes tandis que les orbitale $4a_1$, $2b_2$ et $5a_1$ sont antiliantes.
- En configuration linéaire, les orbitales $1\sigma_u$ et $2\sigma_g$ sont liantes, les orbitales $1\pi_u$ et $1\pi_g$ sont non liantes et les orbitales $3\sigma_g$ et $2\sigma_u$ sont anti-liantes.

La connaissance du caractère liant, non liant ou anti-liant d'une liaison joue un rôle capital dans la géométrie d'une molécule car une liaison liante tend à rapprocher les atomes tandis qu'une liaison anti-liante tend à les éloigner et une liaison non liante n'a aucun effet. L'angle de liaison HÔH et les distances O-H de la molécule peuvent ainsi être déterminées par la méthode L.C.A.O. Ainsi l'angle d'équilibre et la distance O-H de la molécule sont de $105,2^\circ$ et $0,956 \text{ \AA}$ dans l'état fondamental et de 106° et $1,01 \text{ \AA}$ dans l'état $\tilde{\text{C}}$.

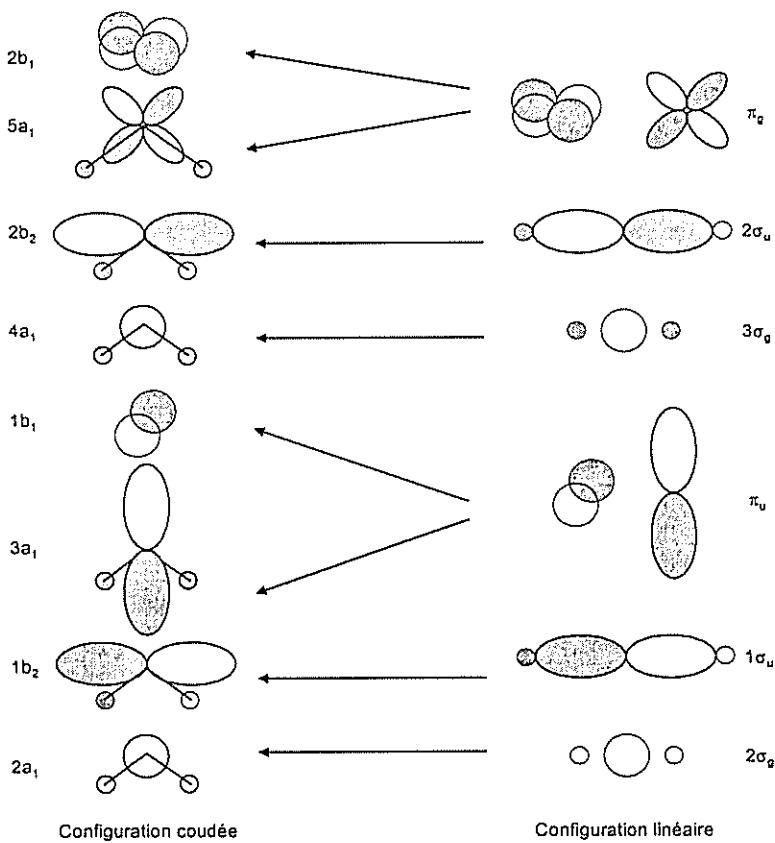


Fig. 2.3 : présentation schématique des O.M de la molécule H_2O en configuration coudée et linéaire. Les corrélations entre les orbitales de la molécule H_2O en configuration coudée et linéaire sont indiquées par des flèches.

II.2.1.3 Etude de la stabilité des orbitales moléculaires

La stabilité des orbitales moléculaire a été étudiée par Mulliken (1942) et par Walsh (1953). Ces études ont abouti à la construction d'un diagramme, dit diagramme de Walsh. Il est construit en faisant varier la géométrie des molécules (dans le cas de l'eau l'angle de liaison H-O-H). Si la valeur de l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques augmente, l'énergie potentielle de l'orbitale moléculaire diminue et la stabilité de la molécule augmente et réciproquement. Le diagramme de Walsh de la molécule H_2O est donné par la figure 2.4.

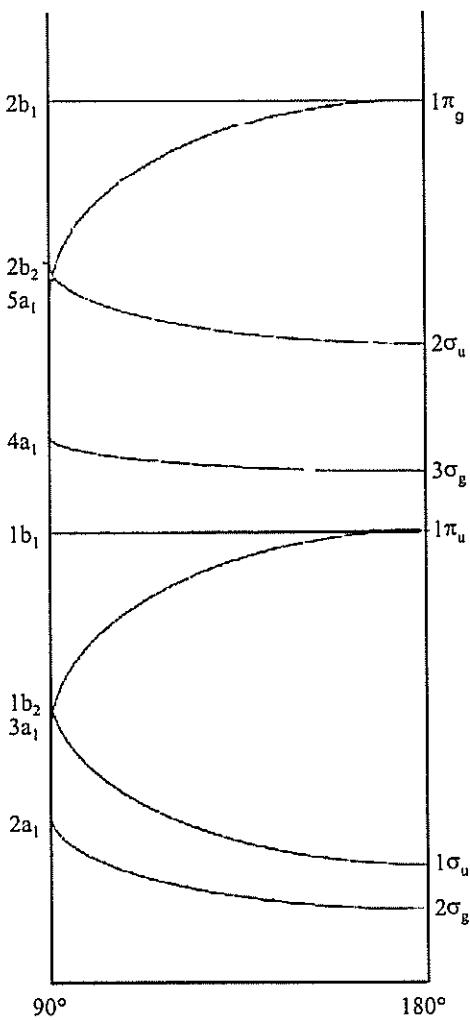


Fig. 2.4 : diagramme de Walsh des premiers états excités de la molécule H_2O .

La molécule d'eau possède 10 électrons au total. Les orbitales d'énergie inférieure ou égale à celle de ($1b_1$) sont donc remplies dans l'état fondamental. Des électrons remplissent les niveaux supérieurs lorsque nous accédons aux états excités. Le tableau 2.3 représente l'occupation des orbitales moléculaires pour l'état fondamental et les premiers états excités. Remarquons que seuls les états singulets de spin sont accessibles à partir de l'état fondamental. On voit ainsi que le premier état d'excitation de la molécule d'eau $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1$ correspond au passage d'un électron de l'orbitale ($1b_1$) à l'orbitale ($4a_1$).

Configuration coudée		Configuration linéaire
$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^0(2b_2)^0(5a_1)^0(2b_1)^0$	$\tilde{X}^1 A_1$	$(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^0(2\sigma_u)^0(1\pi_g)^0$
$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^1(2b_2)^0(5a_1)^0(2b_1)^0$	$\tilde{A}^1 B_1, ({}^3 B_1)$	$(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^1(2\sigma_u)^0(1\pi_g)^0$
$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^2(4a_1)^1(2b_2)^0(5a_1)^0(2b_1)^0$	$\tilde{B}^1 A_1, ({}^3 A_1)$	
$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^2(4a_1)^0(2b_2)^1(5a_1)^0(2b_1)^0$	${}^1 B_2, ({}^3 B_2)$	$(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^0(2\sigma_u)^1(1\pi_g)^0$
$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^0(2b_2)^1(5a_1)^0(2b_1)^0$	${}^1 A_2, ({}^3 A_2)$	
$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^0(2b_2)^0(5a_1)^1(2b_1)^0$	$\tilde{C}^1 B_1, ({}^3 B_1)$	
$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1(4a_1)^0(2b_2)^0(5a_1)^0(2b_1)^1$	$\tilde{D}^1 A_1, ({}^3 A_1)$	$(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^0(2\sigma_u)^0(1\pi_g)^1$
$(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^2(4a_1)^0(2b_2)^0(5a_1)^0(2b_1)^1$	$\tilde{E}^1 B_1, ({}^3 B_1)$	

Tab. 2.3: configurations électroniques de l'état fondamental et des 4 premiers états excités de H₂O en configuration coudée et linéaire. Les états électroniques entre parenthèses sont des états qui ne sont pas accessibles à partir de l'état fondamental.

Le deuxième état excité ($\tilde{B}^1 A_1$) correspond au passage d'un électron de l'orbitale (3a₁) à l'orbitale (4a₁). Notons que les règles de sélection des transitions électroniques interdisent l'accès des molécules d'eau vers les états ${}^1 A_2$ et ${}^1 B_2$ à partir de l'état fondamental. C'est la raison pour laquelle ces deux états, appelés communément « Voies sombres » n'ont fait l'objet que de très peu d'études. C'est également la raison pour laquelle ils ne sont pas classifiés parmi les états excités de l'eau.

Si la longueur d'onde d'excitation est inférieure ou égale à 124nm, un électron passe d'une orbitale électronique à une orbitale de Rydberg. Ainsi, un électron passe de l'orbitale 1b₁ à l'orbitale 3pa₁ ≡ 5a₁ pour une excitation de l'état fondamental vers l'état ($\tilde{C}^1 B_1$). C'est le premier état de Rydberg accessible à partir de l'état fondamental. Nous nous intéresserons par la suite qu'aux orbitales de Rydberg ns : a₁ (σ_g), np : b₂ (σ_u) ; a₁, b₁ (π_u) et nd : a₁ (σ_g) ; a₂, b₂ (π_g) ; a₁, b₁ (δ_g). n est un entier compris entre 1 et +∞ et les notations entre parenthèses correspondent aux orbitales des molécules d'eau appartenant au groupe de symétrie D_{∞h}.

II.2.1.4 Diagramme de corrélation des états électroniques

Lors de la photodissociation de l'eau, les molécules changent de symétrie : elles passent de la symétrie C_{2v} à la symétrie C_s en passant par la symétrie $D_{\infty h}$ puis $C_{\infty v}$. Les tables de symétrie des groupes C_{2v} et $D_{\infty h}$ sont données par les tableaux 2.1 et 2.2, dont les résultats ont été établis par Hertzberg en 1966 et Tsurubuchi en 1975. Le tableau 2.3 montre les corrélations entre les états d'énergie des configurations coudée et linéaire.

Un diagramme de corrélation entre les différents états électroniques de la molécule d'eau, présenté sur la figure 2.5, peut être établi en fonction des différentes configurations géométriques de la molécule d'eau, sachant que lors du passage d'une symétrie à une autre, l'ordre de croissance de l'énergie des électrons est conservé. En d'autres termes, si les états électroniques sont représentés par des segments et qu'on les relie entre eux, les états de même symétrie ne se croisent pas. Les états d'énergie du diagramme de corrélation de la figure 2.5 sont représentés pour les états singulets de spin. Ce sont les seuls états accessibles à partir de l'état fondamental ($\Delta S = 0$), lui-même singulet de spin. Ce type de diagramme a été étudié en détail, notamment par Tsurubuchi (1975) et par Dutuit et al. (1985), dans le but d'obtenir plus de précision sur les différents produits qui se forment lors de la dissociation de l'eau. Il donne des informations sur le caractère dissociatif des états électroniques, sur les éventuels produits issus de sa dissociation ainsi que sur les corrélations entre les niveaux électroniques des différents états de symétrie de H_2O et les couplages entre les niveaux électroniques d'un même état de symétrie.

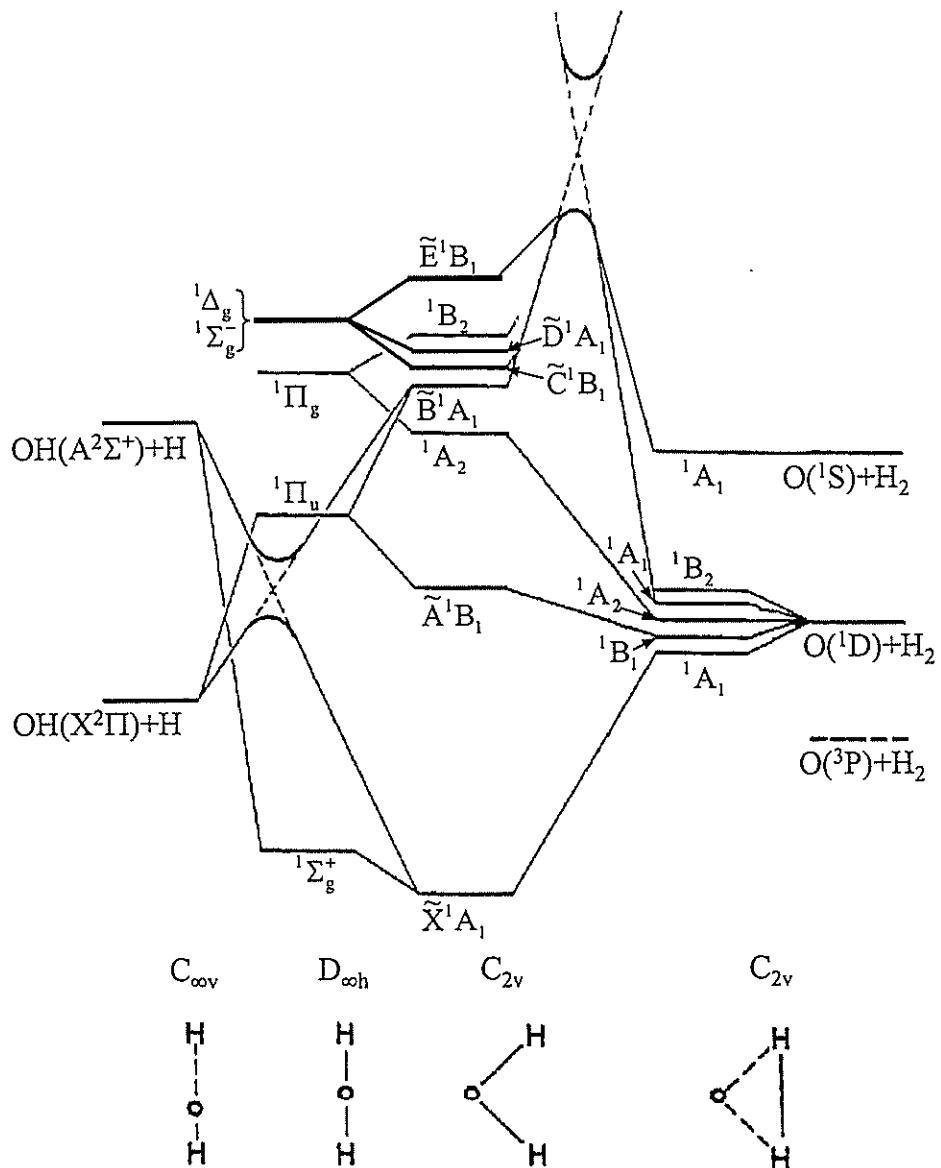


Fig. 2.5 : diagramme de corrélation entre les états singulets de spin de H_2O et les produits issus de sa prédissociation. Ce diagramme a été établi par Zanganeh en 2000.

Ce diagramme montre que l'état $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1$ est corrélé avec la limite de dissociation $\text{OH}(\text{X}^2\Pi) + \text{H}$ par l'intermédiaire de l'état ${}^1\Pi_u$ de la molécule d'eau en configuration linéaire. Cette limite de dissociation est énergétiquement plus basse ; l'état $\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1$ de l'eau est donc dissociatif. Cette instabilité vient du fait que l'orbitale anti-liante $4a_1$ est peuplée. Il en est de même pour la molécule D_2O .

La figure 2.5 montre que les états $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}})$ et $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{A}})$ ont les mêmes limites de dissociation. Ce sont les composantes de Renner-Teller de l'état ${}^1\Pi_u$ de la molécule d'eau en

configuration linéaire. Une intersection conique permet la dissociation de $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}})$ vers la limite $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{H}({}^2\text{S})$. L'état $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}})$ est donc corrélé avec les limites de dissociation $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{H}({}^2\text{S})$ et $\text{OH}(\text{X}^2\Pi) + \text{H}({}^2\text{S})$.

Les limites de dissociation de $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}}, \tilde{\text{D}}, \tilde{\text{E}})$ en $\text{O} + \text{H}_2$ sont également couplées. Les phénomènes de dissociation de ces états en $\text{O} + \text{H}_2$ sont limités par une barrière de potentiel importante, puisque aucune liaison anti-liante n'est peuplée.

II.2.2 Spectroscopie de $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$

Cette partie a pour but de présenter les travaux sur la spectroscopie de la molécule d'eau et des fragments issus de sa dissociation.

II.2.2.1 Spectroscopie de l'état fondamental de l'eau

La surface de potentiel de l'état fondamental de H_2O montre que les calculs effectués par Hertzberg en 1966 démontrent que l'énergie de la liaison H-OH de l'état fondamental de l'eau est de 5,113 eV. Les premiers travaux sur les spectres infrarouges de l'eau ont été effectués par Randall et al. en 1937. Ces travaux ont permis d'établir des spectres rotationnels de l'eau entre 18 et 75 μm . Par la suite, l'étude de cet état a fait l'objet de nombreux travaux. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer Theodorakopoulos et al. (1985), Häusler et al. (1987). Le spectre d'absorption de H_2O a été calculé par Cohle en 1977 et le spectre expérimental a été mesuré par Häusler et al. en 1987. Le spectre d'absorption de H_2O dans l'IR lointain est représenté sur la figure 2.6.

Polyansky a mesuré, en 1996, des spectres de transitions rotationnelles dans les bandes vibrationnelles (000), (010) et dans les bandes vibrationnelles de plus hautes énergies (020), (100) et (001) en 1997. Ces spectres ont été mesurés à hautes températures.

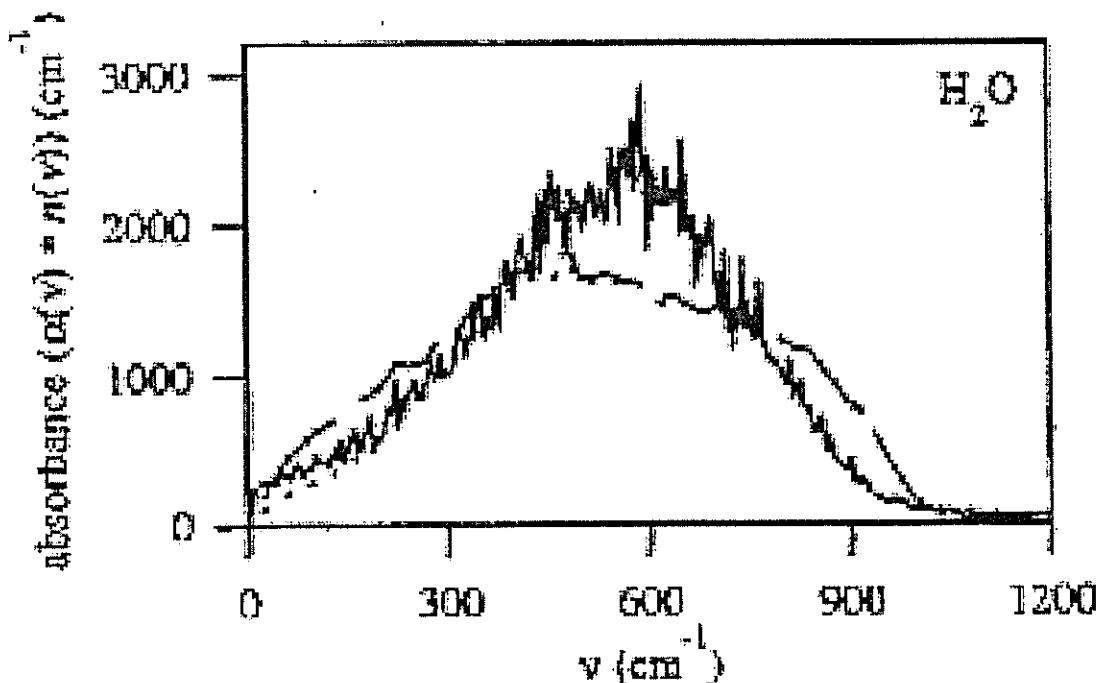


Fig. 2.6 : simulation du spectre d'absorption de H₂O dans l'IR. Ce spectre a été calculé en assimilant la molécule H₂O à un dipôle permanent. Ce spectre a été mesuré par Kindt et al. en 1996.

II.2.2.2 Spectroscopie du premier état excité

L'état $\tilde{A}'B_1$ est accessible lorsque les molécules d'eau sont excitées avec une énergie de l'ordre de 7,9 eV (157 nm). La surface de potentiel, présentée sur la figure 2.7, n'a pas de minimum. Elle conduit donc à une dissociation rapide. L'angle H-OH s'ouvre au fur et à mesure que la liaison H-OH s'allonge. Cet état est donc dissociatif. Les produits issus de cette dissociation sont OH($X^2\Pi$) et H(2S). La dissociation de la molécule d'eau par ce processus a fait l'objet de nombreux travaux, parmi lesquels nous pouvons citer ceux de Andresen et al. (1982, 1983, 1984, 1985 et 1987) et de Schinke et al. (1985, 1986, 1988). Il est de ce fait bien compris puisque la théorie prédit de manière très précise les résultats expérimentaux.

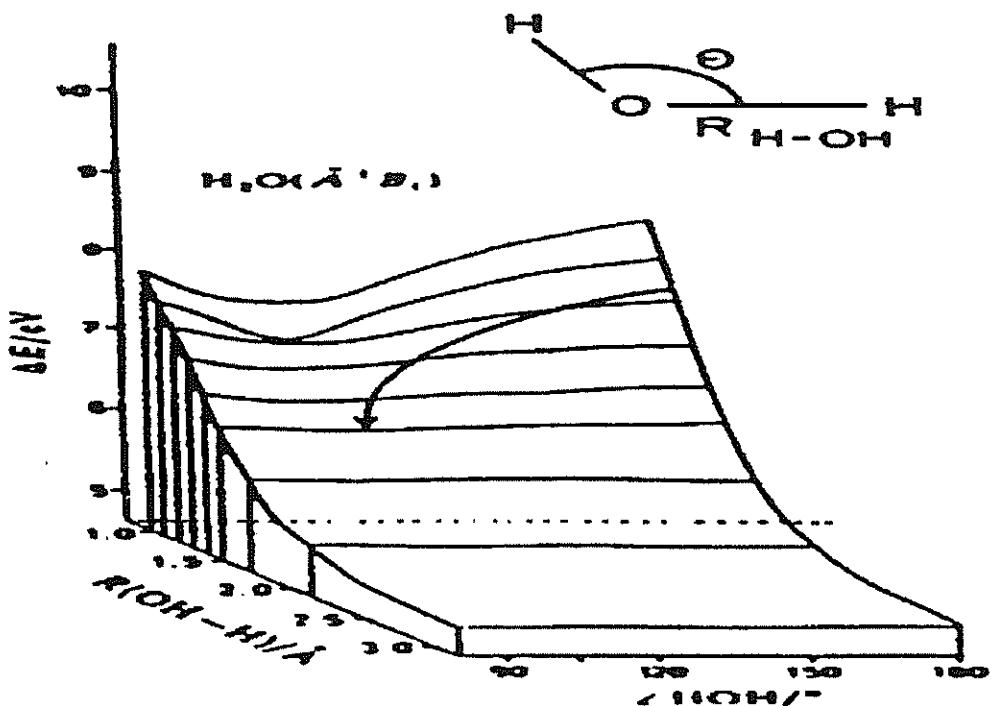


Fig. 2.7 : représentation de la surface de potentiel de $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{A}}^1\text{B}_1)$

en fonction de l'angle de liaison HÔH et de la distance H-OH d'après les travaux de Theodorakopoulos et al. (1985).

Le spectre d'absorption de la transition $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{A}} \leftarrow \tilde{\text{X}})$, représenté sur la figure 2.8, a été mesuré par Lee et Suto en 1986. La première bande d'absorption, qui correspond à la transition $\tilde{\text{A}} \leftarrow \tilde{\text{X}}$, s'étend de 140 nm à 190 nm. Comme la théorie le prévoit, cette bande est lisse et continue. La section efficace d'absorption est maximale à 165 nm pour H_2O et 166 nm pour D_2O . Cet état a fait l'objet de nombreuses études parmi lesquelles nous pouvons citer Theodorakopoulos et al. en 1985 et par Engel et al. en 1986 et en 1991. Les figures présentées dans toute l'étude bibliographique sont originales. Les légendes de certaines d'entre elles sont par conséquent susceptibles de ne pas apparaître en français.

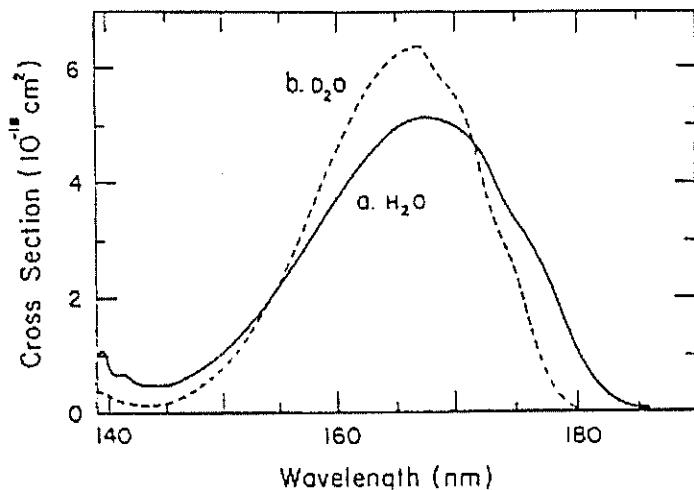


Fig. 2.8 : spectre d'absorption de H₂O et D₂O dans la première bande d'absorption. Ces résultats sont extraits des travaux de Lee et Suto en 1986.

II.2.2.3 Spectroscopie du second état excité

L'état $\tilde{B}^1 A_1$ est accessible lorsque l'énergie d'excitation des molécules d'eau est de 8,9 eV (140 nm). Compte tenu que la limite de dissociation est corrélée avec 2 états électroniques de OH différents, la surface de potentiel de cet état est plus difficile à calculer. La dissociation des molécules d'eau aboutit à OH(A² Σ^+) + H(²S) et OH(X² Π) + H(²S). La spectroscopie de cet état a été étudiée notamment par Théodorakopoulos et al. (1985), Flouquet et Horsey (1974) et A.H. Zanganeh (thèse, 2000). Les calculs relatifs à la surface de potentiel de cet état, présentée sur la figure 2.9, ont été effectués par Flouquet et al. (1974) et Théodorakopoulos et al. (1985). Elle a été calculée en supposant qu'une seule liaison O-H varie tandis que l'autre reste constante à 1,8 u.a. Les termes relatifs aux degrés de liberté dus à la vibration de O-H ont été négligés par rapport aux termes dus aux autres degrés de liberté. Cette approximation a été validée par les résultats expérimentaux obtenus par Carrington en 1964. Ces travaux ont montré que le processus de dissociation des molécules d'eau dans l'état \tilde{B} est un processus vibrationnellement adiabatique.

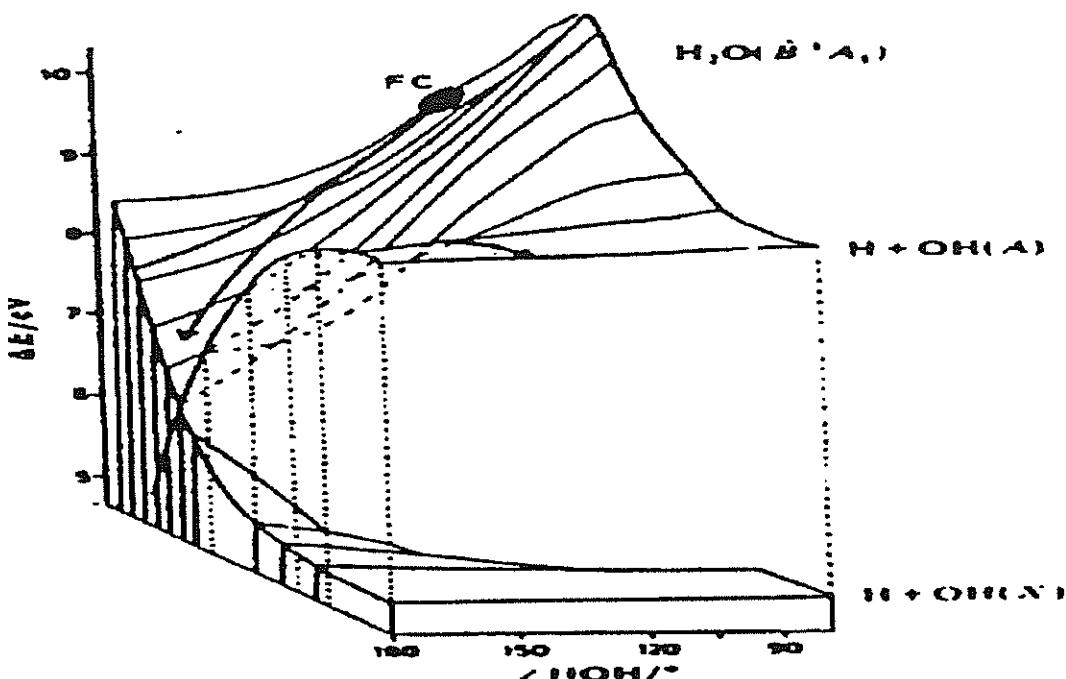


Fig. 2.9 : représentation de la surface de potentiel de $\text{H}_2\text{O}(\widetilde{\text{B}}^1 \text{A}_1)$ d'après les travaux de Theodorakopoulos et al. en 1985.

La spectroscopie de cet état a été étudiée notamment par Von Dirke en 1993. Nous pouvons également citer les travaux de Théodorakopoulos (1985) et Heumann (1990) qui ont permis de mieux comprendre l'influence de l'excitation des molécules H_2O vers cet état sur les voies réactionnelles de dissociation. L'étude de cet état a montré que d'une part l'angle de liaison $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$ des molécules $\text{H}_2\text{O}(\widetilde{\text{B}})$ s'ouvre jusqu'à 180° , de sorte que les molécules se retrouvent dans l'état ${}^1\Pi_u$ qui se dissocie en $\text{OH}(X) + \text{H}$, et que, d'autre part, elles se dissocient vers la limite $\text{OH}(\text{A}) + \text{H}({}^2\text{S})$.

II.2.2.4 Spectroscopie du troisième état excité

Pour accéder à l'état $\widetilde{\text{C}}$, qui est le premier état de Rydberg, il faut fournir une énergie d'excitation de 10 eV (124 nm). Sa durée de vie est très courte (2,5 ps pour H_2O et 6 ps pour D_2O). Cet état est prédisociatif. Il aboutit à la formation des fragments $\text{OH}(\text{A})$, $\text{OH}(X)$ et $\text{H}({}^2\text{S})$. Le signal de fluorescence des molécules $\text{H}_2\text{O}(\widetilde{\text{C}})$ est caractérisé par la transition

$\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$. Compte tenu de leur très courte durée de vie, le rendement quantique de fluorescence de cette transition est très faible.

Cet état est difficile à modéliser compte tenu de la conversion d'énergie interne entre les états électroniques \tilde{C} et \tilde{B} , dont les niveaux d'énergie sont très proches. Ce couplage a été modélisé empiriquement par Ashfold et al. (1986). Les différentes lois de modélisation de ces couplages seront explicités dans la partie théorique. La spectroscopie de cet état a été étudiée par Sorbie et Murrell (1974), Ashfold et al. (1983, 1984), Docker et al. (1985), Meiger et al. (1986), Kuge et al. (1988) et les travaux expérimentaux présentés par la suite s'appuient sur la spectroscopie de cet état excité.

Le spectre de fluorescence de $H_2O(\tilde{C})$ montre un continuum autour de 420 nm, attribué au signal de fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$. Le signal de fluorescence de cette transition, représenté sur la figure 2.10, a été mesuré par Docker et al. en 1986. Le spectre de fluorescence $D_2O(\tilde{C})$ est similaire à celui de H_2O . L'intensité de fluorescence des molécules $D_2O(\tilde{C})$ est plus élevée, compte tenu de leurs durées de vie respectives (2,5 ps pour H_2O et 6 ps pour D_2O).

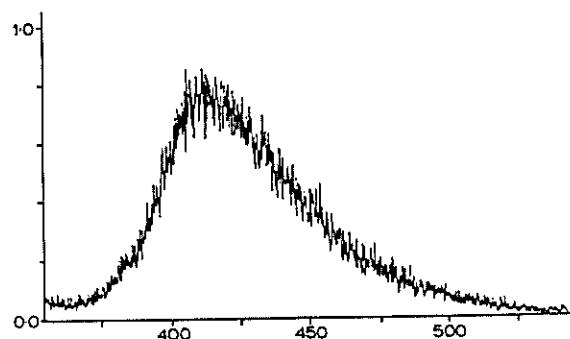


Fig. 2.10 : spectre de fluorescence de la transition $H_2O(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$ mesuré par Docker et al. en 1985.

D'autres études de cette transition ont permis de mesurer de spectres d'excitation. Ils ont été obtenus par un processus d'excitation des molécules d'eau à plusieurs photons autour de 10 eV. Les signaux de fluorescence mesurés en réponse à ces excitations correspondent aux transitions $H_2O(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$ et $OH(A \rightarrow X)$.

Le spectre d'excitation de l'eau à 3 photons représenté sur la figure 2.11 a été obtenu par Ashfold et al. en 1983.

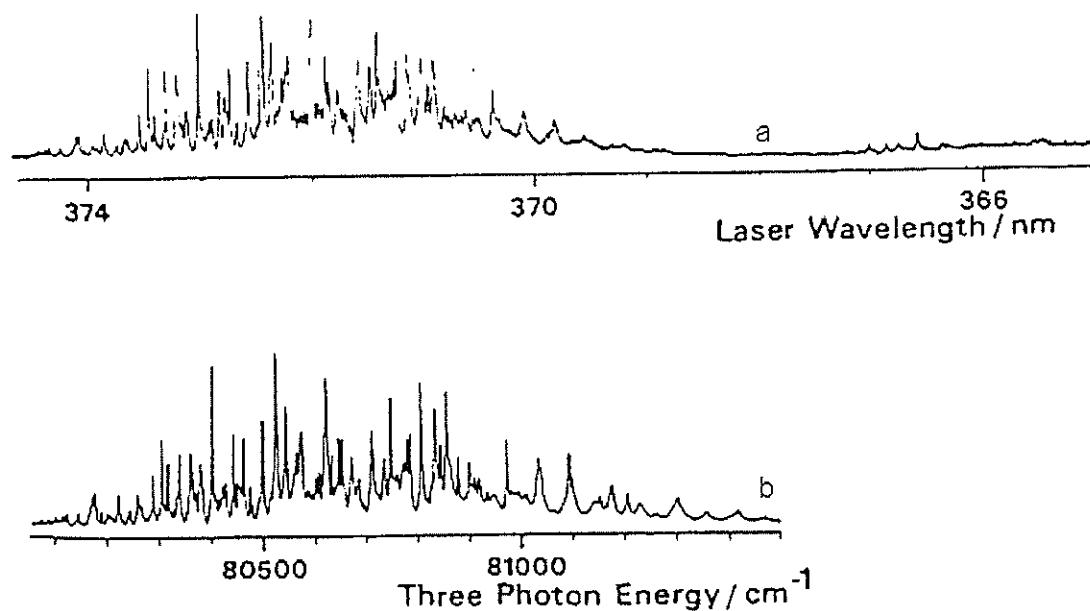


Fig. 2.11 : spectre d'excitation expérimental (a) et théorique (b) à 3 photons de la transition $H_2O(\tilde{X} \rightarrow \tilde{C})$ lorsque la réponse en fluorescence est mesuré autour de 420 nm, ce qui correspond à la transition $H_2O(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$. Ces spectres ont été présentés dans les travaux présentés par Ashfold et al. en 1983.

Meijer et al. ont mesuré et simulé des spectres d'excitation à 2 photons de la transition $H_2O(\tilde{X} \rightarrow \tilde{C})$ sur une plage de longueurs d'onde d'environ 0,46 nm, lorsque la réponse en fluorescence est mesurée autour de 420 nm (transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$). Ces spectres sont représentés sur la figure 2.12. La figure 2.13 montre le spectre d'excitation à 2 photons de D₂O pour des longueurs d'onde comprises entre 247,9 et 248,5 nm mesuré par Hodgson et al. en 1984 et 1985. Le signal de fluorescence mesuré en réponse à cette excitation est la transition D₂O($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$) autour de 420 nm.

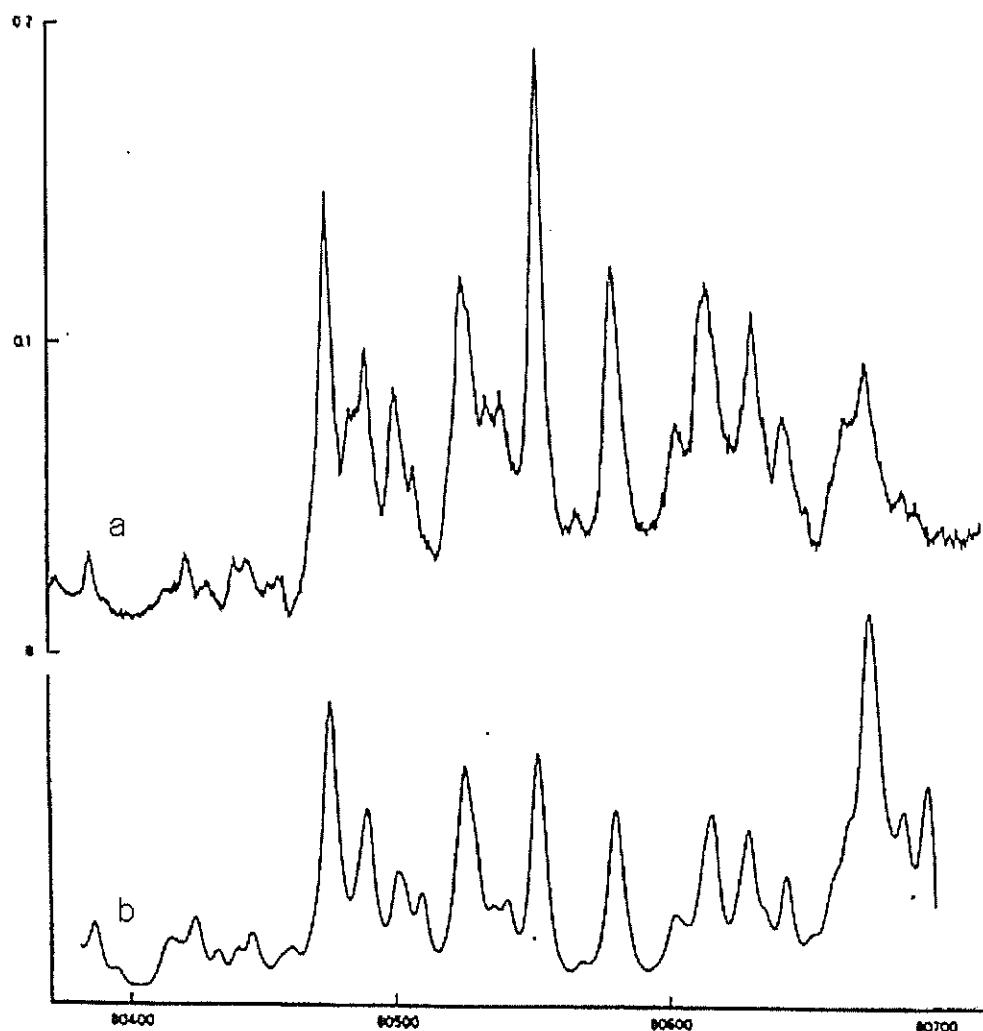


Fig. 2.12 : spectres d'excitation à 2 photons de la transition $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}} \leftarrow \tilde{\text{X}})$ lorsque la réponse en fluorescence est mesurée autour de 420 nm, ce qui correspond à la transition $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}})$. Le spectre expérimental (a) est comparé au spectre théorique (b). Ces travaux ont été réalisés par Meijer et al. en 1986.

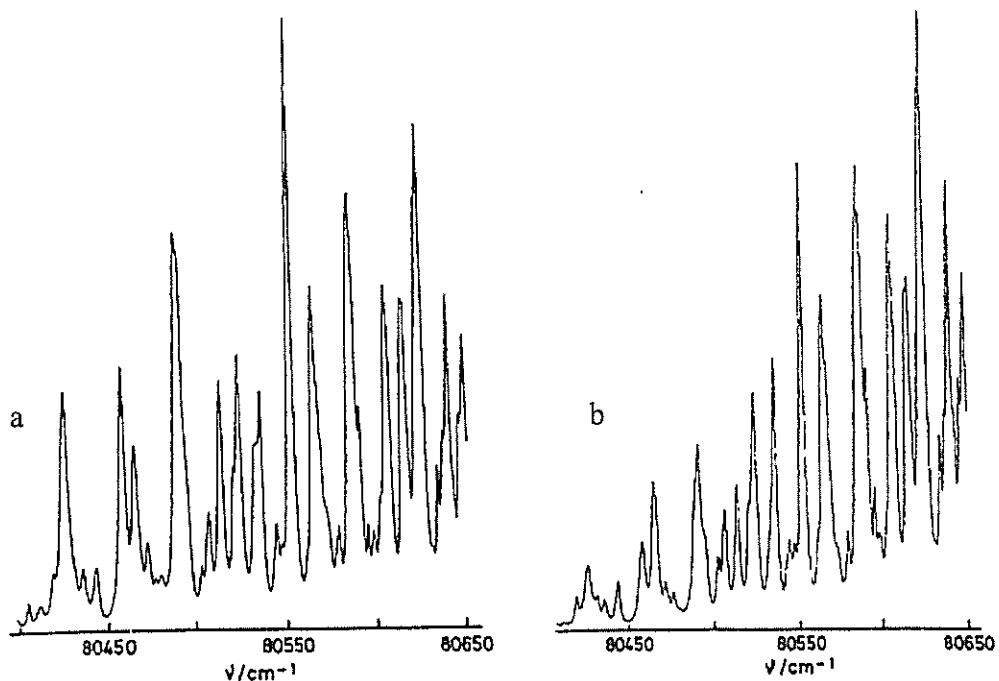


Fig. 2.13 : spectres d'excitation à 2 photons de la transition $D_2O(\tilde{X} \rightarrow \tilde{C})$ mesuré (a) et simulé (b) par Hodgson et al. en 1984. La réponse en fluorescence est le signal de la transition $D_2O(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$.

De nombreuses études ont été effectuées sur le processus de prédissociation des molécules d'eau excitées vers l'état \tilde{C} , parmi lesquelles nous pouvons citer Fotakis (1981), Hodgson et Dixon (1984, 1985). Cette dernière étude a permis de caractériser le processus de prédissociation de l'eau dans l'état \tilde{C}^1B_1 en fragments $OH(A^2\Sigma^+) + H(^2S)$. La transition $OH(A \rightarrow X)$ émet un signal autour de 315 nm. Le spectre de fluorescence de la transition $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ résolu en rotation est représenté sur la figure 2.14. Ce spectre a été mesuré par Hodgson et al. en 1984 et 1985. La longueur d'onde d'excitation est choisie de telle sorte que la transition $\tilde{C}(v'' = 0, 5_{15}) \leftarrow \tilde{X}(v' = 0, 5_{14})$ est stimulée. Le spectre de fluorescence de la transition $OD(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ dans des conditions identiques est similaire.

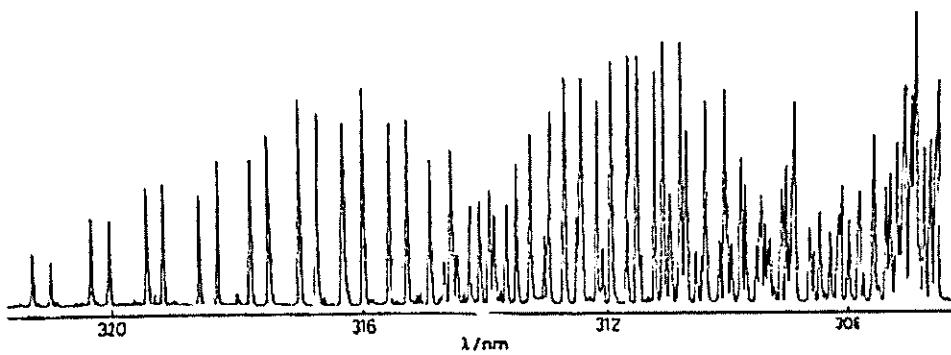


Fig. 2.14 : spectre de fluorescence de la transition $\text{OH}(\text{A}, \nu'=0) \rightarrow \text{OH}(\text{X}, \nu'=0)$ de H_2O après que les molécules d'eau aient été stimulées par une excitation de la transition $\tilde{\text{X}}(5_{14}) \rightarrow \tilde{\text{C}}(5_{15})$. La résolution spectrale est de 0,02 nm et la pression de H_2O est de 100 mtorr. Ce spectre a été présenté dans les travaux de Hodgson et al. en 1985.

La distribution de population rotationnelle des fragments $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+)$ issus de la prédissociation des molécules H_2O ont fait l'objet de nombreuses études, notamment par Carrington et al. (1964), Lee et al. (1978), Hodgson et al. (1985) et Zangaheh et al. (2000). La distribution de population rotationnelle des fragments $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma^+, \nu'=0)$ issus de la prédissociation des niveaux rotationnels 4_{14} et $3_{13} + 1_{11}$ du niveau vibronique $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}}, \nu'_1\nu'_2\nu'_3 = 000)$ est présentée sur la figure 2.15. Elle montre que les processus de dissociation des états $\tilde{\text{C}}$ de H_2O en $\text{OH}(\text{A})$ ne dépend pas du sous-état rotationnel vers lequel les molécules d'eau sont excitées. Les distribution de population rotationnelle de l'état vibronique $\text{OH}(\text{A}, \nu'=0)$ sont quasiment constantes en fonction de l'état rotationnel vers lequel les molécules d'eau dans l'état vibronique $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}}, \nu'' = 0)$ sont excitées. Par ailleurs, les états rotationnels de hautes énergies sont les plus peuplés, avec un maximum proche du plus haut état rotationnel accessible, pour une énergie d'excitation donnée. L'énergie vibrationnelle des fragments $\text{OH}(\text{A})$ issus de la prédissociation des molécules $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}}, \nu'' = 0)$ est généralement faible.

Ces tendances sont les mêmes lorsque l'énergie d'excitation augmente, jusqu'au seuil d'ionisation des molécules d'eau. Le processus de prédissociation des états $\tilde{\text{B}}$, $\tilde{\text{C}}$ et $\tilde{\text{D}}$ de l'eau

en fragments OH(A) + H pour différentes énergies d'excitation a fait l'objet de nombreuses études (voir Fillion, 2001). Les spectres de fluorescence de OH(A) permettent d'accéder aux distributions de population rotationnelle de OH(A, $v' = 0$), notamment grâce au programme LIFBASE élaboré par Luque (1999).

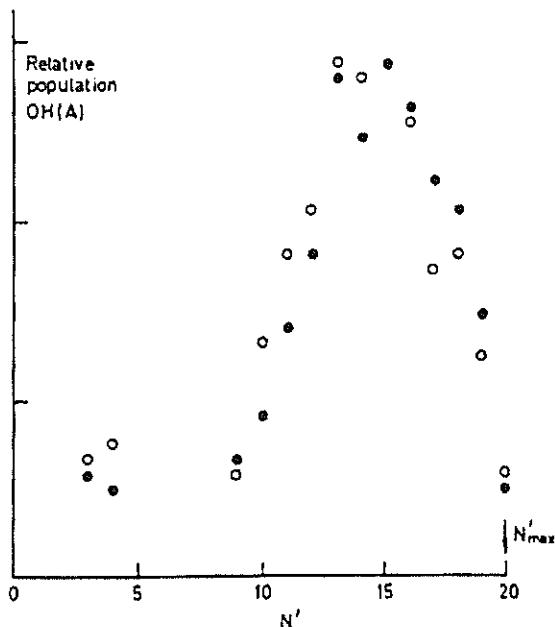


Fig. 2.15 : distribution de population rotationnelle des fragments OH($A^2\Sigma^+$, $v' = 0$) issus de la prédissociation des niveaux rotationnels 4_{14} (○) et $3_{13} + 1_{11}$ (●) du niveau vibronique $H_2O(\tilde{C}, v'_1 v'_2 v'_3 = 000)$. Cette distribution a été présentée dans les travaux de Hodgson et al. en 1985.

II.2.2.5 Spectroscopie des états de Rydberg d'énergies supérieures

Les énergies supérieures à 10 eV correspondent aux états de Rydberg des molécules d'eau. Les spectres d'absorption de H_2O et de D_2O dans un domaine d'énergies comprises entre 10 et 20 eV ont été mesurés notamment par Gürtler et al. (1977), Wang et al. (1977) et Suto et al. (1986). Les spectres, présentés sur les figures 2.16 et 2.17, sont structurés en-dessous du seuil d'ionisation. Au-dessus de 12,6 eV, le continuum de photoionisation apparaît.

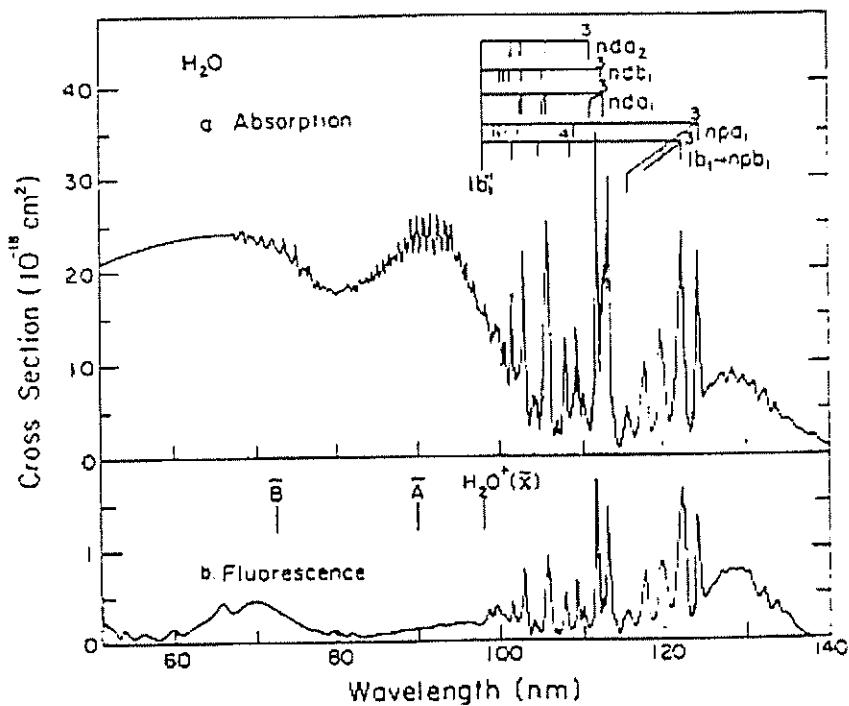


Fig. 2.16 : spectre d'absorption de H_2O pour des longueurs d'onde inférieures à 140 nm.
Ce spectre a été mesuré par Lee et Suto en 1986.

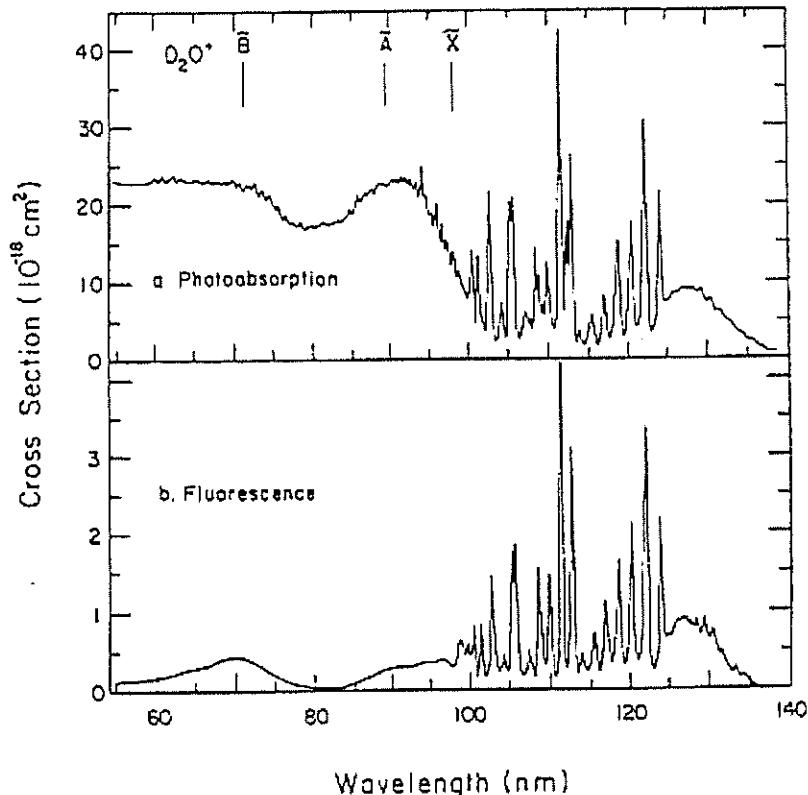


Fig. 2.17 : spectre d'absorption de D_2O pour des longueurs d'onde inférieures à 140 nm.
Ce spectre a été mesuré par Lee et Suto en 1986.

Les spectres sont marqués par les raies des transitions électroniques vers les états de Rydberg $1b_1 \rightarrow nsa_1$, qui apparaissent dès 73271 cm^{-1} (136 nm), $1b_1 \rightarrow npa_1$, dès 80604 cm^{-1} (124 nm), $1b_1 \rightarrow npb_1$, dès 82038 cm^{-1} (121 nm) et $1b_1 \rightarrow npd_1$, à partir de 89726 cm^{-1} (111 nm). Ces raies sont visibles jusqu'au seuil d'ionisation situé à $101746 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ (~98 nm). Ces transitions mettent en jeu un électron de l'orbitale externe de l'état fondamental $1b_1$. La série de transitions qui font intervenir l'orbitale interne $3a_1$ a été étudiée par Wang et al. (1977). La série due aux transitions $3a_1 \rightarrow nsa_1$ apparaît entre 69832 cm^{-1} et $11620 \pm 60 \text{ cm}^{-1}$ (86 nm).

