

Institut de Chimie Physique
de l'Université de Fribourg (Suisse)

**ETUDE DE MECANISMES DE DESACTIVATION
D'ANIONS TEMPORAIRES ET D'ETATS EXCITES
DE MOLECULES ORGANIQUES
PAR SPECTROSCOPIE D'IMPACT D'ELECTRONS**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Fribourg (Suisse)
pour l'obtention du grade de
Docteur ès sciences naturelles

par

CHRISTOPHE BULLIARD
de Arconciel (FR)

Thèse N° 1063

Multiprint Fribourg
1994

Acceptée par la Faculté des Sciences de l'Université de Fribourg (Suisse) sur la proposition de MM. les Professeurs M. Allan et E. Haselbach

Fribourg, le 24 février 1994

Le Doyen: M. le Professeur L. Schaller

A Sabine et Gérard, mes parents

Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur Michael Allan. Je tiens à le remercier chaleureusement pour son soutien continu, sa constante disponibilité à promulguer les conseils les plus judicieux et pour l'amabilité qu'il a bien voulu me témoigner.

Je remercie sincèrement M. le Professeur Edwin Haselbach pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant à l'Institut de Chimie Physique. Je lui suis reconnaissant de la grande liberté accordée à ce travail de recherche et de l'ambiance chaleureuse qu'il contribue à créer dans cet institut.

"L'essentiel est invisible pour les yeux"

A. de Saint-Exupéry

TABLE DES MATIERES

SUMMARY	vii
I. INTRODUCTION	1
I.1. Domaines d'application des études par impact d'électrons	1
I.2. Elaboration de ce travail	2
II. SPECTROSCOPIES D'IMPACT D'ELECTRONS	3
II.1. Collision électron-molécule	3
II.1.1. Phénomène de base	3
II.1.2. Section efficace de diffusion	4
II.2. Résonances	6
II.2.1. Processus résonant	6
II.2.2. Energie et durée de vie	7
II.2.3. Section efficace de diffusion résonante	7
II.2.4. Types de résonances	9
II.2.4.1. Résonances de forme (shape resonance)	9
II.2.4.2. Résonances de forme à coeur excité	11
II.2.4.3. Résonances de Feshbach	11
II.3. Méthodes expérimentales	13
II.3.1. Affinité électronique et énergie d'attachement de l'électron	13
II.3.2. Excitation électronique	14
II.3.2.1. Mécanisme résonant	14
II.3.2.2. Mécanismes non résonants (directs)	14
Echange d'électron	15
Interactions coulombiques	15
II.3.2.3. Règles de sélection	16
II.3.2.4. Etats de Rydberg	16
II.3.3. Attachement dissociatif	18
II.3.3.1. Section efficace d'attachement dissociatif	19
II.3.3.2. Relations énergétiques	20

	Seuil spectroscopique et seuil thermodynamique	20
	Répartition de l'énergie en excès	20
II.3.3.3.	Forme des bandes d'attachement dissociatif.....	22
II.3.3.4.	Symétrie et règles de sélection	24
	Règles de sélection dans l'attachement de l'électron	24
	Règles de sélection dans la dissociation de la résonance	25
II.4.	Spectroscopie photoélectronique	26
II.5.	Méthodes de calcul.....	27
II.5.1.	Méthodes ab initio et semi-empiriques.....	27
II.5.2.	Théorème de Koopmans	28
II.5.3.	Programmes	29
III.	APPAREILS	30
III.1.	Spectromètres d'impact d'électrons	30
III.1.1.	Schéma général.....	30
III.1.2.	Sources d'électrons	31
III.1.3.	Analyseurs électrostatiques	31
III.1.4.	Monochromateur trochoïdal	32
III.1.5.	Spectromètre de masse quadripolaire	34
III.1.6.	Détecteurs	37
III.2.	Spectromètre d'attachement dissociatif	38
III.2.1.	Description et historique.....	38
III.2.2.	Modes de fonctionnement	39
III.2.2.1.	Transmission électronique.....	39
III.2.2.2.	Spectre de masse.....	40
III.2.2.3.	Attachement dissociatif.....	40
III.2.2.4.	Energie cinétique des ions	41
III.2.3.	Modifications.....	42
III.2.4.	Spectromètre de masse	42
III.2.5.	Electronique.....	44
III.2.5.1.	Principe.....	44