Lors de leurs relaxations vers les états électroniques d'énergies inférieures, les états de Rydberg de l'eau sont susceptibles de se dissocier. Tsurubuchi a étudié les différents processus de dissociation de l'eau en 1975. Wu et al. (1988) a également étudié, la spectroscopie des fragments issus de la dissociation de l'eau. Ces travaux ont abouti aux résultats présentés dans le tableau 2.4. Il montre que seul OH^* émet un signal de fluorescence lorsque l'énergie d'excitation de H_2O est sous le seuil d'ionisation. Nous ne nous intéresserons donc par la suite qu'à la fluorescence de OH^* . La dissociation de l'eau par d'autres voies a été étudiée par Steven et al. (2000). Ces travaux ont permis d'obtenir des informations sur les voies réactionnelles de dissociation de H_2O en $\text{O} + 2\text{H}$. Nous pouvons également citer les travaux de Kuge et al. (1988), qui ont porté sur la dissociation de l'eau en fragments $\text{O} + \text{H}_2$. Les spectres de fluorescence de OH(A) , OH(B) , OH(C) et de H^* ont été mesurés par Dutuit a établi, en 1985, pour différentes énergies d'excitation de H_2O .

Si la longueur d'onde d'excitation des molécules d'eau est comprise entre 90 et 130 nm, nous observons principalement la fluorescence $\text{OH}(B \rightarrow A)$. Si cette longueur d'onde d'excitation est comprise entre 70 et 90 nm, la fluorescence observée est essentiellement due aux transitions $\text{OH}(C \rightarrow X)$ et $\text{OH}(B \rightarrow X)$.

Si la longueur d'onde d'excitation de l'eau dans son état fondamental est inférieure à 130 nm, le signal de fluorescence que nous observons principalement est dû à la transition $\text{OH}(A \rightarrow X)$. Cette partie du spectre est large et continue.

Produits de la dissociation	Seuil d'énergie eV (nm)	Fluorescence	Remarques
$H_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$	4,988 (248,6)		Transition de spin interdite
$OH(X^2\Pi) + H(n = 1)$	5,118 (242,2)		
$H_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1D)$	6,955 (178,3)	bandes nébuleuses de OI (634,6 ; 630 nm)	$\tau = 610$ s (634,6 nm) 196 s (630 nm)
$OH(A^2\Sigma^+) + H(n = 1)$	9,136 (135,7)	$OH(A \rightarrow X) : 260-410$ nm	$\tau = 693$ ns ($v = 0, J = 0$) 736 ns ($v = 1, J = 0$)
$H_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1S)$	9,177 (135,1)	bandes d'aurore de OI (557,7 nm)	$\tau = 0,75$ s
$2H(n = 1) + O(^3P)$	9,510 (130,4)		
$H_2O^+(\tilde{X}^2B_1) + e^-$	12,615 (98,3)		
$OH(B^2\Sigma^+) + H(n = 1)$	13,599 (91,2)	$OH(B \rightarrow A) : 387-560$ nm	$\tau = 2-3$ μ s
$H_2O^+(\tilde{A}^2A_1) + e^-$	13,839 (89,6)	$H_2O^+(\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}) : 350-750$ nm	$\tau \approx 10$ μ s
$H_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^3S^0)$	14,509 (85,5)	OI (130,4 nm)	Transition de spin interdite ; $\tau = 2,6$ ns
$OH(X^2\Pi) + H(n = 2)$	15,303 (81,0)	HI Ly- α (121,6 nm)	$\tau = 1,6$ ns
$OH(C^2\Sigma^+) + H(n = 1)$	16,054 (77,2)	$OH(C \rightarrow A) : 225-260$ nm $OH(C \rightarrow X) : 170-190$ nm	$\tau = 6$ ns ($C \rightarrow A$)
$H_2(B^1\Sigma_u^+) + O(^3P)$	16,172 (76,7)	Bande de Lyman de H_2 ($B \rightarrow X : 90-170$ nm)	Transition de spin interdite ; $\tau(v = 3, \dots, 7) = 0,8$ ns $\tau(v = 8, \dots, 11) = 1,0$ ns
$H_2(a^3\Sigma_g^+) + O(^3P)$	16,776 (73,9)	$H_2(a \rightarrow b) : 160-500$ nm	$\tau(v = 0, 1) = 10,4$ ns
$H_2O^+(\tilde{B}^2B_2) + e^-$	16,973 (73,0)		
$OH(X^2\Pi) + H(n = 3)$	17,203 (72,1)	HI Ly- β (102,6 nm) H α (656,3 nm)	$\tau = 17,9$ ns (102,6 nm) $22,7$ ns (656,3 nm)
$H_2(C^1\Pi_u) + O(^3P)$	17,277 (71,8)	Bande de Werner de H_2 ($C \rightarrow X : 90-130$ nm)	Transition de spin interdite ; $\tau(v = 0, \dots, 3) = 0,6$ ns
$H_2(X^1\Sigma_g^+) + O(3s'1D^0)$	17,717 (69,9)	OI (115,3 nm)	$\tau = 2,2$ ns
$OH(X^2\Pi) + H(n = 4)$	17,863 (69,4)	HI Ly- γ (99,2 nm) H β (486,1 nm)	$\tau = 78,2$ ns (99,2 nm) $118,7$ ns (486,1 nm)
$H_2(B^1\Sigma_u^+) + O(^1D)$	18,139 (68,4)	Bande de Lyman de H_2 ($B \rightarrow X$)	$\tau(v = 3, \dots, 7) = 0,8$ ns $\tau(v = 8, \dots, 11) = 1,0$ ns
$H_2(C^1\Pi_u) + O(^1D)$	19,244 (64,4)	Bande de Werner de H_2 ($C \rightarrow X$)	$\tau(v = 0, \dots, 3) = 0,6$ ns

Tab. 2.4 : produits issus de la dissociation des molécules H_2O qui sont accessibles en fonction de la l'énergie d'excitation des molécules H_2O dans l'état fondamental. Ce tableau inclut également la nomenclature de ces états ainsi que certaines remarques comme leurs durées de vie.

Le signal de fluorescence de OH* apparaît dans les mesures du rendement quantique de fluorescence de H₂O en fonction de la longueur d'onde d'excitation à 1 photon représenté sur la figure 2.18. Ces travaux ont été effectués par Suto et Lee (1986).

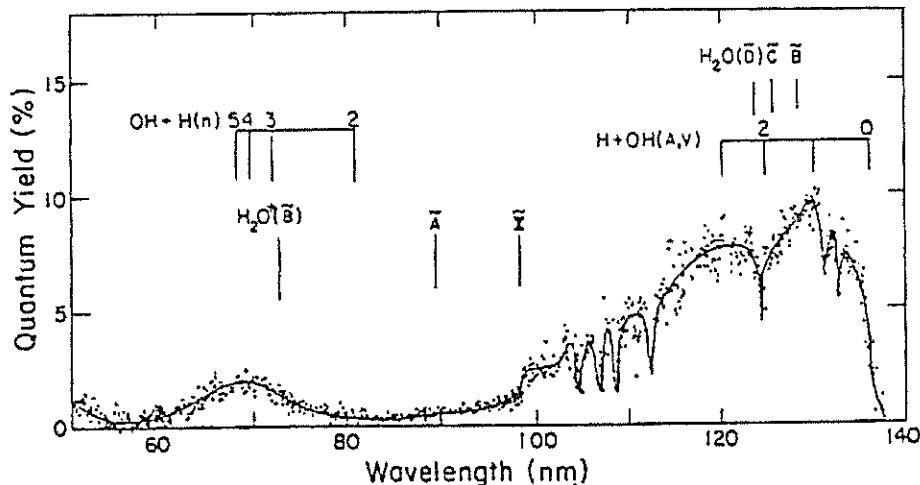


Fig. 2.18 : rendement quantique de fluorescence de H₂O. Les signaux dus à l'absorption des transitions $H_2O(\tilde{B} \leftarrow \tilde{X})$, $H_2O(\tilde{C} \leftarrow \tilde{X})$ et $H_2O(\tilde{D} \leftarrow \tilde{X})$ ainsi que ceux dus aux transitions $H_2O(\tilde{X}) \rightarrow H_2O^+(\tilde{X})$, $H_2O(\tilde{X}) \rightarrow H_2O^+(\tilde{A})$ et $H_2O(\tilde{X}) \rightarrow H_2O^+(\tilde{B})$ sont indiqués. Ce spectre a été mesuré par Lee et Suto en 1986.

Le rendement quantique de fluorescence de D₂O mesuré par Suto et Lee en 1986 est représenté sur la figure 2.19. Le rendement quantique de fluorescence de OD est plus important que celui de OH pour les longueurs d'onde d'excitation à 1 photon comprises entre 100 et 125 nm.

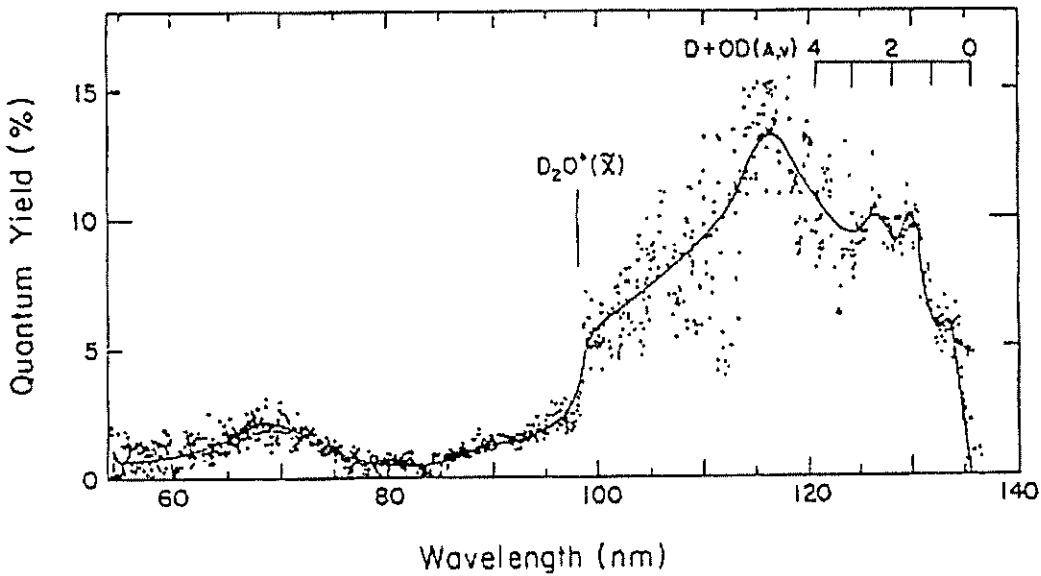


Fig. 2.19 : rendement quantique de fluorescence de D_2O . Les seuils d'énergie qui permettent la prédissociation des molécules D_2O en $OD(v' = 0)$, $OD(v' = 1)$, $OD(v' = 2)$, $OD(v' = 3)$, $OD(v' = 4)$ ainsi que le seuil d'ionisation des molécules D_2O vers l'état $D_2O^+(\tilde{X})$ sont indiqués. Ce spectre a été mesuré par Lee et Suto en 1986.

Le spectre de la figure 2.18 montre que l'état $OH(A)$ est accessible à partir de $H_2O(\tilde{X})$ pour des excitations comprises entre 9 et 10 eV. Le signal de fluorescence de la transition $OH(A \rightarrow X)$ est observable autour de 315 nm. Les travaux de Brzozowski et al. (1978) et de Yarkony et al. (1992) ont montré que la durée de vie des états rovibrationnels de $OH(A)$ est d'autant plus courte que leur énergie est importante. Cet effet est dû à prédissociation. Par exemple, la durée de vie du fragment $OH(A)$ passe de 800 ns ($v' = 0, 1$) à 130 ns ($v' = 2$), et ~ 0.20 ns ($v' = 3$). Le rendement quantique de fluorescence des bas niveaux vibrationnels et rotationnels de l'état A est ainsi plus élevé. De ce fait, les niveaux vibrationnels $v' \geq 3$ et rotationnels $J' \geq 30$ sont difficilement observables.

Lorsque les molécules d'eau sont excitées en-dessous du seuil d'ionisation, la fluorescence est due à la transition $OH(A \rightarrow X)$. L'intensité de fluorescence des fragments $OH(B)$, de $OH(C)$ et de $H(n = 1)$ est visible sur le spectre d'excitation des molécules d'eau lorsqu'elles sont excitées par des énergies de 12,6 eV à 22 eV. Le spectre d'excitation mesuré par Dutuit et al. (1985) est présenté sur la figure 2.20.

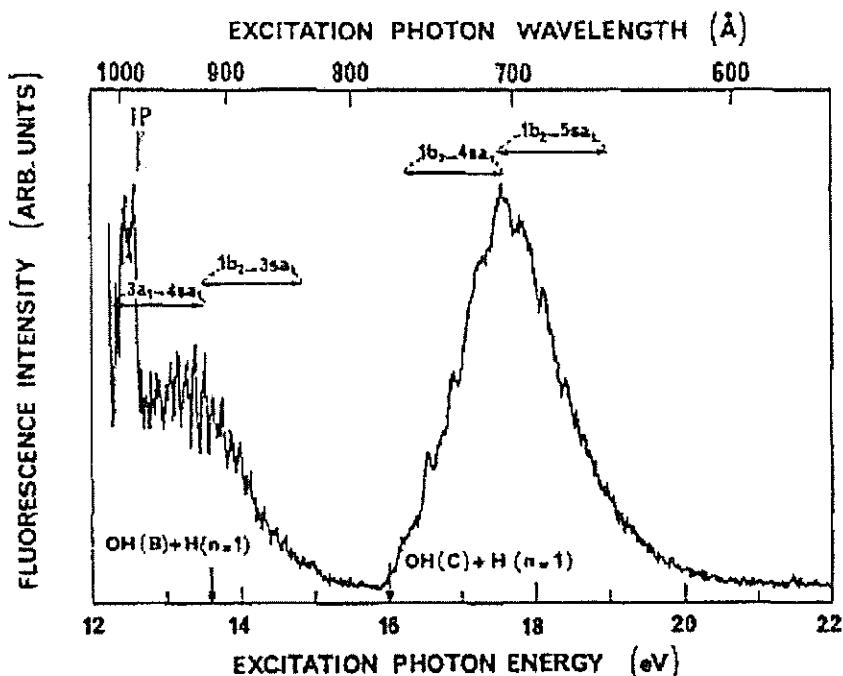


Fig. 2.20 : spectre d'excitation des molécules H_2O lorsque la réponse en fluorescence est observée dans la région spectrale 1800-3000 Å. Le signal de fluorescence est dû aux transitions $\text{OH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ et $\text{OH}(\text{C} \rightarrow \text{A})$. Ces spectres ont été présentés dans les travaux de Dutuit et al. en 1985.

Le spectre de la figure 2.20 est constitué de pics superposés à un large continuum lorsque l'énergie d'excitation est comprise entre 16 eV et 20 eV. Le continuum est attribué principalement à la fluorescence de la transition $\text{OH}(\text{C} \rightarrow \text{A})$, qui émet entre 225 nm et 260 nm. Les fragments OH(C) sont issus de la dissociation des états de Rydberg répulsifs, qui apparaissent lorsque les transitions $\text{nsa}_1 \leftarrow 1\text{b}_2$ ($n = 4$ et 5) sont stimulées. Les pics sont dus à l'excitation des états de Rydberg liés. Ces états se préionisent et permettent d'accéder aux ions excités $\text{H}_2\text{O}^+(\text{\AA})$. Cet ion émet entre 350 nm et 750 nm. La fluorescence de cet ion a été observée notamment par Lew (1976) dans la queue des comètes interstellaires.

Le spectre d'excitation est caractérisé par un autre continuum sur lequel se superposent des pics lorsque les molécules d'eau sont excitées par des énergies comprises entre 12 eV et 16 eV. Le continuum est attribué à la fluorescence de la transition $\text{OH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$, qui correspond à une émission entre 260 nm et 410 nm. Les radicaux OH(A) sont issus de la dissociation des états de Rydberg répulsifs qui apparaissent lors de la stimulation des

transitions $4\text{sa}_1 \leftarrow 3\text{a}_1$ et $3\text{sa}_1 \leftarrow 1\text{b}_2$. Les pics sont attribués à la fluorescence des ions H_2O^+ issus de la préionisation des états de Rydberg liés.

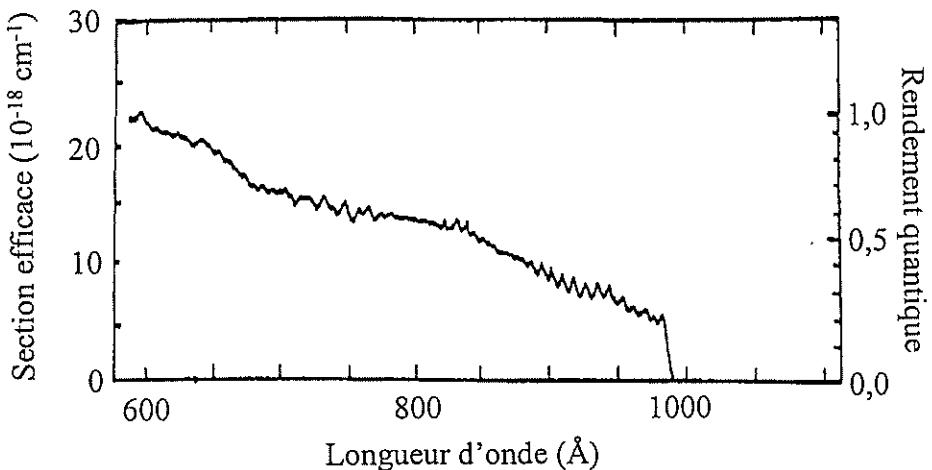


Fig. 2.21 : section efficace de photoionisation des molécules H_2O lorsqu'elles sont excitées par des énergies de 10,33 eV (1200 Å) à 20,66 eV (600 Å). Ce spectre a été mesuré par Wu et al. en 1988.

Les molécules H_2O et D_2O s'ionisent dès que l'énergie d'excitation est supérieure à 12,6 eV. L'émission de ces molécules apparaît sur les spectres des figures 2.16 et 2.17. Le processus d'ionisation de H_2O a été étudié notamment par Diercksen et al. (1982), Dutuit et al. (1985), Wu et al. (1988) et Dehmer et al. (1990). La section efficace de photoionisation présentée sur la figure 2.21 a été mesurée par Wu et al. (1988). Le seuil d'ionisation apparaît clairement dès que l'énergie d'excitation des molécules d'eau est inférieure à 12,6 eV.

Les processus de prédissociation des états de Rydberg de hautes énergies en $\text{OH}+\text{H}^*$ ont été étudiés notamment par Dutuit et al. (1985), et Wu et al. (1988). Le spectre d'excitation des molécules d'eau lorsqu'elles sont excitées par des énergies de 12 à 35 eV, représenté sur la figure 2.22, a été mesuré par Dutuit et al. (1985). La réponse en fluorescence est mesurée dans le domaine du visible entre 330 nm et 600 nm.

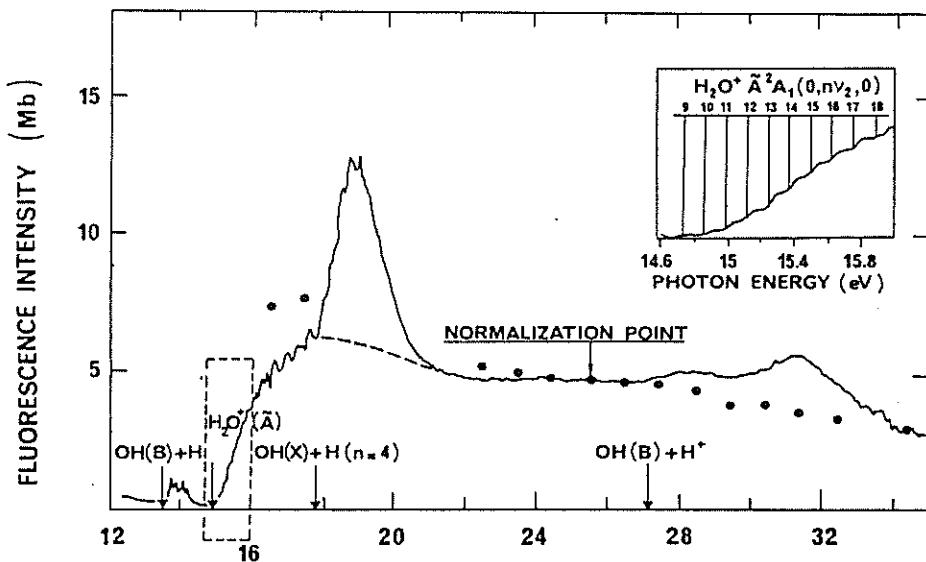


Fig. 2.22 : spectre d'excitation entre 12 et 35 eV de la fluorescence visible entre 330 et 600 nm. Ce spectre a été mesuré par Dutuit et al. (1985).

La structure de ce spectre est constituée d'un continuum attribué au signal de la transition $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{X}})$ qui devrait apparaître pour des excitations supérieures à $h\nu = 13,839$ eV. Le seuil d'apparition de ce signal est plus élevé sur le spectre de la figure 2.22 car les conditions expérimentales n'ont permis de détecter que la fluorescence des niveaux vibrationnels élevés de $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}})$ à partir de $v_2' \geq 10$. Le large continuum sur la figure 2.22 entre 15 eV et 33 eV a été associé au spectre d'excitation de $\text{H}_2\text{O}^+(\tilde{\text{A}})$, calculée par Tan et al. (1978). Un autre continuum entre 17 eV et 21 eV se superpose au large spectre. Il a été attribué à l'émission de la série de Balmer de l'atome d'hydrogène. Un continuum peu intense apparaît entre 13,6 eV et 14,5 eV. Il est dû à la fluorescence de la transition $\text{OH}(\text{B} \rightarrow \text{A})$, qui émet dans le domaine du visible.

II.3 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter les travaux antérieurs réalisés sur la molécule d'eau. Il est en effet nécessaire de se familiariser avec la structure énergétique de cette molécule afin d'identifier les différentes espèces susceptibles d'émettre un signal de fluorescence en fonction de l'énergie d'excitation.

Nous avons tout d'abord étudié les propriétés structurelles de la molécule d'eau. Elles donnent une indication sur les configurations électroniques des différents états de cette molécule grâce à l'approximation L.C.A.O.

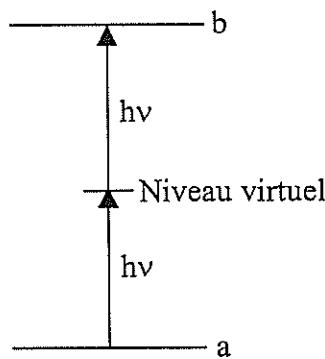
Nous avons ensuite présenté la spectroscopie de l'état fondamental ainsi que les premiers états électroniques \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} et les états de Rydberg d'énergies supérieures. Nous avons porté une partie de notre étude sur les fragments issus de la dissociation et de l'ionisation induites par des photons. Nous avons vu que le premier état excité de la molécule H_2O est dissociatif et qu'il conduit à la formation de fragments $OH(X) + H$. Le second état excité est également dissociatif. L'excitation des molécules H_2O vers cet état électronique conduit à la formation de fragments $OH(A)$ et $OH(X) + H$. Le troisième état excité est prédissociatif. Les niveaux rotationnels $J>0$ sont couplés à l'état \tilde{B} par effet Coriolis.

L'excitation des molécules H_2O vers les états de Rydberg d'énergies supérieure aboutit à leur prédissociation en des fragments excités $OH^* + H$. Au-dessus du seuil d'ionisation, les fragments excités se diversifient. On observe notamment la fluorescence des fragments neutres $OH^*(A, B, C)$ et $H(n \geq 2)$ et ioniques $H_2O^{+*}(\tilde{A})$. L'étude bibliographique que nous avons effectuée montre que plusieurs états excités entrent en compétition pour une même énergie d'excitation.

**III. Rappel théorique de la fluorescence à
420 nm (transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$) en réponse à
une excitation à 1 et 2 photons de la
transition $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ de H_2O/D_2O**

III.1 Introduction

Un milieu gazeux est susceptible d'absorber plusieurs photons lorsque leur énergie est proche de l'énergie de transition du milieu gazeux. La probabilité d'absorption non-linéaire est d'autant plus grande que l'intensité du laser est importante. Le processus d'absorption de 2 photons de fréquence ν par une entité initialement dans un état « a » pour accéder à un état « b » est illustré ci dessous. Cette transition s'effectue par l'intermédiaire d'un niveau d'énergie virtuel.



Dans le cas des molécules, le calcul de la probabilité d'absorption nécessite la prise en compte de tous les niveaux rovibroniques énergétiquement très proches.

L'objectif de cette étude est de déterminer le spectre théorique d'excitation de la fluorescence $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ par absorption $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ à 1 et 2 photons des molécules de H₂O et de D₂O. Le schéma de ce processus est présenté sur la figure 3.1. Les molécules d'eau sont initialement dans leur état fondamental H₂O(\tilde{X}) / D₂O(\tilde{X}). Elles absorbent 2 photons, représentés en violet sur la figure 3.1, de longueur d'onde comprise entre 245 et 250 nm pour accéder à l'état H₂O(\tilde{C}) / D₂O(\tilde{C}). L'état \tilde{C} n'est pas stable et se prédissoie par couplage avec l'état \tilde{B} . Dans le même temps, la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ est permise et peut être observée pendant la courte durée de vie de l'état \tilde{C} . Dans les conditions environnementales qui nous intéressent ($T = 300$ K, $0 < P < 200$ bars, $h\nu \approx 5,0$ eV), les états vibrationnels pour lesquels $v' \geq 1$ ne sont quasiment pas peuplés. **Nous pouvons donc effectuer les calculs en assimilant la molécule d'eau à un rotateur rigide.**

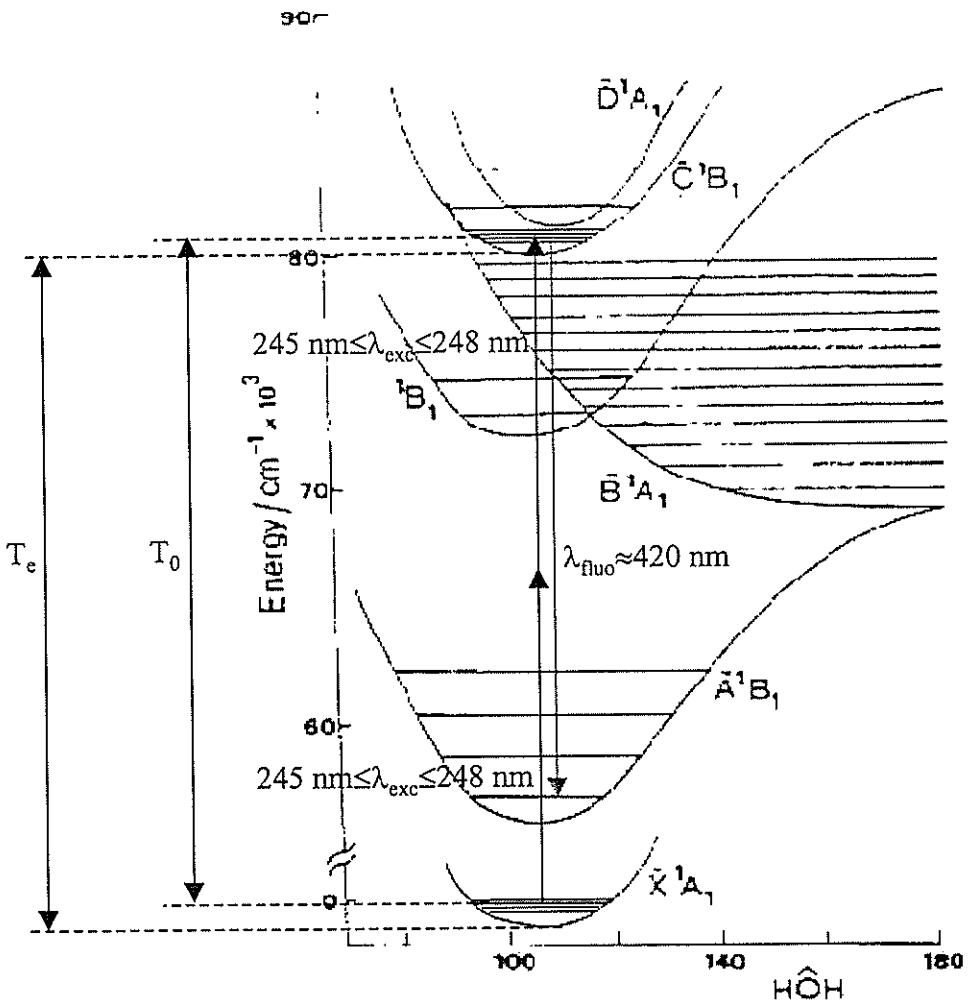


Fig. 3.1 : schéma du principe de l'excitation de la fluorescence $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ (flèche bleue) par absorption $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ à deux photons des molécules d'eau pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 245 et 250 nm ($h\nu \approx 5,0$ eV). Les niveaux vibrationnels sont représentés en noir tandis que les niveaux rotationnels sont représentés en rouge.

Nous déterminerons tout d'abord la position des niveaux d'énergie rotationnels de ces deux états électroniques. La position de ces niveaux dépend du moment d'inertie de la molécule d'eau dans l'état électronique considéré, et, par conséquent, de la configuration géométrique de la molécule d'eau.

Nous étudierons ensuite les facteurs qui influent sur le rendement quantique de fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$. Nous calculerons, dans un premier temps, les forces des transitions rovibroniques de $H_2O(\tilde{C}, v' = 0, J'_{K_A K_C} \leftarrow \tilde{X}, v'' = 0, J''_{K_A K_C})$, en fonction de la transition rovibronique considérée. Le calcul des forces de transition permet aussi de

déterminer les règles de sélection des nombres quantiques de rotations $J_{K_A K_C}$ qui s'appliquent lors des processus d'absorption à 1 et 2 photons. Nous expliciterons, dans un second temps, les phénomènes de conversion d'énergie interne dus à la prédissociation des molécules. Ce phénomène nous permettra également de quantifier l'élargissement des raies des spectres d'absorption.

Nous en déduirons enfin le spectre d'excitation à 1 et 2 photons de la transition $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$, lorsque nous mesurons la réponse en fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$. Ce spectre théorique nous permettra de choisir 2 longueurs d'onde d'excitation pour lesquelles la variation du rapport de l'intensité de fluorescence en fonction de la température est significative. Nous avons ainsi calculé les courbes de calibration permettant une éventuelle application de la méthode FIL aux molécules H_2O et D_2O pour les mesures de températures environnementales autour de 300 K.

III.2 Calcul des éléments propres de l'hamiltonien des molécules H_2O et D_2O assimilée à des rotateurs rigides

La transition vibronique qui intervient lorsque nous excitons les molécules d'eau est la transition $\tilde{X}, v'_1 v'_2 v'_3 = 000 \rightarrow \tilde{C}, v''_1 v''_2 v''_3 = 000$. Les termes vibrationnels et électroniques qui interviennent dans l'hamiltonien sont donc constants. Ces éléments propres peuvent, dans ce cas, être calculés grâce à l'approximation du rotateur rigide. L'Hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\hat{H} = \frac{\hat{j}_A^2}{2I_A} + \frac{\hat{j}_B^2}{2I_B} + \frac{\hat{j}_C^2}{2I_C} \quad (3.1)$$

\hat{j}_A , \hat{j}_B et \hat{j}_C représentent respectivement les moments angulaires autour des axes principaux d'inertie A, B et C. Les axes d'inertie de la molécule d'eau sont choisis tels que $I_C \geq I_B \geq I_A$. Ils sont représentés sur la figure 3.2a.

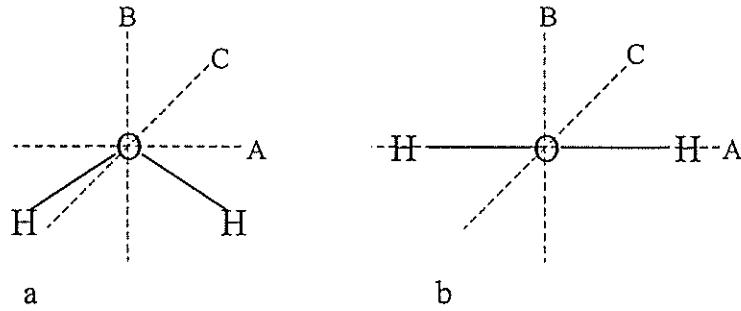


Fig. 3.2 : axes d'inertie de la molécule d'eau en configuration pliée (a) et en configuration linéaire (b). La molécule d'eau se trouve dans le plan (A, B) (a) et sur l'axe A (b).

Nous allons déterminer la matrice associée à l'hamiltonien de la molécule d'eau dans la base $(|J, \tau\rangle)$ associée au rotateur rigide symétrique de la figure 3.2b. Si nous notons $\hat{J}_+ = \hat{J}_A + i\hat{J}_B$ et $\hat{J}_- = \hat{J}_A - i\hat{J}_B$ les opérateurs de création et d'annihilation associés au rotateur symétrique, \hat{J}^2 le carré de la norme de l'opérateur associé au moment cinétique de la molécule d'eau, l'hamiltonien de l'équation 3.1 exprimé dans la base associée au rotateur rigide symétrique s'écrit, en unités \hbar :

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(a+b)\hat{J}^2 + [c - \frac{1}{2}(a+b)]\hat{J}_C^2 + \frac{1}{4}(a-b)(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \quad (3.2)$$

en posant :

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2I_A} \\ b &= \frac{1}{2I_B} \\ c &= \frac{1}{2I_C} \end{aligned} \quad (3.3)$$

L'hamiltonien d'un tel rotateur rigide s'exprime donc sous la forme d'une matrice $N \times N$ avec $N = 2J + 1$. Il possède ainsi $2J + 1$ valeurs propres que l'on peut trouver en diagonalisant cette matrice. Elle dépend des paramètres a , b et c . Si nous la notons $H(a, b, c)$ et que nous perturbions l'hamiltonien de telle sorte que les moments d'inertie a , b et c deviennent $\sigma a + \rho$, $\sigma b + \rho$ et $\sigma c + \rho$, elle devient :

$$H(\sigma a + \rho, \sigma b + \rho, \sigma c + \rho) = \sigma H(a, b, c) + \rho J(J+1)I_n \quad (3.4)$$

Le second terme du membre de droite de l'équation 3.4 est calculé sachant que $\hat{J}^2|J, \tau\rangle = J(J+1)|J, \tau\rangle$. I_n est la matrice identité d'ordre n. Ray (1932) a appliqué une perturbation à ce rotateur telle que $\sigma = 2/(a - c)$ et $\rho = -(a + c)/(a - c)$, de sorte que les grandeurs σ et ρ soient reliées à a, b et c par les relations :

$$\begin{aligned}\sigma a + \rho &= 1 \\ \sigma b + \rho &= \kappa = (2b - a - c)/(a - c) \\ \sigma c + \rho &= -1\end{aligned}\quad (3.5)$$

κ est un paramètre qui décrit la dissymétrie du rotateur rigide. Il est tel que $-1 \leq \kappa \leq 1$. Nous déduisons des relations 3.5, en notant $H(\kappa) = H(1, \kappa, -1)$, la relation 3.6 :

$$H(a, b, c) = \frac{a - c}{2} H(\kappa) + \frac{a + c}{2} J(J+1) I_n \quad (3.6)$$

Les éléments de la matrice associée à cet hamiltonien sont calculés sachant que :

$$\begin{aligned}\hat{J}_c^2|J, \tau\rangle &= \tau^2|J, \tau\rangle \\ \hat{J}_+^2|J, \tau\rangle &= \sqrt{(J+\tau)(J-\tau+1)(J+\tau-1)(J-\tau+2)}|J, \tau-2\rangle \\ \hat{J}_-^2|J, \tau\rangle &= \sqrt{(J-\tau)(J+\tau+1)(J-\tau-1)(J+\tau+2)}|J, \tau+2\rangle\end{aligned}\quad (3.7)$$

avec $-J \leq \tau \leq +J$. Avec ces notations, les éléments de matrice de l'hamiltonien associé à la molécule d'eau sont donnés par les relations :

$$\begin{aligned}H_{\tau, \tau} &= \frac{1}{2}(\kappa + 1)J(J+1) - \frac{1}{2}(\kappa + 3)n^2 \\ H_{\tau, \tau+2} &= H_{\tau+2, \tau} = \frac{1}{4}(\kappa - 1)\sqrt{[J(J+1) - (\tau+1)(\tau+2)][J(J+1) - \tau(\tau+1)]} \\ H_{i,j} &= 0 \text{ si } j \neq i - 2, j \neq i \text{ et } j \neq i + 2\end{aligned}\quad (3.8)$$

Les valeurs propres de cet Hamiltonien (en unités hc) présentées par Hertzberg (1966) sont déduite de l'hamiltonien de l'équation 3.7. Elles sont de la forme :

$$F(J_\tau) = \frac{1}{2}(a + c)J(J+1) + (a - c)E_{J_\tau} \quad (3.9)$$

E_{J_τ} est déterminé par le calcul des valeurs propres de l'Hamiltonien.

Le cas où $\kappa = -1$ correspond au cas limite du rotateur allongé. Dans ce cas de figure, τ coïncide avec le nombre quantique associé à la projection du moment cinétique sur l'axe C,

K_C . Le cas où $\kappa = 1$ correspond au cas limite du rotateur aplati. τ coïncide avec le nombre quantique associé à la projection du moment cinétique sur l'axe A, K_A .

Le rotateur rigide asymétrique peut également être décrit dans une base constituée des nombres quantiques J, K_A, K_C . La correspondance entre le nombre τ et les nombres K_A et K_C est déduite de la corrélation des niveaux d'énergie du rotateur asymétrique avec les rotateurs symétriques aplati et allongé pour les mêmes nombres quantiques J . Elle est telle que $\tau = K_A - K_C$ et que $\tau = K_C - K_A$, comme le montre la figure 3.3.

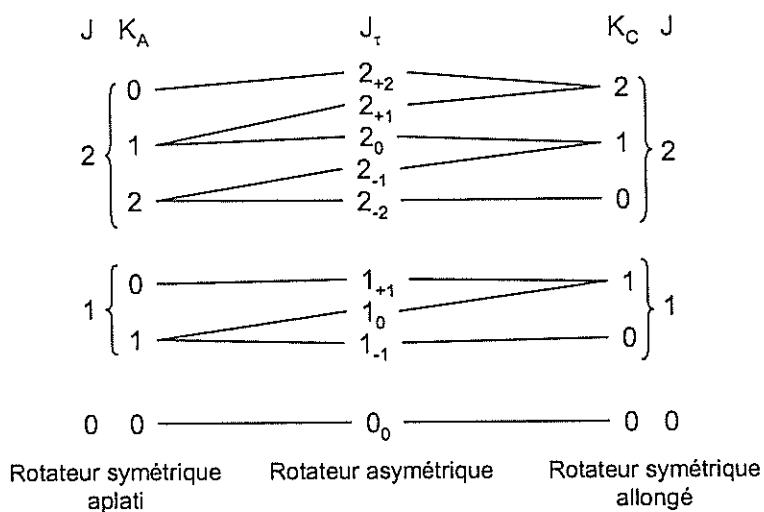


Fig. 3.3 : schéma de la corrélation entre les états d'énergie du rotateur asymétrique avec les rotateurs symétriques aplati et allongé. La correspondance entre τ, K_A et K_C est indiquée pour les 2 premiers niveaux rotationnels (Hertzberg, 1966).

Par la suite, nous adopterons les notations K_A, K_C . Les états d'énergie associés au rotateur rigide asymétrique sont notés $J_{K_A K_C}$.

Les constantes spectroscopiques rotationnelles et vibrationnelles de H_2O et D_2O sont résumés dans les tableaux 3.1 et 3.2. Elles ont été déterminées dans les travaux de Johns (1962) et Hertzberg (1966).

	\tilde{X}	\tilde{C}
Durée de vie	∞	2,5 ps
T_e	- 4503,8 cm^{-1}	76716,7 cm^{-1}
T_0	0	80624,7 cm^{-1}
ν_1	3657,0 cm^{-1}	3170 cm^{-1}
ν_2	1594,7 cm^{-1}	1422 cm^{-1}
ν_3	3755,7 cm^{-1}	3224 cm^{-1}
a	27,8778 cm^{-1}	25,67 cm^{-1}
b	14,5092 cm^{-1}	12,55 cm^{-1}
c	9,2869 cm^{-1}	8,55 cm^{-1}
$R_{\text{H-OH}}$	0,956 Å	1,01 Å
$\hat{\text{HOH}}$	105,2°	106°

Tab. 3.1: constantes spectroscopiques de l'état fondamental et de l'état excité \tilde{C} de H_2O d'après les données de Johns (1962) et de Hertzberg (1966).

	\tilde{X}	\tilde{C}
Durée de vie	∞	6 ps
T_e	- 3426 cm ⁻¹	77905,4 cm ⁻¹
T_e	0	80751,9 cm ⁻¹
ν_1	2758,0 cm ⁻¹	2290 cm ⁻¹
ν_2	1210,2 cm ⁻¹	1038 cm ⁻¹
ν_3	2883,7 cm ⁻¹	2365 cm ⁻¹
a	15,3846 cm ⁻¹	14,64 cm ⁻¹
b	7,2716 cm ⁻¹	6,31 cm ⁻¹
c	4,8458 cm ⁻¹	4,42 cm ⁻¹
R_{H-OH}	0,957 Å	1,00 Å
$H\ddot{O}H$	104,9°	107°

Tab. 3.2: constantes spectroscopiques de l'état fondamental et de l'état excité \tilde{C} de D₂O d'après les données de Johns (1962) et de Herzberg (1966).

Des calculs similaires sont effectués pour l'état \tilde{C} afin de déterminer ses niveaux d'énergie.

Le calcul des valeurs propres des Hamiltoniens rotationnels de H₂O/D₂O(\tilde{X}) et H₂O/D₂O(\tilde{C}) nous permet de déterminer la position des niveaux d'énergie de H₂O/D₂O(\tilde{X}) et H₂O/D₂O(\tilde{C}). Leur position est représentée sur les figures 3.4 à 3.7. La nomenclature des états rotationnels est indiquée sur la figure 3.4 pour H₂O(\tilde{X}). Elle est identique pour l'état H₂O (\tilde{C}). Les niveaux d'énergie calculés pour la molécule D₂O sont présentés sur les figures 3.6 (état \tilde{X}) et 3.7 (état \tilde{C}).

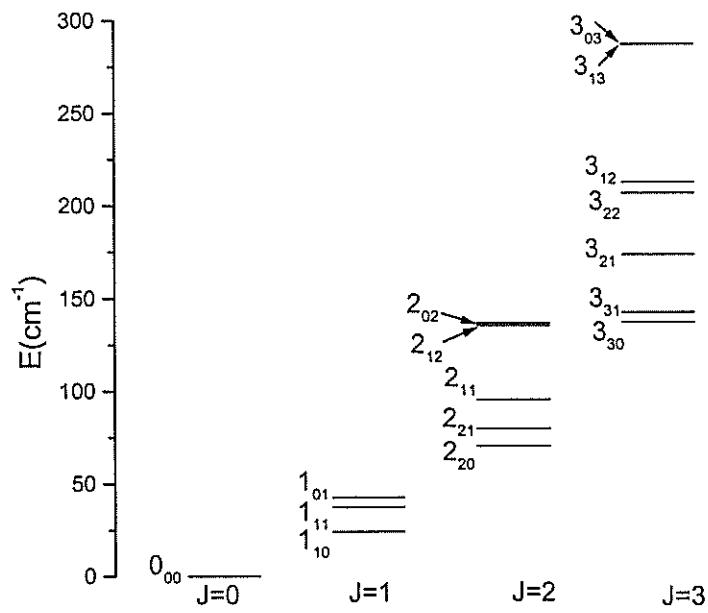


Fig. 3.4 : position des niveaux énergétiques de l'état fondamental \tilde{X} de H_2O en fonction du nombre quantique J .

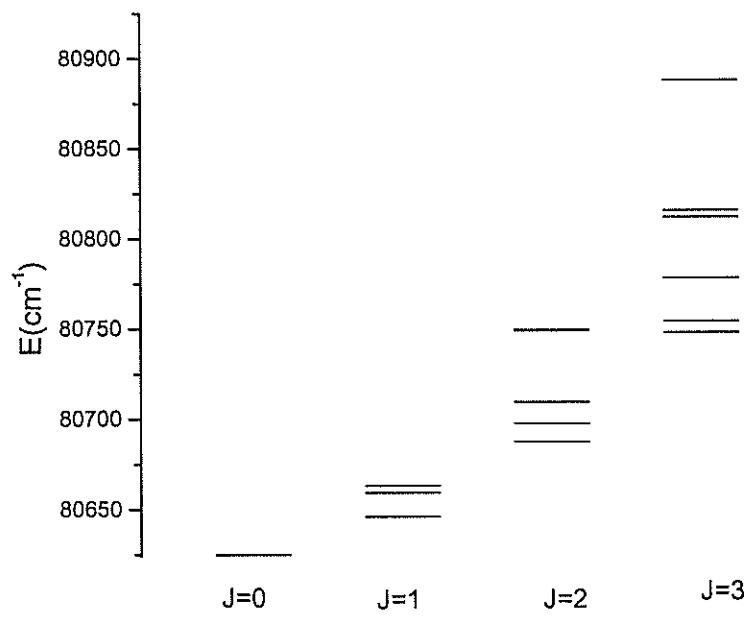


Fig. 3.5 : position des niveaux d'énergie de l'état excité \tilde{C} de H_2O en fonction du nombre quantique J

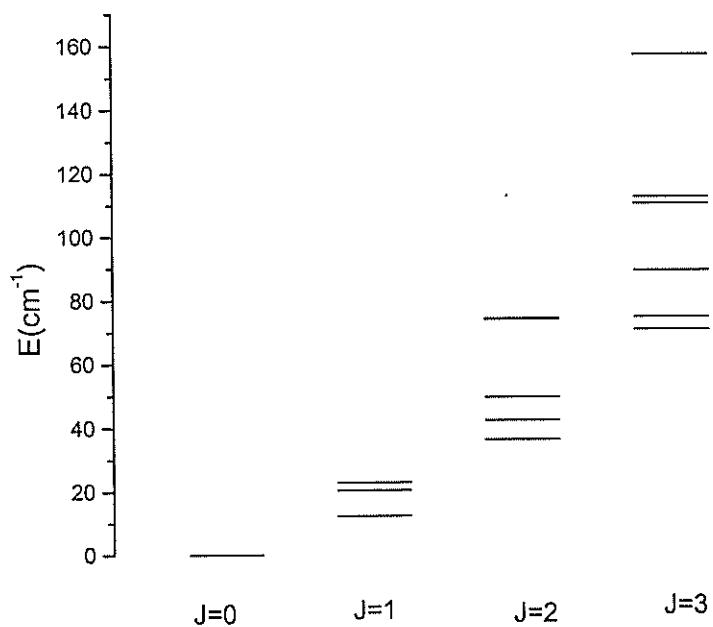


Fig. 3.6 : position des niveaux énergétiques de l'état fondamental \tilde{X} de D_2O en fonction du nombre quantique J .

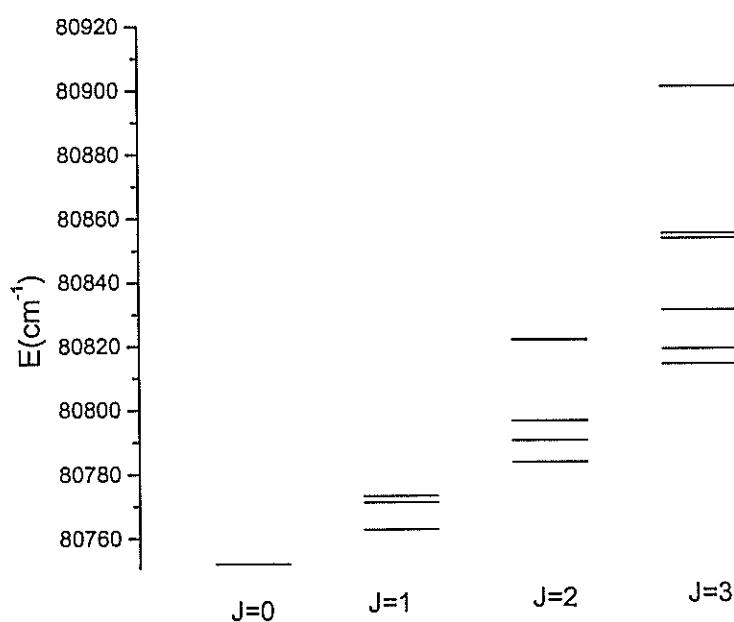


Fig. 3.7 : position des niveaux d'énergie de l'état excité \tilde{C} de D_2O en fonction du nombre quantique J .

Les vecteurs propres de l'hamiltonien 3.2 se calculent en diagonalisant la matrice qui lui est associée dans la base constituée des fonctions propres $|J, \tau\rangle$ associée au rotateur symétrique. Le calcul de ces vecteurs propres nous permettra par la suite de déterminer les forces des transitions rovibroniques ainsi que $\langle J_A'^2 \rangle$ pour chaque état rovibronique de l'état fondamental qui absorbe du rayonnement. Nous verrons par la suite que la connaissance de $\langle J_A'^2 \rangle$ est indispensable au calcul des spectres d'excitation et du rendement quantique de fluorescence, puisque le couplage Coriolis entre les états \tilde{B} et \tilde{C} de l'eau est quantifié par cette grandeur.

III.3 Calcul des spectres d'excitation des molécules H₂O et D₂O entre 245 et 250 nm

III.3.1 Force de transition

La probabilité associée à une transition rovibronique $n \leftarrow m$ se calcule à partir de l'équation de Schrödinger appliquée aux vecteurs propres $|\psi_j\rangle$ de l'hamiltonien 3.1. Ces vecteurs propres sont des combinaisons linéaires de ceux associés à l'hamiltonien d'une molécule non perturbée. Ils s'écrivent :

$$|\Psi_j\rangle = \sum_k c_{jk} |k\rangle \quad (3.10)$$

Si la molécule est initialement dans un état d'énergie $|\psi_m\rangle = |m\rangle$, $|c_{nm}|^2$ représente la probabilité de transition de l'état m vers l'état n grâce à l'absorption de photons. L'équation de Schrödinger permet de montrer que $|c_{nm}|^2$ est proportionnelle à $|R_{mn}|^2$. R_{mn} est le moment de la transition rovibronique $m \rightarrow n$. Il est déduit de l'hamiltonien associé à une molécule d'eau soumise à une interaction avec des photons. Cet hamiltonien s'écrit :

$$H = H_0 + V \quad (3.11)$$

H_0 est l'hamiltonien associé à une molécule d'eau qui n'est pas perturbée et V est un opérateur associé à la perturbation d'une molécule d'eau lors de son interaction avec les photons. Le moment de la transition vibronique $n \leftarrow m$ vaut $R_{mn} = \langle n | V | m \rangle$.

Dans le cadre d'un processus d'absorption à 1 photon, si nous décrivons l'hamiltonien 3.11 dans la base associée aux vecteurs propres $|k\rangle$ de H_0 , le moment de transition est donné par la relation 3.12 avec $V = \vec{\epsilon} \cdot \vec{p}$:

$$R_{nm} = \langle n | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | m \rangle \quad (3.12)$$

$\vec{\epsilon}$ est le vecteur de polarisation associé au photon absorbé et \vec{p} est l'opérateur associé au moment dipolaire d'une molécule d'eau.

Dans le cadre d'un processus d'absorption à 2 photons, la perturbation V , due à l'interaction de la molécule avec les photons, est calculée en tenant compte des états intermédiaires transitoires de la molécule après son interaction avec chaque photon. Dans ce cas, le moment de transition devient :

$$R_{nm} = \sum_i \left[\frac{\langle n | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} | i \rangle \langle i | \vec{\epsilon}_2 \cdot \vec{p} | m \rangle}{(E_i - E_m) - \omega_1} + \frac{\langle n | \vec{\epsilon}_2 \cdot \vec{p} | i \rangle \langle i | \vec{\epsilon}_1 \cdot \vec{p} | m \rangle}{(E_i - E_m) - \omega_2} \right] \quad (3.13)$$

$\vec{\epsilon}_k$ et ω_k sont respectivement le vecteur polarisation et la fréquence du photon k , les vecteurs $|i\rangle$ sont les états intermédiaires que nous devons considérer pour décrire le processus d'absorption à 2 photons, $E_i - E_m$ est la différence d'énergie entre l'état intermédiaire $|i\rangle$ et l'état initial $|m\rangle$. Les fonctions propres associées au rotateur rigide asymétrique sont :

$$\begin{aligned} |m\rangle &= |J'', K''_A K''_c\rangle \\ |n\rangle &= |J', K'_A K'_c\rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

Les vecteurs propres de l'hamiltonien dont les éléments matriciels sont donnés par les relations de l'équation 3.8 sont une combinaison linéaire des vecteurs propres du rotateur symétrique. Ils s'écrivent :

$$\begin{aligned} |J'', K''_A K''_c\rangle &= \sum_{\tau'} a''_{\tau'} |J'', \tau''\rangle \quad \text{pour } H_2O(\tilde{X}) \\ |J', K'_A K'_c\rangle &= \sum_{\tau'} a'_{\tau'} |J', \tau'\rangle \quad \text{pour } H_2O(\tilde{C}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Le moment de la transition rovibronique $n \leftarrow m$ se déduit donc des moments de transition associés aux rotateurs rigides symétriques qui interviennent dans la relation 3.15. Il est donné par la relation 3.16 :

$$R_{mn} \propto \sum_{\tau' \tau''} a'_\tau a''_{\tau'} \langle J', \tau' | V | J'', \tau'' \rangle \quad (3.16)$$

Les moments associés aux transitions à 2 photons des molécules symétriques ont été calculés par Chen et al. (1978). Si un rotateur symétrique est excité d'un état rovibronique ($v'' = 0, J''\tau''$) vers un état rovibronique ($v' = 0, J'\tau'$) par un processus d'absorption à 2 photons de polarisations verticales, le moment de la transition rovibronique est proportionnelle à :

$$\langle J', \tau' | V | J'', \tau'' \rangle \propto \sqrt{\frac{8}{3} [2J'' + 2(J' - J'') + 1] (2J'' + 1)} \begin{pmatrix} J' & J'' & 2 \\ \tau' & -\tau'' & \tau'' - \tau' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 2 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Le nombre $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ est le symbole $3j$ de Wigner associé aux vecteurs $j = \begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix}$ et

$m = \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix}$. Le vecteur $b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$ dépend de la transition $\tau'' \leftarrow \tau'$. Il vaut :

$$\begin{aligned} b &= \begin{pmatrix} (\tau' - \tau'')/2 \\ (\tau' - \tau'')/2 \\ \tau'' - \tau' \end{pmatrix} && \text{pour } \Delta\tau = \tau' - \tau'' = 2 \\ b &= \begin{pmatrix} \tau' - \tau'' \\ 0 \\ \tau'' - \tau' \end{pmatrix} && \text{pour } \Delta\tau = 1 \\ b &= \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} && \text{pour } \Delta\tau = 0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

La molécule H₂O possède un moment dipolaire permanent suivant l'axe B. Les règles de sélection pour J, K_A et K_C dans le cadre d'un processus d'absorption à 1 photon, se déduisent des règles de sélection portant sur J et τ lorsque nous nous plaçons aux limites des rotateurs rigides symétriques aplati et allongé ($\tau'' \rightarrow K_A'', K_C''$ et $\tau' \rightarrow K_A', K_C'$). Elles sont données par les relations 3.19 :

$$\begin{aligned}\Delta J &= 0, \pm 1 \\ \Delta K_A &= 0, \pm 2, \dots \\ \Delta K_C &= \pm 1, \pm 3, \dots\end{aligned}\tag{3.19}$$

Dans le cadre d'un processus d'absorption à 2 photons, les règles de sélection deviennent :

$$\begin{aligned}\Delta J &= 0, \pm 1, \pm 2 \\ \Delta K_A &= 0, \pm 2, \dots \\ \Delta K_C &= \pm 1, \pm 3, \dots\end{aligned}\tag{3.20}$$

Ces règles de sélection nous permettent de simplifier les calculs de la force de transition, en ne considérant que les forces de transition dont les nombres quantiques obéissent à ces règles.

Les forces de transition les plus significatives dans le domaine spectral entre 247 nm et 248 nm sont calculées dans le tableau 3.3 pour H₂O et le tableau 3.5 pour D₂O.

III.3.2 Influence de la conversion d'énergie interne

III.3.2.1 Rendement quantique de fluorescence due au couplage $\tilde{C} \leftrightarrow \tilde{B}$ et à la création de plasma par le laser

Les courbes de potentiel des états électroniques \tilde{B} et \tilde{C} sont énergétiquement très proches. Le couplage entre ces 2 états s'effectue de manière homogène et hétérogène (par effet Coriolis), ce qui influe sur la durée de vie de l'état \tilde{C} et donc sur l'élargissement du spectre. Les travaux précédents ont montré que le taux de prédissociation de l'état \tilde{C} dépend de K'_A . Le nombre quantique K'_A n'est toutefois pas un bon nombre quantique pour décrire le rotateur asymétrique. Des études antérieures ont montré que le couplage Coriolis est mieux représenté par la moyenne du carré de la projection du moment cinétique \hat{J} sur l'axe d'inertie A, $\langle J'_A^2 \rangle$. Les valeurs de ces nombres sont également calculées dans les tableaux 3.3 et 3.4.

λ_{laser} (nm)	ΔE_{mn} (cm $^{-1}$)	\tilde{X}			\tilde{C}			$\langle J_A'^2 \rangle$	Force de transition
		J''	K_A''	K_C''	J'	K_A'	K_C'		
248,060	80625,76	1	1	0	1	1	1	1	0,96
248,048	80629,59	2	1	1	2	1	2	1	1,14286
247,955	80659,96	2	1	2	1	1	1	1	0,53333
247,944	80663,42	2	0	2	1	0	1	0,02526	0,02694
247,934	80666,73	2	1	1	1	1	0	1	0,53333
247,910	80674,44	3	1	3	2	1	2	1,00672	0,92132
247,901	80677,43	3	0	3	2	0	2	0,10999	0,22745
247,898	80678,35	2	2	1	2	0	2	2	1,49501
247,896	80678,96	3	2	1	2	2	0	1,89001	0,15044
247,885	80682,67	3	1	2	2	1	1	1,00996	0,65727
247,862	80690,15	4	0	4	2	2	1	0,25529	0,05448
247,796	80711,58	3	1	3	1	1	0	1,00672	0,06387
247,753	80725,47	2	2	0	1	0	1	1,97474	2,10639
247,728	80733,85	4	1	4	2	1	1	1,02444	0,09371
247,707	80740,71	3	1	2	1	1	1	1,00996	0,17225
247,692	80745,38	3	2	1	2	0	2	1,89001	2,3989
247,683	80748,48	2	2	1	0	0	0	2	1,06667
247,650	80759,00	4	2	3	2	2	0	2,00674	0,00279
247,615	80770,49	4	2	2	2	2	1	1,75184	0,03698
247,562	80787,98	3	2	2	1	0	1	2	1,06667
247,559	80788,85	4	1	3	2	1	2	1,04606	0,36797
247,547	80792,73	3	3	0	2	1	1	2,99004	1,47606
247,499	80808,29	3	3	1	2	1	2	2,99328	1,21201
247,447	80825,43	4	2	3	2	0	2	2,00674	1,1452
247,386	80845,44	3	3	1	1	1	0	2,99328	1,64279
247,369	80850,76	3	3	0	1	1	1	2,99004	1,53441
247,285	80878,34	4	3	2	2	1	1	2,97556	1,4301
247,235	80894,68	4	3	1	2	1	2	2,95394	1,15584
247,092	80941,67	4	4	1	2	2	0	3,99326	2,63508
247,088	80942,94	4	4	0	2	2	1	3,99287	2,65141
246,889	81008,10	4	4	1	2	0	2	3,99326	0,02646

Tab. 3.3 : calcul des positions spectrales et des forces des transitions $J'_{K_A K_C} \leftarrow J''_{K_A K_C}$, ainsi que des moyennes du

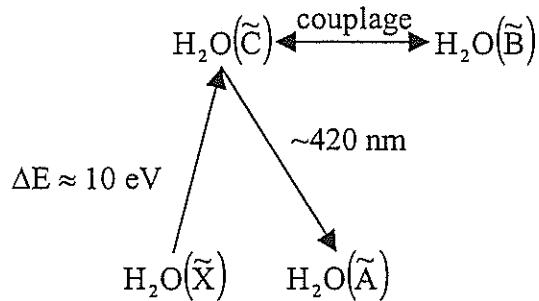
carré de la projection du moment cinétique \hat{J} sur l'axe d'inertie A, $\langle J_A'^2 \rangle$ pour la molécule H₂O.

λ_{laser} (nm)	ΔE_{mn} (cm ⁻¹)	\tilde{X}			\tilde{C}			$\langle J_A'^2 \rangle$	Force de transition
		J''	K_A''	K_C''	J'	K_A'	K_C'		
247,670	80752,62	1	1	0	1	1	1	1	0,96
247,665	80754,16	2	1	1	2	1	2	1	1,14286
247,616	80770,30	2	1	2	1	1	1	1	0,53333
247,612	80771,69	2	0	2	1	0	1	0,01522	0,01623
247,606	80773,54	2	1	1	1	1	0	1	0,53333
247,593	80777,68	3	1	3	2	1	2	1,00417	0,89537
247,589	80779,00	3	0	3	2	0	2	0,0698	0,14632
247,584	80780,65	3	2	1	2	2	0	1,9302	0,09794
247,581	80781,61	4	0	4	2	2	1	0,17594	0,06137
247,581	80781,71	3	1	2	2	1	1	1,00566	0,69182
247,570	80785,30	2	2	1	2	0	2	2	1,50518
247,534	80797,06	3	1	3	1	1	0	1,00417	0,07208
247,497	80809,04	4	1	4	2	1	1	1,0157	0,11049
247,496	80809,36	2	2	0	1	0	1	1,98478	2,1171
247,492	80810,80	3	1	2	1	1	1	1,00566	0,15477
247,467	80818,89	3	2	1	2	0	2	1,9302	2,49427
247,460	80821,19	2	2	1	0	0	0	2	1,06667
247,458	80821,95	4	2	3	2	2	0	2,00401	0,00206
247,444	80826,35	4	2	2	2	2	1	1,82821	0,02378
247,417	80835,03	4	1	3	2	1	2	1,0258	0,31897
247,398	80841,26	3	2	2	1	0	1	2	1,06667
247,370	80850,63	3	3	0	2	1	1	2,99434	1,44152
247,348	80857,88	3	3	1	2	1	2	2,99583	1,23796
247,340	80860,19	4	2	3	2	0	2	2,00401	1,14386
247,288	80877,27	3	3	1	1	1	0	2,99583	1,63459
247,281	80879,72	3	3	0	1	1	1	2,99434	1,5519
247,237	80894,02	4	3	2	2	1	1	2,9843	1,41332
247,214	80901,49	4	3	1	2	1	2	2,9742	1,20484
247,116	80933,70	4	4	1	2	2	0	3,99599	2,64598
247,114	80934,17	4	4	0	2	2	1	3,99585	2,6577
246,999	80971,94	4	4	1	2	0	2	3,99599	0,01763

Tab. 3.4 : calcul des positions spectrales et des forces des transitions $J'_{K_A K_C} \leftarrow J''_{K_A K_C}$, ainsi que des moyennes du carré de la projection du moment cinétique \hat{J} sur l'axe intermoléculaire A, $\langle J_A'^2 \rangle$ pour la molécule D₂O.

Les molécules H₂O se prédissoient par l'intermédiaire de l'état \tilde{B} . Le couplage $\tilde{C} \leftrightarrow \tilde{B}$ intervient donc dans le rendement quantique de fluorescence de la transition H₂O($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$).

Le schéma de fluorescence est le suivant :



On introduit un facteur F qui caractérise le taux de couplage entre ces 2 états. Ce facteur décrit l'élargissement des raies spectrales ainsi que la durée de vie de l'état excité \tilde{C} . Il est facile de comprendre que ce facteur F agit en même temps sur l'intensité spectrale* des raies du spectre d'excitation des molécules d'eau et sur leur largeur. En effet, l'égalité d'Heisenberg $\Delta E \cdot \tau_C = h\Delta\nu \cdot \tau_C = \text{constante}$ montre que la largeur d'un pic $\Delta\nu$ est inversement proportionnelle à la durée de vie de l'état \tilde{C} . Elle est aussi, par conséquent, inversement proportionnelle au rendement quantique et donc proportionnel au facteur F . On peut donc l'écrire $\Delta\nu = F\Delta\nu_0$. L'intensité spectrale des pics est par conséquent d'autant plus faible que la largeur des pics est importante.

Ce facteur représente aussi le rendement quantique de fluorescence $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ (r) car l'intensité de fluorescence d'un état excité, c'est-à-dire le nombre de photons émis par cet état excité, est d'autant plus grande que la durée de vie de cet état est importante. Ils sont reliés par la relation :

$$r = \frac{\tau_C}{\tau_C^*} = \frac{1}{F} \quad (3.21)$$

τ_C est la durée de vie réelle et τ_C^* est la durée de vie radiative des molécules dans l'état \tilde{C} .

Le facteur F peut être affecté par essentiellement 3 contributions :

- le couplage de l'état \tilde{B} avec l'état \tilde{C} par des processus homogènes et hétérogènes (effet Coriolis)
- la fluorescence du fragment radiatif
- l'ionisation des molécules

Deux lois empiriques ont été proposées pour le modéliser. La première loi est quadratique. Le facteur F est relié à $\langle J_A'^2 \rangle$ par la relation :

* L'intensité spectrale d'un pic est définie par unité de fréquence. Elle est différente de l'intensité totale obtenue par une intégration en fréquence.

$$F = 1 + \alpha \langle J_A'^2 \rangle + \beta \quad (3.22)$$

Le premier terme du second membre correspond au couplage $\tilde{C} \leftrightarrow \tilde{B}$ par des processus homogènes, le second terme au couplage $\tilde{C} \leftrightarrow \tilde{B}$ par effet Coriolis. Le troisième terme prend en compte la fluorescence du fragment radiatif (β_1) et l'ionisation des molécules induite par le laser (β_2). Une seconde loi empirique a été utilisée par Docker et al. en 1985. Cette loi est exponentielle et le facteur F pour des faibles intensités laser est donné par la relation :

$$F = \exp[\gamma \langle J_A'^2 \rangle] \quad (3.23)$$

Les paramètres α , β et γ qui interviennent dans les expressions 3.22 et 3.23 du facteur F ont été déterminés comme explicité ci-dessous à l'aide des spectres d'excitation expérimentaux. Le paramètre $\Delta\nu_0$, qui est uniquement défini par le processus de prédissociation homogène à faible intensité d'excitation, a été rapporté par Ashfold et al. (1986). Il vaut $\Delta\nu_0 = 2,1 \text{ cm}^{-1}$ pour H₂O et $\Delta\nu_0 = 1,0 \text{ cm}^{-1}$ pour D₂O.

Compte tenu de la puissance du laser (≈ 2 Gwatt), le terme β est essentiellement affecté par l'ionisation des molécules (nos estimations montrent que β_1 est de l'ordre de 10^{-4}). Pour calculer le paramètre β , nous avons analysé la forme spectrale d'une transition qui est la moins influencée par la prédissociation hétérogène. Nous avons donc choisi dans les tableaux 3.4 et 3.5 les raies dont la valeur de $\langle J_A'^2 \rangle$ est minimal. Il s'agit de la transition $\tilde{C}(1_{01}) \leftarrow \tilde{X}(2_{02})$ du spectre d'excitation à 2 photons des molécules H₂O et D₂O (voir figures 5.7 et 5.8). La meilleure interpolation de la forme de ces deux raies permettent d'obtenir : $\beta_{H_2O}^2 = 1,2 \pm 0,2$ et $\beta_{D_2O}^2 = 3,0 \pm 0,5$.

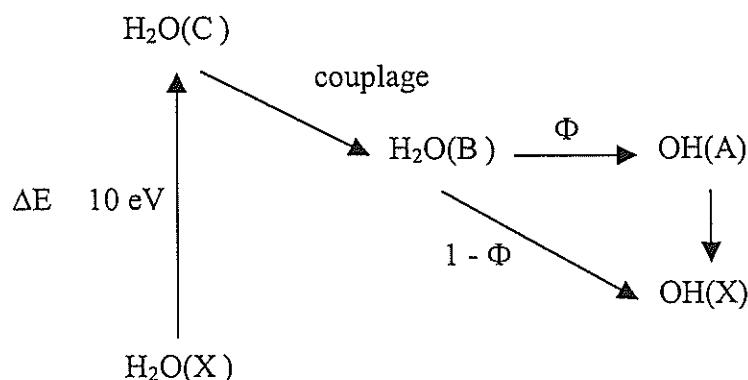
Comme nous le verrons par la suite, le paramètre α , qui définit le taux de prédissociation hétérogène peut être obtenu sur la base de l'approche théorique que nous avons décrite à partir des spectres d'excitations à 2 photons de la transition $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ expérimentaux (voir chapitre V). La fluorescence pourra être observée à 420 nm : il s'agit de la transition H₂O($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$)/D₂O($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$). L'interpolation de ces résultats montre que le meilleur accord entre la théorie et l'expérience est obtenu pour : $\alpha_{H_2O} = 0,35$ et $\alpha_{D_2O} = 0,50$ et $\gamma_{H_2O} = 0,40$ et $\gamma_{D_2O} = 0,25$. Dans la partie expérimentale, nous avons discuté les deux modèles représentés par les relations 3.22 et 3.23.

Les valeurs des différents paramètres qui permettent de décrire l'intensité spectrale ainsi que l'élargissement des raies du spectre d'excitation sont résumées dans le tableau 3.6.

III.3.2.2 Probabilité de dissociation de $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}})$ en $\text{OH}(\text{A}) + \text{H}$

Le calcul de la probabilité de dissociation de $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}})$ présenté dans ce chapitre est important lorsque nous nous intéressons à la fluorescence des fragments $\text{OH}(\text{A})$ issus de la prédissociation des molécules $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$. Nous avons choisi de mesurer ce signal de fluorescence lors de l'acquisition de spectres d'excitation à 1 photon des molécules d'eau piégées dans des agrégats de gaz rares (voir chapitre VI).

Nous avons vu précédemment qu'il existe des conversions d'énergie internes entre les états $\tilde{\text{C}}$ et $\tilde{\text{B}}$. Cet état se prédissocie vers les limites $\text{OH}(\text{A}) + \text{H}(^2\text{S})$ et $\text{OH}(\text{X}) + \text{H}(^2\text{S})$. Le schéma de prédissociation des molécules $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{X}})$ sous l'influence d'une excitation d'environ 10 eV est donc le suivant :



Lorsque les molécules d'eau accèdent à l'état $\tilde{\text{B}}$, il existe plusieurs voies de prédissociation des molécules d'eau qui aboutissent à la formation de $\text{OH}(\text{A})/\text{OD}(\text{A})$ et de $\text{OH}(\text{X})/\text{OD}(\text{X})$. Ces voies réactionnelles sont présentées sur le schéma ci-dessus. Φ est la probabilité pour que les molécules $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}})$ se dissocient en $\text{OH}(\text{A})$ et $1 - \Phi$ est la probabilité pour que les molécules $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}})$ se dissocient en $\text{OH}(\text{X})$. Le schéma de prédissociation est le même pour D_2O .

La probabilité Φ a été déterminée par Hodgson et al. (1985) à partir des spectres d'excitation de la transition $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$, la réponse en fluorescence observée étant la transition OH(A \rightarrow X)/OD(A \rightarrow X) à 315 nm. Elle est donnée par la relation :

$$\Phi = \exp[-\alpha' \langle J_A^2 \rangle] \quad (3.24)$$

La valeur de α'_{H_2O} pour laquelle les prédictions théoriques fournissent le meilleur accord avec les résultats expérimentaux est $\alpha'_{H_2O} = 0,1$ et $\alpha'_{D_2O} = 0,2$. Ces valeurs figurent dans le tableau 3.6.

	H ₂ O	D ₂ O
$\Delta\nu_0$	2,1 cm ⁻¹	1,0 cm ⁻¹
α	0,35	0,50
β	1,2±0,2	3,0±0,5
γ	0,40	0,25
α'	0,1	0,2

Tab 3.6 : constantes de prédissociation de H₂O et D₂O dans les états \tilde{C} et \tilde{B} .

III.3.3 Calcul des spectres d'excitation $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ à 2 photons des molécules H₂O et D₂O en fonction de la température du milieu gazeux : réponse à 420 nm

Dans ce chapitre, nous calculons les spectres d'excitation $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ des molécules d'eau en utilisant les constantes calculées précédemment et en prenant en compte la distribution de population de Boltzmann de l'état fondamental. La population des états rotationnels est liée à la température du milieu gazeux, ce qui nous permet d'établir un lien entre la température environnementale et le spectre mesuré.

L'intensité de fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ de H₂O/D₂O est proportionnelle au nombre de molécules excitées. Il est donc nécessaire de faire un bilan des molécules de cet état électronique qui émettent par l'intermédiaire de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$, pour chaque sous-

état rotationnel $|JK'_A K'_C\rangle$ de l'état vibronique $H_2O/D_2O(\tilde{C}, v' = 0)$. Cet état sera noté n par la suite. Nous appellerons m l'état rovibronique qui correspond au sous-état rotationnel $|J''K''_A K''_C\rangle$ de l'état vibronique $H_2O/D_2O(\tilde{X}, v'' = 0)$. Compte tenu de ces notations, le bilan du nombre de molécules d'eau de l'état rovibronique n qui relaxent vers l'état \tilde{A} est relié au nombre de molécules d'eau, initialement dans l'état m, par la relation :

$$\frac{dN_n}{dt} = \sigma_{mn} W_L N_m - \frac{N_n}{\tau_C} \quad (3.25)$$

σ_{mn} est la section efficace d'absorption qui correspond à la transition rovibronique $n \leftarrow m$, W_L est le flux d'excitation laser ($W_L \propto I^n$ pour une excitation à n photons), N_n et N_m sont les densités de population des états rovibroniques n et m, et τ_C est la durée de vie de l'état \tilde{C} . τ_C tient compte des phénomènes de couplage $\tilde{C} \leftrightarrow \tilde{B}$, de l'ionisation des molécules par le rayonnement laser ainsi que de la fluorescence spontanée. Il est relié au rendement quantique de fluorescence et à la durée de vie radiative de l'état \tilde{C} par la relation de l'équation 3.21. Le terme du premier membre de l'équation 3.25 décrit la variation du nombre de molécules de l'état rovibronique n par unité de temps. Nous ne nous intéressons qu'aux molécules dans l'état n qui relaxent vers l'état \tilde{A} . Le premier terme du second membre correspond au nombre de molécules, initialement dans l'état rovibronique m, qui sont excitées vers l'état rovibronique n. Le second terme correspond au taux de relaxation des molécules dans l'état n.

La durée de vie radiative de l'état \tilde{C} est suffisamment courte (~ 1 ps) par rapport à la durée de l'impulsion laser (~ 10 ns) pour que l'on puisse considérer que la distribution de population de l'état rovibronique n est quasi-stationnaire. Le nombre de molécules d'eau excitées dans l'état rovibronique n vaut par conséquent :

$$N_n = \tau_C \sigma_{mn} W_L N_m \propto \frac{1}{F} \sigma_{mn} N_m \quad (3.26)$$

Le calcul de l'intensité de fluorescence se ramène donc à l'étude de la section efficace d'absorption de la transition $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$. Elle est liée aux coefficients d'Einstein par la relation :

$$\sigma_{mn} = \frac{A_{mn} c^2}{8\pi v_{mn}^2 \Delta v_{mn}} \quad (3.27)$$

N_m est donné par la distribution de population de Boltzmann de l'état rovibronique m de l'eau. Le coefficient d'Einstein A_{mn} est donné par :

$$A_{mn} \propto |R_{mn}|^2 v_{mn}^{-3} \quad (3.28)$$

Finalement, si les molécules sont assimilées à des rotateurs rigides, la section efficace d'absorption de l'état m par l'état n s'écrit :

$$\sigma_{mn} \propto |R_{mn}|^2 \frac{v_{mn}}{\Delta v_{mn}} \quad (3.29)$$

Les fréquences de transition sont reliées aux valeurs propres de l'hamiltonien des rotors rigides $H_2O(\tilde{X})/D_2O(\tilde{X})$ et $H_2O(\tilde{C})/D_2O(\tilde{C})$ par la relation :

$$v_{mn} = c[F(J'K'_A K'_C) - F(J''K''_A K''_C)] \quad (3.30)$$

Notons que les valeurs de ces fréquences d'excitation sont calculées pour des excitations à 1 photon.

Lorsque la réponse en fluorescence à une excitation donnée est fixée par l'expérimentateur, l'intensité spectrale de fluorescence des pics du spectre d'excitation est proportionnelle au nombre de molécules dans l'état excité. L'intensité spectrale de fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ de l'eau est donc liée à la fréquence d'excitation à 1 photon par la relation :

$$I_{\text{fluorescence}}(v_{mn}) \propto \frac{|R_{mn}|^2 v_{mn}}{F^2} g(K'_A, K'_C) \exp\left[-\frac{hcF(J''K''_A K''_C)}{kT}\right] \quad (3.31)$$

$g(K'_A, K'_C)$ est le poids statistique du spin nucléaire de l'état fondamental. Il dépend de la symétrie de la fonction d'onde rotationnelle par rotation autour de l'axe C_2 .

Les molécules H_2O et D_2O ayant un nombre quantique de spin nucléaire entier, leur distribution de population obéissent à la statistique de Bose-Einstein. La fonction d'onde totale (rotationnelle + spin) est donc totalement symétrique par échange des deux atomes H ou D, en particulier par rotation de 180° autour de l'axe de symétrie C_2 pour les molécules appartenant au groupe de symétrie C_{2v} . Dans le cas des molécules H_2O et D_2O , cet axe de symétrie coïncide avec l'axe d'inertie B. La fonction d'onde rotationnelle est donc symétrique par rotation autour de cet axe lorsque les nombres K_A et K_C sont de même parité ($K_A K_C \geq 0$) et antisymétrique sinon ($K_A K_C < 0$) (Hertzberg, 1966). Le poids statistique des fonctions

d'onde de spin symétrique et antisymétrique est calculé sachant que les spins nucléaires valent : $I(H) = 1/2$, $I(D) = 1$ et $I(O) = 0$. Il existe donc 4 fonctions d'onde de spin pour la molécule H_2O parmi lesquelles 1 est symétrique et 3 sont antisymétriques par rotation de 180° autour de l'axe C_2 . De même, il existe 9 fonctions d'onde de spin pour D_2O parmi lesquels 6 sont symétriques et 3 sont antisymétriques. Le poids statistique est donc donné par la relation 3.32 pour H_2O (Hertzberg, 1966) :

$$\begin{aligned} g_{H_2O}(K_A, K_C) &= 1 && \text{si } K_A \times K_C \geq 0 \\ g_{H_2O}(K_A, K_C) &= 3 && \text{si } K_A \times K_C < 0 \end{aligned} \quad (3.32)$$

Il est donné par la relation 3.33 pour D_2O (Hertzberg, 1966) :

$$\begin{aligned} g_{D_2O}(K_A, K_C) &= 6 && \text{si } K_A \times K_C \geq 0 \\ g_{D_2O}(K_A, K_C) &= 3 && \text{si } K_A \times K_C < 0 \end{aligned} \quad (3.33)$$

L'équation 3.31 montre que l'intensité spectrale de fluorescence est inversement proportionnelle au carré de l'élargissement des pics. L'allure du spectre d'excitation de H_2O et D_2O dépend donc très fortement du taux de dépopulation de l'état n .

Dans les calculs réalisés dans ce chapitre, le profil des raies du spectre d'excitation est considéré comme Lorentzien. En effet, il est facile de voir que la densité de population de l'état n solution de l'équation 3.25 est une exponentielle décroissante. Le temps caractéristique de cette exponentielle correspond à la durée de vie de cet état excité. Or l'intensité spectrale de fluorescence en fonction de la fréquence d'excitation dépend de la transformée de Fourier du nombre de molécules dans l'état excité \tilde{C} . Or la transformée de Fourier d'un signal temporel dont l'allure est de type exponentielle décroissante est une Lorentzienne. L'intensité spectrale d'un pic centré sur la fréquence d'excitation ν_{mn} est donnée par la relation :

$$I_{mn}(\nu) = \frac{I_{\text{fluorescence}}(\nu_{mn})}{1 + 2\left(\frac{\nu - \nu_{mn}}{\Delta\nu_{mn}}\right)^2} \quad (3.34)$$

Les spectres d'excitations à 2 photons de la transition $H_2O/D_2O(\tilde{C} \leftarrow \tilde{X})$, la réponse en fluorescence observée étant la transition $H_2O/D_2O(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$ sont calculés à partir du formalisme discuté ci-dessus. Ils sont présentés sur les figures 3.8 (H_2O) et 3.9 (D_2O) pour différentes températures du milieu gazeux environnant.

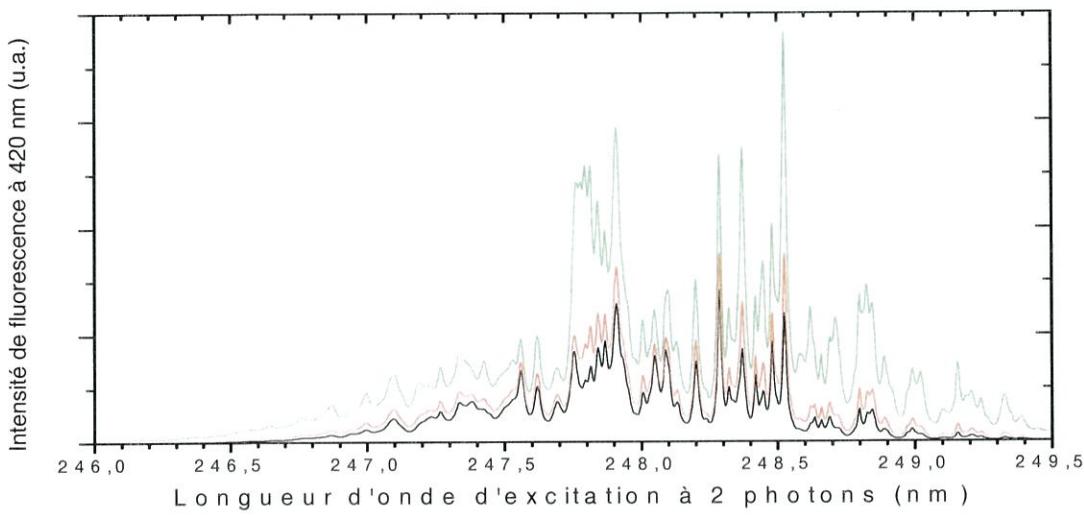


Fig. 3.8 : spectres d'excitation $\tilde{\text{C}} \leftarrow \tilde{\text{X}}$ à 2 photons de la fluorescence de la transition $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$ (420 nm) de H_2O à 200 K (noir), 350 K (rouge), et 450K (vert). La résolution vaut $\Delta\lambda = 0,01$ nm.

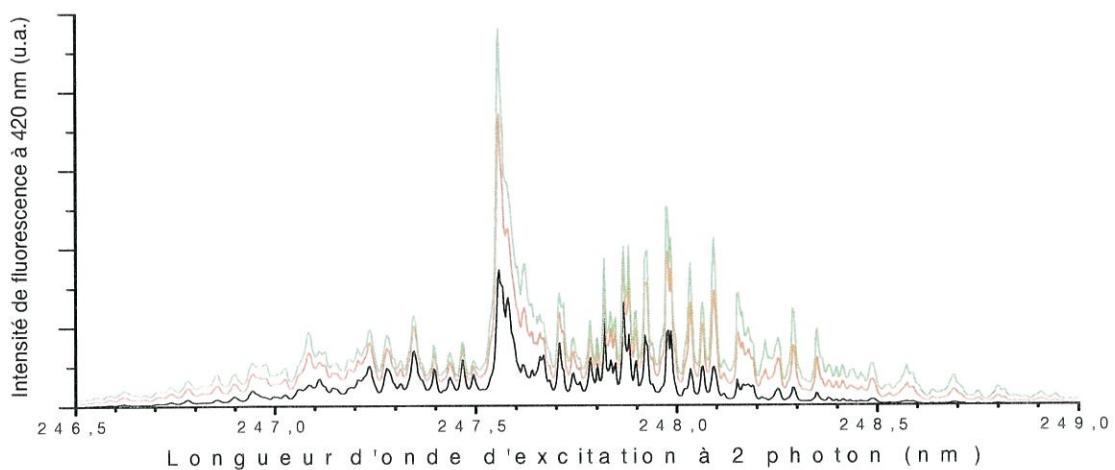


Fig. 3.9 : spectres d'excitation $\tilde{\text{C}} \leftarrow \tilde{\text{X}}$ à 2 photons de la fluorescence de la transition $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$ (420 nm) de D_2O à 200 K (noir), 350 K (rouge), et 450K (vert). La résolution vaut $\Delta\lambda = 0,01$ nm.

Les figures 3.8 et 3.9 montrent que la forme des spectres est sensible à la température. Par conséquent, elle peut être déduite de ces spectres en mesurant l'intensité de fluorescence relative de 2 longueurs d'onde d'excitation, choisies de telle sorte que la variation de l'intensité relative ($I(\lambda_1)/I(\lambda_2)$) en fonction de la température soit maximale. Nous avons utilisé les rapports entre l'intensité de fluorescence à $\lambda_1 = 247,82$ nm, dans laquelle intervient la transition $4_{04} \leftarrow 2_{21}$, et celle à $\lambda_2 = 248,09$ nm, dans laquelle intervient la transition $3_{31} \leftarrow 1_{10}$ pour H_2O . Pour D_2O , nous avons choisi $\lambda_1 = 248,09$ nm, dans laquelle intervient la transition $3_{31} \leftarrow 1_{10}$, et $\lambda_2 = 247,35$ nm, dans laquelle intervient la transition $4_{13} \leftarrow 5_{32}$. Les courbes de ces rapports en fonction de la température sont représentées sur la figure 3.10.

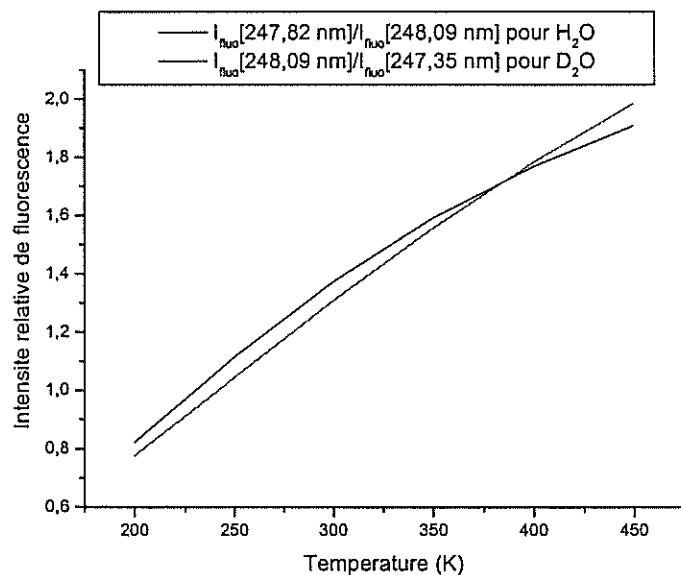


Fig. 3.10 : courbes de l'intensité de fluorescence à 247,82 nm normalisée par rapport à l'intensité de fluorescence à 248,09 nm de H_2O et de l'intensité de fluorescence à 248,09 nm normalisée par rapport à l'intensité de fluorescence à 247,35 nm de D_2O en fonction de la température de ces molécules.

La figure 3.10 montre que nous pouvons déterminer la température d'un milieu gazeux avec une précision inférieure à 10 K lorsque le rapport d'intensités est mesuré avec une précision inférieure à 10%.

III.4 Conclusions

Cette partie nous a permis de calculer les spectres d'excitations à 2 photons résolus en rotation des transitions $(\tilde{C}, v' = 0) \leftarrow (\tilde{X}, v'' = 0)$ des molécules H₂O et D₂O lorsque la réponse en fluorescence correspond à la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$. Le spectre d'excitation se situe entre 245 et 250 nm. La position des pics des transitions a été calculée à partir des éléments propres de l'hamiltonien des états \tilde{X} et \tilde{C} des molécules H₂O et D₂O. Ces calculs ont été effectués en les assimilant à des rotateurs rigides. Cette approximation est justifiée par le fait que nous nous intéressons à des conditions expérimentales ($T \approx 300$ K) pour lesquelles les vibrations moléculaires ne sont pas excitées. Les spectres ont été calculés en tenant compte de l'influence (1) du couplage $\tilde{C} \leftrightarrow \tilde{B}$, par des processus homogènes et hétérogènes (effet Coriolis), et (2) de l'ionisation des molécules par le laser, ainsi que (3) de la température du milieu.

Ces spectres d'excitation permettent d'accéder à la température du milieu gazeux grâce au rapport de l'intensité de fluorescence relative à 2 longueurs d'onde, dont la variation en fonction de la température est maximale. Cette étude permet d'envisager les mesures de température du milieu gazeux dopé par une faible quantité de molécules d'eau par la méthode FIL à 2 photons.

**IV. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE
L'EXPERIENCE DE MESURE DE
FLUORESCENCE DE H₂O ET D₂O SOUS
PRESSION ATMOSPHERIQUE ET SOUS
PRESSION VARIABLE : ACQUISITION
DES SPECTRES DE FLUORESCENCE ET
D'EXCITATION**

Ce chapitre présente les différents éléments des montages expérimentaux qui nous ont permis de conduire nos études sur l'excitation à 2 photons des molécules H₂O et D₂O. Le principe d'acquisition des spectres depuis l'excitation des molécules jusqu'au recueillement de la fluorescence y est décrit. Deux modes d'acquisition des données sont présentés selon que nous devons mesurer des spectres de fluorescence ou des spectres d'excitation. L'acquisition des spectres d'excitation est automatisée grâce à un programme en langage graphique que j'ai développé au cours de ma thèse.

IV.1 Description du montage expérimental

IV.1.1 Description du dispositif d'acquisition des spectres de fluorescence

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 4.1. Un laser Nd : Yag *Spectra Physics Quanta-Ray PRO-270* émet un rayonnement à 355 nm. Le rayonnement issu du laser pompe un dispositif « MOPO » (Master Oscillator Power Oscillator) qui permet d'accorder et d'affiner la longueur d'onde du rayonnement. La fréquence du rayonnement issu du MOPO est ensuite doublée par le FDO (Frequency Doubler Optional).

Le rayonnement issu du FDO est focalisé par une lentille. Elle est placée de telle sorte que son point focal coïncide avec l'axe de symétrie d'une cellule de fluorescence cylindrique contenant de la vapeur d'eau. La description des cellules de fluorescence qui nous ont permis de mesurer le signal émis par les molécules H₂O et D₂O sera développée par la suite.

Une partie de la fluorescence de l'eau qui résulte de l'excitation des molécules par le laser est guidée par une fibre optique multimode UV-visible *HCG M0100T (SEDI)* vers un monochromateur *Chromex 250IS*, de focale 30 cm, qui permet d'observer la fluorescence dans un domaine spectral compris entre 200 et 900 nm. Il possède 3 réseaux de diffraction avec une résolution de 150 traits/mm (UV-visible), 300 traits/mm (visible-IR), et 1200 traits/mm (UV-visible).

Le spectre de fluorescence issu du monochromateur est ensuite converti en signal électrique par l'intermédiaire d'une matrice CCD *Princeton Instruments* intensifiée constituée de 1024x256 pixels, sensible entre 200 et 900 nm. La combinaison de la CCD et d'un pulseur permet d'observer les spectres de fluorescence dans une fenêtre temporelle de courte durée, synchronisée sur l'impulsion laser d'excitation de cette fluorescence. Le retard et la durée

d'ouverture de la caméra CCD sont définis par le pulseur avec une précision respectivement de 5 ns et de 1 ns. Le signal électrique ainsi obtenu est enfin traité par le logiciel *Winspec*.

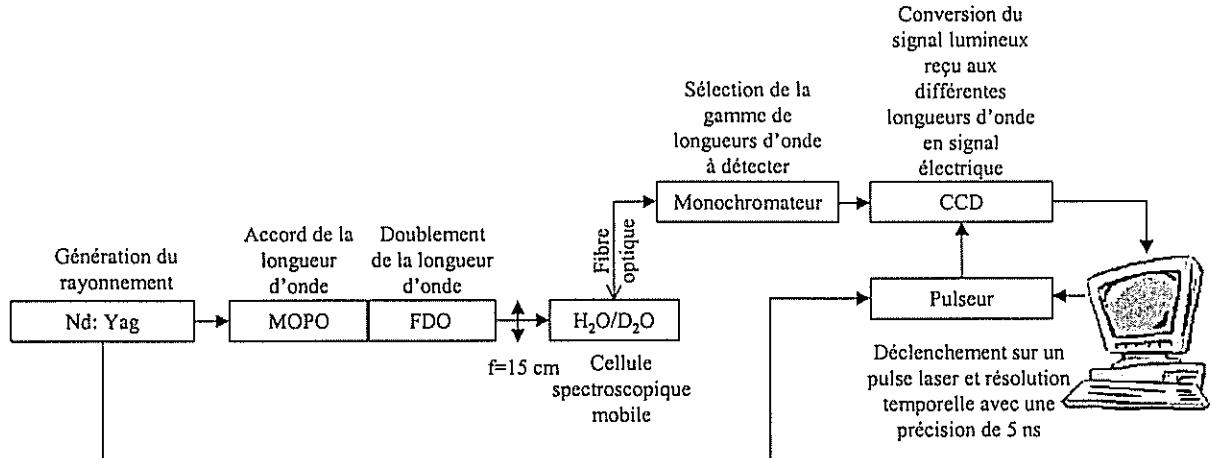


FIG. 4.1 : schéma de principe de la mesure des spectres de fluorescence.

IV.1.2 Description du dispositif d'acquisition des spectres d'excitation

Le principe de cette expérience est décrit par la figure 4.2.

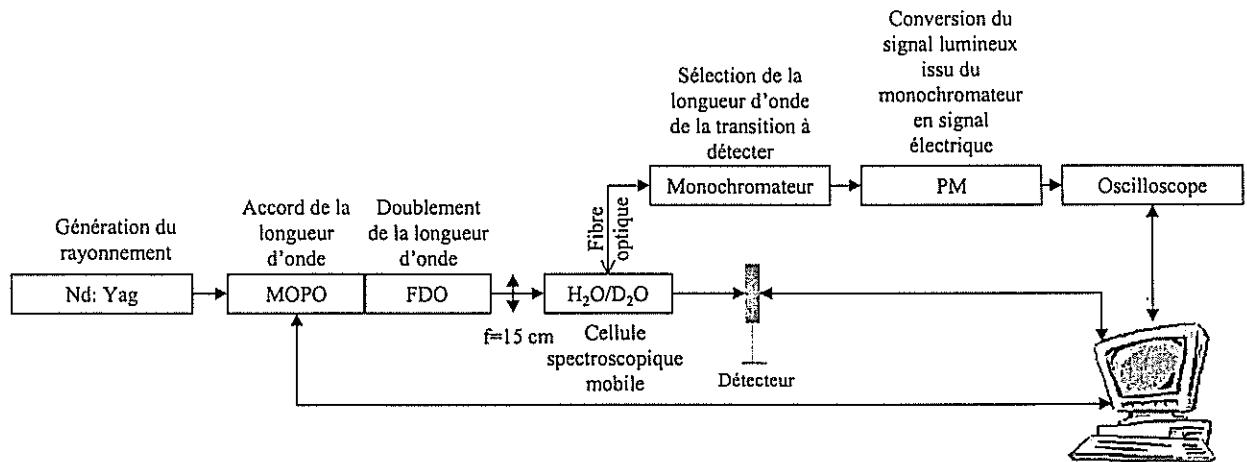


FIG. 4.2 : schéma de principe de la mesure des spectres d'excitation.

Les molécules H_2O ou D_2O contenues dans une cellule spectroscopique sont excitées par le rayonnement laser issu du FDO à longueur d'onde variable. Le laser est piloté par un ordinateur grâce à un programme en langage « Labview », que nous décrirons ultérieurement (chapitre IV.4). Ce programme permet de contrôler le balayage en longueur d'onde ainsi que l'acquisition des données de fluorescence.

Un filtre-monochromateur *H20 Jobin Yvon -Spex* permet de sélectionner la longueur d'onde de fluorescence dont nous souhaitons mesurer le signal avec une largeur spectrale $\Delta\lambda \approx 2$ nm. Le signal optique issu du monochromateur est converti en signal électrique et amplifié par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur *Hamamatsu H5773-03*, dont l'alimentation est intégrée. Le diagramme électrique de ce PM est illustré sur la figure 4.13.

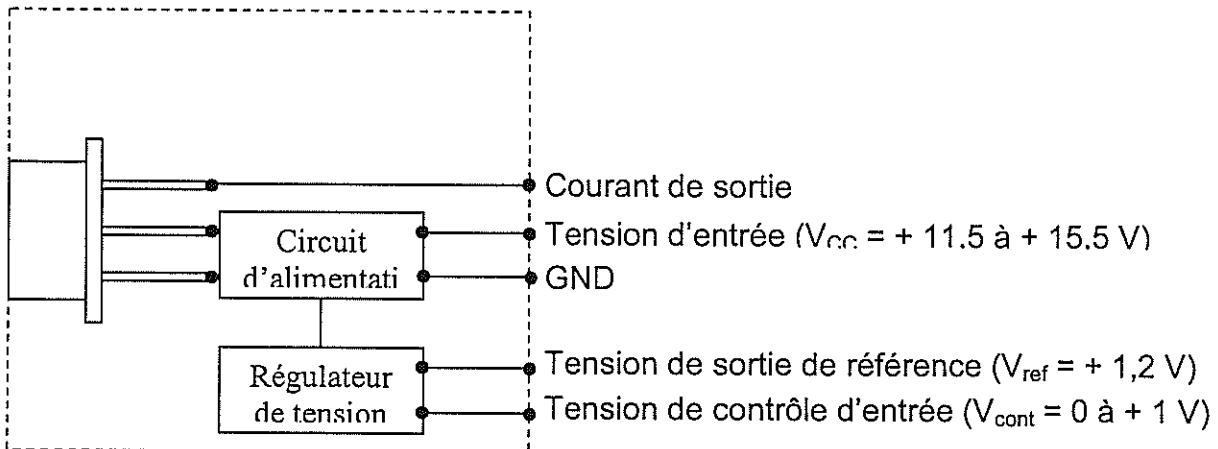


Fig. 4.3 : diagramme d'alimentation du PM utilisé pour l'acquisition des spectres de fluorescence.

Le PM est sensible à des longueurs d'onde allant de 185 à 900 nm. Il est placé à l'intérieur d'une cage de Faraday afin d'éviter les perturbations électromagnétiques. L'approvisionnement électrique est une source de courant continu à basse tension fournie par l'utilisateur. A 25°C et à 420 nm, sa sensibilité vaut 21 μ A/nW pour une tension de contrôle de 0,8 V. Le bruit de fond est constant et vaut 0,5 nA. Le temps de réponse du PM est de 0,65 ns.

L'évolution de l'intensité électrique en sortie du PM en fonction du temps est enregistrée par un oscilloscope numérique *Tektronix TDS 510A* à quatre voies, avec une bande passante de 500 MHz. Son taux d'échantillonnage est 500×10^6 échantillons/sec lors de l'acquisition d'un signal. Le bruit lié aux mesures des signaux peut être réduit par moyennage des signaux temporels.

L'énergie du laser est mesurée pour chaque tir afin de normaliser les spectres d'excitation. Elle est mesurée par un détecteur à 2 têtes *Coherent « Labmaster Ultima »*. Une tête permet de mesurer des impulsions laser d'énergies allant jusqu'à 10 J avec une précision de 0.1 mJ tandis que l'autre tête permet de mesurer des impulsions de basses énergies (3 mJ)

avec une précision de 0.1 μJ . Le détecteur est opérationnel dans la gamme spectrale comprise entre 190 nm et 11 μm .

IV.2 Génération de rayonnement UV

Le rayonnement UV est obtenu par doublage de la fréquence du rayonnement issu du laser MOPO dans le système FDO. Le système MOPO est composé d'un oscillateur et d'un amplificateur paramétrique de lumière. Il est pompé par la troisième harmonique d'un laser pulsé Nd :Yag *Spectra Physics Quanta-Ray PRO-270*. Les caractéristiques de ce laser sont données dans le tableau 4.1.

Longueur d'onde	Energie (mJ/pulse)	Stabilité de l'énergie à court terme	Variation de puissance à long terme
1064 nm	1750	$\pm 2\%$	<3%
532 nm	900	$\pm 3\%$	<5%
355 nm	475	$\pm 4\%$	<6%

Tab. 4.1 : caractéristiques des 3 harmoniques du laser Nd : Yag *Spectra Physics Quanta Ray pro series*.

La conversion de la longueur d'onde dans la partie MOPO s'effectue par l'intermédiaire d'un cristal de BBO (Beta Baryum Borate). Un cristal de BBO est utilisé comme un oscillateur et un autre sert d'amplificateur. Les propriétés non linéaires de cristal de BBO permettent de générer à partir du faisceau pompe à 355 nm, deux faisceaux, appelés « signal » et « idler », de polarisations orthogonales l'une par rapport à l'autre, et dont les fréquences ω_s et ω_i sont reliées par le principe de conservation de l'énergie d'un photon. L'angle géométrique que forme le rayon lumineux du faisceau pompe avec l'axe optique du cristal de BBO permet de fixer ω_i et ω_s . Le principe est décrit par la figure 4.4.

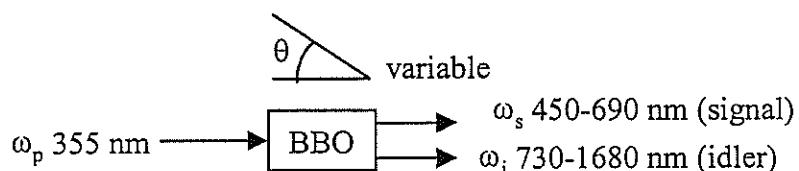


Fig. 4.4 : principe de génération de fréquences composées. ω_s et ω_i sont liés par la relation $\omega_s + \omega_i = \omega_p$.

Le cristal de BBO est placé dans un résonateur constitué d'un miroir à large bande et d'un réseau diffractionnel, ce qui permet d'affiner la longueur d'onde du rayonnement. La largeur des pics en sortie de l'oscillateur paramétrique est ainsi de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. L'énergie du rayonnement est ensuite amplifiée par un second cristal de BBO à l'intérieur d'une cavité résonnante instable.

Le doublage en fréquence s'effectue par l'intermédiaire d'un composant FDO (Frequency Doubler Optional). Le schéma de principe est représenté sur la figure 4.5.

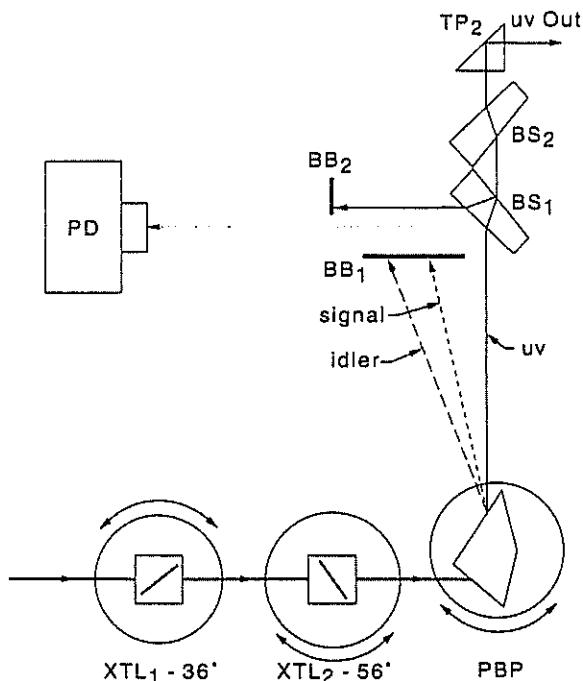


Fig. 4.5 : schéma de principe du FDO.

Il est assuré par deux cristaux de BBO de type I à 36° (XTL₁) et à 56° (XTL₂). Le cristal à 56° permet d'obtenir des longueurs d'onde en sortie du FDO comprises entre 220 et 271,9 nm. Le cristal à 36° permet d'obtenir des longueurs d'ondes en sortie du FDO comprises entre 272 et 345 nm et entre 366 et 450 nm. Ils sont utilisés pour doubler la fréquence des faisceaux « *signal* » et « *idler* ». L'axe optique des deux cristaux est colinéaire. Le cristal actif (en fonction du domaine spectral XTL₁ ou XTL₂) est orienté de telle sorte que le rendement de conversion est maximal tandis que le cristal passif est utilisé pour compenser la déviation du faisceau. Les faisceaux *signal* et *idler* sont séparés par l'intermédiaire d'un prisme de Pellin-Broca (PBP). La photodiode (PD) sert à contrôler l'énergie ainsi que la direction du faisceau de sortie.

L'installation laser produit des impulsions de durée environs 7 ns avec une fréquence $F=10\text{Hz}$. L'énergie typique dans une impulsion dépend du domaine spectral. Dans le domaine visible à 500 nm l'énergie du faisceau signal en sortie de MOPO vaut $E(s)=80 \text{ mJ/pulse}$. Dans le même temps l'énergie du faisceau idler à 1224 nm est $E(i)=20 \text{ mJ/pulse}$. L'énergie typique du signal doublé en sortie du FDO dans le domaine UV entre 370 et 230 nm est d'environ 10 mJ/pulse. Elle diminue jusqu'à $\sim 1 \text{ mJ/pulse}$ à 220 nm.

IV.3 Cellule de fluorescence

Lors des études spectroscopiques, nous avons utilisé deux types de cellules. Les mesures effectuées sous conditions atmosphériques ont été réalisées grâce à une cellule ouverte tandis que les mesures de fluorescence sous pression ont été effectuées grâce à une cellule totalement fermée, que nous avons conçue pour être utilisée sous vide et jusqu'à des pressions qui peuvent atteindre 250 bar.

IV.3.1 Cellule de l'expérience de fluorescence sous conditions atmosphériques

La cellule ouverte utilisée est décrite sur la figure 4.6. Sa base est en plexiglas. Elle est refermée à ses deux extrémités par des embouts en laiton car le plexiglas induit une fluorescence parasite autour de 420 nm. Les embouts sont percés (trous A_1 et A_2) afin de laisser passer le faisceau laser. Il est focalisé au milieu de la cellule. La fluorescence est collectée par une fibre optique introduite par l'embout fileté C. Les perçages A_1 et A_2 ont été effectués afin de transmettre un maximum de signal de fluorescence au point focal à l'entrée de la fibre optique. Leur position a été calculée de telle sorte que le faisceau laser, du fait de sa divergence, n'attaque pas la base de la cellule. Nous avons également placé des diaphragmes autour du point focal afin de filtrer la fluorescence parasite. Les deux ouvertures coniques B_1 et B_2 permettent de laisser passer un flux de gaz afin de nettoyer la cellule.