III.2.5.2.	Optique électronique et ionique	46
III.2.5.3.	Electromètre	49
III.2.5.4.	Connexions et contrôle.....	50
III.2.5.5.	Signal d'ions	51
III.2.6.	Acquisition de données	52
III.2.6.1.	Description générale.....	52
III.2.6.2.	Cartes d'extension.....	53
	Carte d'entrée/sortie PIO-12	53
	Carte compteur CTM-05	53
	Carte IEEE-488	54
	Port RS232	54
III.2.6.3.	Programme	55
	Organigramme général.....	55
	Procédure d'acquisition	56
	Communication avec le spectromètre de masse	57
III.2.7.	Modifications futures	58
III.3.	Spectromètre trochoïdal.....	60
III.3.1.	Description	60
III.3.2.	Modes de fonctionnement	61
III.3.2.1.	Transmission électronique	61
III.3.2.2.	Perte d'énergie	62
III.3.2.3.	Dépendance d'énergie.....	63
III.4.	Spectromètre photoélectronique	65
IV.	RESULTATS ET DISCUSSIONS	66
IV.1.	Etude de l'éther de méthyle et de vinyle par spectroscopies d'impact d'électrons.....	66
IV.1.1.	Spectroscopie photoélectronique	66
IV.1.2.	Spectroscopie de perte d'énergie	68
IV.1.2.1.	Spectre à 20 eV d'énergie résiduelle	68
IV.1.2.2.	Spectres à basse énergie résiduelle.....	70
IV.1.3.	Spectroscopies d'anions.....	71
IV.1.4.	Spectroscopie d'attachement dissociatif	74
IV.1.4.1.	Résultats et assignation des bandes.....	74
IV.1.4.2.	Dissociation à 3 eV	75
IV.1.4.3.	Dissociations au-dessus de 6 eV	80
IV.1.4.4.	Ether d'éthyle et de vinyle	81

IV.1.5. Synthèses	82
IV.1.6. Conclusion	84
IV.2. Ethers méthyliques de composés insaturés	85
IV.2.1. Introduction	85
IV.2.2. Résultats expérimentaux	85
IV.2.3. Discussion	89
IV.2.4. Conclusion	90
IV.3. Systèmes benzyliques bromo-, chloro- dihalogénés	91
IV.3.1. Introduction	91
IV.3.2. Résultats expérimentaux	92
IV.3.2.1. Attachement dissociatif	92
IV.3.2.2. Etats électroniques du bromure d'o- chlorobenzyle et de son anion	99
Transmission électronique	100
Excitation électronique	100
Perte d'énergie	101
IV.3.2.3. Energie cinétique des ions	103
IV.3.3. Discussion	104
IV.3.4. Conclusion	106
IV.4. Composés dihalogénés mixtes saturés	108
IV.4.1. Introduction	108
IV.4.2. Résultats et discussion	109
IV.4.3. Conclusion	111
IV.5. Attachement dissociatif lié aux états excités	113
IV.5.1. Introduction	113
IV.5.2. Faits expérimentaux	113
IV.5.3. Proposition de mécanisme	115
IV.5.4. Conclusion	117
IV.6. Spectroscopie de perte d'énergie du fullérène C ₆₀	118
IV.6.1. Introduction	118
IV.6.1.1. Historique	118
IV.6.1.2. Propriétés	119
IV.6.1.3. Applications	120

IV.6.2. Modification de l'appareil	121
IV.6.3. Résultats expérimentaux	122
IV.6.3.1. Résumé	122
IV.6.3.2. Article	122
IV.6.3.3. Discussion	128
IV.6.4. Conclusion	129
IV.7. Etats électroniques des p-aminobenzonitriles substitués	130
IV.7.1. Introduction	130
IV.7.2. Le mécanisme TICT	131
IV.7.3. Etude des conformations par spectroscopie photoélectronique	134
IV.7.3.1. Méthode	134
IV.7.3.2. Résultats	136
IV.7.3.3. Angles de torsion	141
IV.7.3.4. Angle de pyramidalisation	143
IV.7.4. Transitions électroniques à l'état gazeux	145
IV.7.4.1. Résultats expérimentaux	145
DMABN	145
MMD	148
CBQ	150
BQ	152
IV.7.4.2. Discussion	154
IV.7.5. Etats anioniques	158
IV.7.6. Conclusion	160
IV.8. Alcènes pyramidalisés	161
IV.8.1. Introduction	161
IV.8.2. Résultats expérimentaux	162
IV.8.3. Préparation et isolation des composés	163
IV.8.4. Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-ène (hexahydropentalène)	164
IV.8.4.1. Spectre photoélectronique	164
IV.8.4.2. Spectres de perte d'énergie	165
IV.8.4.3. Spectres d'anions	168
IV.8.5. Tricyclo[3.3.2.0 ^{3,7}]-déc-3(7)-ène	171
IV.8.5.1. Spectre photoélectronique	171
IV.8.6. Tricyclo[3.3.3.0 ^{3,7}]-undéc-3(7)-ène	172
IV.8.6.1. Spectre photoélectronique	172