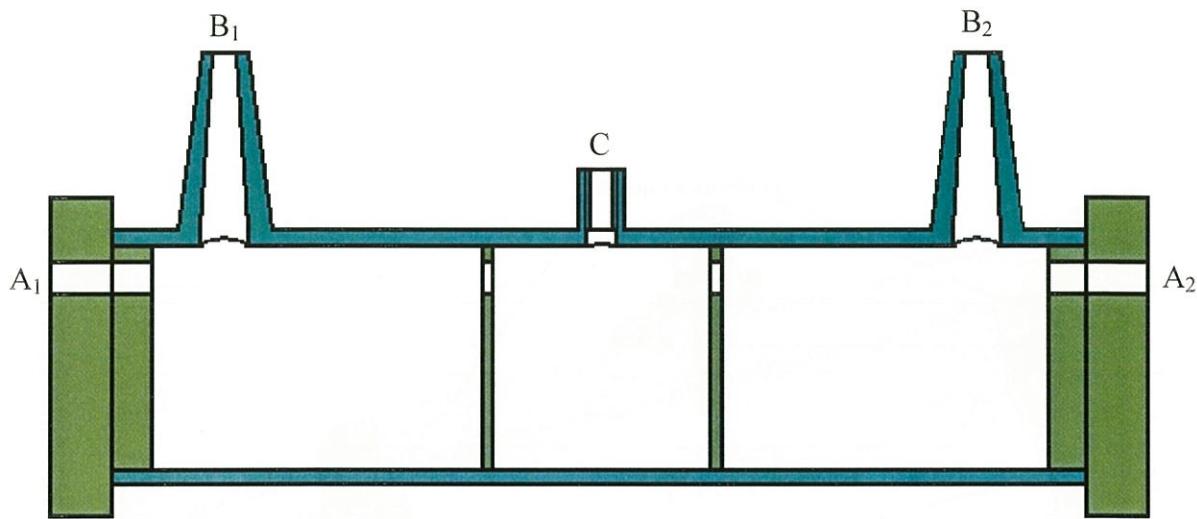


Fig. 4.6 : cellule de fluorescence utilisée pour l'acquisition des spectres de fluorescence et d'excitation de H_2O et D_2O sous pression atmosphérique.

IV.3.2 Cellule de l'expérience de fluorescence sous pression variable

La cellule utilisée pour les mesures de fluorescence des molécules H_2O et D_2O sous pression d'argon et d'azote est décrite par les figures 4.7, 4.8 et 4.9.

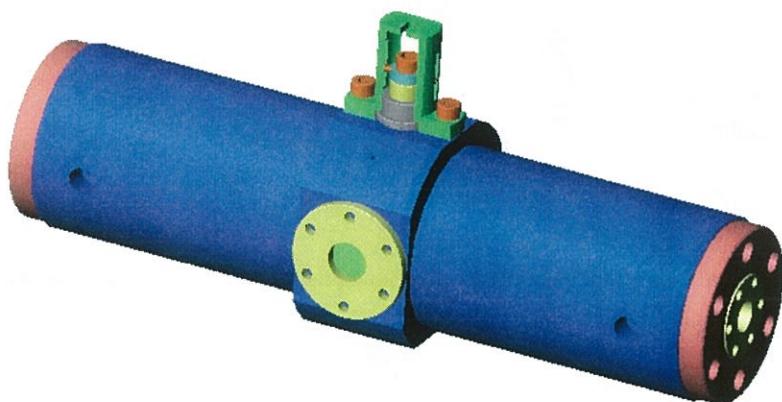


Fig. 4.7 : cellule utilisée pour l'acquisition des spectres de fluorescence et d'excitation sous pression de gaz.

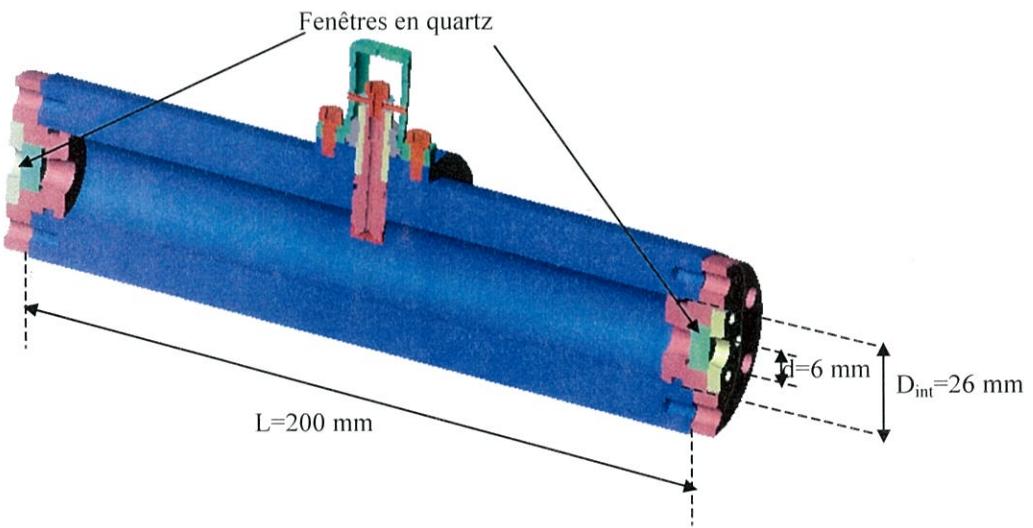


Fig. 4.8 : coupé longitudinal de la cellule utilisée pour l'acquisition des spectres de fluorescence et d'excitation sous pression de gaz.

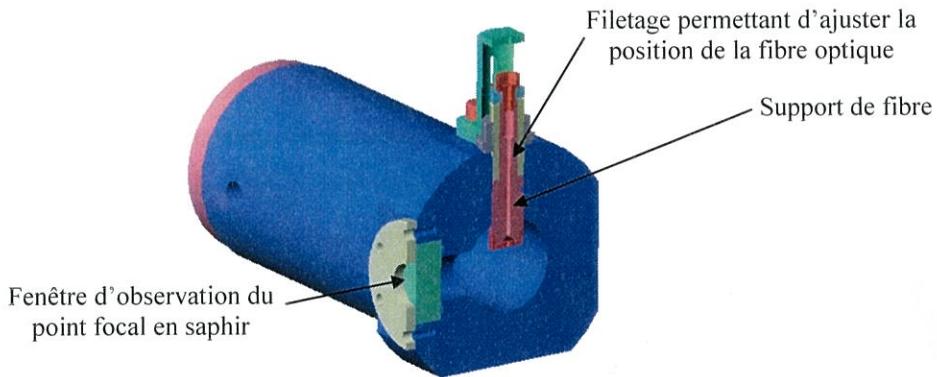


Fig. 4.9 : coupé transversale de la cellule utilisée pour l'acquisition de spectres de fluorescence et d'excitation sous pression de gaz.

La base de la cellule est composée d'inox. La cellule est totalement hermétique. La cellule a été conçue pour résister à des pressions élevées. Avant d'ajouter le gaz sous pression, il est nécessaire d'introduire une faible quantité de vapeur d'eau. Pour cela, la cellule est pompée jusqu'à 0,1 mbar. La conception de la cellule est telle qu'elle est étanche pour le vide primaire. Ainsi, le faisceau laser passe à travers des fenêtres en quartz de 6 mm d'épaisseur prévues pour des pressions jusqu'à 250 bar. Les fenêtres en quartz ont été choisies pour assurer

un maximum de transparence à la lumière laser d'excitation (entre 245 et 250 nm). Le coefficient de transmission à 250 nm est d'environ 80% (figure 4.10).

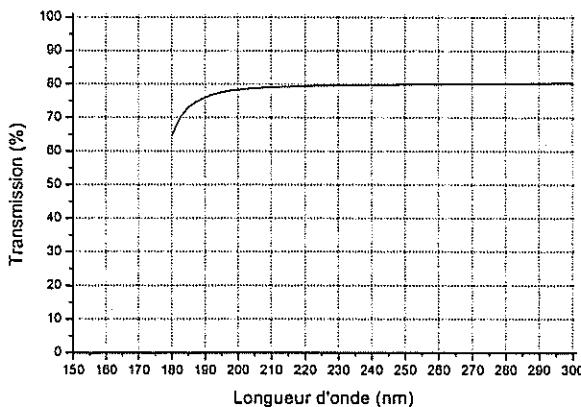


Fig. 4.10 : courbe de transmission des fenêtres en quartz de la cellule utilisée pour l'acquisition des spectres de fluorescence et d'excitation sous pression de gaz.

Une troisième fenêtre en saphir a également été prévue afin de visualiser le point focal, où la fluorescence est la plus intense.

Une fibre optique de longueur $L_{\text{fibre}} = 10 \text{ m}$ est introduite dans la cellule par l'intermédiaire d'un support de fibre fileté, dans le but de récupérer un maximum de photons de fluorescence. Le support est conçu pour pouvoir régler la distance de l'extrémité de la fibre par rapport au point focal entre 0 et 10 mm. C'est une fibre à saut d'indice, multimode, qui transmet le rayonnement UV-visible (voir figure 4.11). Son diamètre de cœur est de $1000 \pm 15 \mu\text{m}$. Le diamètre de son enveloppe optique est de $1100 \pm 15 \mu\text{m}$. Le cœur et l'enveloppe optique sont protégés des contraintes mécaniques et chimiques par une enveloppe protectrice en plastique de diamètre $1135 \pm 15 \mu\text{m}$. Elle sert également à piéger la lumière. L'ouverture numérique de cette fibre est de $0,22 \pm 0,02$. Elle est utilisable dans des conditions de températures allant de -65 à +135°C.

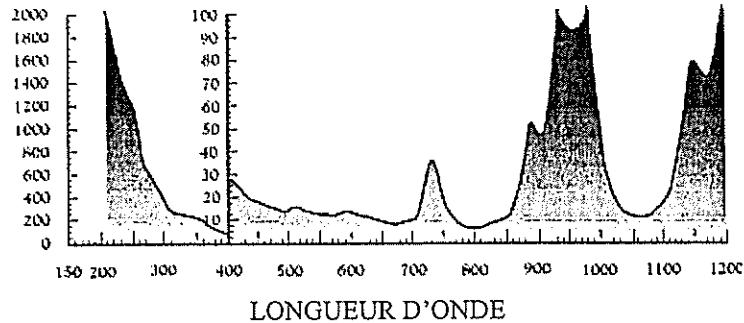


FIG. 4.11 : atténuation du rayonnement qui passe dans la fibre optique (en dB/km) en fonction de la longueur d'onde du rayonnement.

Compte tenu du faible rendement quantique de la fluorescence ($< 10^{-3}$) que nous avons cherché à observer, il a été nécessaire de supprimer la diffusion de la lumière parasite sur les parois de la cellule. Pour cela, nous avons introduit des diaphragmes à l'intérieur de la cellule. Le principe de positionnement des diaphragmes est schématisé sur la figure 4.12.

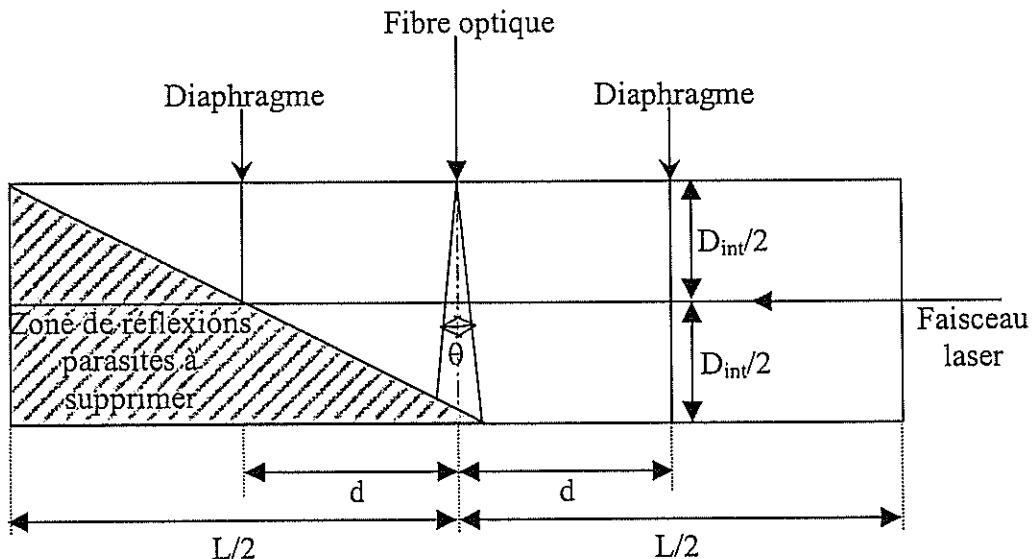


Fig. 4.12 : schéma de l'intérieur de la cellule de fluorescence tel qu'il nous a servi pour estimer la distance d du plan focal à laquelle nous avons placé les diaphragmes. Les deux diaphragmes sont identiques et la distance d a été calculée en supposant que le diamètre du diaphragme ainsi que celui du faisceau laser sont négligeables par rapport au diamètre intérieur de la cellule D_{int} .

La distance maximale à laquelle nous devons placer les diaphragmes par rapport au plan focal, notée d , a été estimée en supposant que le diamètre des diaphragmes est négligeable par rapport au diamètre intérieur de la cellule. Des considérations géométriques montrent que d est donnée par la relation :

$$d = \frac{L}{4} - \frac{D_{\text{int}}}{2} \tan \frac{\theta}{2} \quad (4.1)$$

Les dimensions de la cellule imposent que le diaphragme doit être placé au plus à $d=23$ mm du centre de la cellule. Dans l'expérience, nous avons utilisé 2 diaphragmes de diamètre 6 mm, ce qui est légèrement supérieur au diamètre du faisceau laser, à 17 mm du plan focal.

IV.4 Traitement du signal de fluorescence lors d'une mesure de spectre d'excitation par le programme « Labview »

La courbe temporelle issue de l'oscilloscope et l'intensité du laser affichée par le détecteur sont enfin transmises à l'ordinateur pour y être traitées. Le logiciel utilisé pour traiter les données est un logiciel graphique *Labview* développé par *National Instrument*. Ce logiciel permet de piloter le laser et les instruments de mesure à distance par l'intermédiaire d'une carte GPIB.

Nous avons développé un programme qui permet de piloter les instruments de mesure et d'effectuer le traitement des données brutes en temps réel. Les données finales sont affichées sous forme de spectre d'excitation, $I_{\text{fluo}}(\lambda_{\text{laser}})$.

Le principe de fonctionnement du programme est le suivant. Dans un premier temps, la longueur d'onde du laser est amenée à sa valeur de début d'acquisition, λ_0 . Le nombre de tirs laser ($n \geq 1$) nécessaire à une mesure est défini par l'utilisateur. L'oscilloscope enregistre le signal temporel de fluorescence instantané ou moyenné dans le temps. Dès la fin de

l'acquisition, la courbe $\langle I_{\text{fluo}}(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n I_{\text{fluo}_k}(t)$ est transmise à l'ordinateur. Elle est intégrée

dans le temps puis normalisée par rapport au taux d'excitation laser ($W_L \propto \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n E_{\text{laser}_k}^2$ dans le cas d'un processus à 2 photons), mesuré parallèlement par le capteur d'énergie (E_{laser}). La valeur normalisée de l'intensité de fluorescence, $I_{\text{fluo norm}} = \frac{\langle I_{\text{fluo}}(t) \rangle dt}{W_L}$, est stockée dans

un tableau. Le programme commande ensuite le changement de la longueur d'onde du laser afin qu'elle augmente d'un pas $\Delta\lambda$ imposé par l'utilisateur. Le signal de fluorescence est traité de la même manière que précédemment. Ces opérations se répètent automatiquement jusqu'à ce que la longueur d'onde du laser atteigne la longueur d'onde finale λ_f fixée par l'utilisateur. Le processus de pilotage des instruments et de traitement des données est décrit par le schéma représenté sur la figure 4.13.

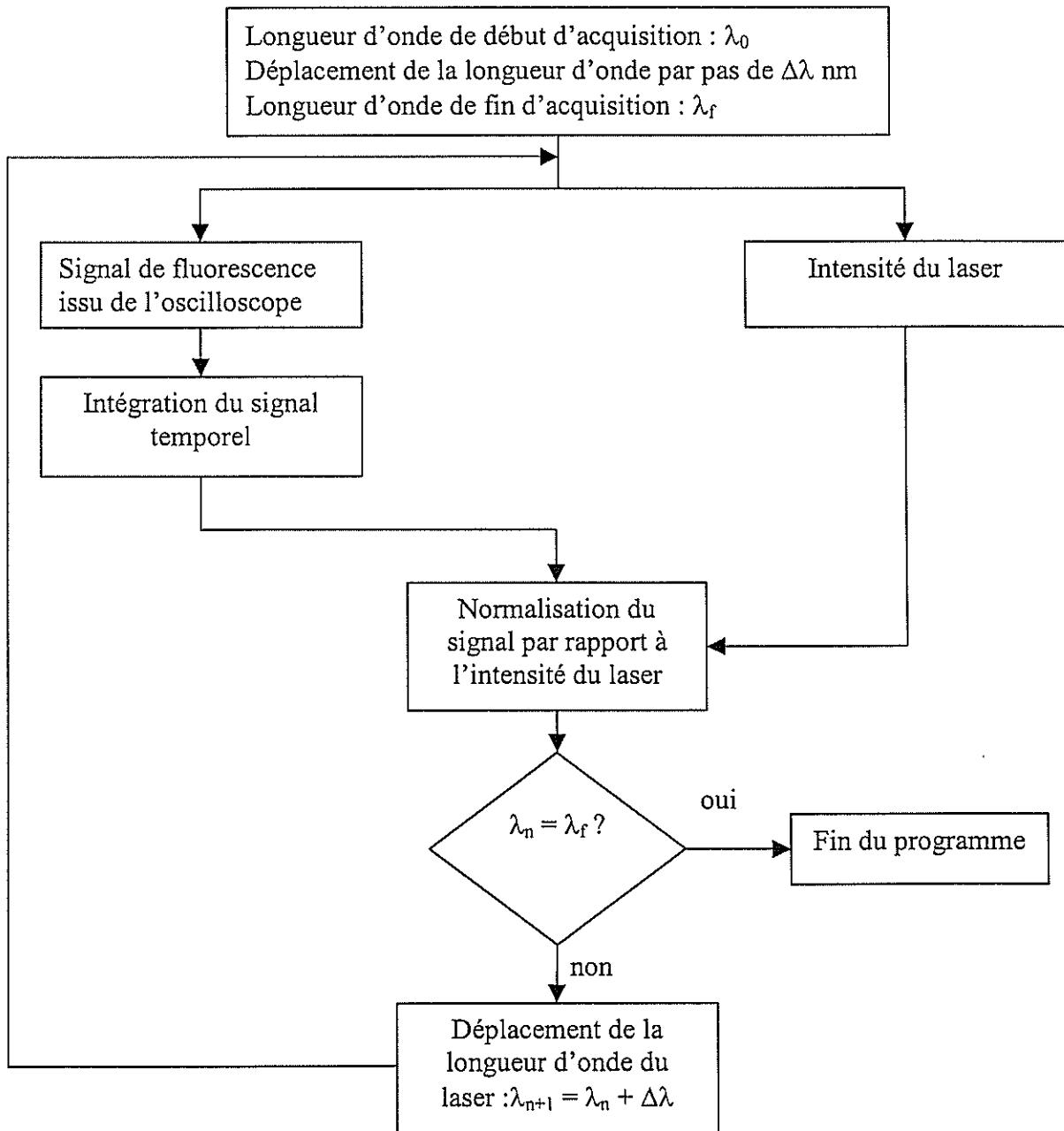


Fig. 4.13 : diagramme de fonctionnement du programme développé sous *Labview*
qui permet l'acquisition des spectres d'excitation de H_2O et D_2O .

L'interface visuelle avec l'utilisateur est présentée sur la figure 4.14.

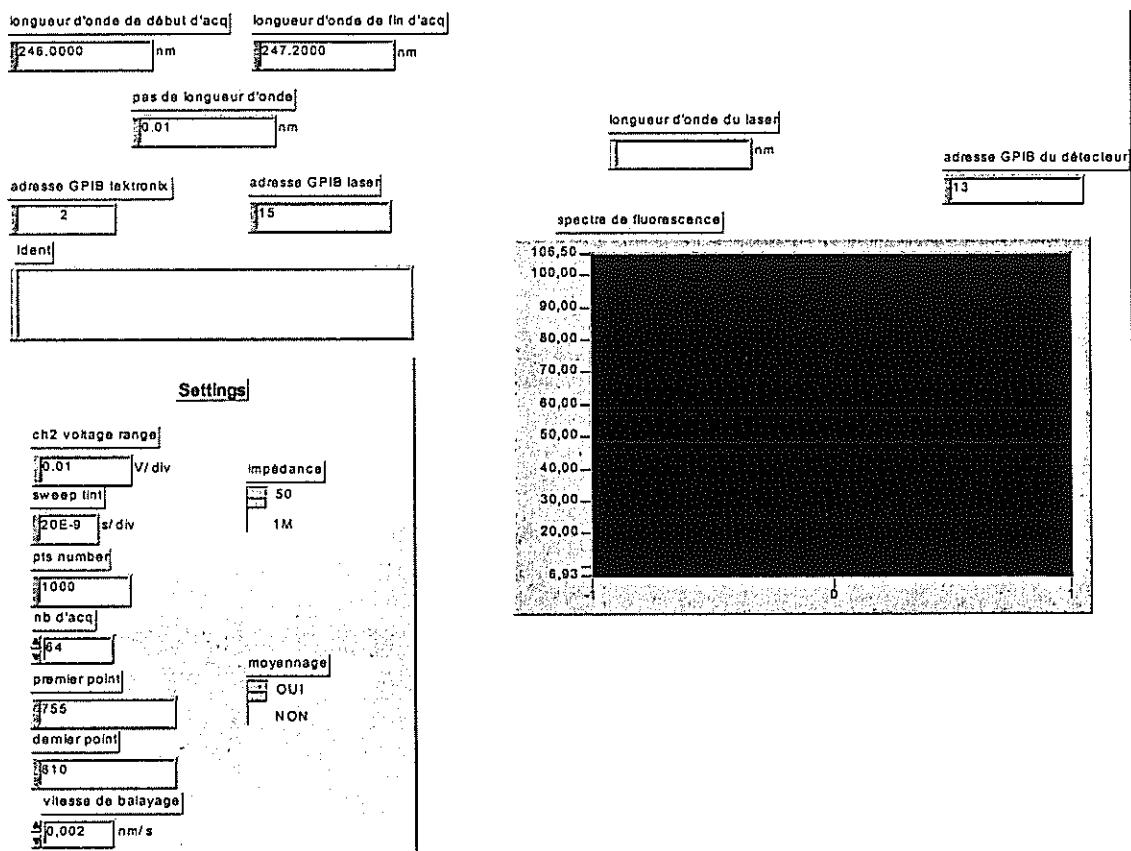


Fig. 4.14 : interface entre le programme de pilotage des instruments et l'utilisateur.

L'interface graphique du programme est présentée sur la figure 4.15. Il est composé de plusieurs sous-programmes, dont les fonctions sont de communiquer avec les différents instruments (laser, oscilloscope, détecteur). Afin que l'intensité de fluorescence relative à chaque longueur d'onde d'excitation ne dépende pas des fluctuations de l'intensité laser, le signal a été normalisé par rapport au taux d'excitation, pour chaque longueur d'onde d'excitation.

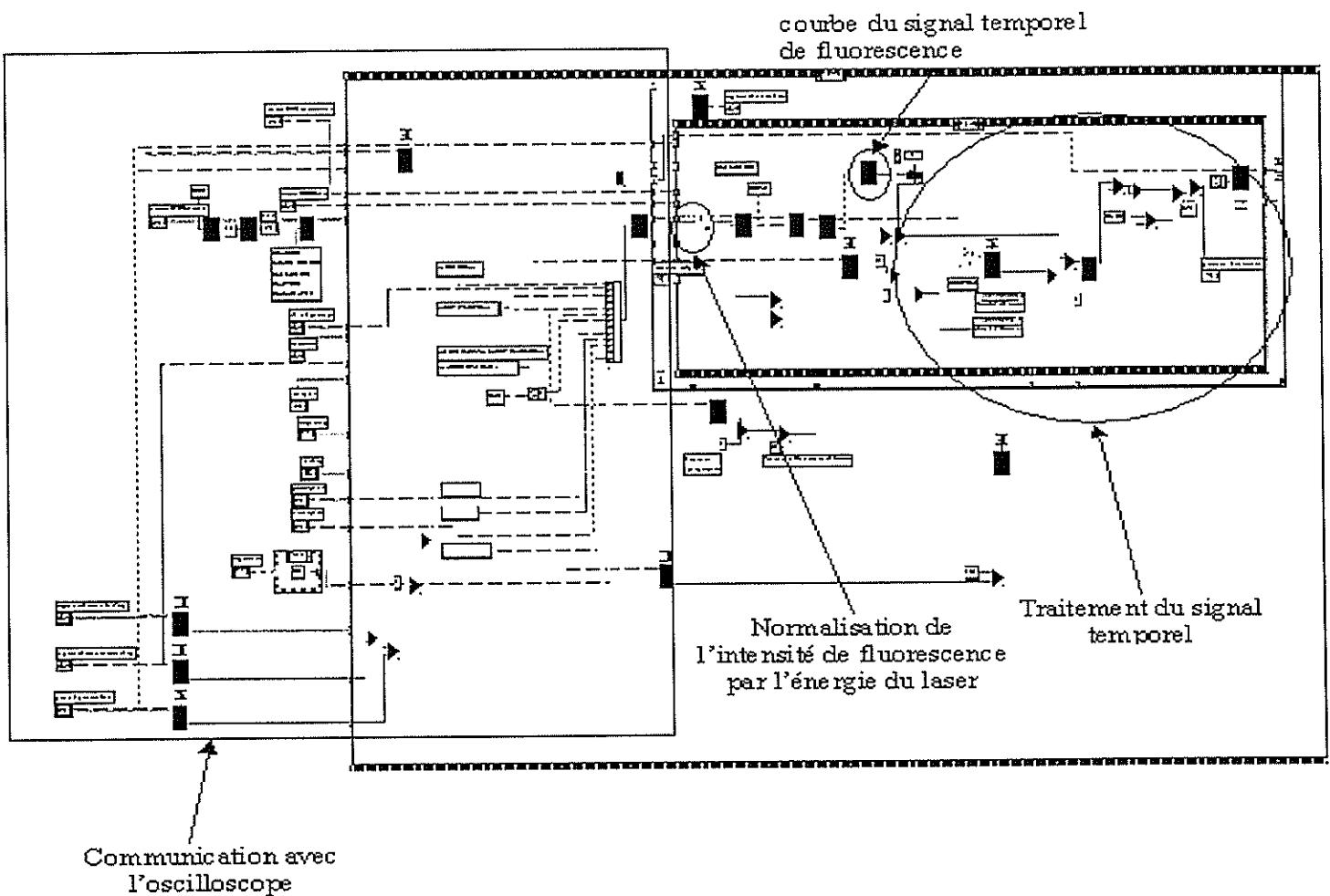


Fig. 4.15 : interface graphique permettant de traiter les spectres d'excitation.

La normalisation du signal de fluorescence par rapport à W_L nécessite de synchroniser le déclenchement de l'oscilloscope et du détecteur. Un sous programme a été introduit dans ce but. Pour acquérir des spectres d'excitation dont le signal temporel est moyené dans le temps, nous avons utilisé la mémoire de l'oscilloscope pour moyenner les signaux de fluorescence tandis que l'énergie ($\langle E_{\text{laser}} \rangle$) ainsi que l'incertitude sur l'énergie du laser ($\sqrt{\langle \Delta E_{\text{laser}}^2 \rangle}$) sont analysées par le détecteur. Lorsque des spectres d'excitation sont acquis en moyennant les signaux de fluorescence temporels l'intensité relative moyenne est donnée par :

$$\left\langle \frac{I_f}{E_{\text{laser}}^2} \right\rangle = \frac{\langle I_f \rangle}{\langle E_{\text{laser}} \rangle^2 + \langle \Delta E_{\text{laser}}^2 \rangle} \quad (4.2)$$

IV.5 Mode opératoire de la mesure de l'intensité de fluorescence de l'eau

Cette partie est consacrée à la description du mode opératoire de l'introduction des gaz dans les cellules de fluorescence.

IV.5.1 Cellule « ouverte »

Le mode opératoire d'introduction de la vapeur d'eau dans un environnement atmosphérique est schématisé sur la figure 4.16.

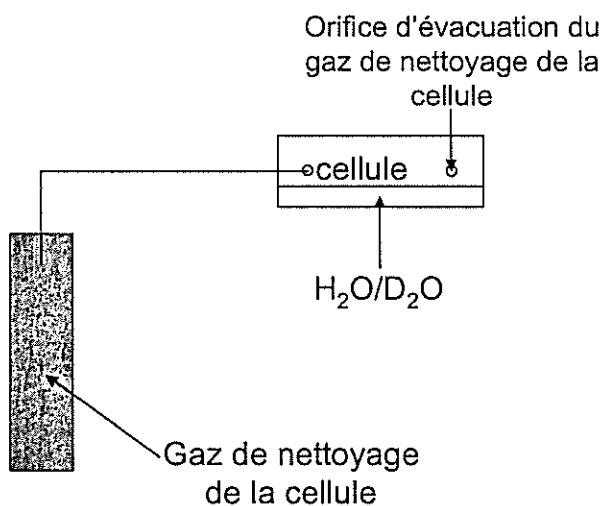


Fig. 4.16 : schéma du mode opératoire du dopage des gaz atmosphériques par des molécules d'eau pour mesurer leur signal de fluorescence après qu'elles ont été excitées par le rayonnement laser.

Le nettoyage de la cellule a été prévu grâce à un gaz, afin d'éliminer les éventuelles impuretés créées par l'agression des matériaux dont la cellule est composée (plexiglas et laiton), ou par des particules de poussière. Un fond d'eau liquide est introduit dans la cellule de fluorescence, afin de saturer l'environnement en vapeur d'eau ($P_{\text{eau}} = 20 \text{ mbar}$). Le faisceau laser est ensuite focalisé dans la cellule. Les éventuelles impuretés peuvent interagir avec la lumière et provoquer des éclairs intenses qui perturberaient les mesures de fluorescence. Le gaz de nettoyage circule donc dans la cellule jusqu'à l'absence totale d'éclairs.

IV.5.2 Cellule « hermétique »

Le mode opératoire d'introduction des gaz dans la cellule « hermétique » est schématisé sur la figure 4.17.

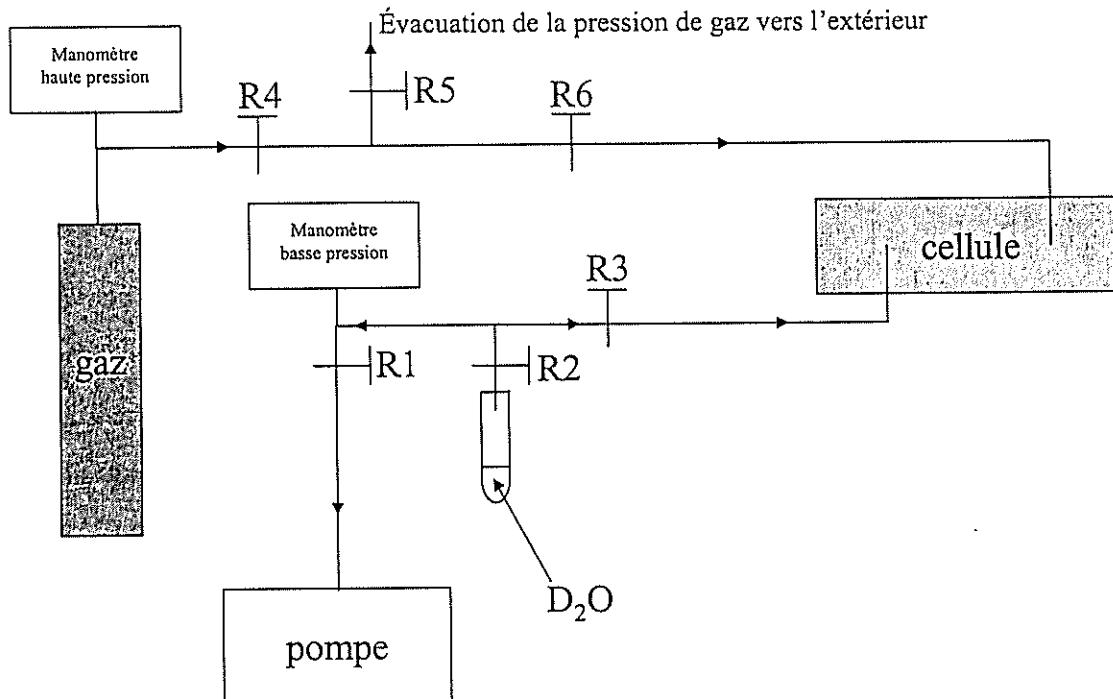


Fig. 4.17 : schéma du mode opératoire de remplissage de la cellule par les molécules D_2O et/ou par un gaz sous pression.

L'eau liquide est introduite dans l'éprouvette. Elle est délicatement pompée, en ouvrant les robinets R1 et R2, pour éliminer les gaz atmosphériques dissous. Cette procédure est arrêtée dès que la pression à l'intérieur de l'éprouvette atteint la pression de vapeur à la température ambiante.

Le remplissage de la cellule est effectué en trois étapes. Les deux premières étapes se font grâce au circuit « basse pression ». Tout d'abord, les impuretés sont évacuées par pompage de la cellule jusqu'environ 0,1 mbar, en ouvrant les robinets R1 et R3. La vapeur d'eau est ensuite introduite dans la cellule en ouvrant le robinet R2. Le gaz sous pression peut enfin être introduit dans la cellule, grâce au circuit « haute pression », dès que la pression dans la cellule peut atteindre la pression de saturation de la vapeur d'eau. Le robinet d'entrée dans le circuit « basse pression » R3 doit être impérativement fermé au cours de cette étape. Nous ouvrons ensuite le robinet R4, qui permet de libérer le gaz. Nous ouvrons enfin délicatement (afin que la vapeur d'eau se dilue dans le gaz) le robinet R6 pour remplir la

cellule de gaz jusqu'à ce que la valeur de la pression indiquée par le manomètre haute pression atteigne la pression de travail. L'éventuel surplus de gaz de la cellule peut être évacué en fermant le robinet R4 et en évacuant le trop-plein grâce au robinet R5. Les mesures de fluorescence à hautes pressions peuvent commencer dès que les circuits de remplissage sont fermés.

Ces trois étapes nous ont permis de vérifier l'étanchéité du circuit sous vide et à haute pression. Les fuites dans la cellule sous vide sont inférieures à 1 mbar toutes les trois minutes. Lorsque la pression du gaz à l'intérieur de la cellule est maximale, les pertes de gaz sont inférieures à 1 bar par jour.

**V. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA
FLUORESCENCE DE LA TRANSITION
 $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ SOUS L'EFFET D'UNE EXCITATION
LASER A 2 PHOTONS**

V.1 Introduction

L'objectif de cette étude est d'apporter les éléments nécessaires à l'application de la méthode FIL à 2 photons à une faible quantité de molécules H₂O et D₂O introduites dans un environnement gazeux. Nous avons vu, dans le chapitre III, que lorsque nous excitons les molécules H₂O, initialement dans leur état fondamental \tilde{X} , vers l'état \tilde{C} de plus haute énergie, l'intensité de fluorescence de cet état dépend de la population de l'état fondamental. L'intensité de fluorescence dépend donc de la température ambiante du milieu puisque la distribution de population obéit à la loi de Boltzmann. Lors des mesures, le laser accordable sonde les niveaux rotationnels de l'état fondamental. La réponse en fluorescence est proportionnelle à ces populations.

Afin de minimiser les effets collisionnels sur l'état excité, nous avons porté notre étude sur la fluorescence de H₂O/D₂O(\tilde{C}), dont la durée de vie est de l'ordre de 1 ps. Le signal de fluorescence des molécules d'eau dans cet état, outre les phénomènes de prédissociation, est situé autour de 420 nm (transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$). Nous pouvons estimer le temps moyen entre 2 collisions. En effet, la vitesse moyenne des molécules est de l'ordre de $3 \cdot 10^4$ cm/s à 300 K. Le temps moyen entre 2 collisions est relié à la vitesse moyenne par la relation :

$$\tau_{\text{col}} = \frac{1}{\sigma V n_v} \quad (5.1)$$

où σ est la section efficace de collision. Elle vaut au plus $\pi(2r_{\text{O-H}})^2 \approx 12 \text{ \AA}^2$ (la distance N-N de la molécule N₂, qui est la plus répandue dans l'atmosphère, est d'environ 1 \AA). $r_{\text{O-H}}$ est la distance O-H de la molécule d'eau et vaut environ 1 \AA d'après les données de Johns (1970). n_v est la concentration de gaz par unité de volume et V est la vitesse moyenne thermique des molécules d'eau. Ce temps caractéristique est de l'ordre de 1 ns sous conditions atmosphériques. Par conséquent, la durée de vie de l'état \tilde{C} (2,5 ps pour H₂O et 6 ps pour D₂O) est suffisamment faible pour qu'il n'y ait **pas de transfert d'énergie par collisions entre les molécules d'eau excitées et le gaz sous pression** jusqu'à une centaine de bars. Il est toutefois nécessaire de préciser que, compte tenu des faibles durées de vie de ces états, leurs rendements quantiques de fluorescence sont très faibles. Le taux caractéristique d'émission spontanée de molécules H₂O et D₂O dans l'état \tilde{C} est d'environ $r_{\text{sp}} = 1.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (Docker et al., 1986). Le rendement quantique de fluorescence à 420 nm peut être ainsi

calculé ; il vaut : $q_{420\text{ nm}} = r_{sp} \tau_c \leq 10^{-4}$. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique de mesure extrêmement sensible. Les mesures des spectres complets d'excitation et de fluorescence des molécules d'eau n'ont pas été effectuées sous pression de gaz jusqu'à aujourd'hui.

Nous avons tout d'abord effectué une étude sur la spectroscopie de H₂O et D₂O sous pression atmosphérique. Nous avons mesuré, dans un premier temps, les spectres de fluorescence de H₂O et D₂O afin de localiser le domaine spectral où l'intensité de fluorescence est maximale. Nous avons ensuite acquis des spectres d'excitation à 2 photons de H₂O et D₂O, entre 245 et 250 nm, que nous avons comparés aux spectres théoriques calculés dans le chapitre III. Pour comparaison, rappelons que l'étude spectroscopique de H₂O et D₂O par la méthode LIF de Andresen et al. (1988) a permis de mesurer les spectres d'excitation de H₂O et de D₂O entre 247,5 et 248 nm, ce qui correspond au domaine d'accordabilité du laser excimère KrF.

Nous avons ensuite étudié la spectroscopie de D₂O sous l'influence d'un environnement gazeux constitué d'argon puis d'azote. Le but de cette partie est de vérifier les éventuels effets collisionnels sur l'état excité, qui pourraient aboutir à des phénomènes de quenching voire à la formation de complexes collisionnels métastables.

V.2 Résultats et discussion

V.2.1 Spectres de fluorescence de H₂O/D₂O sous conditions atmosphériques

Compte tenu du faible rendement quantique de fluorescence de la transition $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$ ($\leq 10^{-4}$), nous avons tout d'abord analysé le signal de fluorescence provenant de la cellule spectroscopique, dans des conditions expérimentales qui correspondent à un taux d'excitation maximal :

- Nous avons travaillé avec une pression d'eau la plus proche possible de la pression de saturation (23 mbar à 300 K) dans la cellule « ouverte ».
- Nous avons observé la fluorescence au point focal.

- Nous avons excité le milieu à une longueur d'onde laser de 247,910 nm. Cette longueur d'onde correspond à la raie la plus intense dans le spectre d'excitation à 2 photons calculée dans le chapitre III (figure 3.8).

Le spectre de fluorescence de H_2O sous pression atmosphérique est représenté sur la figure 5.1b.

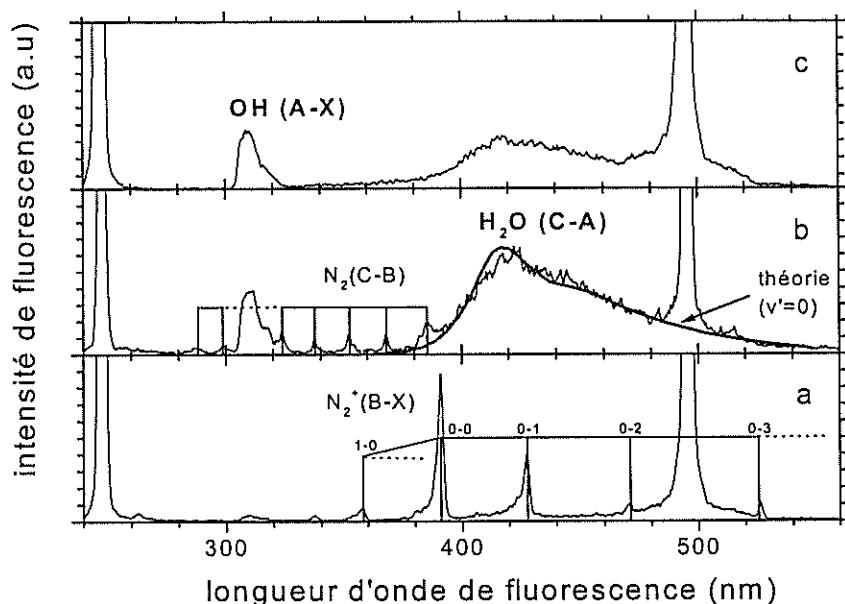


Fig. 5.1 : spectre de fluorescence de l'air (a), différence du spectre de H_2O sous atmosphère et de l'air (b) et de H_2O sous un flux d'argon (c) pour une excitation de 247,910 nm et une intensité laser de l'ordre de 2,0 GW/cm². Le spectre théorique de la transition $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$, calculé par Engel et al. (1987), est représenté sur la figure b en marron.

Ce spectre permet d'observer très nettement le continuum compris entre 400 et 550 nm de la transition $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$. En effet, ce continuum est lié à la présence de vapeur d'eau dans la cellule. Lorsque la cellule est sèche, il n'apparaît pas (figure 5.1a). Il est comparé au spectre théorique de fluorescence. Les calculs relatifs à cette transition ont été réalisés par Engel et al. en 1987, grâce à l'approximation de Franck-Condon. La courbe théorique est présentée sur la figure 5.1b. Notons cependant que la forme de ce continuum fait intervenir principalement le niveau vibrationnel $v' = 0$ de l'état $\tilde{\text{C}}$. Le signal de fluorescence des transitions

$\text{OH}(\text{A} \rightarrow \text{X})/\text{OD}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ autour de 315 nm, qui provient de la prédissociation de $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})/\text{D}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$, est également observé.

Le spectre présenté sur la figure 5.1b montre des pics de fluorescence entre 280 et 400 nm qui ne sont pas dus aux molécules d'eau. En effet, ces pics disparaissent lorsque nous mesurons le signal de fluorescence de $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$ sous un flux d'argon (figure 5.1c). N_2 étant le gaz atmosphérique le plus abondant, nous avons mesuré le spectre de fluorescence de l'azote (figure 5.1a). Cette conclusion a été confirmée par des mesures de fluorescence sous flux de gaz azote. La série de pics les plus intenses entre 350 et 530 nm a été attribuée à la première bande négative de N_2^+ (transitions $\text{B}^2\Sigma_{u,v=0,1}^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma_{g,v=0,1,2,3}^+$). Comme nous le voyons à partir des courbes de potentiels de N_2 et de N_2^+ (figure 5.2) l'excitation de $\text{N}_2^+(\text{B})$ nécessite 4 photons laser de ~ 5 eV. Cette hypothèse sera confirmée par les mesures d'intensité de fluorescence en fonction de l'intensité d'excitation. Les pics moins intenses, situés entre 280 et 390 nm, qui se répètent à une fréquence d'environ 1250 cm^{-1} , peuvent être attribués au deuxième système positif de N_2 (transitions $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$). La transition $\text{C} \rightarrow \text{B}$ est généralement suivie par la transition $\text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+$ de la molécule d'azote. Cette transition a été observée dans nos expériences entre 620 et 640 nm (non représentée sur les figures). Cette observation confirme notre identification du spectre.

Les pics intenses à ~ 248 nm et à ~ 496 nm sont dus à la diffusion de la lumière laser observée dans le premier et le second ordre de diffraction du réseau du monochromateur.

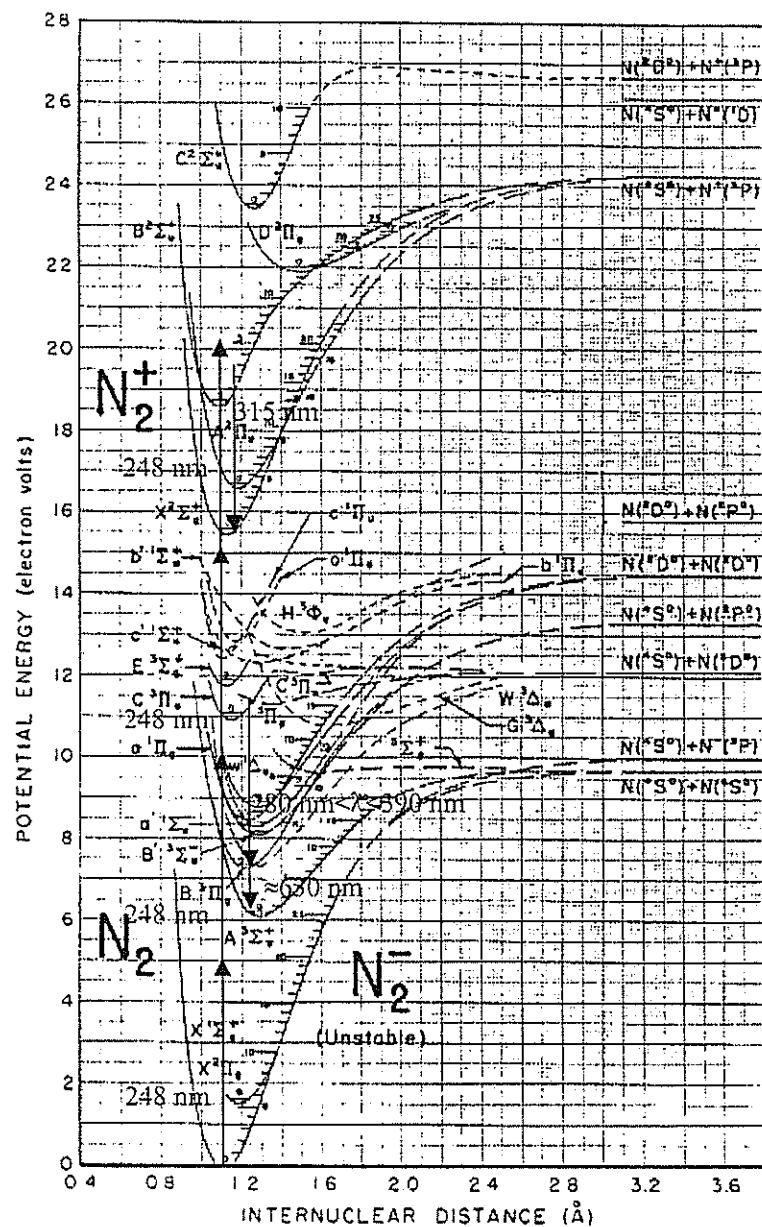


Fig. 5.2 : courbes d'énergie potentielle des différents états électroniques de N_2 et de N_2^+ .

Conformément à la procédure adoptée pour H_2O , la fluorescence de $\text{D}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$ a été mesurée pour une longueur d'onde d'excitation de 247,545 nm, ce qui correspond au maximum du spectre d'excitation calculé dans le chapitre III (figure 3.9). Le spectre de fluorescence de $\text{D}_2\text{O}(\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}})$ est présenté sur la figure 5.3. Compte tenu que le processus de prédissociation des molécules $\text{D}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$ est moins rapide que celui des molécules $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$, ce spectre est plus intense. Ce phénomène peut être observé grâce aux figures 5.1 et 5.3, en

comparant les intensités des transitions $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ de l'eau avec celle de la transition $B \rightarrow X$ de N_2^+ . L'intensité relative de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ est plus importante dans le cas de D_2O .

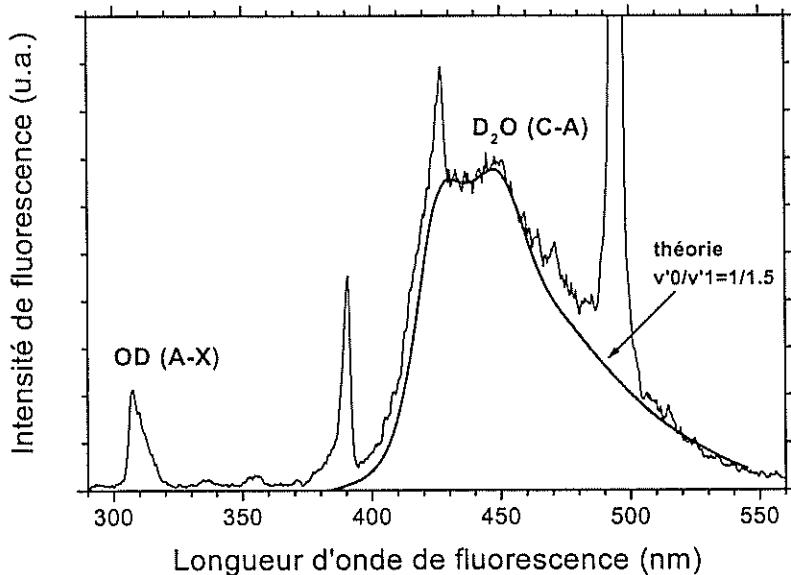


Fig. 5.3 : spectre de fluorescence de D_2O pour une excitation de 247,545 nm et une puissance du laser d'environ 2,0 GW/cm^2 . Le spectre théorique de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$, calculé par Engel et al. (1987), est représenté sur la figure b en marron.

Par ailleurs, la comparaison des spectres théoriques de fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ de D_2O avec le spectre de fluorescence expérimental montre que les 2 niveaux vibrationnels les plus bas $v' = 0$ et $v' = 1$ contribuent principalement à la fluorescence. Les calculs des spectres ont été réalisés par Engel et al. (1987).

V.2.2 Influence de l'intensité du laser sur le signal de fluorescence

Afin de déterminer le nombre de photons absorbés par molécule lors du processus d'excitation, nous avons mesuré l'intensité de fluorescence en fonction de l'intensité laser. L'intensité laser varie en fonction de la position de la fibre optique qui reçoit la fluorescence sur l'axe de propagation du faisceau laser. La géométrie de notre expérience est représentée sur la figure 5.4. L'intensité du laser à la distance algébrique z du plan focal est donnée par :

$$I_L(z) = \frac{E_L / h\nu_L}{S(z)} \quad (5.2)$$

où E_L est l'énergie du laser (en J), l'énergie d'un photon $h\nu_L \approx 5.0$ eV, et $S(z)$ est la section du faisceau à la distance algébrique $z - f_0$ du plan focal.

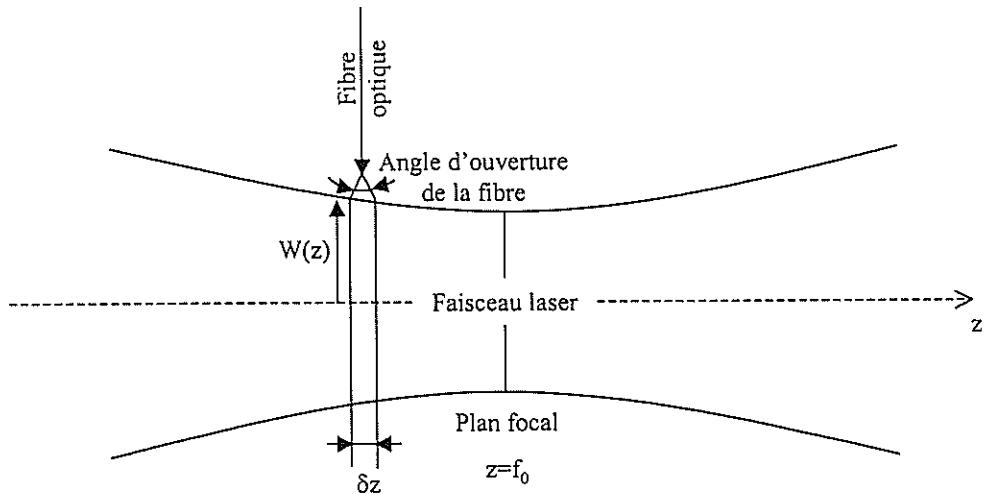


Fig. 5.4 : représentation schématique de la zone d'observation de l'intensité de fluorescence.

Le faisceau laser est supposé gaussien. Comme le montre la figure 5.4, la section du faisceau laser est donnée par :

$$S(z) = \pi w(z)^2 = \pi w_0^2 \left(1 + 4 \left(\frac{z - f_0}{b} \right)^2 \right) \quad (5.3)$$

w_0 est le waist du faisceau et b le paramètre confocal du faisceau. Le taux d'excitation laser qui résulte d'un processus d'absorption à k photons vaut alors :

$$W_L(z) \propto \left[\frac{E_L / h\nu_L}{\pi w(z)^2} \right]^k \quad (5.4)$$

L'intensité de fluorescence capturée par la fibre optique est proportionnelle au nombre de molécules qui fluorescent dans la zone vue par la fibre optique, $N(z)$. Il vaut :

$$N(z) = [\text{molécules fluorescentes}] \times \pi w(z)^2 \delta z \quad (5.5)$$

Par conséquent, l'intensité de fluorescence transmise à la fibre optique, qui correspond effectivement au signal de fluorescence qui nous est accessible, vaut :

$$I_{\text{fluo}}(z) \propto \left[\frac{E_L / h\nu_L}{\pi w(z)^2} \right]^k \times [\text{molécules fluorescentes}] \times \pi w(z)^2 \delta z \quad (5.6)$$

et le signal que nous observons grâce au PM est donné par la relation :

$$I_{\text{PM}}(z) \propto \frac{I_0^k}{\left[1 + 4 \left(\frac{z - f_0}{b} \right)^2 \right]^{k-1}} \quad (5.7)$$

$I_0 = E_L / h\nu_L$ est le flux de photons apportés par le laser. La résolution spatiale des mesures $\delta z \approx 1 \text{ mm}$ est définie par l'ouverture numérique de la fibre optique réceptrice de la lumière.

Afin de déterminer l'ordre k du processus d'absorption multiphotonique de N_2 et de H_2O , nous avons donc mesuré l'intensité de fluorescence à 390 nm (transition $N_2^+(B, v' = 0 \rightarrow X, v'' = 0)$) pour l'azote et 420 nm (transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$) pour l'eau en fonction de la position d'observation z . Les résultats expérimentaux ont ensuite été interpolés par la fonction donnée par la formule de la relation 5.7, comme le montre la figure 5.5.

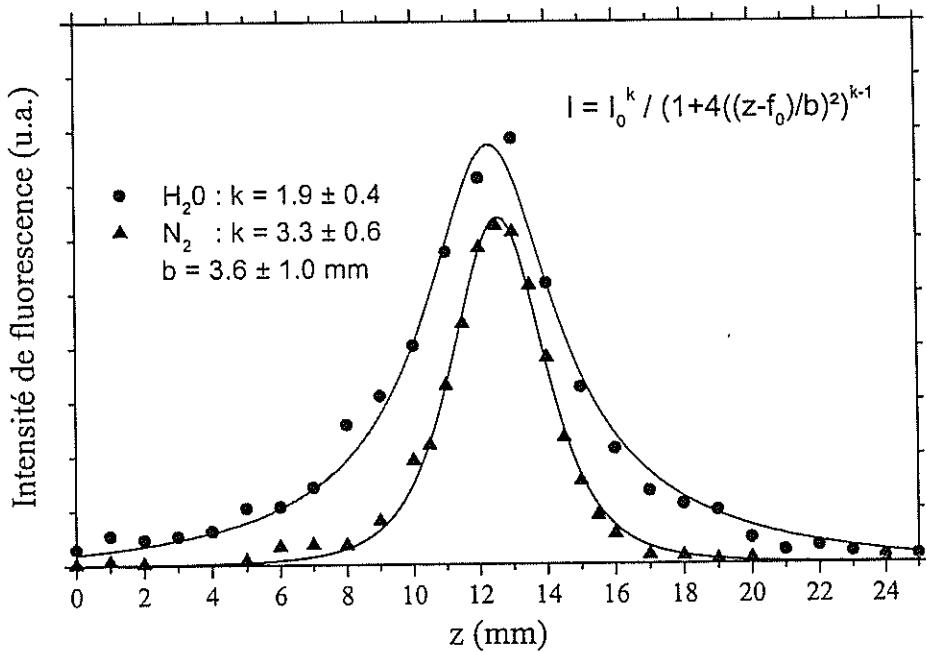


Fig. 5.5 : distribution de l'intensité de fluorescence du continuum à 420 nm de H_2O (rouge) et de N_2^+ à 390 nm (bleue) en fonction de la distance z sur l'axe du faisceau laser. Les points expérimentaux sont interpolés par la relation 5.7. La longueur d'onde d'excitation est de 247,910 nm et la puissance du laser au point focal est d'environ 2 GW/cm².

Les résultats obtenus et représentés sur la figure 5.5 montrent que l'ordre du processus d'absorption de rayonnement laser par N_2 est $k = 3,3 \pm 0,6$ photons. Ces résultats accréditent l'hypothèse du processus d'absorption à 4 photons par N_2 , qui a été discuté par des considérations énergétiques. En effet, les courbes de potentiel de N_2 présentées sur la figure 5.2 montre que l'état $N_2^+(B)$ est séparé de l'état fondamental par une énergie comprise entre $3h\nu$ et $4h\nu$ ($\hbar\nu \approx 5,0$ eV).

Les états triplets $N_2(C)$, dont le signal de fluorescence apparaît sur le spectre de fluorescence présenté sur la figure 5.1b, ne peuvent pas être directement issus de l'excitation par des photons de l'état fondamental de l'azote $X^1\Sigma_u^+$, puisque cet état est singulet de spin. Ils ne peuvent pas non plus être issus des collisions inélastiques des états singulets de spin de N_2 pour les mêmes raisons. Par ailleurs, le spectre expérimental de la figure 5.1b (spectre différentiel entre H_2O sous atmosphère et spectre 5.1a de l'azote) montre que la fluorescence de $N_2(C)$ n'apparaît qu'en présence de vapeur d'eau. L'ionisation des molécules d'eau requiert une énergie d'au moins 12,6 eV. D'après le schéma représentant les courbes d'énergie potentielles de N_2 (figure 5.2), la réaction $H_2O + N_2^+(doublet) \rightarrow H_2O^+ + N_2(C)$ requiert une énergie potentielle de l'état doublet de N_2^{+*} d'au moins $7 + 12,6 = 19,6$ eV. L'état doublet engagé dans la réaction ne peut donc pas être l'état fondamental X de N_2^+ . Ces états triplets peuvent être produits par un échange d'électron et d'énergie entre N_2^{+*} (doublet) et les molécules d'eau. Nous supposons donc que ce transfert s'effectue à partir de $N_2^{+*}(B)$.

Dans le cas des molécules H_2O , l'ordre du processus obtenu par l'interpolation des données expérimentales de la figure 5.5 vaut $k = 1,9 \pm 0,4$ photons. Ce résultat montre que le continuum autour de 420 nm est effectivement excité par un processus à 2 photons. Des considérations énergétiques (figure 2.6) prouvent que ce continuum est dû à l'émission de l'état \tilde{C} de la molécule d'eau. Ce continuum autour de 420 nm correspond donc à la fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$, comme nous l'avions supposé.

V.2.3 Evaluation du rendement quantique de quenching de OH(A) par les espèces atmosphériques

Dans le chapitre précédent, nous avons identifié les spectres de fluorescence et leurs processus d'excitation. Nous allons maintenant nous intéresser à l'intensité relative des

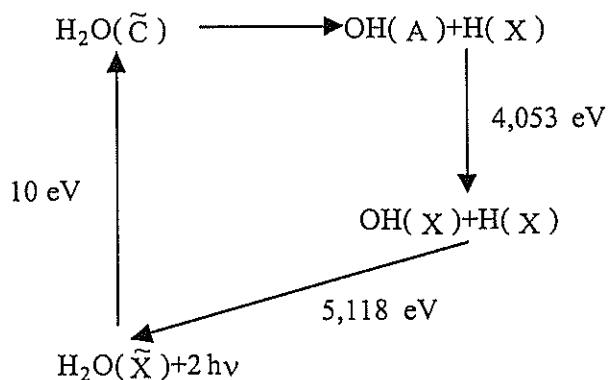
bandes. Nous avons comparé le continuum de H_2O avec le spectre de OH(A), dont les processus radiatifs et cinétiques ont fait l'objet de nombreuses études.

Les travaux de Lee et al. (1978) ont montré que le rendement quantique de fluorescence OH(A) est compris entre 5 et 10%, pour une excitation des molécules d'eau dans le domaine spectral VUV. Le rendement quantique de fluorescence de H_2O est de l'ordre de 0,01%. Le calcul du rapport des surfaces des courbes de fluorescence des transitions A \rightarrow X de OH et $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$ de H_2O montre toutefois que les rendements quantiques de fluorescence de ces transitions sont du même ordre de grandeur. Nous allons discuter les facteurs qui influencent l'atténuation du spectre de OH(A).

Trois facteurs peuvent intervenir sur le rendement quantique de fluorescence de OH(A) :

- Migration des molécules excitées de la zone d'observation ;
- Quenching par des gaz atmosphériques ;
- Ionisation par le rayonnement laser.

Un bilan d'énergie permet d'estimer le taux de migration des fragments excités OH(A), grâce à leur parcours moyen le long de l'axe du faisceau laser. Le schéma réactionnel des molécules d'eau sous l'effet d'une excitation à 2 photons de 5,0 eV chacun est le suivant :



L'énergie cinétique du centre de masse de OH(A), $E_c(\text{OH}^*)$ peut être estimée à partir de ce schéma : $E_c(\text{OH}) + E_r(\text{OH}) + E_v(\text{OH}) = 2\text{hv} - D_e - T_e - E_c(\text{H})$, où l'énergie de dissociation vaut $D_e = 5,118 \text{ eV}$ et l'énergie de la transition OH(A \rightarrow X) vaut $T_e = 4,053 \text{ eV}$. Le fragment H(X) acquiert de l'énergie cinétique, $E_c(\text{H})$, tandis que le fragment OH(A) acquiert de l'énergie vibrationnelle $E_v(\text{OH}) \approx 0$, de l'énergie rotationnelle $E_r(\text{OH})$ et de l'énergie cinétique $E_c(\text{OH}^*) \ll E_c(\text{H})$, puisque OH est 17 fois plus lourd que le fragment H. L'énergie totale

acquise par le système OH(A) + H(X) vaut donc $10 - 4,053 - 5,118 = 0,829$ eV. De plus, les principes de conservation de l'énergie et du moment cinétique montrent que $E_r(OH) \approx E_c(H) \approx 0,41$ eV, à l'énergie cinétique de translation de OH près. L'énergie $E_c(OH^*)$ vaut donc :

$$E_c(OH^*) = \frac{E_c(H)}{17} \approx 0,024 \text{ eV} \quad (5.8)$$

Cette énergie correspond à une température d'environ 280 K, très proche de la température du milieu gazeux environnant. La vitesse moyenne du fragment OH^{*} vaut donc :

$$V_{OH^*} = \sqrt{\frac{2E_c(OH^*)}{m(OH)}} \cong 5,2 \cdot 10^4 \text{ cm/s} \quad (5.9)$$

Le parcours moyen des fragments excités OH(A) vaut $L = V_{OH^*} \cdot \tau_A^* \approx 0,4$ mm, où $\tau_A^* \approx 800$ ns représente la durée de vie de l'état excité A. Par ailleurs, la zone d'observation du signal de fluorescence peut être estimée grâce aux caractéristiques de la fibre optique. Elle est de l'ordre de $\delta = 1$ mm. Puisque $L < \delta$, nous pouvons conclure que les pertes par diffusion des fragments excités OH(A) ne sont pas significatives.

L'atténuation de l'intensité de fluorescence de OH(A) peut aussi être expliquée par les effets de quenching collisionnel de OH(A) par des gaz atmosphériques. Si nous tenons compte des effets de quenching, l'équation d'évolution du nombre de molécules OH(A), noté OH^{*}, s'écrit :

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = -\frac{[OH^*]}{\tau_A^*} - \sigma_q v[\text{gaz atmosphériques}][OH^*] + W_L \quad (5.10)$$

Le premier terme du membre de droite est dû à l'émission radiative de OH(A). Le second terme est dû aux phénomènes de quenching. v est la vitesse relative d'un fragment OH^{*}(A) par rapport à un quencher. σ_q est la section efficace de quenching, dont la valeur diffère suivant les espèces étudiées. Le second terme du membre de droite de l'équation 5.10 correspond au nombre de molécules OH^{*} qui fluorescent par effet de quenching par unité de temps. W_L correspond au taux d'excitation laser.

La solution exacte de l'équation 5.10 dépend de la fonction $W_L(t)$. Par ailleurs, la durée de vie réelle des fragments excités, qui prend en compte les effets de quenching, est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_A^*} + \sigma_q v Q \quad (5.11)$$

Q est la concentration de quenchers.

La valeur de la section efficace de quenching σ_q dépend de la température. Bailey et al. (1998) ont proposé une loi empirique qui permet de décrire l'évolution de la section efficace de quenching en fonction de la température. L'énergie de la molécule qui subit l'effet du quenching est modifiée à l'approche d'un quencher et vaut :

$$E = \left(1 - \frac{b_i^2}{r^2}\right) \frac{Mv^2}{2} \quad (5.12)$$

où M est la masse réduite de la molécule qui subit le processus de quenching, b_i le paramètre d'impact entre les deux entités et r la distance entre cette molécule et le quencher. La distance maximale d'approche d'un quencher r_{eq} est atteinte lorsque le potentiel intermoléculaire compense l'énergie de la molécule quenchée. Ceci se traduit par :

$$\left(1 - \frac{b_i^2}{r_{eq}^2}\right) \frac{Mv^2}{2} = \phi(r_{eq}) \quad (5.13)$$

où $\phi(r_{eq})$ est le potentiel intermoléculaire lorsque la molécule quenchée est à la distance r_{eq} du quencher. La section efficace moyenne de quenching est exprimée à l'aide du paramètre $\eta = Mv^2/2kT$ où k est la constante de Boltzmann. Elle s'écrit alors :

$$\langle \sigma_q \rangle = \int_0^\infty \int_0^\infty P_\eta(\eta) P_b(b_i^2) \pi d(b_i^2) d\eta \quad (5.14)$$

La distribution de probabilité de v^2 est une distribution de Boltzmann. La distribution de probabilité de η est donc donnée par :

$$P_\eta(\eta) = \eta \exp(-\eta) \quad (5.15)$$

Paul et al. ont montré en 1994 que la distribution de probabilité de b_i^2 est un pic étroit de hauteur P_H centré sur un paramètre d'impact b_H^2 relié à la distance dite de harponnage r_H par une relation directement déduite de la relation 5.13. Ce paramètre d'impact vaut :

$$b_H^2 = r_H^2 \left(1 - \frac{\phi(r_H)}{\eta k T}\right) \quad (5.16)$$

La section efficace moyenne de quenching s'écrit donc finalement :

$$\langle \sigma_q \rangle = \pi r_H^2 P_H \left(1 - \frac{\phi(r_H)}{kT} \right) \quad (5.17)$$

Le potentiel intermoléculaire est un potentiel de Lennard-Jones modifié afin de tenir compte des effets dipolaires de OH et d'un quencher. En effet, si les moments dipolaires de ces deux molécules ne sont pas négligeables (par exemple, 1,84 D pour H₂O et 2,0 D pour OH), Hirschfelder et al. ont montré en 1954 que ce potentiel modifié s'écrit :

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \left(1 + \frac{\mu_i^2 \alpha_j + \mu_j^2 \alpha_i}{4\epsilon\sigma^6} + \frac{2\gamma}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{4\epsilon\sigma^6 kT} \right) \right] \quad (5.18)$$

μ et α sont les moments dipolaires et les polarisabilités des molécules et γ est un paramètre expérimental dont la valeur est souvent égale à 1. En insérant l'expression du potentiel de Lennard-Jones modifié 5.18 dans celle de la section efficace de quenching moyenne de l'équation 5.17, on montre ainsi qu'elle s'écrit :

$$\langle \sigma_q \rangle = \pi r_H^2 P_H \left(1 + \frac{A}{kT} \left(1 + \frac{B}{kT} \right) \right) \quad (5.19)$$

$\pi r_H^2 P_H$ est la section efficace de quenching limite à haute température et A et B sont des paramètres liés aux propriétés diélectriques des molécules.

Dans le cas du quenching de OH(A) par H₂O, la section efficace moyenne de quenching en fonction de la température est estimée par :

$$\sigma_q (\text{Å}^2) = 20,847 \left[1 + \frac{440,82}{T} \left(1 + \frac{271,77}{T} \right) \right] \quad (5.20)$$

Le tableau 5.1 présente les valeurs des sections efficaces de quenching entre OH(A) et les différents composants de l'atmosphère ainsi que les estimations des rendements quantiques de fluorescence de quenching entre OH(A) et les principales espèces présentes dans l'atmosphère à 300 K. Les valeurs des sections efficaces de quenching que l'on a reporté dans le tableau 5.1 ont été obtenues expérimentalement par P.H. Paul et al. en 1999.

section efficace de quenching à 300 K		Rendement quantique $\frac{\tau_A}{\tau_A^*}$
H2O	80 Å²	$4 \cdot 10^{-3}$
N2	3,6 Å²	$2,8 \cdot 10^{-3}$
O2	18 Å²	$2,2 \cdot 10^{-3}$
CO2	56 Å²	$14 \cdot 10^{-3}$

Tab. 5.1 : sections efficaces de quenching et rendement quantique dû au quenching de OH(A) par les différentes espèces atmosphériques.

Nous constatons que l'influence du quenching par des gaz atmosphériques sur la fluorescence à 315 nm est très fort car le rendement quantique de fluorescence $\frac{\tau_A}{\tau_A^*} \ll 1$. L'effet intégral du quenching dû aux gaz atmosphériques, y compris la vapeur d'eau de notre expérience peut être estimé à partir du tableau 5.1. Il vaut environ 10^{-3} . Remarquons que le rendement quantique de la production de OH(A) issu de la dissociation de H2O(\tilde{C}) est de 10% (Lee et al., 1978). Par conséquent, si nous ne tenions compte que des effets de quenching, le rendement quantique de fluorescence de la transition A→X de OH serait d'environ $r_q \approx 10^{-4}$.

Cette valeur peut être comparée avec le rendement quantique de fluorescence estimé à l'aide du spectre 5.1b. En effet, lorsque nous intégrons les spectres de fluorescence sur leurs gammes de longueurs d'onde respectives, nous concluons que le rapport des rendements quantiques de fluorescence entre H₂O et OH vaut 4. Etant donné que le rendement quantique de fluorescence de H₂O(\tilde{C}) vaut $r(H_2O^*) \approx 8 \cdot 10^{-5}$, le rendement quantique de fluorescence de OH(A) vaut $r(OH^*) \approx 2 \cdot 10^{-5}$. Cette valeur est 5 fois moins élevée que le rendement quantique uniquement défini par le quenching, $r(OH^*) < r_q$. Nous pouvons en conclure que les phénomènes de quenching ne sont pas négligeables sur l'atténuation de l'intensité de fluorescence de OH^{*}.

Nous avons discuté l'influence de la migration des espèces excitées OH^{*} ainsi que des effets de quenching sur la diminution du rendement quantique de fluorescence de OH(A). Ces études ont montré que ces deux phénomènes ne sont pas déterminants. Nous pouvons donc supposer que l'effet de l'ionisation des molécules par le laser est suffisamment intense pour

diminuer considérablement la population des fragments OH(A) par ionisation. Pour le confirmer, nous allons par la suite mesurer les spectres d'excitation à 2 photons des molécules d'eau autour de 248 nm et les comparer aux spectres calculés dans le chapitre III.

En résumé, nous avons observé des signaux de fluorescence attribués aux transitions $H_2O(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$, $D_2O(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$, $OH(A \rightarrow X)$, $OD(A \rightarrow X)$, $N_2(C \rightarrow B)$ et $N_2^+(B \rightarrow X)$. Nous avons montré que l'excitation des molécules d'eau est due à un processus à 2 photons, tandis que l'excitation des molécules d'azote nécessite 4 photons laser à environ 5,0 eV. L'analyse des spectres de fluorescence des molécules H_2O et D_2O sous conditions atmosphériques, ont montré que les rendements quantiques de fluorescence des molécules H_2O^* et des fragments $OH^*(A)$, issus de la prédissociation de ces molécules, sont du même ordre de grandeur. Pour expliquer ce phénomène, nous avons quantifié les effets de migration des molécules excitées hors de la zone d'excitation ainsi que les effets de quenching sur le rendement quantique de fluorescence de la transition $OH(A \rightarrow X)$. Il a néanmoins été montré que l'effet d'ionisation des états excités par laser domine et conditionne leurs populations et les spectres d'excitation. Ces expériences montrent la faisabilité des mesures des spectres d'excitation à 2 photons de fluorescence de la transition $H_2O(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$ des molécules H_2O et D_2O entre 245 et 250 nm.

V.2.4 Spectres d'excitation de H_2O et de D_2O à 2 photons sous conditions atmosphériques

V.2.4.1 Résultats expérimentaux

Les spectres d'excitation à 2 photons des transitions $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ de H_2O et de D_2O sont représentés sur les figures 5.6 et 5.7. L'intensité de fluorescence que nous mesurons correspond à la fluorescence de la transition $H_2O/D_2O(\tilde{C} \rightarrow \tilde{A})$ située autour de 420 nm. Ces spectres sont comparés aux spectres théoriques calculés dans le chapitre III. Les paramètres β qui caractérisent le phénomène d'ionisation des molécules ont été déterminés à partir de l'interpolation du pic qui correspond à la transition $\tilde{C}(1_{01}) \leftarrow \tilde{X}(2_{02})$ des molécules H_2O et

D_2O (voir figures 5.6 et 5.7) pour lequel $\langle J'_A^2 \rangle \approx 0$ ($\langle J'_A^2 \rangle = 0,025$ pour H_2O et $\langle J'_A^2 \rangle = 0,017$ pour D_2O). Le paramètre α , qui caractérise les phénomènes de prédissociation hétérogène a ensuite été obtenu par interpolation d'un pic pour lequel $\langle J'^2 \rangle \approx 0$. Les valeurs de α qui donnent la meilleure correspondance entre les résultats théoriques et expérimentaux sont 0,35 pour H_2O et 0,50 pour D_2O .

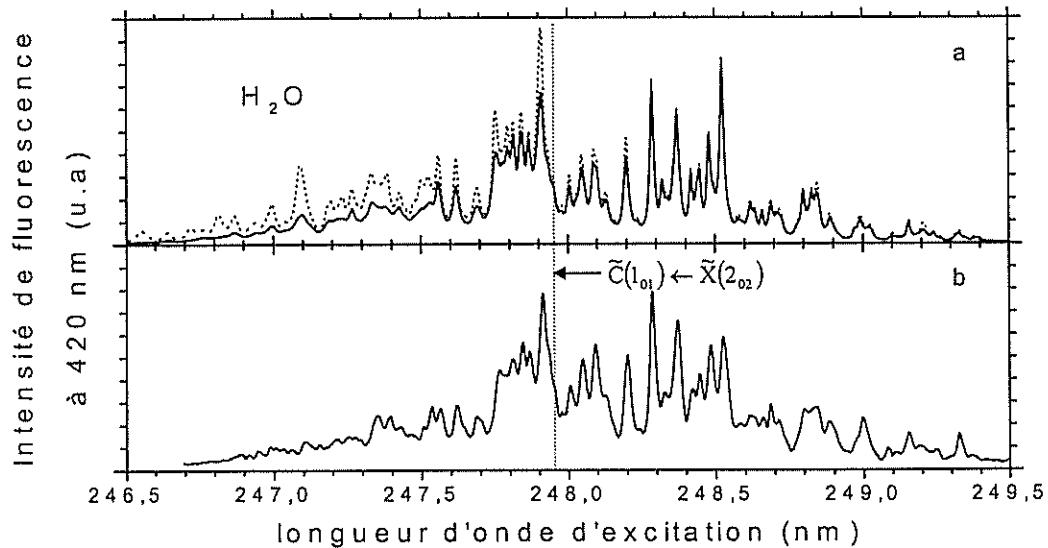


Fig. 5.6 : spectre théorique (a) et expérimental (b) d'excitation à 2 photons de H_2O . L'intensité de fluorescence est mesurée autour de 420 nm (transition $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{X}}$). La résolution vaut $\Delta\lambda = 0,01 \text{ nm}$.

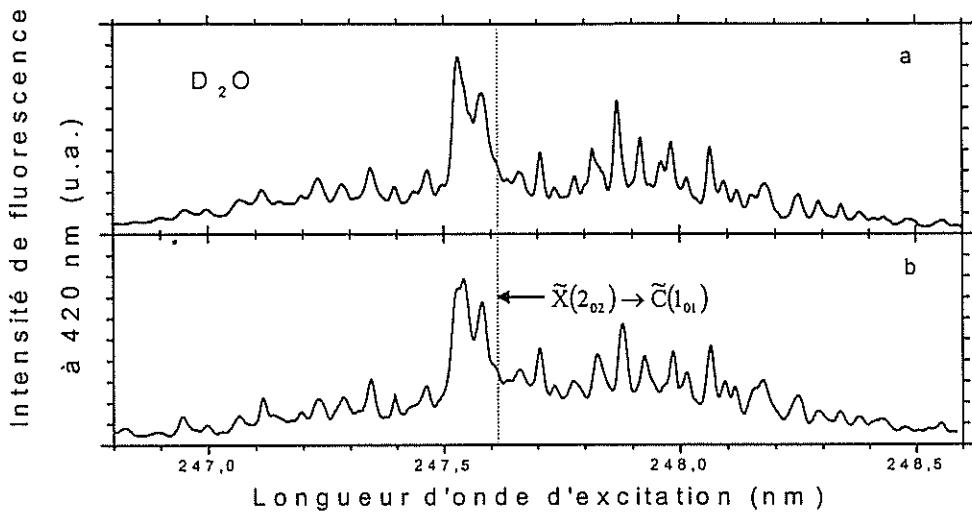


Fig. 5.7 : spectre théorique (a) et expérimental (b) d'excitation à 2 photons de D_2O . L'intensité de fluorescence est mesurée autour de 420 nm (transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$). La résolution vaut $\Delta\lambda = 0,01$ nm.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les processus de prédissociation de l'état \tilde{C} de H_2O contribue à la diminution de la durée de vie radiative de cet état et donc à l'élargissement des pics, $\Delta\nu \propto F$. Dans le même temps, l'intensité du spectre d'excitation est fortement atténuée car $I \propto 1/F^2$. De ce fait, nous pouvons comparer les deux modèles, quadratique (relation 3.23) et exponentiel (relation 3.24) par comparaison des spectres qui correspondent à des transitions où $J' \gg 0$. Ces transitions se situent dans un domaine spectral dont les longueurs d'onde d'excitation laser sont inférieures à 248 nm. La figure 5.6a montre les spectres d'excitation théoriques de H_2O calculés avec le modèle quadratique (spectre pointillé) et le modèle exponentiel (trait plein). Ces modèles ont été présentés dans la partie théorique (chapitre III).

Meijer et al. (1986) ont utilisé un modèle quadratique pour décrire les phénomènes de couplage hétérogène entre les états \tilde{C} et \tilde{B} des molécules d'eau. Ils ont utilisé pour les mesures spectrales un laser KrF, accordable entre 248 et 249 nm. Pour des raisons d'accordabilité limitée, ils ont pris en compte des transitions dont le nombre quantique J' est faible. Nos observations des transitions caractérisées par J' plus important (de l'ordre de 10 et plus) montrent un désaccord avec le modèle quadratique : avec un bon accord dans le

domaine spectral où les nombres J' sont faibles, la théorie surestime l'intensité des raies liées aux transitions où J' est élevé.

Le couplage des états excités $\tilde{C} \xleftrightarrow{(J_A'^2)} \tilde{B}$ peut être également décrit par un modèle exponentiel proposé par Ashfold et al. (1986). Il s'exprime par la relation : $\exp[\gamma(J_A'^2)]$, au lieu de $1 + \alpha(J_A'^2)$. Par contre, l'effet d'ionisation peut être introduit, comme dans le cas du modèle quadratique, par le facteur $\Delta\nu = \beta\Delta\nu_0$. On remarque que, pour les faibles nombres quantiques J' , les deux modèles convergent. La différence peut être importante pour des niveaux à grande énergie rotationnelle ($J' \gg 0$). Les deux modèles n'ont pas été confrontés à l'expérience, et la conclusion définitive quant au choix du modèle n'a pas été discutée auparavant.

Le spectre théorique d'excitation à 2 photons de H₂O calculé à l'aide du modèle exponentiel est présenté sur la figure 5.6a (ligne continue). Il est en accord avec le spectre expérimental pour une valeur du paramètre de couplage $\gamma_{H_2O}=0,4$. Le spectre théorique de D₂O est présenté sur la figure 5.8a. Il a été calculé en utilisant $\gamma_{D_2O}=0,25$. Nous pouvons constater que le modèle empirique exponentiel représente mieux le phénomène de prédissociation. La description de ce phénomène, dans le cadre du modèle exponentiel, reste toutefois purement empirique et nécessite une explication physique approfondie.

V.2.5 Spectres de fluorescence de l'eau sous pression variable

L'application de la méthode de FIL nécessite de minimiser l'effet d'environnement sur la population d'état excité \tilde{C} . Pour vérifier l'influence de quenching, nous allons maintenant nous intéresser à la spectroscopie de l'eau sous pression de gaz plus importante ($P > 1$ bar). Pour cela, nous avons choisi des gaz inertes tels que l'azote et l'argon.

V.2.5.1 Résultats expérimentaux

V.2.5.1.1 Mesure des spectres de fluorescence de D₂O sous pression d'argon

Les mesures de spectres de fluorescence des molécules d'eau sous pression d'argon montrent que le gaz s'ionise facilement dans le point focal sous une densité d'énergie laser de l'ordre de 1 GW/cm². Dans ces conditions, des éclairs apparaissent dans le point focal. Ils sont

dus à l'ionisation du gaz par les électrons accélérés dans le champ électromagnétique. Le spectre de fluorescence est présenté sur la figure 5.8.

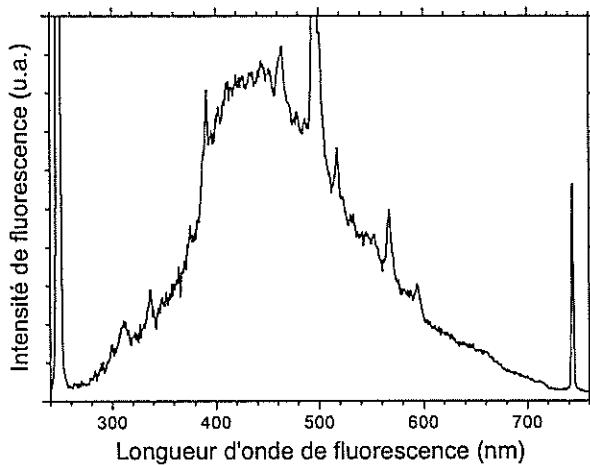


Fig. 5.8 : spectre de fluorescence d'un mélange gazeux $\text{D}_2\text{O}/\text{Ar}$ sous une densité d'énergie laser supérieure à 1 GW/cm^2 . La pression d'argon est de 1 bar, la longueur d'onde d'excitation est de 247,910 nm.

Ce spectre est différent de spectre des molécules $\text{D}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$, mesuré avec une excitation laser plus faible (voir la figure 5.1c). Il contient de nombreuses raies, qui peuvent être attribuées à des transitions électroniques de Ar^+ (Striganov et Sventitski, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*). Nous ne précisons pas ces transitions, car la résolution expérimentale ne permet pas les distinguer. Bien que le spectre semble toujours dominé par la fluorescence de $\text{D}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$, cet état est peuplé en grande partie par des processus plasma. C'est pourquoi le spectre d'excitation ne reflète plus la structure rovibrationnelle de l'état fondamental. Ce spectre ne peut donc pas être utilisé pour des mesures de température.

L'expérience montre, que sous une pression du gaz d'argon supérieur à 1 bar, la densité d'énergie laser critique, produisant le plasma dans le point focal, diminue fortement. D'autre part, il est nécessaire que la densité d'énergie laser soit importante pour pouvoir détecter une faible fluorescence de H_2O et de D_2O . C'est pourquoi les milieux constitués d'argon ont été exclus de nos études. Nous avons mené les études de fluorescence sous pression en utilisant de l'azote.

V.2.5.1.2 Mesure des spectres de fluorescence de D₂O sous pression d'azote

Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, l'intensité de fluorescence $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ d'une molécule D₂O est plus importante que celle d'une molécule de H₂O, grâce à l'effet isotopique sur la prédissociation. Pour cette raison les études de fluorescence sous pression ont été effectuées avec de la vapeur d'eau lourde.

La première expérience a été effectuée en introduisant d'abord la vapeur d'eau dans la cellule puis le gaz d'azote sous pression. Dans ces conditions, nous n'avons pu observer un spectre de fluorescence intense de D₂O et de OD. Une éventuelle inhomogénéité du milieu réactionnel aurait pu expliquer la forte diminution du nombre de molécules de D₂O dans le point focal. Pour palier à ce problème, nous avons donc directement introduit une faible quantité d'eau liquide dans la cellule. Les spectres de fluorescence obtenus dans ces conditions sont représentés sur la figure 5.9.

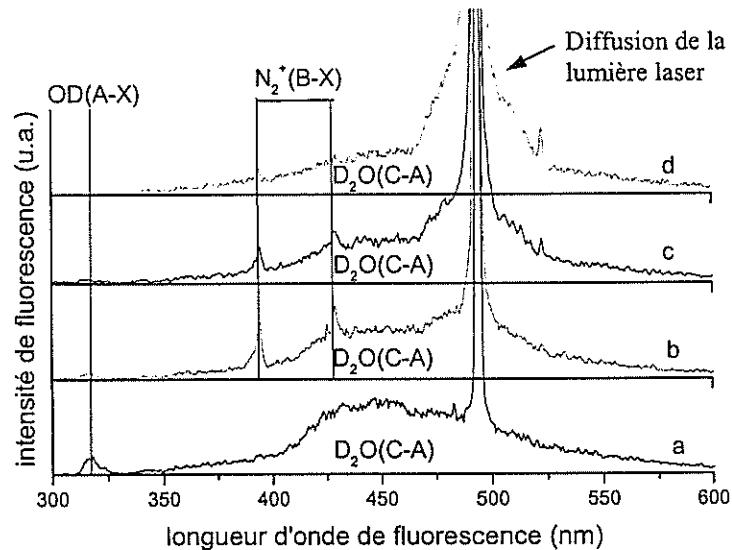


Fig. 5.9 : spectres de fluorescence de D₂O sous pression d'azote P(N₂) = 0 bar
 (a), P(N₂) = 5 bars (b), P(N₂) = 11 bars (c), P(N₂) = 21 bars (d).
 L'énergie du laser est de 4,6 mJ/pulse.

Elles montrent que l'intensité de fluorescence des transitions OD(A→X) et D₂O($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$) diminue lorsque la pression d'azote augmente. La fluorescence OD(A→X) disparaît pour des pressions supérieures à 10 bar. La fluorescence D₂O($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$) est encore visible à 20 bar. De

même, l'intensité des pics dus à la fluorescence de N_2^+ diminue lorsque la pression d'azote augmente (notons qu'elle n'apparaît pas sur le spectre 5.9a car la pression d'azote est de 0 bar).

La figure 5.9 permet aussi de constater que le pic dû à la diffusion de la lumière laser croît avec la pression d'azote. La figure 5.10 montre l'évolution de l'intensité de ce pic en fonction de la pression d'azote. **Ce phénomène peut être dû à la formation de particules dont la quantité augmente avec la pression d'azote.** Après une longue exposition au rayonnement laser, nous avons même pu constater un dépôt d'une matière liquide sur les fenêtres de la cellule.

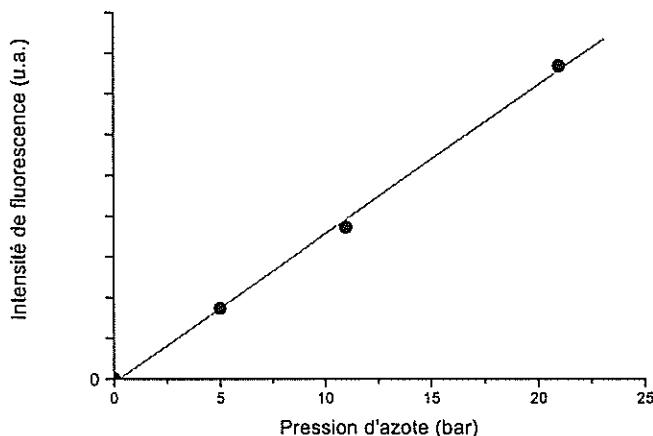


Fig. 5.10 : intensité du pic laser diffusée en fonction de la pression de N_2 dans la cellule. La courbe d'intensité diffusée est interpolée par une droite.

L'apparition de ce dépôt peut expliquer l'atténuation du spectre de fluorescence de l'eau. En effet, la diffusion de la lumière par ce dépôt sur les fenêtres de la cellule pourrait atténuer l'intensité de la lumière laser dans le point focal et donc le signal de fluorescence. Nous pensons que l'introduction de l'eau liquide dans la cellule permet de compenser les pertes de molécules d'eau dans le point focal et par conséquent, d'observer le spectre de fluorescence des molécules d'eau jusqu'à des pressions importantes (environ 20 bars). Par contre, lorsque la vapeur d'eau a été introduite dans la cellule, toutes les molécules d'eau dans le point focal disparaissent sur un court laps de temps et le signal de fluorescence s'éteint. Le même mécanisme explique que le précipité n'apparaît que dans l'expérience où l'eau liquide est introduite à l'intérieur de la cellule.

Pour observer la formation du précipité, il est nécessaire de remplir 3 conditions : la cellule doit contenir de l'azote, de la vapeur d'eau, et être irradiée par le rayonnement laser UV. En l'absence d'une de ces conditions, le dépôt n'apparaît pas dans la cellule. Les molécules d'eau sont donc source de cette pollution dans la cellule. La pollution se produit sous pression d'azote, et la vitesse de la formation du dépôt est d'autant plus grande que la pression d'azote est élevée. Nous pensons donc qu'il est composé d'azote et d'eau, ou de ses dérivés obtenus sous l'action du laser dans le point focal (car ni l'eau ni l'azote n'absorbent linéairement à 250 nm). Ce précipité paraît stable et il reste dans la même phase durant au moins un jour. Dans le même temps, des traces d'un précipité blanc ont été observées au fond de la cellule.

Une étude bibliographique montre que les molécules D₂O et N₂ peuvent interagir pour former des hydrates d'azote au sein de la cellule. Etant donné que ces molécules constituent notre milieu gazeux, nous avons évoqué une hypothèse de formations des hydrates d'azote sous l'effet du rayonnement UV.

V.2.5.1.3 Hypothèse sur la création des hydrates sous l'effet du rayonnement laser UV

Les hydrates ont été observés pour la première fois en 1810. A cette date, Sir Humphry Davy s'est aperçu qu'une phase solide apparaissait après avoir refroidi une solution aqueuse de chlore en dessous de 9°C. Faraday a confirmé l'existence de ce précipité dans de telles conditions en 1823 et il a montré que cette phase était composée d'une molécule de chlorine pour dix molécules d'eau.

Par la suite, de nombreux travaux ont montré que plus d'une centaine d'espèces peuvent réagir avec l'eau pour former ce type de précipité. L'étude de ces précipités est restée académique jusqu'en 1934, date à laquelle Hammerschmidt montra que l'obstruction des pipe-lines lorsque la température extérieure était basse n'était pas due à la formation de glace mais d'hydrates par réaction des gaz naturels avec les molécules d'eau environnantes. La recherche sur les hydrates formés par réaction des gaz naturels avec l'eau est dès lors intensifiée dans l'industrie du pétrole et du gaz.

D'autres études ont montré, dans les années 70, que la salinité de l'eau de mer peut être supprimée par formation d'hydrate de gaz. La recherche dans ce domaine ne s'est développée qu'à la fin des années 80, dès lors que la désalinaison de l'eau de mer par ce procédé devenait économiquement rentable par rapport aux autres procédés.

La structure cristalline des hydrates de gaz a pu être déterminée par diffraction des rayons X dans les années 50. La géométrie des cavités des hydrates est similaire à celle des cavités des agrégats de carbone, appelés « Buckminster Fullerenes ». Les différentes études réalisées alors ont montré que les hydrates sont en fait obtenus par la formation de cages de molécules d'eau, dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène, autour de molécules de gaz. Il n'y a toutefois aucune liaison chimique entre les molécules piégées dans la cage et les molécules d'eau. Ces études ont également montré que tous les cristaux que forment les hydrates de gaz ont des structures cubiques. La géométrie des cages qui se forment autour de différentes molécules de différents gaz est dodécaédrique. Ce type de cage est représenté sur la figure 5.11.

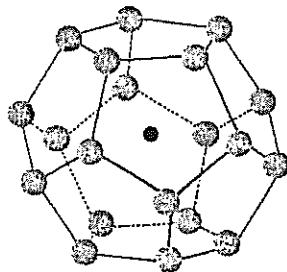


Fig. 5.11 : schéma de la cage de molécules H₂O/D₂O, représentées en bleu, qui se forme autour de la molécule N₂, représentée en rouge.

Les hydrates ont fait l'objet de nombreuses études, notamment par Sloan (1997), Englezos (1993) et par Kang et al. (2001) qui, ont étudié les phénomènes thermodynamiques du processus de dissociation des hydrates obtenus par mélanges d'eau et de dioxyde de carbone, d'azote, de (dioxyde de carbone+azote) et de (dioxyde de carbone+azote+tetrahydrofurane). Teo et al. ont, quant à eux, proposé un modèle permettant de caractériser les propriétés de l'équilibre thermodynamique des hydrates de méthane et d'azote. Le diagramme d'équilibre thermodynamique représenté sur la figure 5.12 montre que, dans nos conditions expérimentales, la pression d'azote doit être supérieure à 300 bars pour que l'on puisse observer des hydrates d'azote à l'état solide.

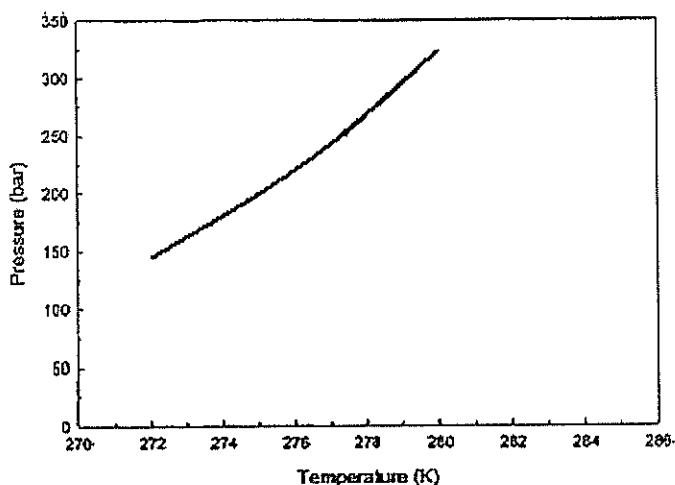


Fig. 5.12 : courbe $P(T)$ d'équilibre de phase solide-gaz des hydrates d'azote.

Conformément à ce diagramme, les hydrates d'azote, sous forme de précipité blanc, n'apparaissent pas en présence d'eau et d'azote aux pressions ordinaires. Ils sont thermodynamiquement instables. Nous avons donc supposé que le précipité que nous avons observé dans nos conditions expérimentales est créé sous l'action du laser.

Nous pouvons donc nous interroger sur la manière dont le laser permet de stabiliser la phase condensée des hydrates d'azote. En effet, la lumière laser peut provoquer l'apparition de radicaux stables OD, chimiquement actifs. Leur concentration dans le point focal peut devenir importante. Compte tenu que l'énergie transmise aux atomes D créés lors du processus de prédissoociation des molécules D_2O est essentiellement cinétique, le temps de séjour des atomes de D dans la zone focale est très court par rapport à celle des fragments OD. La probabilité de recombinaison de ces 2 espèces ($D + OD$) est donc très faible. Les radicaux OD, très réactifs, pourraient contribuer à former des liaisons entre les cages des hydrates d'azote. Ainsi, nous observerions des hydrates dans lesquels les radicaux OD permettraient aux cages de se lier, et donc de former un précipité. La figure 5.13 schématisse ce processus hypothétique qui permettrait de stabiliser la phase condensée.

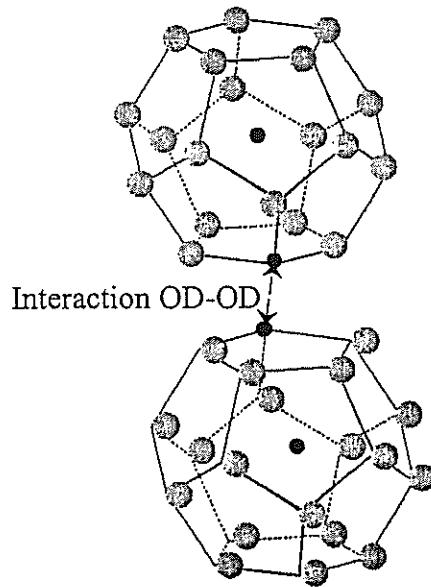


Fig. 5.13 : schématisation de(s) liaison(s) OD-OD qui se forment entre 2 hydrates d'azote. Les molécules d'eau sont représentées en bleu clair, les molécules N₂ en rouge, les radicaux OD en bleu foncé.

V.3 Conclusion sur les résultats expérimentaux

Les mesures des spectres de fluorescence des radicaux H₂O(\tilde{C})/D₂O(\tilde{C}) entre 200 et 700 nm ont montré que les rendements quantiques de fluorescence des transitions OH(A \rightarrow X)/OD(A \rightarrow X) et H₂O($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$)/D₂O ($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$) sont du même ordre de grandeur, contrairement à ce qu'ont montré les travaux antérieurs sur la spectroscopie des molécules d'eau sous vide. Nous avons discuté des différents facteurs qui peuvent diminuer l'intensité de fluorescence : la diffusion des molécules hors de la zone d'excitation, le quenching, et l'ionisation des états excités par le laser. Nous avons montré que le signal de fluorescence de la transition OH(A \rightarrow X) est très affecté par le quenching des fragments OH(A) avec les entités atmosphériques. L'effet d'ionisation dans le champs laser conditionne néanmoins la population des états excités de OH(A) ainsi que H₂O(C) pour les densités d'énergie supérieure à 1 GW/cm². L'étude des spectres de fluorescence H₂O($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$)/D₂O($\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$) nous a permis de mesurer les spectres d'excitation à 2 photons des transitions H₂O($\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$) et D₂O($\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$) sous pression atmosphérique. Ces spectres complets entre 245 et 250 nm ont été réalisés pour la première fois. Les spectres d'excitation nous ont permis de quantifier les

transferts d'énergie internes de $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$ par couplage $\tilde{\text{C}} \leftrightarrow \tilde{\text{B}}$, ainsi que les effets d'ionisation des molécules d'eau. Un bon accord entre les spectres théoriques et expérimentaux a été obtenu.

Cette expérience nous a aussi permis d'acquérir des spectres de fluorescence de D_2O sous pression variable, grâce à une cellule spectroscopique spécialement conçue pour nos études. Nous avons suivi l'évolution du signal de fluorescence des molécules d'eau en fonction de la pression de gaz. Nous avons choisi, pour ce type d'expérience, d'étudier la fluorescence des molécules D_2O car leur signal est plus intense que celle des molécules H_2O , du fait de leur durée de vie de l'état excité $\tilde{\text{C}}$ plus élevée. L'étude spectroscopique de D_2O réalisée sous pression d'argon montre que l'énergie du rayonnement laser ionise les atomes d'argon. Nous avons donc étudié la fluorescence des molécules D_2O sous pression d'azote car ce gaz ne s'ionise pas dans le point focal sous une densité d'énergie de l'ordre de 1 GW/cm^2 (énergie caractéristique nécessaire pour observer la fluorescence de l'eau). Nous avons constaté que le spectre de fluorescence s'affaiblit avec l'augmentation de la pression d'azote et n'est quasiment plus observable aux pressions supérieures à 20 bars. Nous avons attribué cet effet à la formation de nouveaux complexes entre N_2 et de D_2O sous l'irradiation du laser. Nous avons évoqué une hypothèse de création des hydrates d'azote stabilisés par la présence de radicaux OD. Il est toutefois nécessaire d'approfondir les analyses pour nous permettre de conclure définitivement quant au processus de formation de ce composé.

**VI. ETUDE EXPERIMENTALE DE
L'EXCITATION A 1 PHOTON DE
MOLECULES H₂O/D₂O PIEGEES DANS
DES AGREGATS DE GAZ RARES**

VI.1 Introduction

Notre étude portait jusqu'à présent sur la spectroscopie des molécules d'eau introduites en faible quantité dans des gaz sous pression. Lorsque la pression de gaz augmente, des liaisons se créent de sorte que des complexes collisionnels se créent. Ils sont instables à haute température. Leur concentration instantanée est toutefois importante et elle augmente avec la pression de gaz. En notant A le gaz considéré, les complexes A_n se forment par la réaction :



La constante d'équilibre $K(p)$ ainsi que le nombre moyen d'entités par complexe croît avec la pression. Les basses températures peuvent stabiliser les complexes collisionnels, de sorte que leur concentration à basse pression peut être importante.

Pour étudier le comportement des molécules d'eau sous excitation photonique à la limite des hautes pressions, nous les avons piégées dans des agrégats de gaz rares choisis comme système modèle. Ce type d'environnement peut provoquer une modification des spectres d'absorption et de fluorescence ainsi que des processus de conversion d'énergie interne d'une molécule. Ces modifications peuvent être affectées par la taille des agrégats. Les effets liés à ce paramètre sont communément appelés « effets de taille » (Jortner, 1992).

Nous décrirons, dans un premier temps, le montage expérimental qui permet de créer (par l'expansion adiabatique d'un jet supersonique dans le vide) les agrégats dopés et de les observer. Nous expliciterons la loi de distribution de taille des agrégats qui nous permettra d'évaluer leur taille moyenne. Nous étudierons ensuite leur influence sur la spectroscopie des molécules d'eau.

VI.2 Dispositif expérimental

L'expérience a été menée au laboratoire HASYLAB de DESY (Deutsch Elektronische Synchrotron) sur le montage expérimental CLULU (*Clusters Luminescence*), dans le cadre d'un projet européen sur la « Prédissociation des molécules simples dans des agrégats de gaz rares ». Ce montage expérimental, mis en œuvre par l'équipe du professeur Thomas Möller, est décrit par Karnbach et al. (1993). Il permet d'observer la fluorescence dans les domaines spectraux VUV-UV et VIS/IR des agrégats neutres de gaz rares, purs ou dopés, à l'aide d'un rayonnement synchrotron. Les agrégats sont obtenus par expansion adiabatique du gaz à travers une buse. La taille moyenne des agrégats (\bar{N}) peut varier en fonction des paramètres

thermodynamiques initiaux (P_0 , T_0) du gaz avant son expansion et de la géométrie de la buse. Le principe d'obtention des agrégats est présenté ultérieurement.

Le schéma de l'expérience est décrit sur la figure 6.1. Les atomes de gaz rares sortent de la source (gaz sous pression) par une buse. Ils peuvent ensuite être dopés par un jet moléculaire transversal.

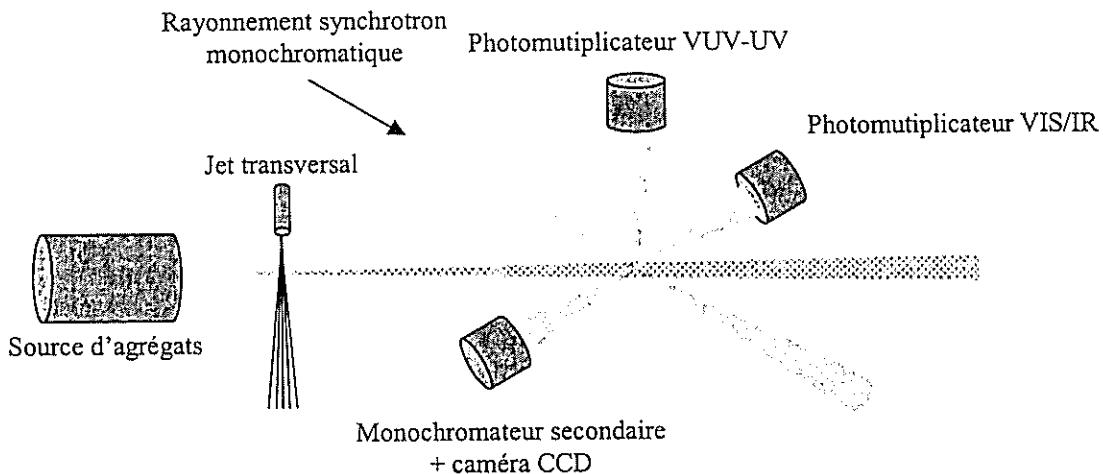


Fig. 6.1 : description de l'expérience de mesure de spectres de fluorescence des agrégats.

Les agrégats sont excités par un rayonnement synchrotron de résolution spectrale maximale de $\Delta\lambda = 0,05$ nm, à des longueurs d'onde d'excitation supérieures à 100 nm (réseau diffractionnel en aluminium) et inférieur à 100 nm (réseau diffractionnel en platine). Les signaux de fluorescence sont détectés par deux photomultiplicateurs : l'un est sensible au rayonnement VUV-UV tandis que l'autre est sensible au rayonnement vis/IR. Un monochromateur secondaire couplé à une caméra CCD, refroidie par de l'azote liquide, permet d'acquérir des spectres de fluorescence entre 200 et 900 nm.