IV.8.6.2. Spectres de perte d'énergie	173
IV.8.6.3. Spectres d'anions.....	175
IV.8.7. Récapitulation des résultats	178
IV.8.8. La pyramidalisation	179
IV.8.9. Conclusion.....	185
IV.9. Spectres photoélectroniques de dérivés de la benzylamine ..	186
IV.9.1. Introduction	186
IV.9.2. Résultats et discussion.....	187
IV.9.3. Conclusion.....	191
IV.10. Tinuvin P.....	192
IV.10.1. Introduction	192
IV.10.2. Résultats expérimentaux.....	193
IV.10.3. Article	195
IV.10.4. Le mécanisme ESIPT	198
IV.10.5. Conclusion.....	199
V. CONCLUSION.....	200
REFERENCES.....	201
REMERCIEMENTS	213
CURRICULUM VITAE	214

SUMMARY

1. Method

The aim of this work is to apply the techniques of electron impact spectroscopy to the study of excited states of organic molecules and to the decay channels of their short-lived anions. The emphasis of this work lies in the dissociative channel, that is in the study of dissociative attachment.

Electron-molecule scattering may occur in two different ways, that is by a direct or a resonant mechanism. In the second one, the incident electron is attached to the target molecule for a time longer than the normal transit time through the molecule, forming a temporary negative ion which is called a resonance. The lifetime of this resonance depends both on the trapping efficiency and on the available decay channels. The two major channels are autodetachment of the electron, which can leave the target molecule in one of its vibrationally or electronically excited states, and the dissociation into negatively charged and neutral fragments.

There are four electron impact techniques leading to complementary information about states of neutral and anionic species:

- Electron transmission spectroscopy (ETS) is used to determine electron attachment energies. Its principle lies in the measurement of the attenuation of a quasi-monoenergetic electron beam travelling through a collision chamber filled with low-pressure gas. Electrons that undergo direct or resonant scattering change their direction and do not reach the beam collector, resulting in decrease of the transmitted current. Resonances are observed as structure in the derivative of the transmitted current, as they cause relatively narrow variations of the total scattering cross-section.
- Electron energy-loss spectroscopy (EELS) gives an insight into the excited states of the neutral molecules. Scattered electrons are analysed in energy after they have been extracted from the target chamber. The energy loss is given as the difference of the incident and residual energies. This method has the advantage in comparison with photon absorption, that forbidden transitions can be observed. A qualitative explanation for spin forbidden transitions lies in the exchange of two

electrons during the excitation, the ejected electron having not necessarily the same spin as the incoming one.

- Energy dependence spectroscopy (EDS) yields the excitation function. It is an alternative method for the determination of resonances, determined by measuring the incident energy at which the vibrational or electronic transition is the most favourable. It is more powerful than ETS in that broad resonances and resonances with very small cross sections can also be determined.
- Dissociative attachment spectroscopy (DAS) determines the fragmentation pathways to which the resonance is subjected. These are usually the simple cleavage of one bond, although mechanisms have been observed which are much more complex. The analysis of the kinetic energy of anionic fragments may give information about the electron affinity of that fragment or its bond dissociation energy, provided the threshold energy can be observed.

The study of electron-molecule interactions and of dissociation of short-lived anions is very useful for the understanding of technical and environmental systems in which they are involved, such as plasma etching, lasers, upper atmosphere and interstellar chemistry, electron-beam curing or degradation of halogenated pollutants.

2. Instrumental

The trochoidal electron spectrometer built at the University of Fribourg offers a particularly high sensitivity, allowing the measurement of processes with low cross sections. ETS, EELS and EDS studies were carried out with this instrument. In the case of trochoidal monochromator and analyser, the scattering angle is fixed. The spectrometer measures a superposition of 0° and 180° differential cross sections.

Part of this project was also concerned with further development of the dissociative attachment spectrometer built in this institute by Dressler and Allan. Installation of a high performance quadrupole mass filter increased sensitivity and mass resolution. Improvement of precision and efficiency of operation was achieved by changing the electronics controlling the whole instrument. All potentials are chosen on a personal computer and communicated

to the instrument by means of digital to analog converters. The signal can be read simultaneously from the electron collector and from the ion detector. This system allows semi-automatic measurement procedures, which are very useful for longer acquisitions. Further developments are foreseen, concerning the replacement of the ion optics.

3. Results

3.1. Dissociative attachment study of methyl vinyl ether

Dissociative attachment to methyl vinyl ether (MVE) leads to two complex decomposition mechanisms (i.e. not just simple bond breaking).