VI.2.1 Formation des agrégats de gaz rares par expansion adiabatique

La formation des agrégats de gaz rares est due aux faibles forces de Van der Waals qui s'exercent entre des atomes lorsque ceux-ci sont suffisamment proches. Le potentiel de Lennard-Jones d'interaction entre deux atomes i et j est de la forme :

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (6.2)$$

où ε est l'énergie potentielle minimale, σ est la distance entre deux particules de l'agrégat pour laquelle l'énergie potentielle s'annule et r_{ij} est la distance entre les deux particules. Le tableau 6.1 représente les différents paramètres qui interviennent dans l'expression du potentiel d'interaction de 2 atomes de gaz rares.

		He	Ne	Ar	Kr	Xe
Rg ₂	Réquilibre (Å)	2,967	3,09	3,76	4,01	4,37
	σ (Å)	2,56	2,74	3,40	3,65	3,98
	ε (meV)	0,87	3,19	10,34	14,22	20,0
Phase solide	Structure cristalline	hcp	cfc	cfc	cfc	cfc
	Densité (10 ²² /cm ³)	2,7	4,54	2,67	2,22	1,72
	Distance interatomique (Å)	3,57	3,16	3,75	3,98	4,34
	Energie de liaison (meV)	0,412	26,5	88,8	123,2	172,3
	T _{sublimation} (K)	~ 1,85	~ 9±0,5	~ 30±0,5	~ 46±0,5	~ 60±0,5
Agrégats	Energie de Debye (meV)	2,2	6,4	8,0	6,2	5,5
	T _{agrégat} (K)	~ 0,4	~ 10±4	~ 35±5	~ 53±6	~ 79±8

Tab 6.1 : valeurs des paramètres d'interaction de 2 atomes Rg de gaz rares qui interviennent dans le potentiel de Lennard-Jones ainsi que les paramètres associés à la phase condensée.

Pour que des agrégats puissent se former, il faut que la densité de gaz qui compose les agrégats dépasse la concentration de saturation d'une phase condensée. Au début de la croissance, les agrégats se forment par collision de trois particules :



Les gros agrégats de taille n, A_n, se forment par collisions successives des atomes, suivi par une désorption d'une partie des atomes qui conduit à un refroidissement de l'agrégat. Lors de l'expansion d'un gaz dans le vide à travers une buse, sa concentration diminue plus rapidement que la concentration de saturation, du fait du refroidissement adiabatique. Ce phénomène aboutit à la formation des agrégats. Il est schématisé sur la figure 6.2.

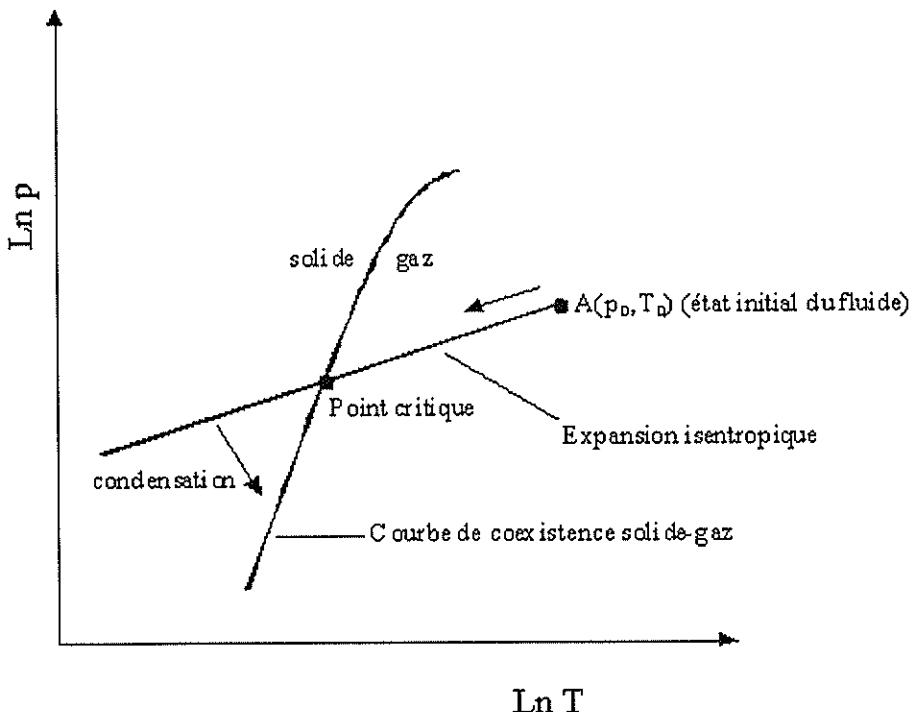


Fig 6.2 : expansion isentropique d'un gaz à travers une buse dans un état initial (p_0, T_0) vers le point critique sur le diagramme des phases.

Les agrégats se refroidissent par désorption des atomes. Chaque acte de désorption diminue la température d'un agrégat. La vitesse de désorption diminue avec la température et donc avec le nombre d'atomes désorbés. De ce fait, les agrégats se stabilisent à une certaine température en fonction de la nature du gaz. Les températures caractéristiques des agrégats des gaz rares sont présentées dans le tableau 6.1.

Nous allons maintenant expliciter le processus d'expansion adiabatique d'un gaz. La pression et la température d'un gaz en sortie de la source d'agrégats sont supposées égales à respectivement p_0 et T_0 . Ce processus est caractérisé par la conservation de l'enthalpie qui s'écrit :

$$H_0 = C_p T_0 = C_p T + \frac{1}{2} \rho u^2 \quad (6.4)$$

où C_p est la capacité calorifique par unité de volume à pression constante du gaz, ρ est la masse volumique du gaz, T est la température locale du jet, et u est la vitesse locale moyenne du jet. Lors d'une expansion adiabatique, la pression, la température et la masse volumique sont liées, pour un gaz parfait, par les relations :

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\gamma/(1-\gamma)} \quad (6.5)$$

γ est la constante adiabatique du gaz ($\gamma = 5/3$ pour un gaz atomique). Les relations 6.5 permettent d'établir l'expression de la pression et la densité locale du jet en fonction du nombre de Mach M . Ce nombre est le rapport entre la vitesse u du fluide et la célérité v_s du son dans ce fluide. Rappelons que la célérité du son dans un gaz parfait est donnée par :

$$v_s = \sqrt{\left. \frac{dp}{d\rho} \right|_{ds=0}} = \sqrt{\gamma r T} \quad (6.6)$$

r est la constante des gaz parfait ramenée à sa masse molaire. Le nombre de Mach n'est ni uniforme ni continu à l'intérieur du jet. Le jet peut être divisé en plusieurs régions suivant les valeurs du nombre de Mach. Elles sont représentées sur la figure 6.3.

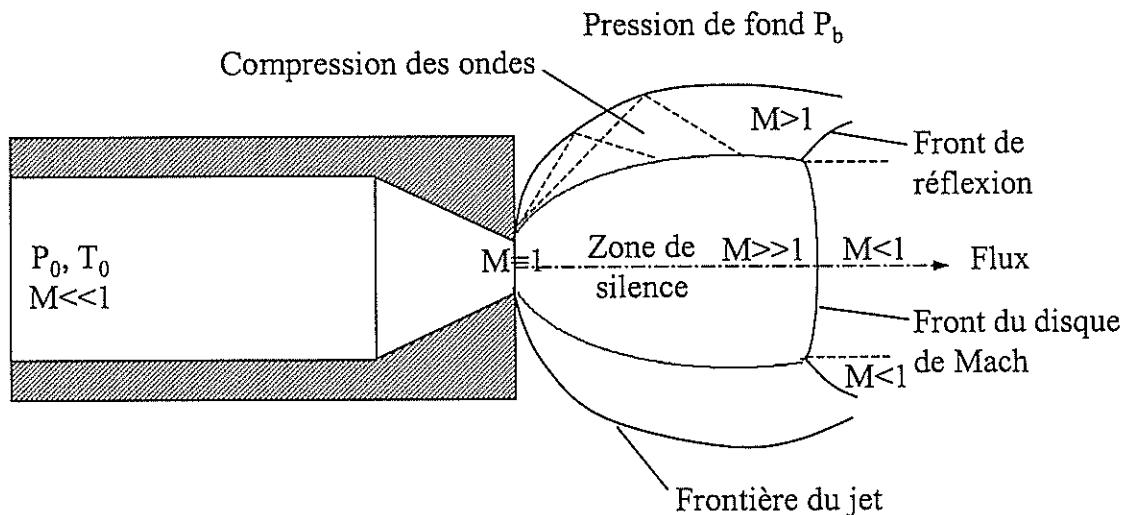


Fig. 6.3 : schéma de l'écoulement adiabatique d'un fluide.

L'écoulement adiabatique est confiné dans une région limitée suivant l'axe de propagation définie par $M > 1$. Le nombre de Mach dépend du diamètre de la buse d ainsi que de la distance x par rapport à la buse. Il vaut (Miller, 1986) :

$$M = 3,26 \left(\frac{x}{d} \right)^{2/3} \quad (6.7)$$

La distance de la buse au front du disque de Mach, où le gaz se réchauffe par collision, est donnée par la relation (Miller, 1998) :

$$x_M = \frac{2}{3} d \sqrt{\frac{P_0}{P_b}} \quad (6.8)$$

La température, la pression et la masse volumique d'un gaz parfait issu d'un jet valent :

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_0} &= \left(1 - \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1} \\ \frac{\rho}{\rho_0} &= \left(1 - \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{1/(1-\gamma)} \\ \frac{P}{P_0} &= \left(1 - \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\gamma/(1-\gamma)} \end{aligned} \quad (6.9)$$

Au point critique, la concentration de gaz dépasse une valeur de saturation, ce qui provoque la condensation des agrégats. Dans l'expérience, l'écoulement de fluide doit atteindre le point critique avant le disque de Mach pour que des agrégats apparaissent. Les agrégats se dissocient dès qu'ils dépassent le front du disque de Mach. Afin de les observer, nous devons effectuer nos études dans cette zone.

VI.2.2 Distribution taille des agrégats

La distribution de taille des agrégats obtenus par expansion adiabatique obéit à une loi dite « lognormale » (Chun-Ru Wang Eng et al., 1994) :

$$P(N) = \frac{1}{N\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln N - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (6.10)$$

où N représente la taille d'un agrégat, μ est la moyenne logarithmique du nombre d'entités qui constituent un agrégat et σ est son écart type. Ces deux paramètres peuvent être déduits des résultats expérimentaux des spectres de masse par temps de vol. La distribution de taille définie par l'équation 6.10 est assez large. Si nous appelons \bar{N} la taille moyenne des agrégats que nous créons, l'incertitude sur leur taille est d'environ $\Delta N \approx \bar{N}$. Un exemple représentant la distribution de taille de particules de taille moyenne $\bar{N} = 50$ at./agrégat est montré sur la figure 6.4.

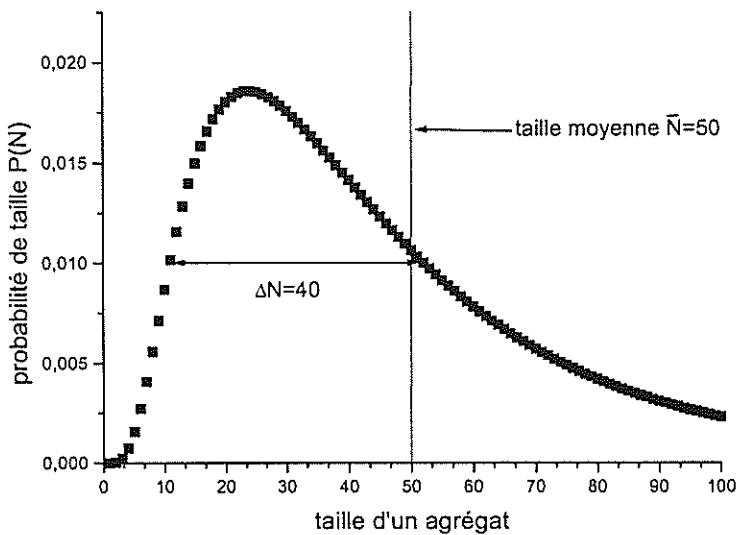


Fig. 6.4 : distribution de taille d'agrégats de taille moyenne $\bar{N} = 50$ at./agrégat, d'incertitude $\Delta N = 40$ at./agrégat.

La taille moyenne peut être déterminée à partir des lois d'échelle étudiées dans les travaux de Hagena (1981, 1987). Il a été montré que le nombre moyen d'atomes par agrégat s'exprime en fonction d'un paramètre expérimental, Γ^* , dit facteur d'échelle, qui dépend de la température de la buse, de la pression du jet atomique ainsi que des facteurs géométriques de la buse principale. Ce facteur vaut :

$$\Gamma^* = K p_0 d_{eq}^{0,85} / T_0^{2,2875} \quad (6.11)$$

où K est un paramètre qui dépend du gaz utilisé. Les valeurs du paramètre K sont présentées dans le tableau 6.2 pour quelques gaz rares (Karnbach et al., 1993 et 1995, Stapelfeldt, 1989).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
K	3.85	185	1646	2980	5554

Tab. 6.2 : valeurs du paramètre K pour He, Ne, Ar, Kr et Xe.

Le diamètre équivalent d'une buse est défini par les expressions 6.12 :

$$\begin{aligned} d_{eq} &= d && \text{pour une buse d'orifice} \\ d_{eq} &= \frac{0,736 d_{int}}{\tan \theta} && \text{pour une buse conique} \end{aligned} \quad (6.12)$$

d est le diamètre de la buse d'orifice, d_{int} et θ sont respectivement le diamètre intérieur et le demi-angle de la buse conique que l'on utilise.

La taille moyenne \bar{N} des agrégats est déterminée expérimentalement en fonction de Γ^* grâce à une procédure de calibration par la spectrométrie de temps de vol. Elle montre que pour des agrégats suffisamment grands ($\Gamma^* > 1800$), \bar{N} est relié à Γ^* par la relation :

$$\bar{N} = 33 \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^{2,35} \quad (6.13)$$

Dans la plupart des expériences, nous avons utilisé une buse d'orifice de diamètre $d = 40 \mu\text{m}$ et une buse conique de diamètre intérieur $d_{int} = 200 \mu\text{m}$ et de demi-angle au sommet $\theta = 4^\circ$. La température de la buse peut varier de 5 à 300 K et la pression du gaz de 0 à 80 bar.

VI.2.3 Processus de dopage des agrégats de gaz rares

Nous décrivons maintenant la procédure de dopage des agrégats de gaz rare à l'aide d'un jet moléculaire transversal. Le nombre d'entités dopantes capturées par agrégat obéit à une loi de probabilité qui peut être calculée. Si σ_{cap} désigne la section efficace de capture d'une entité dopante et \bar{n}_s la densité volumique de ces particules moyennée par rapport à la distance que parcouruent les agrégats, la probabilité de capture d'une entité sur un segment de largeur dx est donnée par :

$$dP_{cap} = \sigma_{cap} \bar{n}_s dx \quad (6.14)$$

La probabilité de former un agrégat composé de k particules, notée P_k , contient un terme représentant l'absorption d'une molécule par un agrégat constitué de $k-1$ atomes et un autre terme qui représente l'acquisition d'une particule par un agrégat constitué de k atomes. Elle est donnée par la relation :

$$dP_k = P_{k-1}(x) \sigma_{cap} \bar{n}_s dx - P_k(x) \sigma_{cap} \bar{n}_s dx \quad (6.15)$$

Elle est donc solution de l'équation différentielle :

$$\frac{dP_k}{dx} = [P_{k-1}(x) - P_k(x)]\sigma_{cap}\bar{n}_s \quad (6.16)$$

La solution de cette équation, choisie telle que la probabilité de dopage soit nulle en $x=0$, est une distribution de Poisson donnée par la relation :

$$P_k(x) = \frac{(\sigma_{cap}\bar{n}_s x)^k}{k!} \exp[-\sigma_{cap}\bar{n}_s x] \quad (6.17)$$

Notons que le nombre moyen de particules capturées par agrégat vaut $\bar{n} = \sigma_{cap}\bar{n}_s x$. L'incertitude sur ce nombre est de l'ordre de $\Delta n = \sqrt{\bar{n}}$. Cette distribution de taille est beaucoup moins large que la distribution de taille des agrégats.

La section efficace de capture dépend de la composition des agrégats ainsi que des atomes ou molécules piégés. Si toutes les entités qui heurtent les agrégats sont piégées, la section efficace de capture σ_{cap} est égale à la section efficace géométrique σ_{geo} . On peut ainsi introduire un coefficient de harponnage s défini par la relation :

$$s = \frac{\sigma_{cap}}{\sigma_{geo}} \quad (6.18)$$

Lewerenz et al. ont montré, en 1995 et 1997, que pour les agrégats He₃₀₀₀ dopés par un atome d'argon, que l'on notera par la suite Ar@He₃₀₀₀, le coefficient de harponnage vaut $s \approx 0,94$. La connaissance des paramètres qui interviennent dans l'expression de cette loi de probabilité est essentielle pour la suite des travaux.

Le schéma de dopage des agrégats dans notre expérience est représenté sur la figure 6.5.

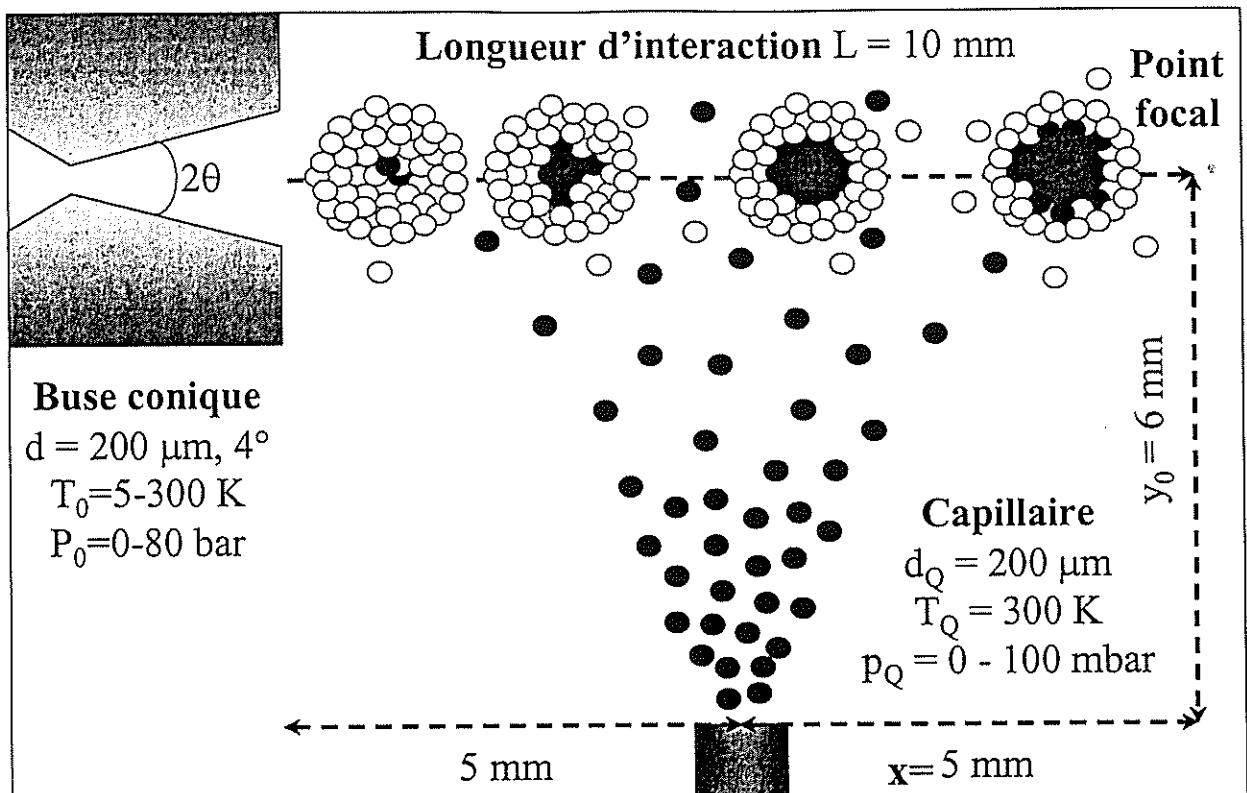


Fig. 6.5 : schéma du processus de dopage d'agrégats (Laarmann et al., 2003). La buse est conique, de diamètre externe $d = 200 \mu\text{m}$, de demi-angle au sommet $\theta = 4^\circ$. Les atomes ou molécules dopants sont issues d'un capillaire de diamètre $d_Q = 200 \mu\text{m}$, leur température est $T_Q = 300 \text{ K}$ et leur pression p_Q varie de 0 à 100 mbar. Le montage permet de faire varier la distance entre la buse et le point focal.

Les agrégats sont dopés par un jet de molécules d'eau à 300 K dont la pression peut être fixée entre 0 et 100 mbar. Ce jet moléculaire est issu d'un capillaire de diamètre $d = 200 \mu\text{m}$. La probabilité de dopage d'agrégats de néon par k molécules pour différentes pressions P_Q en fonction de la distance de la buse principale (source des agrégats) a été calculée par Laarmann (2003). Ces calculs ont été effectués pour le dopage des agrégats de néon de taille $\bar{N} = 7500 \text{ at./agrégat}$ par des atomes d'argon, en supposant le coefficient de harponnage $s = 1$. Elle est représentée sur la figure 6.6 pour $P_Q = 20 \text{ mbar}$, lorsque le capillaire est placé à 5 mm de la buse. Dans ces conditions, la probabilité de doper un agrégat de néon par 13 molécules est maximale. La probabilité de doper les agrégats par 23 et 33 at./agrégat est aussi représentée. Elle est toutefois très faible dans cette configuration.

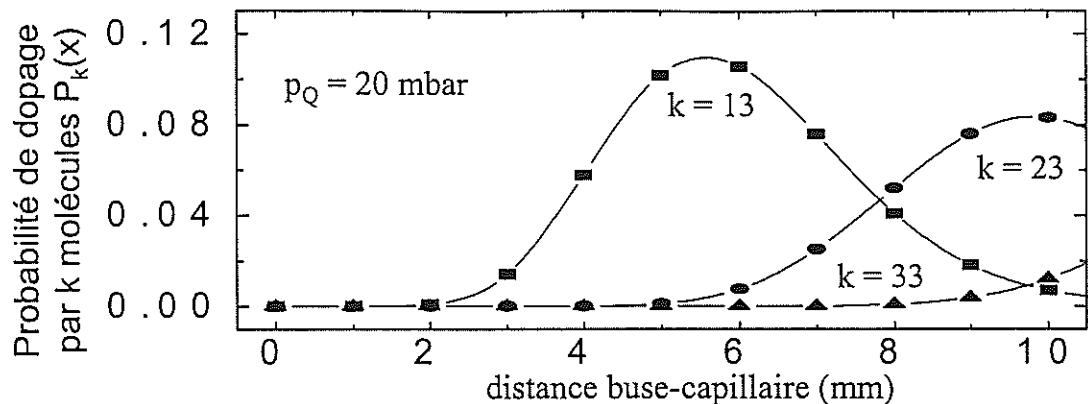


Fig. 6.6 : courbe de densité de probabilité de dopage d'agrégats de néon de taille $\bar{N} = 7500$ at./agrégat par $k = 13$ (), $k = 23$ () et $k = 33$ () atomes d'argon. La température des atomes est de $T_0 = 300$ K. La pression du jet moléculaire est fixée à $p_Q = 20$ mbar (Laarmann et al., 2003).

Dans nos expériences les agrégats de gaz rares ont été dopés par des molécules d'eau. Nous avons fixé la pression de vapeur d'eau $P_Q = 2$ mbar, de telle sorte que la probabilité de dopage des agrégats par une unique molécule H_2O soit maximale. Notons que le capillaire doit être suffisamment éloigné du point focal du rayonnement synchrotron pour que nous n'observions pas de signal de fluorescence dû aux molécules H_2O libres issues du capillaire.

La pression de fond $P_b \leq 10^{-3}$ mbar a été assurée par le pompage continu du volume d'interaction par une pompe turbomoléculaire. La formule 6.8 montre que le disque de Mach se positionne à une distance supérieure à 20 mm de la buse principale (source des agrégats). Le rayonnement synchrotron excite des agrégats à une distance de 10 à 15 mm de la buse.

VI.3 Résultats expérimentaux

VI.3.1 Spectroscopie des molécules H_2O et D_2O piégées dans des agrégats d'hélium, de néon et d'argon

VI.3.1.1 Introduction

La spectroscopie des agrégats de gaz rares a fait l'objet de nombreuses études (Haberland, 1994). Les spectres d'absorption des gaz rares se trouvent dans le domaine spectral VUV. La condensation des atomes en un agrégat modifie ces spectres. Lorsque la

taille des agrégats augmente, il a été montré que l'intensité de fluorescence des transitions atomiques diminue tandis que des bandes continues apparaissent. Ces bandes continues sont attribuées à la formation d'excitons dans les agrégats. Elles ont été étudiées par l'équipe de Thomas Möller (Joppien et al., 1993, Karnbach et al., 1993, 1995, thèse, Möller et al., 1999 et Wormer et al. 1991, 1996).

Un exciton est un système constitué d'une paire électron-trou. Les excitons des gaz rares ont été discutés dans l'ouvrage de Schwentner et al. (1985). L'environnement des atomes qui composent les agrégats de gaz rares est différent suivant que les atomes se trouvent à la surface ou à l'intérieur de l'agrégat. Par conséquent, les niveaux d'énergie des excitons surfaciques et volumiques sont différents (von Pietrowski, 1997).

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de différents gaz rares sur la spectroscopie des molécules d'eau. Nous avons choisi des gaz légers (He, Ne et Ar). Nous avons limité notre étude à l'influence d'agrégats composés de ces trois gaz rares sur les molécules d'eau qui les dopent car les énergies les plus basses des excitons volumiques des agrégats de Krypton et de Xenon sont respectivement de 10,17 eV et 8,37 eV. Elles sont respectivement trop proche et inférieure à l'énergie minimale d'excitation de la transition $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}} \leftarrow \tilde{\text{X}})$, qui est de l'ordre de 10 eV, ce qui peut provoquer des effets de transferts d'énergie des molécules d'eau sur l'agrégat.

Par contre, l'énergie des excitons des agrégats composés de gaz rares légers est supérieure à celle de l'état $\tilde{\text{C}}$ des molécules d'eau. L'excitation de ces agrégats peut permettre d'observer la fluorescence due aux molécules d'eau ou aux fragments issus de sa dissociation. Nous sommes donc susceptibles d'observer la fluorescence de H_2O^* , OH^* , H^* et H_2O^{++} . Nous serons donc naturellement amenés à étudier l'influence des agrégats de gaz rares sur les voies réactionnelles de prédissociation et d'ionisation des molécules d'eau qui les dopent.

VI.3.1.2 Spectroscopie des molécules H₂O et D₂O piégées dans des agrégats d'hélium

VI.3.1.2.1 Réponse en fluorescence des molécules d'eau à des excitations situées en dessous du seuil d'ionisation (140 nm ≥ λ ≥ 100 nm)

La comparaison des spectres d'excitation des molécules d'eau piégées et libres entre 100 et 140 nm permet d'observer les éventuels échanges d'énergie entre les agrégats et les molécules d'eau. Nous avons vu, dans le chapitre consacré à l'étude bibliographique, que la fluorescence dans l'UV (à ~ 315 nm) apparaît lorsque les molécules d'eau sont libres. Ce spectre d'excitation ainsi que celui des agrégats H₂O@He_N ($N \approx 10^4$) sont représentés sur la figure 6.7.

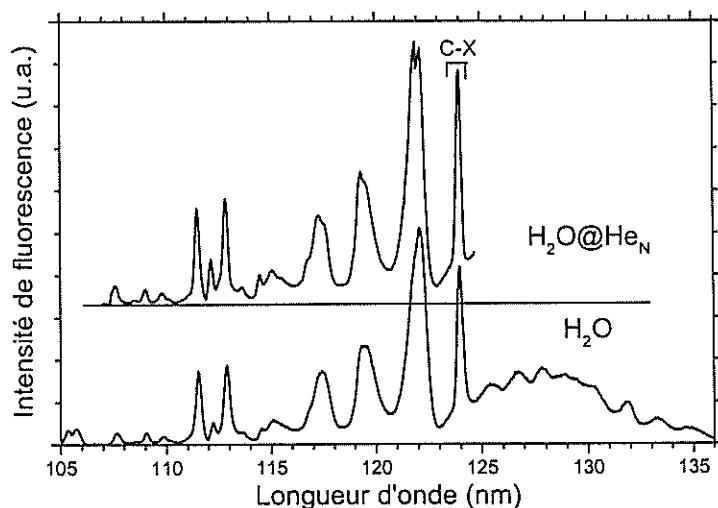


Fig. 6.7 : spectres d'excitation des molécules d'eau libres et piégées dans des agrégats d'hélium de taille moyenne $N \approx 10^4$ at/agrégat, pour des longueurs d'onde d'excitation supérieures à 100 nm. La réponse en fluorescence est mesurée dans le domaine spectral UV. L'absorption de la transition $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$, que nous avons étudié dans les chapitres 3 et 5, est indiquée.

Ces deux spectres d'excitation sont quasiment identiques, ce qui montre que les agrégats n'ont pas d'influence sur la voie réactionnelle de prédissociation des molécules H₂O. Les transitions vers les états de Rydberg 3sa₁ ← 3a₁, np ← 1b₁ et nd ← 1b₁ de l'eau se

manifestent principalement dans ce spectre, comme nous l'avons vu sur la figure 2.16. Tous ces états de Rydberg sont prédissociatifs.

Afin de vérifier que les molécules d'eau occupent les sites volumiques des agrégats d'hélium, nous avons estimé leur température à l'aide du spectre d'excitation de la transition $H_2O(3pa_1\tilde{C}^1B_1 \leftarrow 1b_1\tilde{X}^1A_1)$ autour de 124 nm. Nous avons mesuré la réponse en fluorescence à 315 nm car le fragment OH(A) apparaît lors de la prédissociation des molécules $H_2O(3pa_1\tilde{C}^1B_1)$. Les figures 6.8a et 6.8b montrent les spectres expérimentaux et théoriques d'excitation sur la transition $3pa_1\tilde{C}^1B_1 \leftarrow 1b_1\tilde{X}^1A_1$ des molécules d'eau lorsqu'elles sont libres et lorsqu'elles dopent des agrégats d'hélium. Lors des mesures de spectre des molécules d'eau libres, la buse principale n'a pas été refroidie, ce qui évite la création d'agrégats. Dans ces conditions, cette buse émet des atomes d'hélium. Le spectre des agrégats dopés a été obtenu pour une température de la buse à $T = 12$ K, ce qui permet d'obtenir des agrégats de taille $\bar{N} \approx 10^4$ at./agrégat. La résolution de ces spectres ne permet pas d'observer la structure rotationnelle de cette transition. La forme de ce spectre reflète toutefois cette structure.

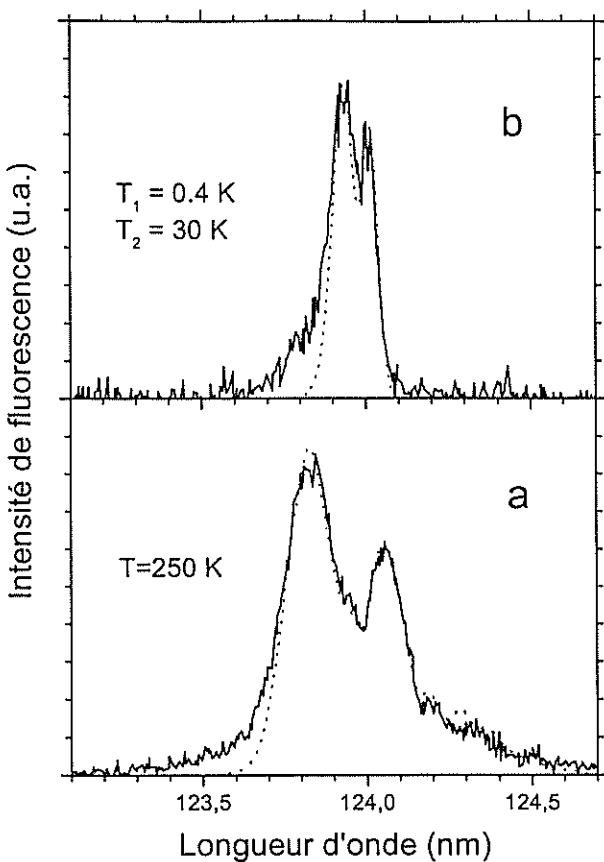
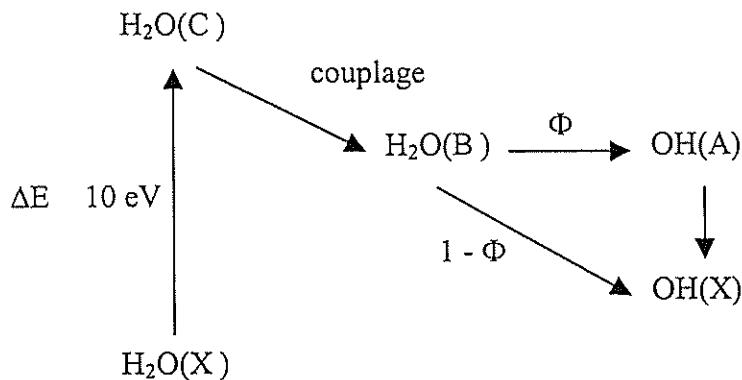


Fig. 6.8 : spectres d'excitation de la transition $3pa_1\tilde{C}^1B_1 \leftarrow 1b_1\tilde{X}^1A_1$ des molécules d'eau libres (a) et dopant des agrégats d'hélium (b). La réponse en fluorescence de OH(A) est mesurée à 315 nm.

Lorsque les agrégats apparaissent, la largeur du spectre d'excitation diminue fortement, comme le montre la figure 6.8. A la température la plus basse, le spectre laisse apparaître deux pics, principalement dus à des transitions à partir des niveaux 0_{00} de l'état fondamental de l'eau « ortho » (spins nucléaires des deux atomes H antiparallèles) et « para » (spins nucléaires parallèles).

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la forme de ce spectre dépend de la température des molécules d'eau dans l'état fondamental, $H_2O(\tilde{X})$. La comparaison entre l'expérience et la théorie permet de déduire la température des molécules (voir chapitre 3). Nous allons maintenant expliciter les détails des calculs théoriques. Le schéma réactionnel induit par une excitation à 124 nm est le suivant :



Ce schéma montre qu'il est nécessaire de tenir compte, dans l'expression du rendement quantique de fluorescence de la transition $\text{OH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$, de la probabilité de dissociation de $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}})$ en fragment $\text{OH}(\text{X})$, en plus du couplage entre les états $\tilde{\text{C}}$ et $\tilde{\text{B}}$. L'expression de la probabilité de couplage $\tilde{\text{C}} \leftrightarrow \tilde{\text{B}}$ est déduite du modèle que nous avons explicité dans la partie théorique. Rappelons que cette probabilité vaut $P(\tilde{\text{C}} \leftrightarrow \tilde{\text{B}}) = 0,35\langle J_{\text{A}}^2 \rangle / (1 + 0,35\langle J_{\text{A}}^2 \rangle)$.

L'expression de la probabilité pour que les molécules $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}})$ se dissocient en fragments $\text{OH}(\text{A})$ vaut $P[\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}}) \rightarrow \text{OH}(\text{A})] = \exp[-0,1\langle J_{\text{A}}^2 \rangle]$. Le rendement quantique de fluorescence des fragments $\text{OH}(\text{A})$ issus de la dissociation des molécules H_2O après qu'elles ont été excitées vers l'état $\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{C}})$ vaut donc $r = P(\tilde{\text{C}} \leftrightarrow \tilde{\text{B}})P[\text{H}_2\text{O}(\tilde{\text{B}}) \rightarrow \text{OH}(\text{A})] = 0,35\langle J_{\text{A}}^2 \rangle \exp[-0,1\langle J_{\text{A}}^2 \rangle] / (1 + 0,35\langle J_{\text{A}}^2 \rangle)$. Les calculs tiennent compte de la résolution spectrale des mesures, qui vaut 22 cm^{-1} . Les calculs des forces de transition tiennent compte des règles de sélection à 1 photon.

En l'absence des agrégats, les spectres théoriques sont en bon accord avec le spectre expérimental pour une température des molécules d'eau d'environ 250 K. Cette température est effectivement à la température ambiante de 300 K, du fait d'un faible refroidissement par collisions avec le jet atomique d'hélium.

L'interpolation de la largeur du spectre de la figure 6.8 et de la hauteur relative des 2 pics qui y apparaissent a été effectuée à l'aide des distributions de population de Boltzmann associées à 2 températures. La population de Boltzmann est bimodale : $T_1 \leq 5 \text{ K}$ et $T_2 \approx 30 \text{ K}$. Les poids statistiques de ces deux modes sont à peu près égaux. Notre résolution ne permet pas de différencier des spectres dont la température est inférieure à 5 K. Dans le même temps, Toennies et al. (1988) ont montré que la température des agrégats d'hélium est de 0,4 K. C'est

pourquoi nous avons attribué la température T_1 à 0,4 K. Les molécules d'eau piégées à l'intérieur des agrégats d'hélium sont portées à cette température.

Nous avons attribué la température T_2 à des molécules d'eau issues du dopage des agrégats. Nous pouvons supposer que ces molécules émettent cependant librement car elles sont plus chaudes que les agrégats. Ces molécules peuvent effectuer un court séjour à l'intérieur des agrégats, ce qui les refroidit partiellement. Afin de donner plus de précisions sur le processus de dopage, nous avons mesuré l'intensité de fluorescence des fragments OH(A) en fonction de la température de la buse entre 300 K à 5 K. Ces résultats sont présentés sur la figure 6.9. Nous avons constaté que l'intensité du signal de fluorescence est constante jusqu'à ce que la température des atomes atteigne une valeur $T^* \approx 30-40$ K. Il est ensuite accru pour les températures plus basses et il est d'autant plus important que la température de la buse principale est basse, donc que les agrégats sont gros. A 12 K, ce qui correspond à la température à laquelle nous avons porté la buse principale lors de notre étude, l'intensité de fluorescence de la transition OH(A→X) était de l'ordre de 3 fois l'intensité de fluorescence de la buse à 300 K. Nos estimations grâce aux formules 6.11-6.13 montrent que les agrégats apparaissent ($\bar{N} > 1$) lorsque la température de la buse est inférieure à 30 K. A partir de cette température, l'intensité de fluorescence augmente. Cette croissance s'explique par le dopage des agrégats qui entraînent les molécules d'eau dans le point focal du rayonnement synchrotron (figure 6.5). En l'absence d'agrégats, les molécules d'eau sont déviées vers le point focal par de rares collisions avec les atomes d'hélium.

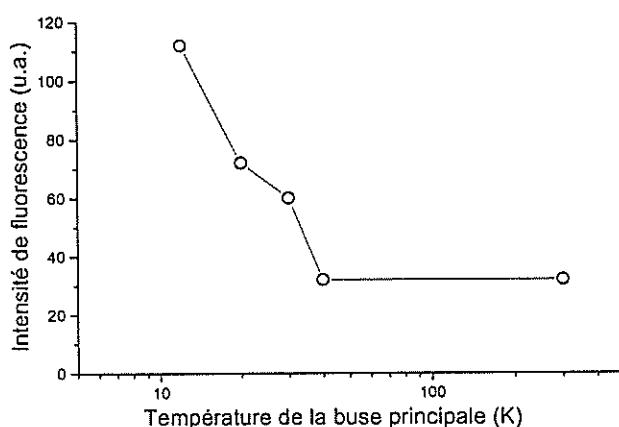


Fig. 6.9 : évolution de l'intensité de fluorescence du fragment OH(A) en fonction de la température de la buse principale.

Les résultats de Fröchtenicht et al. (1996) corroborent notre observation de la température rotationnelle $T_2 \approx 30$ K dans les agrégats d'hélium dopés. En mesurant les spectres IR d'absorption des agrégats $\text{H}_2\text{O}@\text{He}_N$, ils ont montré que les niveaux rotationnels $J_{K_A K_C} = 1_{10}$ ($E_{10} = 42,4$ cm $^{-1}$) et $J_{K_A K_C} = 1_{11}$ ($E_{11} = 37,2$ cm $^{-1}$) de l'état fondamental contribuent de manière non négligeable au signal d'absorption. Ces deux niveaux ne sont pas en équilibre thermique avec les agrégats d'hélium à 0,4 K. C'est pourquoi les auteurs de cet article avaient suggéré que ce signal puisse être expliqué par les phénomènes de relaxation partielle des molécules d'eau en contact avec la surface des agrégats. Nous remarquons les énergies des niveaux rotationnels 1_{10} et 1_{11} des molécules d'eau dans l'état fondamental correspondent à la température $T_2 \approx 30$ K, mesurée dans notre expérience.

La contribution de deux températures dans le spectre d'excitation montre en fait qu'une partie des molécules capturées dans les agrégats y reste et atteint l'équilibre thermique à $T_1 = 0,4$ K tandis que l'autre partie n'effectue qu'un court séjour à l'intérieur des agrégats, de telle sorte qu'elles ne puissent pas atteindre d'équilibre thermique. Ils sont refroidis à la température $T_2 \approx 30$ K. Le processus de dopage des agrégats d'hélium par les molécules d'eau peut être schématisé par la figure 6.10.

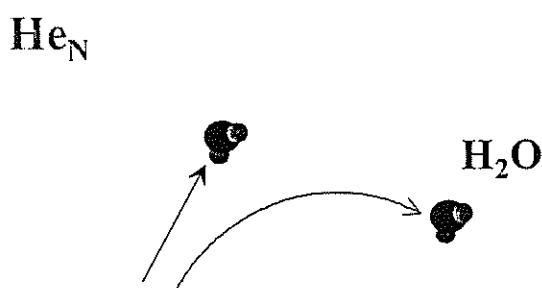


Fig. 6.10 : schéma du processus de dopage des agrégats d'hélium He_N . Une partie des molécules d'eau est capturée par l'agrégat tandis que l'autre partie est refroidie par collision avec l'agrégat.

La distribution bimodale de température, dont les populations sont égales, montre qu'une moitié des molécules d'eau quitte les agrégats d'hélium de taille moyenne $N \approx 10^4$ après les avoir traversés. Ce phénomène peut s'expliquer par un coefficient de harponnage 6.17, $s \approx 0,5$. Pour être stoppées, les molécules d'eau doivent parcourir une certaine distance à l'intérieur des agrégats. En effet, les molécules qui traversent la partie périphérique des agrégats ne s'arrêtent pas à l'intérieur. Par contre, les molécules qui atteignent la partie

centrale des agrégats peuvent être capturées. Ceci amène à penser qu'il existe une taille critique des agrégats d'hélium en dessous de laquelle le processus de dopage est peu efficace.

Ces résultats montrent que nous obtenons des agrégats dopés $\text{H}_2\text{O}@\text{He}_N$ en quantité non négligeable par rapport au nombre de molécules H_2O libres. Les agrégats d'hélium étant peu rigides, ils ne modifient pas les voies réactionnelles de dissociation des molécules d'eau dans cette région spectrale d'excitation.

VI.3.1.2.2 Réponse en fluorescence des molécules d'eau à une excitation au-dessus du seuil d'ionisation de l'eau ($\lambda < 100 \text{ nm}$)

L'excitation des agrégats dopés avec une énergie supérieure au seuil d'ionisation (12,6 eV) peut nous permettre d'observer l'influence des agrégats He_N sur les processus de dissociation et d'ionisation des molécules H_2O .

L'excitation du jet atomique d'hélium dans le domaine spectral VUV-UV, entre 45 et 75 nm permet d'observer les transitions $1\text{snp}^1\text{P}_1 \leftarrow 1\text{s}^2$ (figure 6.11a). Lorsque des agrégats apparaissent, le spectre d'excitation se modifie. Des bandes continues apparaissent sur la figure 6.11b. La fluorescence de ce signal est due aux atomes ou dimères d'hélium libres, éjectés de l'agrégat à cause d'une forte interaction répulsive avec les atomes qui constituent un agrégat (Joppien et al., 1993, Von Haeften et al., 1997). La présence d'impuretés est révélée par deux bandes continues autour de 70 nm et à $\lambda \leq 50 \text{ nm}$ (figure 6.11c). La bande autour de 70 nm est attribuée à l'excitation des transitions électroniques $4\text{sa}_1, 5\text{sa}_1 \leftarrow 1\text{b}_2$ de H_2O (Dutuit et al., 1985). La seconde bande, qui n'a pas été étudiée auparavant, semble correspondre au continuum de photoionisation de l'hélium, dont l'intensité est maximale au seuil d'ionisation ($I(\text{He}^+) = 24,59 \text{ eV}$) et décroît progressivement avec la longueur d'onde d'excitation. En présence de molécules d'eau, la bande comprise entre 23 et 25 eV (50-54 nm), attribuée aux transitions des agrégats purs, est fortement atténuée. Ces phénomènes s'expliquent par un transfert d'énergie de l'agrégat sur la molécule H_2O .

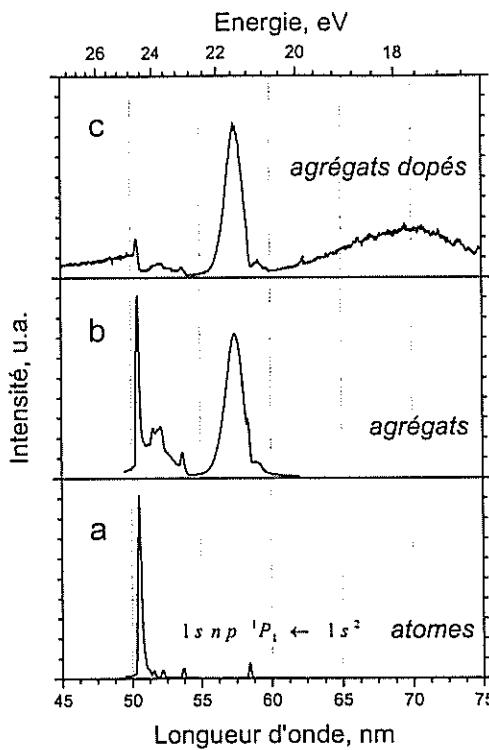


Fig. 6.11 : spectres d'excitation : des atomes d'hélium (a), de jets d'agrégats He_N (b) et d'agrégats dopés $\text{He}_N@H_2O$ (c), la réponse en fluorescence mesurée se situant dans le domaine spectral VUV-UV. Le nombre moyen d'atomes par agrégat vaut $N \approx 10^4$.

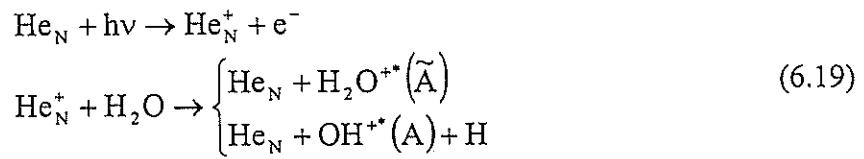
Les résultats expérimentaux présentés par Dutuit et al. (1985) montrent que l'excitation des molécules H_2O libres dans ce domaine spectral permet d'observer la fluorescence de plusieurs fragments neutres : $H^*(ns)$, $OH^*(A, B, C)$ et des ions $H_2O^{+}(\tilde{A})$ (Lew et al., 1973, Benvenuti et al., 1974 et Hertzberg et al., 1974).

Au-dessus du seuil d'ionisation, la recombinaison $\text{He}_N^+ + e^-$ peut conduire à la production d'états de haute énergie des agrégats He_N^* . Cet électron provient d'un autre agrégat d'hélium. Compte tenu d'une faible concentration d'agrégats dans le faisceau et d'une faible intensité du rayonnement synchrotron, ce processus est peu probable, ce que montre la figure 6.11b. Les agrégats sont donc isolés les uns des autres.

Cependant, la présence d'eau contribue à la fluorescence des agrégats ionisés. Un bilan d'énergie montre que la production des états excités de l'hélium ne peut pas se faire par un échange d'électrons entre l'agrégat et la molécule dopante. En effet, l'ionisation de H_2O nécessite une énergie $I(H_2O^+) = 12,615$ eV. L'énergie disponible pour exciter les agrégats

après l'ionisation de H_2O vaut donc $I(\text{He}^+) - I(\text{H}_2\text{O}^+) = 11,975 \text{ eV}$. Ce signal ne peut pas non plus provenir d'une excitation directe des molécules d'eau. En effet, les travaux de Diercksen et al. (1982), confirmés par ceux de Dutuit et al. (1985), montrent que leur fluorescence est quasiment nulle lorsqu'elles sont excitées par des énergies comprises entre 20 eV et 35 eV.

Nous pensons que le signal de fluorescence s'explique par l'échange d'un électron accompagné d'un transfert d'énergie sur la molécule H_2O . Par conséquent, il est attribué à la présence de $\text{H}_2\text{O}^{+*}(\tilde{\text{A}})$ et de $\text{OH}^{+*}(\text{A})$. Les processus réactionnels au sein d'un agrégat peuvent être décrits par le schéma suivant :



Des considérations énergétiques montrent que ce signal peut aussi contenir une contribution due aux fragments $\text{OH}(\text{C})$, sous réserve que le processus de recombinaison des électrons avec les fragments ioniques s'intensifie à l'intérieur d'un agrégat d'hélium. Le fragment $\text{OH}(\text{C})$ émet dans le domaine spectral compris entre 170 et 190 nm ($\text{C} \rightarrow \text{X}$), et entre 225 et 260 nm ($\text{C} \rightarrow \text{A}$).

Les spectres d'excitation des agrégats dopés montrent donc qu'il existe un processus de transfert d'énergie entre l'agrégat d'hélium et la molécule H_2O . Afin de déterminer l'influence des agrégats sur les voies réactionnelles, nous avons comparé les spectres de fluorescence des molécules d'eau libres avec ceux des agrégats dopés. Nous avons choisi deux longueurs d'onde d'excitation spécifiques : 67,1 nm et 57,5 nm. La première longueur d'onde (67,1 nm) correspond à une excitation directe des molécules d'eau par les photons. Ce domaine spectral ($65 \pm 5 \text{ nm}$) est caractérisé par une compétition entre l'autoionisation et la dissociation en fragments neutres des molécules d'eau. Les produits qui fluorescent dans le UV-visible sont H_2O^{+*} et H^* . La seconde longueur d'onde d'excitation (57,5 nm) correspond à une excitation des agrégats d'hélium dans la première bande excitonique. Par contre, une excitation directe de l'eau à cette énergie ne produit que des ions de l'eau. Les spectres de fluorescence sont représentés sur la figure 6.12.

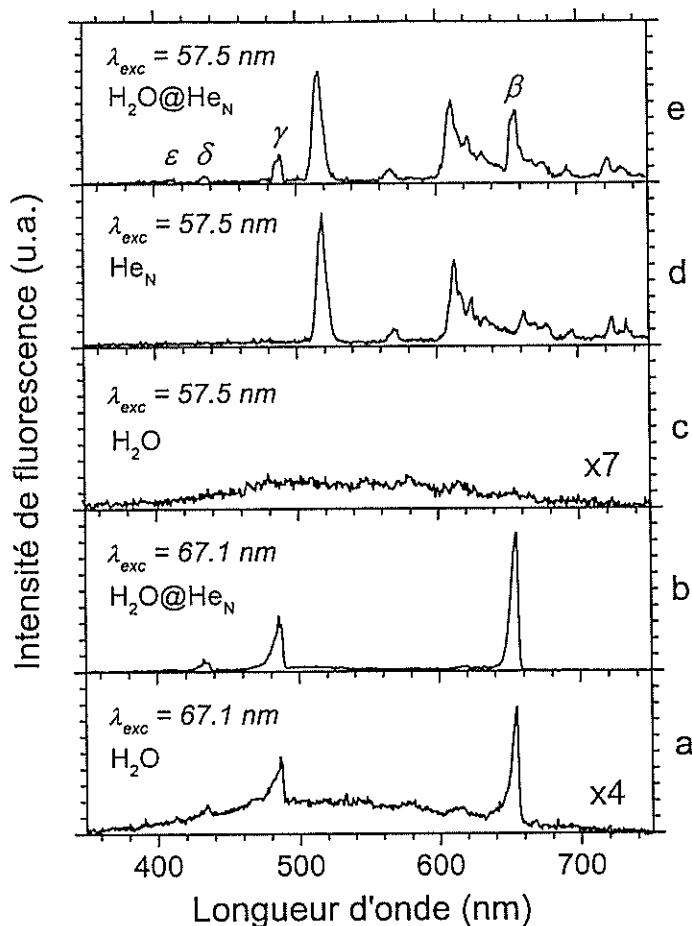


Fig. 6.12 : réponse en fluorescence des molécules d'eau libres (a,c) et piégées dans des agrégats d'hélium (b,d,e) soumises à des excitations de 57,5 nm (a,b) et 67,1 nm (c,d,e).

Le spectre de fluorescence à 67,1 nm (figura 6.12a,b) montre un large continuum attribué à H_2O^+ , entre 400 et 700 nm. Il est accompagné par les raies de Balmer de $\text{H}^*(n > 1)$ β , γ , δ , et ϵ , qui se positionnent à des longueurs d'onde données par la relation :

$$\lambda(\text{nm}) = 91,15 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)^{-1} \quad (6.20)$$

La figure 6.12a montre que les voies réactionnelles de la molécule d'eau libre qui donnent des fragments excités ioniques et neutres sont comparables en efficacité. Par contre, le rendement réactionnel de la voie neutre est fortement privilégié dans l'environnement de l'agrégat. La figure 6.12b montre que les pics de H^* dominent le spectre de fluorescence des

agrégats H₂O@He_N. Ces résultats nous permettent de conclure que la voie réactionnelle d'ionisation est supprimée sous l'influence des agrégats. Notre hypothèse peut être confirmée par la mesure des spectres de fluorescence sous une excitation à 57,5 nm. La figure 6.13c montre que le spectre de fluorescence des molécules d'eau libres ne contient que le continuum des ions moléculaires. Dans le même temps, des bandes intenses, attribuées aux transitions E¹Π_g→A¹Σ_u⁺ (~ 510 nm), F¹Σ, Π, Δ_u→B¹Π_g (~ 610-630 nm) et D¹Σ_u⁺→B¹Π_g (~ 660 nm) des dimères d'hélium par Joppien et al. (1993), apparaissent sur le spectre de fluorescence des agrégats purs (figure 6.12d). Le spectre des agrégats H₂O@He_N présenté sur la figure 6.12e montre une forte contribution des produits neutres H^{*}.

La suppression de la voie réactionnelle d'ionisation pourrait s'expliquer par les effets dus à la température (refroidissement des molécules d'eau par les agrégats). En effet, la température peut influencer la distribution rotationnelle de population d'un état lié de la molécule d'eau. En effet, si l'état de Rydberg vers lequel la molécule est excitée est lié, il prédissozie par couplage Coriolis avec un autre état de Rydberg répulsif, ou préionise, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents. Le taux de prédissociation peut dépendre du nombre quantique J, donc de la température, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3 pour l'état \tilde{C} . L'absence des pics sur le spectre d'excitation présenté sur la figure 6.11c entre 16 et 19 eV montre que les états de Rydberg liés ne sont pas impliqués et que les fragments neutres et ioniques sont produits par un processus de dissociation et d'ionisation direct.

La suppression de l'ionisation semble due à l'environnement d'hélium. De récentes études sur l'imagerie photoélectronique des agrégats d'hélium réalisées par Peterka et al. (2003) confirment notre hypothèse. Ces chercheurs ont trouvé que l'énergie des photoélectrons est très faible, et qu'elle ne dépend pratiquement pas de l'énergie des photons (pour $h\nu > E_1$). Ce phénomène est caractérisé par un mécanisme d'ionisation spécifique, « l'émission thermoïonique ». Lors de ce processus, la distribution d'énergie des électrons suit une loi de Boltzmann avec une température proche de celle des agrégats ($T_{el} \sim 6$ K pour des agrégats à 0,4 K). Les résultats de Peterka (2003) suggèrent un échange d'énergie entre l'électron et la matrice. Grâce à une interaction répulsive avec la matrice, l'électron provoque la création d'une cavité de 34 Å de diamètre (*bubble formation*). Cette interaction électron-matrice diminue son énergie à 0,08 eV au-dessus du niveau du vide. Les forces électrostatiques entre l'électron et la charge positive He_m⁺ (m<N) issue du processus

d'ionisation peut aboutir à la recombinaison des charges avant que l'électron quitte l'agrégat. Ce processus va favoriser la création des produits neutres excités.

En résumé, les agrégats d'hélium, qui sont mous, n'influent pas sur les voies réactionnelles neutres des molécules dopantes. Par contre, la présence d'un agrégat environnant influence le produit léger, l'électron : elle diminue le rendement des produits ionisés excités. Cet effet est assimilable à un « effet de cage » d'un photoélectron.

VI.3.1.3 Spectroscopie des molécules d'eau piégées dans des agrégats de néon

Le second système que nous avons étudié est constitué d'un agrégat de néon dopé par une molécule d'eau. Du fait des forces de Van der Waals plus intenses, l'agrégat de néon est plus rigide que l'agrégat d'hélium précédemment étudié.

Les spectres d'excitation d'agrégats $\text{H}_2\text{O}@\text{Ne}_N$, de taille moyenne $N \approx 7500$ at./agrégat, sont présentés sur la figure 6.13, pour différentes pressions du jet moléculaire issu du capillaire. La réponse en fluorescence est mesurée dans le domaine spectral UV-visible-IR.

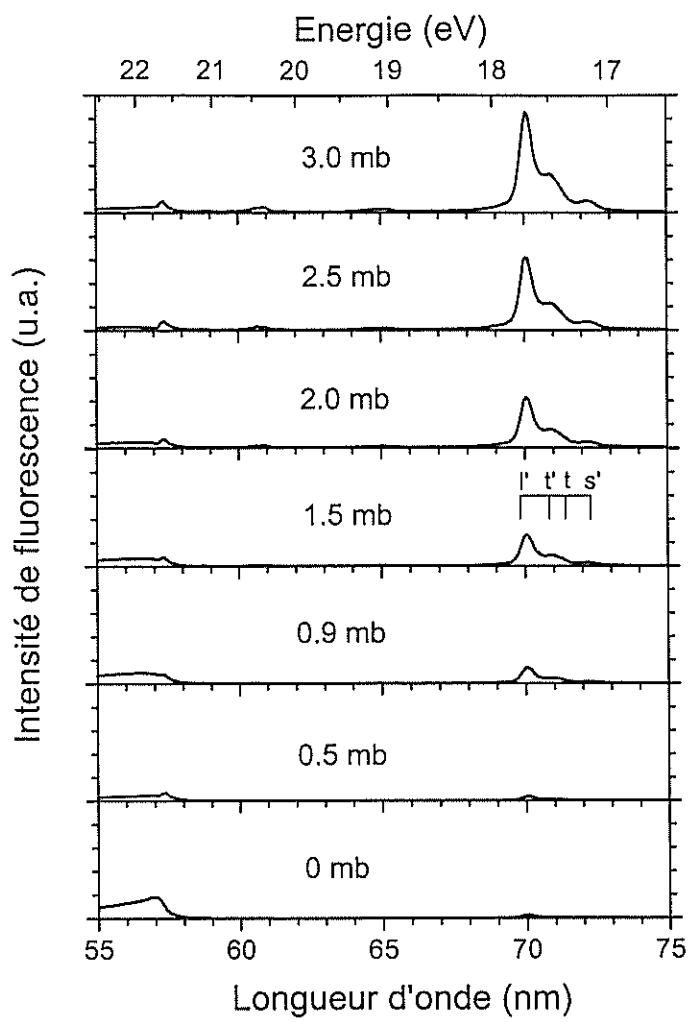


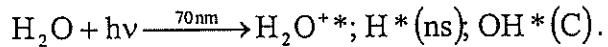
Fig. 6.13 : spectres d'excitation d'agrégats de néon de taille $N \approx 7500$ atomes/agrégat dopés par des molécules d'eau dont la pression du jet est indiqué sur la figure. La réponse en fluorescence est observée dans le domaine spectral UV-visible-IR. Les lignes verticales indiquent la position spectrale des excitons $n = 1, l'$ du néon solide.

La large bande continue observable lorsque l'énergie d'excitation est d'environ 17,7 eV (≈ 70 nm) est attribuée à l'absorption du premier exciton $n = 1$ créé au sein d'un agrégat. Cet exciton est peu intense dans les agrégats purs (0 mbar, figure 6.13). En effet, il émet dans le domaine spectral VUV, où notre détecteur n'est pas sensible. Le transfert de l'énergie sur l'eau provoque la fluorescence des fragments OH autour de 315 nm. L'augmentation de la

pression du jet moléculaire induit un accroissement de ce signal. L'observation du premier exciton des agrégats de néon laisse supposer que leur dopage est efficace.

De la même façon que nous avons étudié l'influence des agrégats d'hélium dans le chapitre précédent, nous allons effectuer les mesures des spectres de fluorescence des agrégats H₂O@Ne_N. Dans cette expérience, nous avons excité les agrégats de néon dans leur première bande d'absorption (17,7 eV) afin d'observer les transferts d'énergie d'un agrégat sur une molécule d'eau. Cette technique nous a permis de n'observer que le signal des molécules dopantes.

Les travaux réalisés par Dutuit et al. en 1985 montrent que les molécules d'eau se dissocient en OH(B) lorsqu'elles sont excitées avec des énergies supérieures à 13,6 eV et en OH(C) lorsqu'elles sont excitées avec des énergies supérieures à 16,0 eV. Dans le même temps, l'intensité de fluorescence OH(A→X) est fortement atténuée lorsque les molécules d'eau libres sont excitées au-dessus du seuil d'ionisation (12,6 eV). L'excitation des molécules H₂O libre par une énergie de 17,70 eV (~ 70 nm) devrait donc aboutir à l'apparition des fragments excités neutres et ioniques :



OH(C) émet un signal de fluorescence dans la région spectrale VUV. La fluorescence de la série de Balmer H^{*}(ns) ainsi que celle de l'ion excité H₂O⁺⁺ sont plus facilement détectables puisqu'ils émettent dans le domaine spectral UV-visible. Les spectres de fluorescence à faible résolution ($\Delta\lambda \approx 6$ nm) des molécules d'eau libres et des agrégats dopés sont présentés respectivement sur les figures 6.14a et 6.14b.

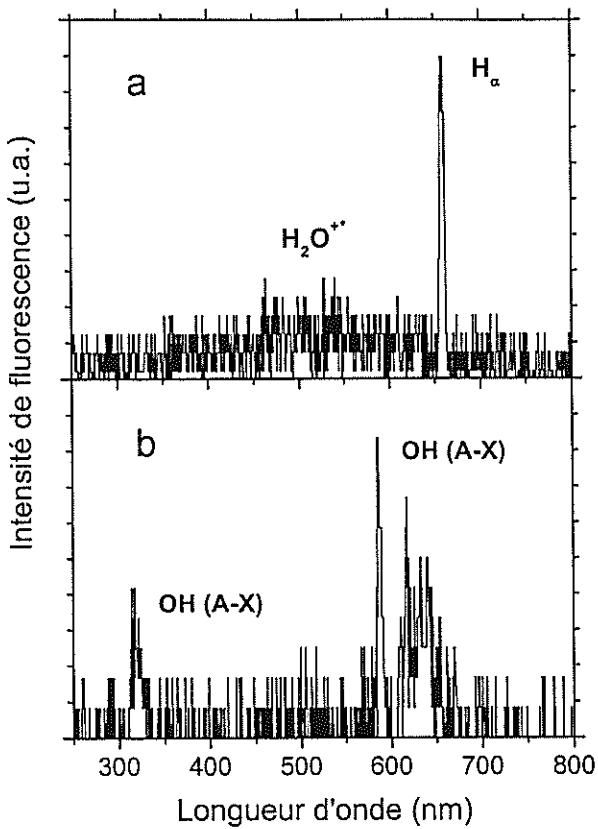


Fig. 6.14 : spectres de fluorescence à faible résolution ($\Delta\lambda \approx 6$ nm) des molécules d'eau libres (a) et piégées dans des agrégats de néon (b). La longueur d'onde d'excitation est de 70,05 nm.

En effet, le spectre de fluorescence des molécules d'eau libres montre les signaux de H^* et de H_2O^{++} . Dans les agrégats de néon dopés, ces deux signaux disparaissent tandis que l'intensité de la fluorescence de la transition $OH(A \rightarrow X)$ croît fortement. Notons que le signal de fluorescence autour de 630 nm correspond au second ordre de la fluorescence de la transition $OH(A \rightarrow X)$. Les spectres de fluorescence montrent, par conséquent, que les voies réactionnelles de prédissociation et d'ionisation des molécules H_2O capturées par les agrégats sont fortement perturbées par leur influence.

Nous pouvons obtenir un complément d'information sur le processus de photodissociation des molécules d'eau piégées dans des agrégats de néon par l'étude du

spectre de fluorescence OH(A \rightarrow X) à haute résolution. Ces résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 6.15.

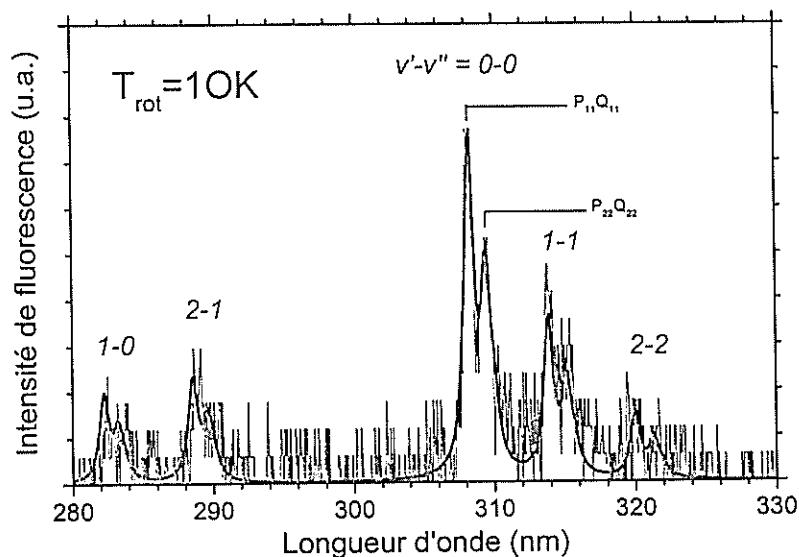


Fig. 6.15 : spectre de fluorescence OH(A \rightarrow X) à haute résolution dans le domaine spectral UV-visible. Les agrégats H₂O@Ne_N sont excités à 70,05 nm. Le spectre théorique de fluorescence calculé pour une température rotationnelle de 10 K est représenté en trait plein.

Notre résolution spectrale ne permet pas d'observer individuellement les raies rotationnelles. Par contre, le spectre vibrationnel est résolu et la forme des bandes permet d'identifier les branches rotationnelles Q₁₁, Q₂₂, P₁₁ et P₂₂. La fluorescence des branches R₁₁ et R₂₂ n'apparaît pas. La faible population des niveaux rotationnels J' > 0 (branche R) aux basses températures peut expliquer cet effet. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué les calculs des spectres de fluorescence de OH(A \rightarrow X) à différentes températures grâce au programme LIBBASE, développé par Luque en 1999.

La correspondance entre le spectre de fluorescence et la distribution de population rovibronique de OH(A) n'est toutefois pas évidente. En effet, les travaux expérimentaux de Brzozowski et al. en 1978 ont montré que la durée de vie de ces niveaux est fortement affectée par les processus de prédissociation mis en jeu. Ces résultats ont été confirmés par les travaux théoriques de Yarkony et al. en 1992. Ainsi, la durée de vie des niveaux vibrationnels $v' = 0, 1$ ($J' = 0$) de OH(A) est presque identique à la durée de vie radiative de ce fragment qui

vaut $\tau \sim \tau_{\text{rad}} \sim 800$ ns. Cette durée de vie passe à $\tau \sim 130$ ns pour $v' = 2$, $\tau \sim 200$ ps pour $v' = 3$ et $\tau \sim 20$ ps pour $v' = 4$. Par conséquent, le rendement quantique de fluorescence diminue en fonction du niveau rotationnel à population égale. Ainsi, il passe de $q = \tau/\tau_{\text{rad}} \approx 1$ pour $v' = 0, 1$ à $q \approx 0,16$ pour $v' = 2$ et $q < 0,1\%$ pour les niveaux vibrationnels d'énergie supérieure. Cet effet de prédissociation apparaît également pour les niveaux rotationnels. Par exemple, pour $v' = 0$ et $v' = 1$, les niveaux rotationnels respectivement supérieurs à $J' = 25$ et à $J' = 15$ ne sont presque pas peuplés. Cet effet est pris en compte dans le calcul des spectres.

Le meilleur accord entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques montre que la température rotationnelle des fragments OH(A) est inférieure à 10 K (les calculs établis en tenant compte de la résolution spectrale de notre expérience ne permettent pas de différencier les températures inférieures à 10 K). La température rotationnelle $T_{\text{rot}} \approx 10$ K des fragments OH(A) peut être comparée aux résultats de Farges et al. (1981). En utilisant la méthode de spectrométrie de masse de temps de vol (TOF), ils ont montré que la température caractéristique des agrégats purs de néon vaut $T_c = 10 \pm 4$ K.

La population relative des niveaux vibrationnels de l'état excité A $v'=0, 1$ et 2 vaut respectivement $p_1 : p_2 : p_3 = 0,2 : 0,2 : 0,6$. L'observation d'une forte population vibrationnelle du fragment excité OH(A) n'a pas été rapportée auparavant pour les molécules H₂O libres. Les travaux de Carrington en 1964, Lee et al. en 1978 et Zanganeh et al. en 2000 ont montré que le processus de prédissociation des molécules H₂O libres OH(A) est vibrationnellement adiabatique. Les calculs ab initio de Heumann et al. (1990) confirment que l'excitation vibrationnelle du fragment OH(A) issu de la prédissociation des molécules H₂O(\tilde{C}) libres est faible. Nous pouvons donc supposer que les fragments OH(A) sont refroidis à l'intérieur des agrégats de néon. Les molécules d'eau dopent apparemment les sites volumiques des agrégats de néon, comme schématisé sur la figure 6.16.

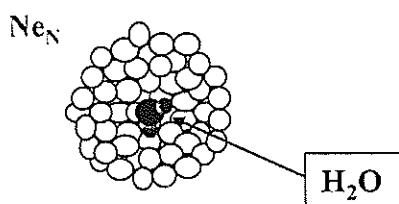


Fig. 6.16 : schéma du dopage des agrégats de néon par les molécules H₂O.

Nous pouvons cependant nous interroger sur la position spatiale des fragments OH(A) au moment de leur émission. En effet, la figure 6.15 ne permet pas de constater un

déplacement du spectre de fluorescence OH(A→X). Cette observation nous amène à supposer que les fragments OH* sont expulsés des agrégats et qu'ils émettent dans l'état libre.

La différence entre les taux de relaxation des niveaux rotationnels (élevé) et vibrationnels (lent), observé dans nos expériences (figure 6.15), est principalement due au couplage de la molécule H₂O captive avec l'agrégat. Des considérations énergétiques peuvent aider à comprendre cette différence. En effet, les constantes vibrationnelles et rotationnelles de OH(A²Σ) valent respectivement $\omega'_e \approx 0,36$ eV et $B'_e \approx 2,5$ meV. L'énergie caractéristique des phonons de la matrice de néon est, quant à elle, estimée par l'énergie de Debye à $\omega'_{ph} \approx 6,4$ meV. Généralement, les transferts d'énergie sont plus efficaces entre des niveaux énergétiquement proches. Comme $B'_e \sim \omega_{ph} \ll \omega'_e$, le processus de relaxation vibrationnelle de OH(A) se fait sur une échelle de temps beaucoup plus grande que le processus de relaxation rotationnel. En effet, Brus et al. (1975) ont montré, par l'étude des fragments OH à l'intérieur d'une matrice de néon, que le couplage vibrationnel est très lent ($\sim 10^5$ s⁻¹). Ce temps de relaxation (10 μs) est nettement supérieur au temps de séjour des fragments OH à l'intérieur de nos agrégats de néon.

Pour étudier le couplage l'hypothèse d'émission des fragments OH(A) hors de l'agrégat, il serait nécessaire, pour savoir si les fragments OH(A) qui émettent sont libres ou non, de pouvoir isoler une raie vibrationnelle du spectre haute résolution de la figure 6.16, ce qui, dans l'état technique actuel, n'est pas réalisable, du fait de leur trop faible largeur.

Des études complémentaires peuvent être envisagées pour conclure définitivement sur la position spatiale des fragments OH(A) par rapport aux agrégats de néon. Nous pourrions notamment mesurer des courbes d'émission radiatives en fonction du temps des transitions vibroniques OH(A←X, $v''-v' = 2-2/1$, 1-1/0 et 0-0), lorsque nous excitons la transition vibronique 2←0. Ces courbes sont cependant difficiles à mesurer dans notre expérience, du fait de la faible concentration des agrégats dopés et de la faible intensité de la source synchrotron.

En résumé, les agrégats de néon sont suffisamment rigides pour influencer les voies réactionnelles de la molécule d'eau qui aboutissent à sa prédissociation en produits neutres. Seule la fluorescence de OH(A→X) a été observée. Cet effet n'a pas été constaté lors de l'étude des agrégats d'hélium. Par ailleurs, notre expérience montre que le dopage des sites volumiques de ces agrégats est efficace. L'agrégat diminue la

température rotationnelle des fragments OH(A) issus de la prédissociation des molécules d'eau jusqu'à sa propre température (10 K). Par contre, la taille de l'agrégat n'influe pas sur la fluorescence de OH(A), qui est éjecté et émet librement.

VI.3.1.4 Spectroscopie des molécules d'eau piégées dans des agrégats d'argon

Le troisième système que nous avons étudié est constitué d'un agrégat d'argon dopé par une molécule d'eau. L'agrégat d'argon est encore plus rigide que l'agrégat de néon, du fait de son énergie d'interaction interatomique plus importante (tableau 6.1). Nous pouvons donc espérer que l'effet d'emprisonnement des produits issus de la prédissociation des molécules d'eau est observable.

Comme pour les agrégats d'hélium et de néon, les agrégats d'argon peuvent être dopés par les molécules d'eau. Ce processus peut être justifié par l'observation de la première bande excitonique ($n = 1$, $h\nu = 12,4$ eV) des agrégats d'argon dopés sur le spectre d'excitation UV-visible. Le spectre d'excitation des agrégats d'argon de taille moyenne $N \sim 400$ dopés par des molécules d'eau est représenté sur la figure 6.18. La réponse en fluorescence est mesurée dans le domaine spectral UV-visible-IR pour des excitations comprises entre 98 et 110 nm. Les agrégats d'argon purs n'émettent que dans le domaine VUV qui n'est pas détectable par le détecteur sensible dans le domaine UV-visible (figure 6.17, spectre rose). Un transfert d'énergie sur les molécules d'eau amène à leur dissociation en fragments OH(A), qui émettent autour de 315 nm (UV). Ce phénomène est responsable de l'apparition du signal des agrégats dopés sur la figure 6.17 (spectre bleu).

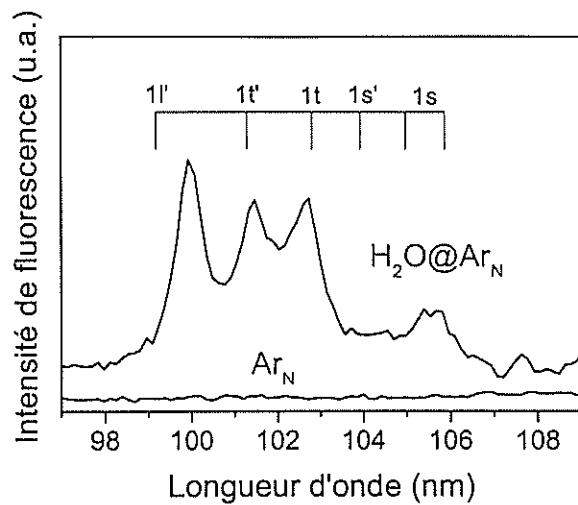


Fig. 6.17 : spectres d'excitation d'agrégats Ar_N et d'agrégats dopés $\text{H}_2\text{O}@\text{Ar}_N$ ($N \approx 400$ atomes/agrégat). La réponse en fluorescence est observée dans le domaine spectral UV-visible-IR.

Les spectres d'excitation des agrégats $\text{H}_2\text{O}@\text{Ar}_N$ sont représentés sur la figure 6.18 pour différentes tailles N . La réponse en fluorescence est observée dans le domaine spectral UV-visible-IR.

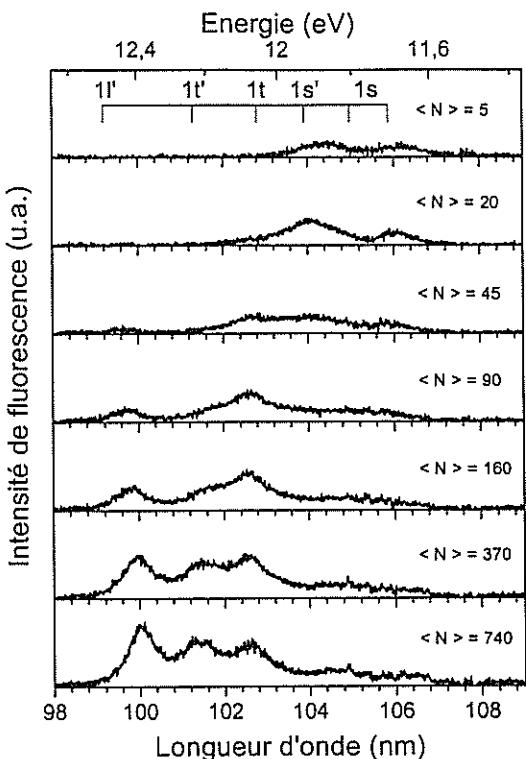


Fig. 6.18 : spectres d'excitation d'agrégats Ar_N ($N = 5, 20, 45, 90, 160, 370$ et 740) dopés par des molécules H_2O , lorsque la réponse en fluorescence est mesurée dans le domaine spectral UV-visible-IR. La pression du jet de molécule d'eau est constante.

Ces spectres sont dominés par le signal des excitons de surface lorsque la taille des agrégats est faible. Les excitons volumiques émettent un signal d'autant plus intense que le nombre moyen d'atomes d'argon par agrégat est grand.

L'absorption des excitons de surface par les molécules H_2O nous conduit naturellement à nous interroger sur l'occupation des sites de dopage des agrégats par les molécules. La fluorescence des excitons de surface devrait disparaître des spectres d'excitation des agrégats d'argon dopés par des molécules d'eau, à condition cependant que les molécules H_2O occupent les sites volumiques des agrégats Ar_N , ce qui n'est pas le cas. Les spectres d'excitations présentés sur les figures 6.17 et 6.18 montrent en effet que les excitons de surface, localisés entre 11,7 eV (106 nm) et 11,9 eV (104 nm), participent aux transferts d'énergie sur les molécules d'eau. Nous pouvons donc supposer que les molécules d'eau occupent préférentiellement les sites surfaciques des agrégats, comme présenté sur la figure 6.19.

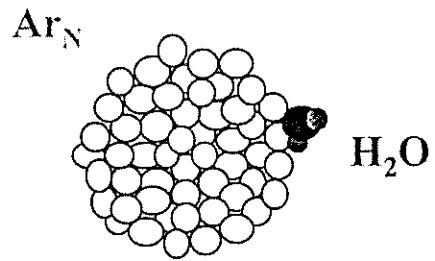


Fig. 6.19 : agrégat Ar_N dopé par une molécule H_2O .

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons comparé le spectre de fluorescence de $\text{OH}(\text{A})$ à haute résolution des agrégats dopés avec celui des fragments $\text{OH}(\text{A})$ issus de la prédissociation des molécules H_2O libres. L'énergie d'excitation a été fixée à 12,4 eV. Cette énergie correspond à l'énergie de la première bande excitonique des agrégats d'argon. Cette énergie permet aussi d'exciter les molécules d'eau libres en dessous du seuil d'ionisation. Ces spectres sont présentés sur la figure 6.20.

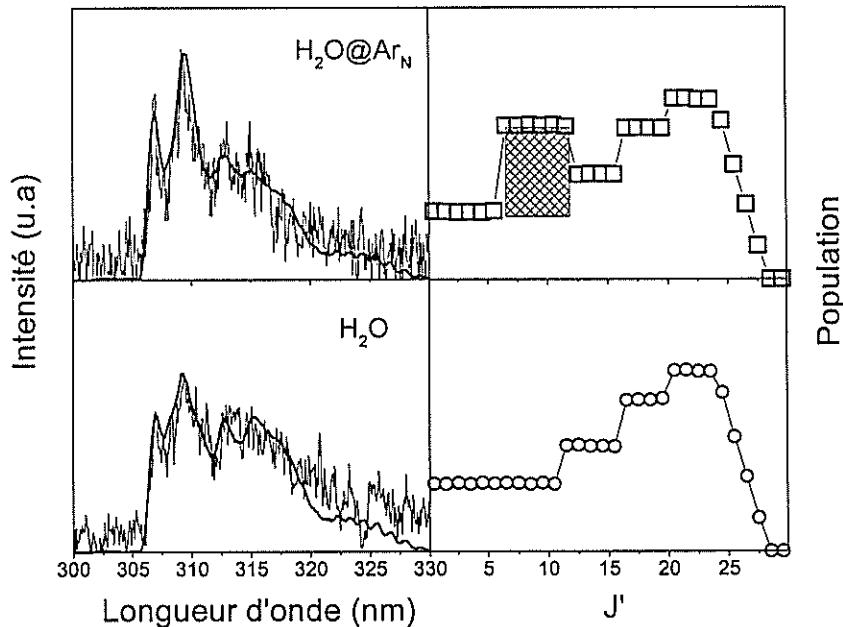


Fig. 6.20 : spectres de fluorescence de la transition $\text{OH}(\text{A} \rightarrow \text{X})$ dans le domaine spectral 300-330 nm lorsqu'on excite les molécules d'eau libres et piégées dans des agrégats d'argon à 102,8 nm. La distribution de population rotationnelle de $\text{OH}(\text{A})$ est représentée à droite. Le spectre de fluorescence des molécules d'eau libres a été mesuré par Fillion (communication privée, 2001).

Conformément aux travaux précédents, le seul produit observable dans ce domaine d'excitation est le fragment neutre OH(A). Les travaux de Cheng et al. (1995) effectués sur les matrices d'argon volumiques dopées par des molécules d'eau ont montré un déplacement spectral de la fluorescence A→X de OH de 315 à 340 nm. Cet effet est dû à l'environnement d'argon en phase solide. Dans notre expérience, nous n'avons pas observé de déplacement spectral de fluorescence A→X. Ces spectres montrent donc que les fragments OH(A) qui émettent sont libres. Nous n'avons observé aucun effet de la taille moyenne N des agrégats d'argon sur la fluorescence des fragments OH excités. Par ailleurs, l'effet de la suppression du processus de dissociation de $H_2O \rightarrow OH + H$ induit par la matrice d'argon solide est connu (Schriever et al., 1989, Tarasova et al., 1993, Chergui et al., 1994 et Cheng et al., 1995). L'absence de cet effet dans nos expériences de dopage par un jet croisé (H_2O) normal à la trajectoire des agrégats (Ar_N) peut s'expliquer par un dopage peu efficace des sites volumiques des agrégats.

Des preuves complémentaires sur le dopage préférentiel des sites surfaciques peuvent être obtenues par une analyse plus fine de ces spectres de fluorescence. Pour cela, nous comparons les spectres des molécules d'eau libres et ceux des agrégats dopés (figure 6.20). La largeur des spectres de fluorescence des agrégats dopés et des molécules d'eau libres est identique. Ils ne sont pourtant pas totalement similaires : nous remarquons que la bande située entre 305 et 312 nm, qui correspond à des transitions rotationnelles de basse énergie ($J' \sim 7,5$) de la transition vibronique OH(A, $v' = 0 \rightarrow X, v'' = 0$), est plus intense lors de l'excitation des agrégats $H_2O@Ar_N$. Nous pouvons en déduire que le signal de fluorescence de OH(A) présenté sur la figure 6.20 est essentiellement dû aux interactions des agrégats Ar_N avec les molécules H_2O . Il est toutefois important de noter que les expériences de Fillion sur l'excitation de l'eau à 12,4 eV ont été réalisées avec des pressions d'eau environ 100 fois supérieures aux pressions mises en jeu dans nos conditions expérimentales.

L'influence des agrégats d'argon sur les fragments OH(A) apparaît distinctement lorsque nous comparons les distributions de population rotationnelle déduites du spectre de la figure 6.20. Pour cela, nous avons calculé les spectres théoriques grâce au programme LIFBASE élaboré par Luque en 1999. Nous en avons déduit les distributions de population en fonction du nombre quantique rotationnel J présentées sur la figure 6.20. Notons que les nombres quantiques de rotation de OH($A^2\Sigma^+$) ($\Lambda = 0, S = 1/2$) ne sont pas des entiers puisqu'il existe un faible couplage entre spin-orbite au sein de cette molécule. En effet, l'opérateur associé au moment cinétique total (J) est la somme de l'opérateur associé au

moment cinétique de rotation de la molécule (N) et de celui associé au moment de spin (S) : $J = N + S$. Les valeurs propres associées au moment cinétique total valent donc $J = N + S = N \pm 1/2$.

Le spectre associé aux molécules d'eau libre est bien représenté par une population rotationnelle caractéristique rapportée par Carrington (1964) et Zanganeh et al. (2000). Cette distribution $p_1(J')$ croît progressivement en fonction du nombre J jusqu'à un maximum à $J'_1 = 22,5 \pm 2$, qui correspond au niveau rotationnel le plus haut énergétiquement accessible. Les spectres présentés sur la figure 6.20 montrent également que les niveaux rotationnels de basses énergies de OH(A, $v' = 0$) ($J' \leq 10,5$) sont faiblement peuplés. La distribution de population dans les agrégats est légèrement modifiée. Cette modification peut être modélisée par une perturbation $p'(J')$ qui est ajoutée à la population initiale $p_1(J')$. La population rotationnelle dans les agrégats, $p_2(J')$, est donnée par la relation 6.20 :

$$p_2(J') = p_1(J') + p'(J') \quad (6.21)$$

La perturbation $p'(J')$ est représentée sur la figure 6.20 par une aire quadrillée verte. Cette distribution admet un maximum pour $J'_2 = 8,5 \pm 2$. La température des fragments OH(A, $v' = 0$) correspondant à la perturbation est beaucoup plus élevée que celle des agrégats d'argon, qui a été estimée à environ 37 K par Farges et al. en 1981. Ce résultat est totalement différent du cas des agrégats H₂O@Ne_N, où nous avions constaté que les fragments OH(A) étaient refroidis à une température proche de celle des agrégats (~ 10 K). Le phénomène de refroidissement a été attribué à la parfaite solvatation des molécules d'eau par les agrégats de néon. Le cas des agrégats H₂O@Ar_N est totalement différent et laisse penser que la solvatation des molécules d'eau à l'intérieur des agrégats d'argon n'a pas lieu.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé la compatibilité de la distribution de population rotationnelle de OH(A) mesurée avec les résultats prédicts par un modèle théorique simple qui décrit le détachement des fragments OH de la surface des agrégats. Ce modèle suppose que le processus de détachement est accéléré par la conversion de l'énergie rotationnelle de ces fragments en énergie cinétique du centre de masse. Le refroidissement est lié à cette perte d'énergie rotationnelle. Nous avons considéré que le processus d'échange énergétique est terminé lorsque la distance entre le centre de masse de ce fragment et l'agrégat est supérieure à la distance O-H. Au-delà de cette distance, il n'y a plus d'interaction entre l'agrégat et le fragment OH(A). L'interaction des fragments OH(A) avec la surface de l'agrégat est schématisée sur la figure 6.21.

Surface
de
l'agrégat

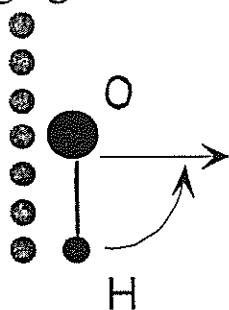


Fig. 6.21 : schéma du processus de détachement du fragment OH(A) de l'agrégat d'argon.

Dans ce modèle, OH(A) est assimilé à un rotateur rigide de masse réduite μ , reliée aux masses des atomes d'oxygène et d'hydrogène par la relation : $\mu^{-1} = m_H^{-1} + m_O^{-1}$, de longueur $l = r_{O-H}(\mu/m_H)$. Compte tenu que la masse $m_H \ll m_{Ar}$, nous pouvons considérer que les atomes H ne heurtent qu'un atome Ar. L'énergie cinétique des atomes Ar d'un agrégat est négligeable, compte tenu de leur masse élevée ainsi que de leur faible température (37 K). Ils peuvent donc être considérés comme immobiles. Le fragment excité atteint la surface de l'agrégat avec un angle φ entre l'axe moléculaire et la normale à la surface de l'agrégat. La taille de l'agrégat étant très supérieure à la distance O-H, sa surface est assimilée à un plan. Un bilan d'énergie nous permet d'établir l'expression de la vitesse angulaire des fragments OH(A) (ω_f), ainsi que celle de la projection de la vitesse finale sur la normale à la surface de l'agrégat Vx_f , après la collision de OH(A) avec la surface de l'agrégat, en fonction de la projection de la vitesse initiale (Vx_i), de la vitesse angulaire initiale (ω_i). Ces grandeurs sont liées par les relations :

$$\begin{aligned}\omega_f &= \omega_i \frac{1-\gamma}{1+\gamma} - Vx_i \frac{2 \sin \varphi}{l(1+\gamma)} \\ Vx_f &= Vx_i + \frac{m_{Ar}}{m_{OH}} v \sin \varphi\end{aligned}\tag{6.22}$$

où $\gamma = \mu(m_{Ar}^{-1} + m_{OH}^{-1})$, $v = l(\omega_1 + \omega_2)\mu/m_{Ar}$ est la vitesse de l'atome d'argon après la collision et φ est l'angle de l'axe moléculaire de OH avec la normale à la surface de l'agrégat (x). La résolution du système d'équations 6.22 s'effectue par itérations. Les résultats montrent

que les fragments OH(A) perdent un taux d'énergie cinétique de rotation de l'ordre de $r \approx 80 - 90\%$ lors de collisions multiples avec la surface de l'agrégat. Lorsque les fragments OH issus de la dissociation de H₂O dans un état rotationnel J_{1'}, se détachent de la surface de l'agrégat, ils se retrouvent dans l'état rotationnel J_{2'} défini par l'équation $J_{2'} / J_{1'} = (1-r)^{1/2} \approx 0,4$. Cette valeur correspond à celle que nous avons déduite de la distribution de population mesurée $J_{2'} / J_{1'} = 8,5 / 22,5 \approx 0,38$ (figure 6.21). La fraction p'(J') de fragments OH(A) froids représente environ 14% de la population totale. Le reste de la population rotationnelle ($\approx 76\%$) correspond aux fragments OH(A) dont l'énergie cinétique de rotation n'est pas transférée aux atomes en surface de l'agrégat. Ce phénomène peut être lié à une orientation des molécules O-H par rapport à la surface des agrégats différente de celle considérée dans le modèle, ainsi qu'à l'énergie cinétique initiale de ces fragments (négligée dans le modèle). Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle **les molécules d'eau dopent préférentiellement les sites surfaciques des agrégats d'argon**.

VI.3.2 Effet de cage sur la fluorescence des fragments OH/OD(A) + H issus de la photodissociation de H₂O et D₂O

VI.3.2.1 Méthode expérimentale de dopage d'agrégats de néon par des molécules d'eau puis par des atomes d'argon

Lorsque l'eau est introduite dans un fluide en faible quantité, un agrégat peut se former autour d'une molécule d'eau. C'est pourquoi il est important d'étudier l'effet de l'environnement condensé sur la spectroscopie et la photochimie des molécules d'eau qui occupent des sites volumiques. Afin de remédier au problème du dopage des sites volumiques des agrégats d'argon, nous avons donc déposé les atomes d'argon autour d'une molécule d'eau par une méthode décrite ci-dessous et nous avons étudié ce système.

Comme nous l'avons vu précédemment, les agrégats d'hélium et de néon ne modifient pas la voie réactionnelle des produits neutres OH(A)/OD(A) + H/D. Etant donné que le processus de solvatation des molécules d'eau à l'intérieur des agrégats d'argon est inefficace par dopage à deux jets croisés, le processus de dissociation des molécules d'eau en fragments neutres n'a pas été étudié à l'intérieur de ces agrégats. Nous avons donc procédé à la création des agrégats d'argon H₂O@Ar_m par un processus de dopage d'un agrégat de néon par deux

jets croisés. Nous avons tout d'abord dopé un agrégat de néon par une molécule d'eau puis par des atomes d'argon, dont le processus de solvatation dans les agrégats de néon est efficace (Laarmann et al., 2002). Dans ce chapitre, nous nous intéressons donc à l'influence de l'agrégat d'argon sur la photodissociation des molécules d'eau qui occupent les sites volumiques. Nous avons mesuré l'effet isotopique sur la prédissociation des molécules D₂O et H₂O.

Le dispositif expérimental de dopage multiple des agrégats de néon est schématisé sur la figure 6.22 (Laarmann et al., 2003). La buse principale produit un faisceau de gros agrégats de néon. La pression du jet atomique de néon $p_0 = 200$ mbar et la température de la buse $T_0 = 30$ K fixent leur taille moyenne à $N \approx 7500$ at./agrégat. Un premier capillaire placé à 2 mm de la buse et à 6 mm de l'axe de propagation du faisceau permet d'introduire une molécule d'eau dans l'agrégat de néon. Un second capillaire placé à 6 mm du premier permet de recouvrir la molécule d'eau par une couche d'atomes d'argon. La loi de dopage étant poissonnière, nous pouvons donc déterminer le nombre d'atomes d'argon dans la couche. Les positions relatives des capillaires par rapport à la buse sont calibrées de la même manière que pour le processus de dopage simple. Les buses secondaires sont portées à la température ambiante. Leurs pressions peuvent varier dans la gamme $p_{Q1,2} = 0 - 50$ mbar.

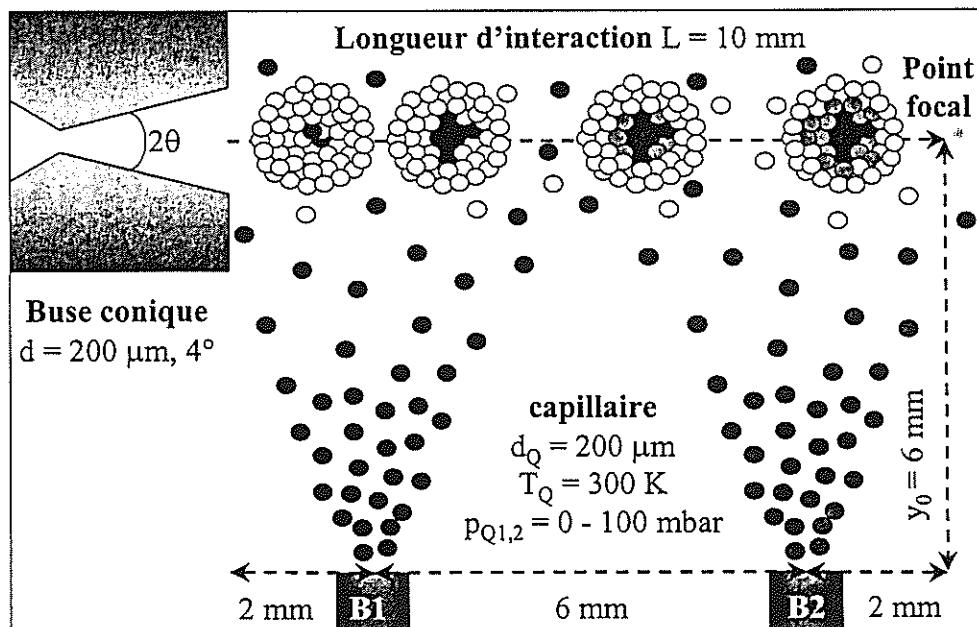


Fig. 6.22 : schéma du processus de dopage d'agrégats secondaires par des agrégats primaires (Laarmann et al., 2003).

Le nombre moyen d'atomes d'argon par agrégat a été estimé grâce aux résultats de Laarmann et al. (2003). La procédure de calibration du nombre moyen d'atomes d'argon solvatés dans l'agrégat de néon consiste à analyser les spectres d'excitation des agrégats $\text{Ar}_m@\text{Ne}_N$, en l'absence du jet moléculaire B1, autour de 12,4 eV. Cette zone d'excitation correspond à l'apparition du premier exciton de l'agrégat d'argon. Il a été montré que la forme de ce spectre est sensible au nombre d'atomes qui constituent l'agrégat. Laarmann et al. (2003) ont établi une relation entre la forme du spectre et le nombre d'atomes d'argon à l'aide d'une approche théorique et expérimentale développée par Lewerenz et al. (1995). Deux spectres de référence obtenus par Laarmann et al. (2003), qui correspondent à deux tailles $m = 47$ et 58 , sont présentés sur la figure 6.23. Le spectre mesuré pour $N = 7500$ at./agrégat de néon et la pression du jet d'argon $p = 100$ mbar est présenté sur la figure 6.23.

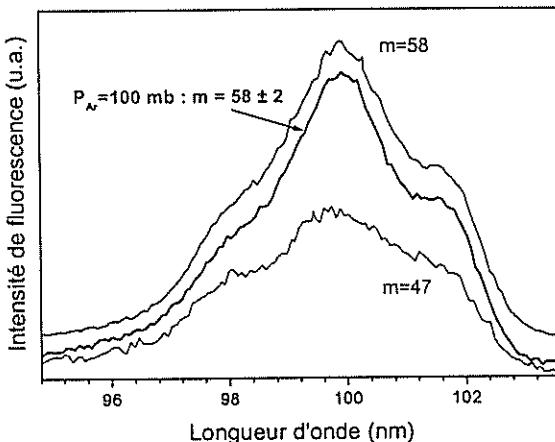


Fig. 6.23 : spectre d'excitation d'agrégats $\text{Ar}_m@\text{Ne}_N$ ($N \approx 7500$) dans notre géométrie expérimentale (courbe bleue) à une pression du jet d'argon $p = 100$ mbar. Deux spectres de références mesurés par Laarmann et al. (2003) sont présenté en vert et en noir.

La comparaison des spectres nous permet d'attribuer ce spectre au nombre d'atomes d'argon $m = 58 \pm 2$ dans notre configuration expérimentale. La pression du jet atomique étant proportionnelle au nombre d'atomes par agrégat, nous en déduisons le nombre moyen d'atomes qui dopent les agrégats dans nos conditions expérimentales : $m = 0,58p(\text{mbar})$. Cette relation a été utilisée par la suite pour connaître le nombre d'atomes d'argon déposés sur une molécule d'eau. La morphologie des agrégats $\text{H}_2\text{O}@\text{Ar}_m@\text{Ne}_N$ obtenus par dopage successif peut être schématisée par la figure 6.24.

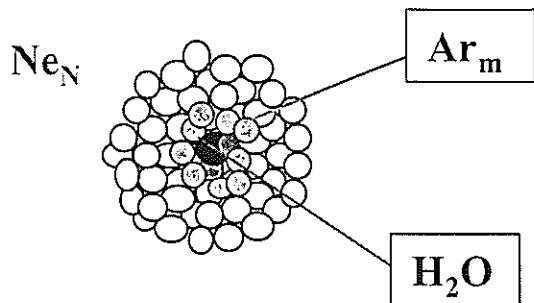


Fig. 6.24 : agrégats $\text{H}_2\text{O}@\text{Ar}_m@\text{Ne}_N$ obtenus par dopage successif.

Lors de l'excitation des agrégats, les éventuels produits de dissociation des molécules d'eau peuvent transférer leur énergie cinétique à des atomes de néon, ce qui conduit à leur évaporation. La diminution de la taille des agrégats de néon peut être estimée. Pour cela, nous prenons en compte l'énergie d'excitation des agrégats de néon dans leur première bande excitonique à 17,70 eV. L'énergie de dissociation de l'eau en phase gazeuse $E[\text{H}_2\text{O}(\tilde{\chi}) \rightarrow \text{OH}(X) + \text{H}]$ vaut 5,118 eV tandis que l'énergie de la transition $\text{OH}(A \rightarrow X)$ vaut $T_e = 4,053$ eV. Les produits de la dissociation contiennent donc un excès d'énergie qui vaut $17,70 - (5,12 + 4,05) = 8,53$ eV. Cette énergie est redistribuée sous forme d'énergie vibrationnelle et rotationnelle à OH^* et sous forme d'énergie cinétique de translation principalement aux atomes d'hydrogène H. L'énergie de liaison d'un atome de néon dans l'agrégat vaut 27 meV. Une simple considération énergétique permet de conclure que des agrégats de néon constitués d'environ 7500 atomes par agrégat peuvent perdre jusqu'à 320 atomes pendant le processus de relaxation des fragments OH^* et H. Cette valeur est nettement inférieure à la taille N des agrégats. Nous considérerons donc par la suite que la composition de nos agrégats dopés reste constante.

VI.3.2.2 Effets de cage induits par les atomes d'argon sur les molécules H₂O et D₂O

Lors de l'étude des agrégats H₂O@Ar_N préparés grâce au dispositif à deux jets croisés, la taille N des agrégats d'argon n'est pas intervenue dans le processus de dissociation en produits neutres. Cet effet a été attribué à l'occupation des sites surfaciques d'un agrégat. Dans ce cas, la molécule dopante ne subit l'influence que d'un petit nombre d'atomes de surface.

Dans cette nouvelle expérience, l'environnement de la molécule d'eau dépend de la taille de l'agrégat d'argon déposé en couches autour de la molécule. La couche environnante peut donc jouer un rôle de « cage » qui bloquerait les fragments de la dissociation et leur permettrait de se recombiner. Etant donné que le produit de la dissociation OH(A)/OD(A) est excité, une éventuelle recombinaison avec un atome H/D aboutirait à une diminution de l'intensité de sa fluorescence.

Pour vérifier que ce nouveau phénomène se produit, nous avons donc comparé les spectres de fluorescence du fragment OD(A) en fonction du nombre d'atomes d'argon m placés autour de la molécule d'eau. Deux spectres pour m = 0 (H₂O@Ne₇₅₀₀) et m = 54 (H₂O@Ar₅₄@Ne₇₅₀₀) sont présentés sur la figure 6.25. Nous avons excité ces agrégats dans la première bande excitonique du néon ($n = 1$, $\lambda_{exc} \approx 70,05$ nm).

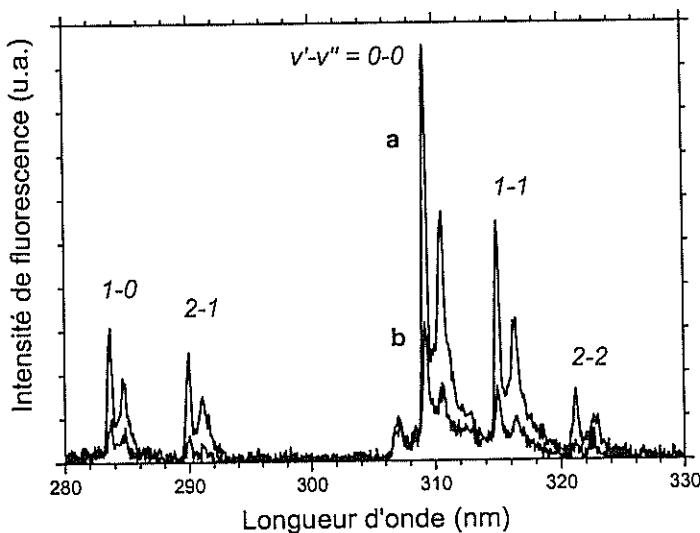
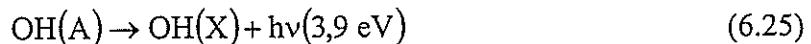


Fig. 6.25 : spectre de fluorescence à haute résolution de OD(A) après avoir excité des agrégats D₂O@Ar_mNe₇₅₀₀ à 70,05 nm. m = 0 (a) et m = 54 (b).

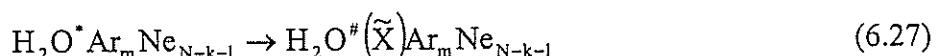
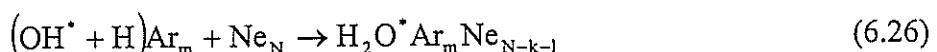
Lors de cette excitation, les transferts d'énergie s'effectuent entre l'agrégat Ne_N et la molécule H_2O dopante par l'intermédiaire des agrégats d'argon, ce qui a été justifié dans nos études précédentes. Ce processus aboutit à la prédissociation de ces molécules en un fragment excité $\text{OH}(\text{A})/\text{OD}(\text{A})$ et un atome H/D qui possède une grande énergie cinétique :



Au cours de ce processus, environ $k \approx 320$ atomes de néon sont éjectés de l'agrégat de néon, ce qui est négligeable par rapport à sa taille, $N = 7500$.

Le spectre de la figure 6.25 montre la structure rovibrationnelle de la transition $\text{A} \rightarrow \text{X}$. Comme nous l'avons observé pour les agrégats $\text{H}_2\text{O}@\text{Ne}_N$ étudiés précédemment, le fragment $\text{OD}(\text{A})$ est issu de la dissociation avec une forte excitation vibrationnelle et une faible excitation rotationnelle. Les transitions vibrationnelles 1-0, 2-1, 0-0, 1-1 et 2-2 apparaissent sur ce spectre. L'intensité des transitions correspond à une population des états vibrationnels $p_{v'=0} : p_1 : p_2 = 0,2 : 0,2 : 0,6$. La population rotationnelle peut être déduite de la largeur du spectre. Elle correspond à une température caractéristique des agrégats de néon d'environ 10 K. L'ajout des atomes d'argon en couches autour de la molécule d'eau ne modifie la forme du spectre mais il diminue progressivement son intensité. Le même effet a été observé pour les molécules H_2O .

Cette série d'expériences nous a permis de mettre en évidence l'atténuation de la fluorescence des fragments $\text{OH}(\text{A})$ en fonction du nombre d'atomes d'argon dans l'agrégat. L'atténuation du spectre de la figure 6.25b par rapport celui de la figure 6.25a reflète l'influence des atomes d'argon sur la dynamique de dissociation de l'eau. Les atomes d'argon forment une cage autour de la molécule d'eau. Ils ralentissent par conséquent le processus de séparation des fragments réactionnels. Cette augmentation de la durée de vie des fragments à l'intérieur de la cage laisse le temps aux atomes d'hydrogène de se recombiner avec les radicaux $\text{OH}(\text{A})$. Le processus de recombinaison peut être décrit par le schéma suivant :



$\text{H}_2\text{O}^\#(\tilde{\text{X}})$ correspond à des molécules d'eau de l'état fondamental dont l'énergie interne est bien au-dessus de l'énergie de dissociation des molécules.

Nous avons ensuite mesuré l'intensité de fluorescence des transitions OH(A \rightarrow X)/OD(A \rightarrow X) en fonction du nombre d'atomes d'argon dans un agrégat grâce à un filtre à bande étroite ($\lambda=320\pm40$ nm). Ces résultats sont présentés sur la figure 6.26. Les données ont été normalisées par rapport à l'intensité de fluorescence OH(A \rightarrow X) pour m = 0. Les agrégats sont excités à $\lambda_{exc} = 70,05$ nm.

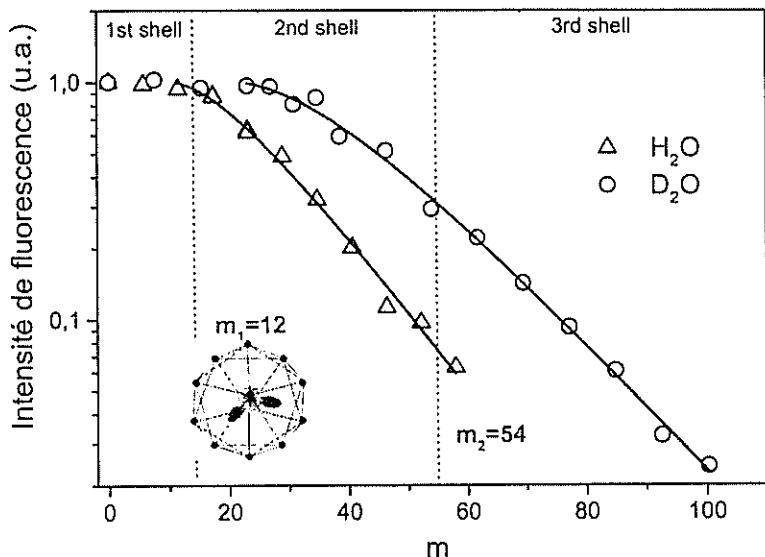


Fig. 6.26 : intensité de fluorescence de OH(A)/OD(A) en fonction du nombre d'atomes d'argon autour d'une molécule d'eau.

Nous avons indiqué le nombre d'atomes d'argon nécessaire pour remplir la première ($m_1 = 12$) et la deuxième ($m_2 = 54$) couche complètement. La figure 6.26 montre que l'intensité de fluorescence n'est pas atténuée pour $m \leq m_1$ dans le cas de H₂O. Lorsque $m > m_1$, l'intensité de fluorescence décroît quasi-exponentiellement en fonction de m. Le taux de transparence de la cage, c'est-à-dire le taux d'atomes d'hydrogène qui parvient à se libérer de l'agrégat d'argon est, par exemple, de 30% pour m = 32 et de 10% pour m = 54. Ce phénomène est appelé « effet de cage ». La cage est formée par au moins le nombre critique d'atomes d'argon qui commence à influencer les voies réactionnelles. Le même effet a été observé pour D₂O. Dans ce cas, le nombre critique m est légèrement supérieur à m_1 . L'absence d'atténuation de ce signal de fluorescence lorsque $m \leq m_1$ pour H₂O et $m \leq m_2 \approx 21$ pour D₂O peut s'expliquer par la transparence de ce type de cages.

L'effet de cage de matrices d'atomes Ne, Ar, Kr et Xe sur les produits neutres non-excités issus de la dissociation d'une molécule d'eau : H₂O + hν (7,5 eV) \rightarrow OH(X) + H, a été

observé par Schriever et al. (1989), Chergui et al. (1994), Tarasova et al. (1993) et Cheng et al. (1995). Les molécules ont été excitées dans le premier continuum d'absorption à 7,5 eV. L'effet de cage a été justifié par le déplacement du seuil d'absorption, ce qui a permis de mesurer une barrière de potentiel $E_b \approx 1,7$ eV induite par la matrice. Lorsque l'énergie cinétique des fragments est inférieure à E_b , les fragments se recombinent, ce qui interdit la dissociation. Lorsque leur énergie dépasse E_b , les fragments se séparent, ce qui a été observé à travers la fluorescence induite de OH : OH(X) + hν ($\lambda = 340$ nm) → OH(A) → OH(X) + hν ($\lambda = 315$ nm). Notons que les incertitudes expérimentales liées à ces travaux sont supérieures aux variations de la barrière de potentiel attendues en fonction de la nature du gaz rare. Ces expériences mettent l'accent sur la réversibilité microscopique qui aboutit à des passages multiples à travers la barrière de potentiel, bien ce phénomène n'ait pas été quantifié. Nos expériences, qui consistent à observer la fluorescence des agrégats dopés, ont permis de mettre en valeur l'effet de cage lié au nombre des atomes qui la compose.

Nous allons utiliser un modèle théorique qui permet de quantifier nos résultats. Il décrit la recombinaison des fragments OH et H en introduisant la durée de vie de l'atome à l'intérieur de la cage. Les équations cinétiques qui décrivent l'évolution de la concentration de OH* et de H à l'intérieur de la cage formée d'atomes d'argon, sous l'influence du quenching, s'écrivent :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_H} \quad (6.28)$$

$$\frac{dN}{dt} = -\sigma_H v_H n N - \frac{N}{\tau_{OH^*}} \quad (6.29)$$

n et N sont respectivement les concentrations d'atomes d'hydrogène H et de fragments OH*, v_H est la vitesse moyenne des atomes d'hydrogène issus de la réaction, σ_H est la section efficace de quenching des fragments OH*(A) par les atomes d'hydrogène, et τ_H est le temps moyen que met un atome d'hydrogène pour diffuser hors de la cage. Ce temps est de l'ordre de grandeur de $\tau_H \sim R/v_H = R(2E_H/m_H)^{1/2} \sim 0,5$ ps, ce qui est très inférieur à la durée de vie radiative du fragment OH(A) ($\tau_{OH^*} = 800$ ns pour $v' = 0$). Le second terme du second membre de l'équation 6.29 est donc négligeable par rapport au premier. En tenant compte de cette approximation, les solutions des équations 6.28 et 6.29 sont de la forme :

$$n(t) = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_H}\right]$$

$$N(t) = N(t=0) \exp\left[-\sigma_H v_H n_0 \tau_H \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_H}\right)\right)\right] \quad (6.30)$$

L'expression $N(t)$ décrit l'évolution de la concentration des fragments OH(A) sous l'influence du quenching à l'intérieur de l'agrégat par l'atome H. Après que l'atome a quitté l'agrégat avec un temps caractéristique τ_H , les fragments OH(A) ne subissent pas le quenching et fluorescent. Leur concentration vaut $N(t \rightarrow \infty)$. Le rendement quantique de fluorescence vaut.

$$Q = \frac{N(t \rightarrow \infty)}{N(t=0)} = \exp(-\sigma_H v_H n_0 \tau_H) \quad (6.31)$$

Le temps de diffusion d'un atome d'hydrogène (τ_H) à travers un agrégat, dont la couche d'atomes en surface a une épaisseur $R-r_0$, peut être estimé par la relation :

$$\tau_H \approx (R - r_0)^2 / D = (m^{1/3} - m_0^{1/3})^2 d^2 / D \quad (6.32)$$

D est le coefficient de diffusion des atomes d'hydrogène dans la couche d'atomes d'argon, d est la distance interatomique entre deux atomes d'argon (tableau 6.1) et m_0 est le nombre critique d'atomes d'argon qui composent la cage. Etant donné que l'énergie cinétique des atomes d'hydrogène est très supérieure à la barrière d'énergie qui permet de s'échapper de la cage ($E_H \approx 4,3$ eV $\gg E_B \approx 1,7$ eV), le coefficient de diffusion vaut $D = dv_H/3$. Le rendement quantique de fluorescence des fragments OH(A) à l'intérieur de la cage composée de m atomes d'argon vaut finalement :

$$Q = \exp\left[-3\sigma_q n_0 d (m^{1/3} - m_0^{1/3})^2\right] \quad (6.33)$$

Les résultats expérimentaux de la figure 6.26 ont été interpolés par l'expression 6.33. Le résultat de cette interpolation pour les expériences de dopage des agrégats par les molécules H_2O et D_2O est représenté en trait plein sur la figure 6.26. Les valeurs des paramètres de l'interpolation des résultats expérimentaux sont : (1) $m_0 = 11 \pm 2$ atomes/agrégat, $3\sigma_q n_0 d = 0,98 \pm 0,07$ pour H_2O et (2) $m_0 = 21$ atomes/agrégat, $3\sigma_q n_0 d = 1,04 \pm 0,05$ pour D_2O .

Les paramètres cinétiques $3\sigma_q n_0 d$ nous permettent d'estimer la section efficace de quenching de OH(A) et de OD(A) par les atomes H et D : $\sigma_q(H) \approx 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ et $\sigma_q(D) \approx 2,0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. Comme nous pouvions le prévoir, ces valeurs sont assez proches car les atomes H et D sont isoélectroniques et leurs énergies cinétiques mises en jeu dans le processus de

dissociation sont quasiment identiques. La valeur de la section efficace de quenching des fragments OH(A) par les atomes d'hydrogène que nous avons obtenue est en bon accord avec les résultats publiés par Jeffries et al. (1988) à partir des mesures dans une flamme à basse pression, $\sigma_q \approx 1,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$. Ces expériences ayant été réalisées à 1000 K, nous aurions pu nous attendre à ce que le processus de quenching électronique soit nettement moins efficace dans nos conditions expérimentales ($E_H \gg kT(1000 \text{ K})$). Cependant, le quenching ne s'atténue réellement à haute température que pour les processus qui mettent en jeu des forces attractives à longue portée. Paul et al. (1995) ont développé un modèle théorique (*harpoon model*) qui explique la faible contribution de la température. Ce modèle permet de comprendre la raison pour laquelle la valeur de la section efficace de quenching ne varie plus à haute température. Dans le cadre de ce modèle, nos résultats sont en accord avec ceux mesurés par Jeffries et al. (1988).

Comme le montre l'interpolation des résultats présentés sur la figure 6.26, la cage composée de $m = 12$ atomes d'argon (première couche complète) est transparente pour le fragment léger H. Les travaux de Liu et al. (1994) ont toutefois montré que les agrégats $\text{Ar}_{12}\text{H}_2\text{O}$ sont très stables. Ils ont une géométrie polycosaédrique avec 5 axes de symétrie et sont composés de $m_1 = 12$ atomes répartis autour d'une molécule H_2O centrale. Les calculs théoriques, issus de ces travaux, sur la structure énergétique des petits agrégats de type H_2OAr_m ($1 \leq m \leq 14$) montrent ces agrégats présentent une légère anisotropie angulaire. Il en résulte une barrière de potentiel qui vaut $U_{\text{rot}} \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ et qui empêche la rotation des molécules d'eau piégées dans les agrégats d'argon. Farges et al. (1981) ont montré que la température des agrégats de néon environnants est de l'ordre de 10 K, ce qui correspond à une énergie thermique nettement inférieure à la barrière d'énergie U_{rot} ($kT \ll U_{\text{rot}}$). La molécule d'eau ne peut donc pas être considérée comme un rotateur libre dans ce cas de figure. Elle peut en fait être orientée dans la cage, de telle sorte que l'atome H issu de sa dissociation la quitte par une fenêtre, sans avoir subi de collision avec les atomes d'argon. La seconde couche d'atomes d'argon qui se déposent autour des molécules d'eau permet alors de clôturer les fenêtres de la cage.

Ce modèle de diffusion peut être justifié par l'estimation des temps caractéristiques des processus mis en jeu.

Ces estimations nécessitent de connaître l'énergie cinétique des atomes H. Comme nous l'avons vu, l'énergie cinétique (rotationnelle, vibrationnelle et translationnelle) des produits de réaction vaut $E_0 = 17,70 - T_e - D_e = 8,53 \text{ eV}$ où $T_e = 4,053 \text{ eV}$ est l'énergie de la

transition OH(A \rightarrow X), $D_e = 5,118$ eV est l'énergie de liaison de H₂O(\tilde{X}). Cette énergie est transmise au fragment OH* sous forme d'énergie vibrationnelle et rotationnelle et à l'atome H principalement sous la forme d'énergie cinétique de translation. Etant donné que les fragments OH* sont faiblement excités en vibration, nous pouvons supposer que l'énergie est distribuée sous forme rotationnelle à OH* (E_{rot}) et translationnelle à H (E_H) : dans ce cas, son énergie vaut $E_H \approx E_0/2 = 4,3$ eV. Par ailleurs, les fragments OH(A) issus de la prédissociation sont principalement caractérisés par un nombre quantique de rotation $J' \sim 20$ ($E_{rot} \approx 0,5$ eV). L'énergie cinétique de l'atome H peut donc valoir jusqu'à $(E_0 - E_{rot})m_{OH}/m_{H_2O} \approx 7,6$ eV. Cependant, la valeur de l'énergie cinétique de l'atome H ne peut pas être estimée avec une plus grande précision car les fragments OH(A) sont refroidis efficacement par l'agrégat avant d'émettre. L'énergie des atomes H est donc : $4,3$ eV $\leq E_H \leq 7,6$ eV. Lors des estimations qui vont suivre, nous utiliserons la borne inférieure de la valeur de E_H (4,3 eV). Cette énergie cinétique reste dans tous les cas supérieure à la barrière de potentiel $E_B \approx 1,7$ eV. L'atome H peut donc s'échapper de l'agrégat d'argon par un processus de diffusion.

La connaissance de l'énergie E_H permet d'estimer les différents temps caractéristiques. En effet, la vitesse initiale de l'atome H étant $v_H = \sqrt{2E_H/m_H} \approx 3 \times 10^6$ cm/s, le temps de vol entre deux collisions successives vaut $t_{t\!o\!f} = d/v_H \approx 0,013$ ps. Le temps caractéristique de quenching peut être estimé par $\tau_q \approx (\sigma_q v_H n_0)^{-1} = 0,040$ ps $\approx 3t_{t\!o\!f}$. La durée caractéristique de la diffusion totale de l'atome à travers l'agrégat vaut $\tau_{dif} = 3R^2/dv_H \approx 12t_{t\!o\!f}$ pour un agrégat d'argon à deux couches ($R = dm^{1/3}$, $m = 54$). Les atomes H subissent donc environ 12 collisions avec les atomes d'argon avant de quitter l'agrégat d'argon. Le temps diffusionnel τ_{dif} est largement inférieur à la durée de vie radiative de OH(A). Par ailleurs, nous avons considéré que les pertes d'énergie lors de collisions avec les atomes de l'agrégat ne sont pas très importantes. Elles ont été estimées par Tarasova et al. (1993). Elles peuvent être décrites par la relation :

$$\frac{E(t)}{E_H} = \left(1 + \sqrt{\frac{E_H}{2m_H}} \frac{\gamma}{d} t \right)^{-2} \quad (6.34)$$

où $\gamma = 2m_H m_{Ar}/(m_H + m_{Ar})^2 \approx 0,05$. Les pertes sont de l'ordre de 40% lors de la diffusion de l'atome H hors de l'agrégat d'argon. Cette énergie reste toutefois supérieure à la barrière matricielle E_B . Le modèle diffusionnel que nous avons décrit reste donc valable si de

nouvelles couches sont ajoutées. La contribution des différentes couches à l'effet de cage peut être quantifiée grâce à cette expérience sur les agrégats multicouches.

Apparemment, les agrégats $H_2OAr_{m>11}$ et $D_2OAr_{m>21}$ forment une structure rigide qui résiste à la diffusion de l'atome rapide à l'extérieur. Au cours de ce processus, les fragments H et D peuvent traverser la cage un certain nombre i de fois avant de la quitter définitivement. Rappelons que nos résultats concernent des agrégats jusqu'à deux couches d'atomes d'argon. Le nombre i peut être estimé de la manière suivante. La probabilité de diffusion du fragment rapide hors d'une cage constituée de 2 couches peut être calculée à l'aide de la probabilité p_1 pour que l'atome traverse la première couche, la probabilité p_2 pour que l'atome rapide traverse la seconde couche et la probabilité $p_{12} = p_1(1-p_2)$ pour que l'atome rapide retraverse la première couche par collision avec la seconde. A l'étape suivante, l'atome peut sortir de la cage avec une probabilité $p_1' \leq p_1$ car il n'est plus que partiellement aligné à l'intérieur de la cage. La probabilité pour que l'atome quitte définitivement l'agrégat vaut :

$$p_{12} = p_1 p_2 + p_1 p_2 [p_1'(1 - p_2)] + \dots + p_1 p_2 [p_1'(1 - p_2)]^k + \dots = \frac{p_1 p_2}{1 - p_1'(1 - p_2)} \quad (6.35)$$

Le rendement quantique de fluorescence de OH(A) est proportionnel à p_{12} : $I(m)/I(m=0) = p_{12}$. Le nombre de passages i peut être estimé par $\sum_{k=i+1}^{\infty} p_1 p_2 [p_1'(1 - p_2)]^k = p_{12}/e$. Cette estimation permet de conclure que $1 \leq i \leq 9$ pour un agrégat composé de deux couches d'atomes d'argon. En remplissant successivement les couches, l'expérience sur ce type d'agrégats pourrait permettre d'accéder aux probabilités pour que les atomes traversent la couche k .

L'interpolation des résultats de la figure 6.26 montre qu'il existe un effet isotopique sur la taille critique des agrégats d'argon en dessous de laquelle un agrégat est transparent pour les fragments rapides H et D. En effet, nous avons vu que les cages d'argon doivent être constituées d'au moins 11 ± 2 atomes pour contenir l'atome rapide H et 21 ± 3 atomes pour contenir l'atome D. La différence entre les énergies cinétiques acquises par les fragments H et D lors du processus de dissociation des molécules H_2O et D_2O ne peut pas être la cause de cet effet car ces énergies sont similaires. La différence peut donc provenir des pertes énergétiques infligées par des collisions des atomes H et D avec la matrice d'argon. En effet, lors d'une collision, un atome H(D) perd une partie ΔE de son énergie cinétique E :

$$\Delta E/E = 4\left(\sqrt{m_{H(D)}/m_{Ar}} + \sqrt{m_{Ar}/m_{H(D)}}\right)^{-2} \approx 4m_{H(D)}/m_{Ar} \quad (\text{car } m_{Ar} \gg m_{H(D)})$$

Ce transfert

d'énergie conduit à un échauffement de la cage. L'atome D, qui perd 2 fois plus d'énergie que l'atome plus léger H lors d'une collision, échauffe la cage avec une plus grande efficacité. Ceci peut aboutir à un effondrement puis à la destruction de la cage. Si la cage est détruite, l'atome rapide sort de la cage par un processus direct. Un modèle d'effondrement de la cage a été proposé par Tarasova et al. (1993) pour expliquer l'effet de la température de la matrice solide cryogénique de gaz rares sur la photodissociation de H_2O .

La dernière remarque concerne le comportement des fragments $\text{OH}^*(\text{OD}^*)$ après l'excitation. Le spectre de fluorescence de la figure 6.25 ne montre en effet aucun déplacement spectral de la transition $\text{OH}(\text{A}\rightarrow\text{X})/\text{OD}(\text{A}\rightarrow\text{X})$, ce qui indique que ces fragments émettent dans l'état libre. Ce résultat est en accord avec le mécanisme d'éjection de la cavité discuté par Laarmann et al. (2003), appliqué au processus de désorption des atomes $\text{Ar}^*(4p)$ dans des agrégats Ar_mNe_N ($m \ll N$). D'après le modèle du « mécanisme d'éjection de la cavité » de Zimmerer (1994), l'équilibre entre la désorption d'un atome excité et sa solvatation dépend du signe de l'affinité électronique du milieu. Lors de ce processus, l'atome excité polarise l'environnement et son électron excité subit une interaction répulsive de courte portée. Si l'affinité électronique est négative, des forces de répulsion dominent les interactions d'un fragment $\text{OH}(\text{A})$ avec l'agrégat, ce qui aboutit à son expulsion. Notons que dans nos conditions expérimentales, des interactions attractives à courte portée existent aussi entre le fragment excité $\text{OH}(\text{A})$ et les atomes d'argon. L'énergie de liaison $\text{Ar-OH}(\text{A})$ a été estimée à $D_0 = 740,5 \text{ cm}^{-1}$ (9,2 meV) par Ho et al. (1996) et Bonn et al. (2000). Cette énergie est toutefois nettement inférieure à l'énergie rotationnelle et cinétique de $\text{OH}(\text{A})$ que nous avons estimée : $0,5 \text{ eV} \leq E_{\text{rot}} \leq 4,3 \text{ eV}$ pour l'énergie rotationnelle et $0,27 \text{ eV} \leq E_c = m_{\text{H}}/m_{\text{OH}} E_{\text{H}} \leq 0,44 \text{ eV}$ pour l'énergie cinétique de translation. Dans ces conditions, les fragments $\text{OH}(\text{A})$ ne sont pas liés à l'agrégat.

En résumé, notre expérience nous a permis de créer des agrégats multicouches et d'observer et d'étudier l'effet de cage sur la photodissociation d'une molécule d'eau. Ce processus a été justifié par l'observation de quenching des fragments $\text{OH}(\text{A})/\text{OD}(\text{A})$ par les atomes H/D. Nous avons montré que la cage primaire est composée de 11 atomes d'argon pour H_2O et de 21 atomes pour D_2O . Un modèle a été proposé pour décrire les résultats expérimentaux. Il explique la recombinaison des fragments OH et H en introduisant la durée de vie de l'atome à l'intérieur de la cage. L'atome H(D) quitte l'agrégat par un processus diffusionnel lors duquel il peut séjourner plusieurs fois à

l'intérieur de la cage. La différence de taille critique de la cage pour contenir les atomes H et D a été attribué à un effet isotopique.

VI.4 Conclusion sur les résultats expérimentaux

L'étude expérimentale sur la spectroscopie des molécules d'eau à l'intérieur d'agrégats de gaz rares a montré que l'influence de l'environnement peut fortement modifier les voies réactionnelles dans la limite des très hautes pressions, voire de l'état condensé. En phase condensée, un complexe peut se former autour d'une molécule d'eau. Ce phénomène peut aboutir à un effet de cage sur les produits issus de son processus de dissociation (fragments neutres) ou d'ionisation (ion et électron).

Nous avons étudié plusieurs systèmes modèles d'agrégats constitués d'atomes d'hélium, de néon et d'argon, qui ne forment pas de complexes stables dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, l'énergie de liaison entre les atomes de ces agrégats diffère selon leurs natures, ce qui permet d'observer l'effet de la rigidité de la matrice.

Lors de l'étude des agrégats $\text{H}_2\text{O}@\text{He}_N$, nous avons constaté que les atomes d'hélium n'ont pas d'influence sur la dissociation en fragments neutres. Ceci s'explique par le fait qu'un agrégat d'hélium est trop mou pour contenir les fragments lourds, qui possèdent une trop grande énergie cinétique. Cependant, nous avons constaté que la voie réactionnelle d'ionisation est fortement atténuée. Ce phénomène est caractérisé par un mécanisme d'ionisation spécifique, « l'émission thermoïonique ». Une interaction répulsive entre la matrice et l'électron induit la création d'une cavité, dans laquelle il reste confiné, avec une énergie fortement atténuée jusqu'à une température proche de celle des agrégats (0,4 K). Ceci aboutit à la recombinaison d'un photoélectron avec un ion dans l'agrégat d'hélium.

L'expérience sur les agrégats de néon montre qu'ils sont suffisamment mous pour permettre un dopage efficace de ses sites volumiques. Cependant, le couplage entre une molécule dopante et l'agrégat est fort, ce qui modifie la voie réactionnelle de dissociation en fragments neutres. Les fragments, qui disposent initialement d'une énergie rotationnelle importante, sont refroidis à l'intérieur de l'agrégat (jusqu'à sa température $T = 10$ K) pendant un court temps de séjour. Par contre, un agrégat n'est pas assez rigide pour piéger les produits de dissociation qui le quitte ensuite définitivement.

L'étude des agrégats $\text{H}_2\text{O}@\text{Ar}_N$ a montré que les agrégats d'argon sont trop rigides pour permettre à une molécule d'eau de pénétrer à l'intérieur de l'agrégat. Ce phénomène a

été justifié par le fait que le dopage à l'aide un jet moléculaire aboutit au peuplement des sites surfaciques. Dans ce cas, l'interaction entre une molécule et l'agrégat reste très limitée.

Nous avons donc réalisé une expérience qui permet à la molécule d'eau de se positionner au centre d'un agrégat d'argon par une technique de dopage multiple. Dans cette expérience un agrégat de néon est tout d'abord créé. Un premier jet moléculaire permet de le doper par une molécule d'eau. A l'aide d'un second jet atomique, des atomes d'argon ont été déposés en couches autour de la molécule d'eau. Pour la première fois, nous avons mis en évidence l'« effet de cage » des agrégats sur la prédissociation des molécules d'eau. Il se manifeste par le quenching des produits excités OH(A)/OD(A) par les fragments rapides H/D piégés à l'intérieur d'une cavité formée par les atomes d'argon. Par ailleurs, nous avons constaté un effet isotopique sur la taille critique d'une cage qui permet de piéger les atomes rapides H et D.

L'étude spectroscopique des molécules d'eau ainsi que des fragments issus de leur prédissociation permet d'accéder à la température de l'environnement condensé. Des calculs théoriques effectués à partir des spectres d'excitation et de fluorescence expérimentaux ont permis de remonter à la température des agrégats avec une précision de 5 K pour H_2O et 10 K pour OH.

Notons que l'étude de la fluorescence de la transition $\tilde{\text{C}} \rightarrow \tilde{\text{A}}$ des molécules d'eau aurait pu être très efficace pour caractériser leur processus de prédissociation. L'expérience ne permet toutefois pas de le faire par une excitation photonique à l'aide du rayonnement synchrotron. L'état $\tilde{\text{C}}$ prédissocie en effet très rapidement vers l'état $\tilde{\text{B}}$ ($\tau = 2,5$ ps), pour donner naissance aux fragments OH(A) + H. L'intensité de cette fluorescence ainsi que la densité d'agrégats dans le jet sont en effet trop faibles. Des sources de lumière intenses (laser) sont nécessaires pour ce type d'expérience.

VII. Conclusion

Cette thèse a été consacrée à l'étude de la spectroscopie des molécules H₂O et D₂O dans un environnement gazeux à basse pression jusqu'à l'état condensé. Nous avons cherché à apporter les éléments nécessaires pour appliquer la méthode FIL aux mesures de température dans des milieux gazeux sous pression. L'intérêt de cette approche est justifié par la courte durée de vie de la molécule d'eau dans l'état électronique \tilde{C} , ce qui permet de la considérer comme un émetteur libre jusqu'à des pressions de l'ordre d'une centaine de bars.

L'étude bibliographique que nous avons réalisée a montré qu'il est envisageable d'appliquer cette méthode aux molécules d'eau, en les excitant vers l'état électronique \tilde{C} , ce qui nécessite une énergie d'environ 10 eV. Cet état est accessible par un processus d'absorption à 1 photon ainsi que par un processus d'absorption non linéaire à plusieurs photons. Une excitation laser à 2 photons de 5 eV nécessite une densité de puissance typique de l'ordre de 1 GW/cm². La durée de vie de l'état excité \tilde{C} est très courte (~ 1 ps), du fait de sa prédissociation en OH(X, A) et H. La fluorescence de OH(A \rightarrow X)/OD(A \rightarrow X) autour de 315 nm a fait l'objet de nombreuses études. La transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ est permise et peut être observée en fluorescence autour de 420 nm. Le rendement quantique de cette fluorescence est toutefois faible, ce qui rend difficile son observation. Cette étude nous a permis de choisir nos moyens expérimentaux. Par la suite, nous avons réalisé une étude spectroscopique des molécules H₂O et D₂O par une excitation à 1 photon (rayonnement synchrotron) et à 2 photons (laser accordable).

Dans la partie théorique, nous avons effectué les calculs numériques des spectres d'excitation $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ à 1 et à 2 photons de la fluorescence de la transition $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$ des molécules H₂O et D₂O pour différentes populations rotationnelles définies par la température ambiante. Ces calculs nous ont permis de choisir deux longueurs d'onde d'excitation (λ_1, λ_2) pour H₂O et D₂O, dont le rapport des intensités de fluorescence r est le plus sensible à la température, et de calculer une courbe de calibration $r(T)$.

Nous avons ainsi réalisé un montage expérimental pour mesurer les spectres de fluorescence et d'excitation des molécules d'eau. Les particularités de ce montage sont les cellules spectroscopiques adaptées à la fois aux mesures sous vide et à haute pression et l'automatisation complète de l'acquisition et du traitement intermédiaire des données brutes. Le pilotage de l'appareillage a été effectué grâce à un programme réalisé à partir du logiciel « Labview ».

La partie suivante a été consacrée à l'étude expérimentale de la spectroscopie des molécules H₂O et D₂O sous l'effet d'une excitation à 2 photons. Nous avons réussi à observer les spectres de la fluorescence transitoire $\tilde{C} \rightarrow \tilde{A}$, qui apparaît lors de la prédissociation de la molécule. A l'aide de ces mesures, nous avons mesuré pour la première fois les spectres d'excitation complets $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ entre 245 et 250 nm. Les spectres d'excitation nous ont permis de quantifier les transferts d'énergie internes de H₂O(\tilde{C}) par couplage homogène et hétérogène des états excités $\tilde{C} \leftrightarrow \tilde{B}$, ainsi que les effets d'ionisation des molécules d'eau. Un bon accord entre les spectres théoriques et expérimentaux a été obtenu.

Cette expérience nous a aussi permis d'acquérir des spectres de fluorescence de D₂O sous pression variable entre 0 à 170 bars, grâce à une cellule spectroscopique spécialement conçue pour nos conditions. Nous avons suivi l'évolution du signal de fluorescence des molécules d'eau en fonction de la pression de gaz. Nous avons constaté que le spectre de fluorescence s'affaiblit avec l'augmentation de la pression d'azote. Nous avons attribué cet effet à la formation de complexes entre N₂ et de D₂O sous l'irradiation du laser. Nous avons évoqué une hypothèse de création des hydrates d'azote stabilisés par la présence de radicaux OD. Il est toutefois nécessaire d'approfondir les analyses pour nous permettre de conclure définitivement quant au processus de formation de ce composé.

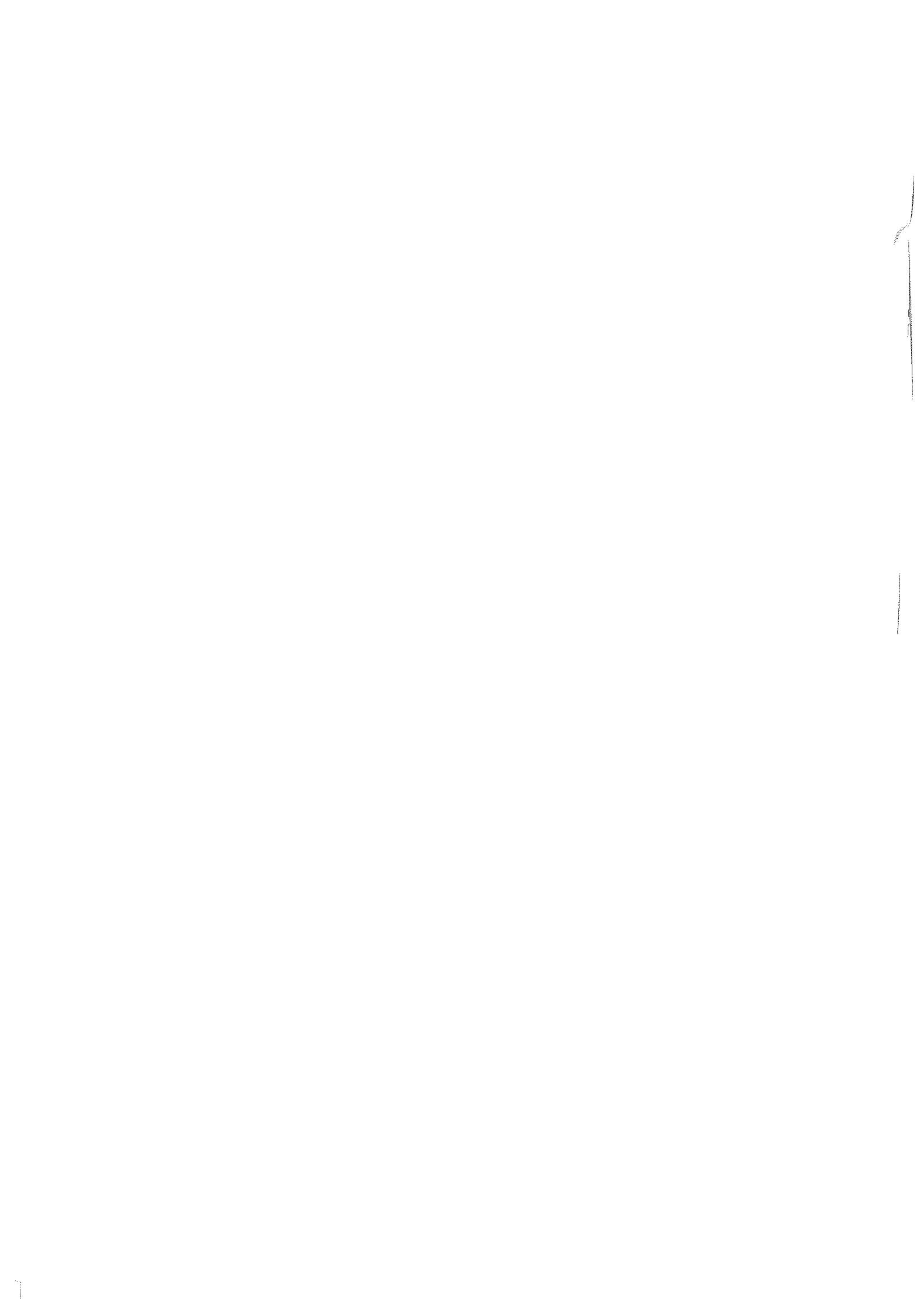
Par la suite, nous avons étudié la spectroscopie des molécules d'eau isolées dans une matrice condensée par une excitation à 1 photon. Cette étude peut caractériser la limite des très hautes densités de gaz, dans laquelle des agrégats solides apparaissent. Ces expériences ont été réalisées sur le montage expérimental CLULU au laboratoire HASYLAB (Hambourg). Les agrégats ont été créés par l'expansion adiabatique de gaz rares d'hélium, de néon et d'argon. La molécule d'eau a été placée à l'intérieur de l'agrégat grâce à une technique de jets croisés.

Lors de l'étude expérimentale des agrégats H₂O@He_N, nous avons constaté que la matrice d'hélium n'a aucun effet sur la voie réactionnelle de dissociation en fragments neutres. Par ailleurs, la voie réactionnelle d'ionisation est fortement supprimée. Ce phénomène est caractérisé par un mécanisme d'ionisation spécifique, « l'émission thermoïonique ». Une interaction répulsive entre la matrice et l'électron induit la création d'une cavité, dans laquelle il reste confiné, avec une énergie fortement atténuée jusqu'à une température proche de celle des agrégats (0,4 K). Ceci aboutit à la recombinaison d'un photoélectron avec un ion à l'intérieur de l'agrégat d'hélium. L'expérience sur les agrégats de néon montre que le dopage des sites volumiques par les molécules d'eau est efficace. Le

couplage entre une molécule dopante et l'agrégat modifie la voie réactionnelle de dissociation en fragments neutres. De plus, les fragments réactionnels OH(A) sont refroidis à l'intérieur de l'agrégat jusqu'à sa température, qui vaut $T = 10$ K. L'étude des agrégats $H_2O@Ar_N$ a montré que les agrégats d'argon sont trop rigides pour permettre à une molécule d'eau de pénétrer à l'intérieur de l'agrégat. Dans ce cas, l'interaction entre une molécule et l'agrégat reste très limitée. Nous avons ensuite réalisé une expérience qui permet à la molécule d'eau de se positionner au centre d'un agrégat d'argon, par une technique de dopage multiple. Pour la première fois, *l'effet de cage* a été mis en évidence dans les agrégats. Il se manifeste par le quenching des produits excités OH(A)/OD(A) par les fragments rapides H/D piégés à l'intérieur d'une cavité formée par les atomes d'argon. Ce phénomène a été étudié en fonction de la taille des agrégats d'argon. L'étude comparative des agrégats dopés par des molécules H_2O et D_2O a montré un effet isotopique sur la taille critique de la cage qui permet de piéger les atomes rapides H et D.

Ces études expérimentales nous ont permis de comprendre les limites d'application de la méthode FIL des molécules d'eau aux mesures de température d'un gaz, depuis les basses pressions jusqu'aux condensats. Entre autre, le signal de fluorescence ne doit pas être pollué par des contributions induites par l'environnement, et des liaisons chimiques fortes ne doivent pas exister entre la molécule d'eau et le gaz sous pression. Il est également nécessaire de tenir compte des interactions entre le rayonnement laser intense (excitation à plusieurs photons) et le gaz, afin de ne pas aboutir à la création d'un plasma. Cette étude préalable est nécessaire avant de procéder à des mesures de température par la méthode FIL des molécules d'eau. Elle nous a permis notamment d'en déduire des limites d'application.

Par la suite, nous pouvons envisager une étude spectroscopique des molécules d'eau dans des conditions dynamiques de flux d'un gaz. Cette étude pourra être réalisée à partir de l'expansion adiabatique d'un fluide à haute pression, voire en conditions supercritiques (procédé RESS – *Rapid Expansion of Supercritical Solution*). Ceci pourra permettre une observation directe de la réponse optique, sans aucune contrainte liée à la pollution du milieu statique et des fenêtres de la cellule de fluorescence.



IX. REFERENCES

- Andresen P., Rothe E.W., J. Chem. Phys. **86** (1982), 270
- Andresen P., Rothe E.W., J. Mol. Spect. **103** (1984), 436
- Andresen P., Schinke R., *Molecular Photodissociation Dynamics*, Ed. Ashfold et Bagott J.E. (Royal Society of Chemistry, London 1987)
- Andresen P., Bath A., Gröger W., Lülf H.W., Meijer G., ter Meulen J.J., Appl. Opt. **27** (1988), 365
- Ashfold M.N.R., Bayley J.M., Dixon R.N., Chem. Phys. **84** (1984), 35
- Ashfold M.N.R., Bayley J.M., Dixon R.N., Can. J. Phys. **62** (1984), 1806
- Ashfold M.N.R., Mol. Phys. **58** (1986), 1
- Bayley A.E., Heard D.E., Henderson D.A., Paul P.H., Chem. Phys. Lett. **302** (1998), 132
- Benvenuti P., Wurm K., Astron. & Astrophys. **31** (1974), 121
- Bonn R.T., Wheeler M.D., Lester M.I., J. Chem. Phys. **112** (2000), 4942
- Brophy J.H., Silver J.A., Kinsey J.L., Chem. Phys. Lett. **28** (1974), 418
- Brus L.E., Bondybey V.E., J. Chem. Phys. **63** (1975), 786
- Brzozowski J., Erman P, Lyyra M., Phys. Scripta **17** (1978), 507
- Carrington T., J. Chem. Phys. **41** (1964), 2012
- Chen Kuo-mei, Yeung Edward S., J. Chem. Phys. **69** (1978), 43
- Cheng B.-M., Lo W.-J., Lai L.-H., Hung W.-C., Lee Y.-P., J. Chem. Phys. **103** (1995), 6303
- Chergui M., Schwentner N., Stepanenko V., Chem. Phys. **187** (1994), 153
- Chun-Ru Wang, Rong-Bin Huang, Zhao-Yang Liu, Lan-Sun Zheng, Chem. Phys. Lett. **227** (1994), 103
- Cohle A.R.H., *Table Wave numbers for the Calibration of Infrared Spectrometers* (Pergamon, Oxford 1977)

Diercksen G.H.F., Kraemer W.P., Rescigno T.N., Bender C.F., McKoy B.V., Langhoff S.R., Langhoff P.W., J. Chem. Phys. **76** (1982), 1043

Dixon R.N., Bayley J.M., Ashfold M.N.R., Chem. Phys. **84** (1984), 21

Dixon R.N., J. Chem. Phys. **102** (1995), 301

Docker M.P., Hodgson A., Simons J.P., Mol. Phys. **57** (1986), 129

Dutuit O., Tabche-Fouhaile A., Nenner I., Frohlich H., Guyon P.M., J. Chem. Phys. **83** (1985), 584

Engel V., Staemmler V., Chem. Phys. Lett. **130** (1986), 413

Engel V., Meijer G., Bath A., Andresen P., Schinke R., J. Chem. Phys. **87** (1987), 4310

Englezos P., Ind. Eng. Chem. Res. **32** (1993), 1251

Farges J., De Feraudy M.F., Raoult B., Torchet G., Surf. Sci. **106** (1981), 95

Fillion J.H., communication privée (2001)

Fillion J.H., van Harreveld R., Ruiz J., Castillejo M., Zanganeh A.H., Lemaire J.L., van Hemert M.C., Rostas F., J. Phys. Chem. A **105** (2001), 11414

Flouquet F., Horsley J.A., J. Chem. Phys. **60** (1974), 3767

Flouquet F., thèse, Université d'Orsay, 1976

Fotakis C., McKendrick C.B., Donovan R.J., Chem. Phys. Lett. **80** (1981), 598

Fröchtenicht R., Kaloudis M., Koch M., Huisken F., J. Chem. Phys. **105** (1996), 6128

Gürtler P., Saile V., Koch E.E., Chem. Phys. Lett. **51** (1977), 386

H. Haberland (ed.), Clusters of Atoms and Molecules, Vol. I + II, Springer Series of Chemical Physics, Vol. 52 et 56 (1994)

Hagena O.F., Surf. Sci. **106** (1981), 101

Hagena O.F., Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **4** (1987), 291

- Häusler D., Andresen P., Schinke R., J. Chem. Phys. **87** (1987), 3949
- Hertzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules* (van Nostrand D. Company, Inc., 1966)
- Hertzberg G., Lew H., Astron. & Astrophys. **31** (1974), 123
- Heumann B., Kühl K., Weide K., Düren R., Hess B., Meier U., Peyerimhoff S.D., Schinke R., Chem. Phys. Lett. **166** (1990), 385
- Ho T.-S., Rabitz H., Choi S.E., Lester M.I., J. Chem. Phys. **104** (1996), 1187
- Hodgson A., Simons J.P., Ashfold M.N.R., Bayley J.M., Dixon R.N., Chem. Phys. Lett. **107** (1984), 1
- Hodgson A., Simons J.P., Ashfold M.N.R., Bayley J.M., Dixon R.N., Mol. Phys. **54** (1985), 351
- Johns J.W.C., Can. J. Phys. **41** (1963), 290
- Johns J.W.C., Can. J. Phys. **49** (1971), 944
- Joppien M., thèse, Université de Hambourg, 1994
- Joppien M., Karnbach R., Möller T., Phys. Rev. Lett. **71** (1993), 2654
- Joppien M., Karnbach R., Möller T., Phys. Rev. B **47** (1993), 12984
- Jortner J., Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters **24** (1992), 247
- Kanaev A.V., Museur L., Laarmann T., Monticone S., Castex M.C., von Haeften K., Möller T., J. Chem. Phys. **115** (2001), n°22
- Kanaev A.V., Museur L., Edery F., Laarmann T., Möller T., J. Chem. Phys. **117** (2002), n°20
- Kanaev A.V., Museur L., Edery F., Laarmann T., Möller T., Eur. Phys. J. D **20** (2002), 261
- Kang S.-P., Lee H., J. Chem. Thermodynamics **33** (2001), 513
- Karnbach R., thèse, Université de Hambourg, 1993

Karnbach R., Joppien M., Möller T., J. Chem. Phys. **92** (1995), 499

Karnbach R., Castex M.C., Keto J.W., Joppien M., Wormer J., Zimmerer G., Möller T., Chem. Phys. Lett. **203** (1993), 248

Karnbach R., Joppien M., Stapelfeldt J., Wörmer J., Möller T., Rev. Sci. Instrum. **64** (1993), 2838

Kindt J.T., Schmuttenmaer C.A., J. Chem. Phys. **106** (1997), 4389

Kuge H.-H., Kleinermanns, J. Chem. Phys. **90** (1989), 46

Laarmann T., thèse, Université de Hambourg, 2001

Laarmann T., von Haeften K., Wabnitz H., Möller T., J. Chem. Phys. **118** (2003), 3043

Lee L.C., Oren L., Phillips E., Judge D.L., J. Phys. B: At. Mol. Phys. **11** (1978), 47

Lee L.C., Suto M., Chem. Phys. **110** (1986), 161

Lew H., Heiber I., J. Chem. Phys. **58** (1973), 1246

Lew H., Can. J. Phys. **54**, 2028 (1976).

Lewerenz M., Schilling B., Toennies J.P., J. Chem. Phys. **102** (1995), 8191

Lewerenz M., Schilling B., Toennies J.P., J. Chem. Phys. **106** (1997), 5787

Liu S., Baćić Z., Moskowitz J.W., J. Chem. Phys. **101** (1994), 8310

Luque J., LIFBASE v.1.61, SRI International (mars 1999)

Meijer G., ter Meulen J.J., J. Chem. Phys. **85** (1986), 6914

Miller D.R., “*Free jet expansion*”, Atomic and Molecular Beam Method Vol. 1, ed. By G. Scoles (1986)

Miller D.R., “*Free jet expansion*”, Atomic and Molecular Beam Method Vol. I, p.14, ed. By G. Scoles (1988)

- Möller T., De Castro A.R.B., Von Haeften K., Kolmakov A., Laarmann T., Löfken J.O., Nowak C., Picucci F., Riedler M., Rienecker C., Wark A., Wolf M., J. Elec. Spec. Rel. Phen. **101** (1999), 185
- Mulliken R.S., Rev. Mod. Phys. **14** (1942), 204
- Murrel J.N., Carter S., Mills I.M., Guest M.F., Mol. Phys. **42** (1981), 605
- Peterka D.S., Lindiger A., Poisson L., Musahid A., Neumark D.M., Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 043401-1
- Polyanski O.L., Tennyson J., Bernath P.F., J. Mol. Spec. **186** (1997), 213
- Rivière Ph., Langlois S., Soufiani A., Taine J., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **53** (1995), n°2, 221
- Schinke R., Engel V., Steammler V.J., Chem. Phys. **83** (1985), 4522
- Schriever R., Chergui M., Kunz H., Stepanenko V., Schwentner N., J.Chem.Phys. **91** (1989), 4128
- Schwentner N., Koch E.-E., and Jortner J., *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases*, Springer Tracts in Modern Physics, vol.107, Springer, Berlin 1985
- Seo Y.-T., Kang S.-P., Fluid Phase Equilibria **189** (2001), 99
- Sloan E.D., *Clathrate Hydrates of Natural Gas*, 2nd edition, Marcel Dekker, N.Y. 1966
- Sorbie K.S., Murrell J.N., Mol. Phys. **29** (1975), n°5, 1387
- Stapelfeldt J., thèse, Université de Hambourg (1989)
- Striganov A.R., Sventitskii N.S., *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, IFI/Plenum, New York-Washington (1968), 345
- Tan K.H., Brion C.E., Van Der Leeuw Ph.E., Van der Wiel M.J., Chem. Phys. **29** (1978), 299
- Tarasova E.I., Ratner A.M., Stepanenko V.M., Chem. Phys. **187** (1994), 153
- Theodorakopoulos G., Nicolaidas C.A., Buenker R.J., Peyerimhoff S.D., Chem. Phys. Lett. **89** (1982), 164

Theodorakopoulos G., Petsalakis I.D., Buenker R.J., Chem. Phys. **96** (1985), 215

Toennies J.P., Vilesov A.F., Annu. Rev. Phys. Chem. **49** (1998), 1

Tom J.W., Debenedetti P.G., Journal of Aerosol Science **22** (1991), 555

Tsurubuchi S., Chem. Physics **10** (1975), 335

von Haeften K., de Castro A.R.B., Joppien M., Moussavizadeh L., von Pietrovski R., Möller T., Phys. Rev. Lett. **78** (1997), 4371

von Pietrowsky R., thèse, Université de Hambourg, 1997

W. King G., Hainer R.M., C. Cross P., J. Chem. Phys. **11** (1943), 27

Walsh A.D., J. Chem. Society (1953), 2260

Wang S.C. Phys. Rev. **34** (1929), 243

Wang H.-T, Felps W.S., McGlynn, J. Chem. Phys. **67** (1977), 2614

Wormer J., Joppien M., Zimmerer G., Möller T., Phys. Rev. Lett. **67** (1991), 2053

Wormer J., Karnbach R., Joppien M., Möller T., J. Chem. Phys. **104** (1996), 8269

Wu C.Y.R., Judge D.L. J. Chem. Phys. **89** (1988), 6275

Yarkony D.R., J. Chem. Phys. **97** (1992), 1838

Yoshino K. Esmond J.R., Parkinson W.H., Ito K., Matsui T., Chem. Phys. **211** (1996), 387

Zanganeh A.H., thèse, Université Paris XIII- Villetaneuse, 2000

Zanganeh A.H., Fillion J.H., Ruiz J., Castillejo M., Lemaire J.L., Shafizadeh N., Rostas F., J. Chem. Phys. **112** (2000), 5660

Zimmerer G., Nucl. Instr. and Meth. B **91** (1994), 601

Publications en cours de thèse

A.Kanaev, L.Museur, F.Edery, T.Laarmann and T.Möller, « Interface Excitons in Kr_mNe_N clusters: Role of the electron affinity in build up of the electronic structure », Phys. Rev. B 69 (2003) 125343.

A.Kanaev, L.Museur, F.Edery, T.Laarman and T.Möller, « Cage-induced quenching of OH(A)/OD(A) in small argon clusters embedded in large neon clusters », J. Chem. Phys. 120 (2003) 1801.

A. Kanaev, F. Edery, « Two-photon laser-induced fluorescence of H₂O and D₂O molecules in the ambient atmosphere », EPJ D 23 (2003) 257.

A. Kanaev, F. Edery, « Two-photon laser-induced fluorescence of H₂O and D₂O molecules in the ambient atmosphere », EPJ D 23 (2003) 257.

A. Kanaev, L. Museur, F. Edery, T. Laarman and T. Möller, « Photoexcitation of H₂O molecule in Rg_N clusters (Rg=He,Ne,Ar) », Eur. Phys. J. D, 20 (2002) 261.

RÉSUMÉ

La spectroscopie de fluorescence de molécules d'eau dans un environnement gazeux et confinées dans des agrégats de gaz rares a été étudiée. Le peuplement des états excités nécessite une énergie supérieure à 10 eV. Nous avons peuplé ces états par 2 photons laser et par 1 photon du rayonnement synchrotron. L'objectif est l'approche de mesures *in situ* de températures d'un milieu fluide sous pression par la méthode de Fluorescence Induite par Laser (FIL).

Nous avons développé une installation laser automatisée pour les études de fluorescence sous pression de 0 à 200 bar. Pour la première fois, les spectres d'excitation à 2 photons $\tilde{C}(v' = 0, J'_{K_A K_C}) \leftarrow \tilde{X}(v'' = 0, J''_{K_A K_C})$ des molécules H₂O et D₂O ont pu être mesurés entre 245 et 250 nm. Les résultats expérimentaux ont été confrontés à nos calculs théoriques des spectres. Nous avons comparé des modèles tenant compte des couplages électroniques homogènes et hétérogènes, ainsi que de l'ionisation des molécules par le laser. Nous avons observé de nouveaux complexes collisionnels sous des pressions d'azote supérieures à 5 bar. Nous les avons provisoirement attribués à des hydrates en phase solide, stabilisés par des liaisons OH(OD).

Les agrégats multicouches de gaz rares (He, Ne, Ar), dopés par des molécules d'eau ont été créés par la technique des jets croisés (Hasylab, Desy). Nous avons observé pour la première fois l'effet de la suppression de la voie d'ionisation de H₂O(D₂O) à l'intérieur d'un agrégat d'hélium. Nous avons montré que les agrégats de néon solvatent efficacement les molécules d'eau en les thermalisant, sans perturber leur structure électronique. Dans les agrégats d'argon, nous avons observé « l'effet de cage » sur la prédissociation de H₂O(D₂O). Il conduit à la recombinaison du fragment rapide H/D avec OH(A)/OD(A). Nous avons constaté un effet isotopique, entre H₂O et D₂O, sur la taille critique d'une cage.

Cette étude modèle débouche sur une application de mesures FIL *in situ* dans un fluide supercritique en expansion.

ABSTRACT

This study is devoted to the fluorescence spectroscopy of water molecules under pressure and confined in rare-gas clusters. A population of the excited states requires energy higher than 10 eV. This has been achieved by excitation involving two laser photons or one photon of synchrotron radiation. The goal of the study is to consider the laser-induced fluorescence (LIF) method for *in situ* measures of temperatures in dense fluids.

We developed a laser installation for studies of fluorescence of gases under vacuum conditions and under pressure up to 200 bar. For the first time, we have measured the two-photon fluorescence excitation spectra $\tilde{C}(v' = 0, J'_{K_A K_C}) \leftarrow \tilde{X}(v'' = 0, J''_{K_A K_C})$ of H₂O and D₂O molecules in the spectral range between 245 and 250 nm. The experimental results have been confronted to our theoretical calculations, which take into account homogeneous and heterogeneous state coupling and ionisation by laser photons. Under the nitrogen pressure above 5 bar we have observed a precipitation, which we have tentatively attributed to a formation of hydrates stabilized by OH(OD) groups.

Multishell rare-gas (He, Ne, Ar) clusters doped with water molecules have been produced by the crossbeam technique (Hasylab, Desy). We have observed for the first time the suppression of the excited ion yield from helium clusters. We have observed that water molecules efficiently dope bulk sites of neon clusters. Moreover, the molecules are rotationally cooled inside these clusters down to 10 K. Argon clusters produce the "cage effect" on the H₂O(D₂O) predissociation channel, which provide the recombination of rapid H/D atoms with excited OH(A)/OD(A) fragments. We have observed the isotopic effect on the critical size of the Ar-cavity.

This model study allows extension of the LIF method of temperature measurements for high gas pressures above 1 atm. A potential application for the rapid expansion of supercritical solution (RESS) experiment is suggested.