One of these occurs at low energy (around 3 eV), from the lowest shape resonance and gives rise to two fragment anions of mass 26 (C_2H_2^-) and 31 (CH_3O^-). Calculations of threshold energies indicate that molecular methanol has to be formed during this process, that is that two bonds must be broken and a new one formed. Study of the partially deuterated molecule $\text{D}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OCH}_3$ indicates that vinylidene and not acetylene anion is formed. A "concerted" mechanism is proposed to explain this experimental finding.

At higher energy, the vinyl moiety can lose a hydrogen atom. Deprotonated MVE has then enough time to rearrange and to dissociate into many fragments.

In the case of the ethyl vinyl ether, the deprotonation occurs already from the first resonance. Both mechanisms are then in competition.

3.2. Methyl ethers of unsaturated compounds

The goal of this project was to determine whether symmetry rules observed in dissociative attachment to chlorinated analogues were also valid with the less electronegative leaving group OCH_3 . Measurements were performed on MVE, allyl methyl ether (AME), anisole and benzyl methyl ether (BME).

Dissociative attachment to AME and BME produces only one kind of anionic fragment from the lowest π^* resonance, methoxy anion. In these compounds,

the $\sigma_{\text{C-OMe}}^*$ orbital can be populated in the lowest state of the anion by coupling with the π -system. Fast bond breaking is then possible.

The methoxy group is directly bound to the π -system in MVE and anisole. At low energy, they show either complex fragmentation processes (like MVE) or no anionic fragment at all (anisole). In that case, dissociation can only occur through slow processes involving excitation of vibrations to break the symmetry.

These results confirm former conclusions drawn for the chlorinated compounds.

3.3. Bromo-, chloro- mixed dihalogenated benzylic systems

Another way to observe the relative dissociation cross sections of unsaturated halogenated compounds is to have both the slow, symmetry forbidden and the fast, allowed dissociative channels available in the same molecule. This was achieved by the measurement of mixed α -(o,m,p)-dihalogenated toluenes. Halogens are bromine and chlorine and all six possible compounds were investigated.

Mass analysis of the ejected anionic fragments show that the halogen atom sitting in the benzylic position is produced with a much higher yield than the one attached directly to the benzene ring. The σ^* bond of the former lies out of the ring plane and thus can couple with the π system and be populated in the 2Π resonance from which the dissociation takes place. Observation of this direct competition between the two sites confirms the results obtained for chlorobenzene and benzyl chloride.

One of the compounds studied, o-chlorobenzyl bromide (yielding mainly Br^- at low electron energy) shows another dissociative attachment band at 4.5 eV, which dissociates exclusively to chloride anion and a neutral fragment. This system is thus an example of state selective reactivity.

3.4. Bromo-1, chloro-3 bicyclo [1.1.1] pentane

Due to their efficient electron capture, halogenated compounds have many potential applications, such as excimer lasers, ionosphere chemistry, plasma etching or gaseous dielectrics. The production of halogen anions from saturated

halogen compounds occurs after the capture of an electron into a low-lying orbital.

This compound contains two such $\sigma_{\text{C-X}}^*$ orbitals and calculations indicate that they should be 0.6 to 1 eV apart. This work examines whether chloride or bromide anions can be produced selectively by changing the incident energy of the electron, and thus attaching the electron selectively into the $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$ or $\sigma_{\text{C-Br}}^*$ molecular orbitals.

The resulting spectrum does not show such a behaviour. There is only one band, at the energy of the first resonance from which both chloride and bromide are produced. Calculations indicate that the lowest unoccupied molecular orbital is mainly centred on the C-Br bond. Chloride is observed, because the $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$ and the $\sigma_{\text{C-Br}}^*$ fragment orbitals can interact through the pseudo- π system of the bridge. In other words, the system "does not care" about the magnitude of the molecular orbital coefficients. The fact that the second resonance, mainly centred on the C-Cl moiety is not observed by dissociative attachment may be due to its much lower lifetime towards autodetachment; such lifetimes generally decrease rapidly with increasing energy.

Further investigations of the resonance energies by vibrational excitation are needed to confirm these assessments.

3.5. Relation between higher DA bands and excited states of neutral

Many results presented in the preceding sections, as well as in the literature, show dissociative attachment bands that occur at the same energy as the first singlet excitation of the neutral molecule. These findings indicate the general existence of a new class of Feshbach resonances coinciding in energy with the lowest singlet excited state of the neutral molecule.

The production of anionic fragments at high incident energy is generally related to the presence of a Feshbach resonance whose parent state is an excited state of the molecule. Feshbach resonances are lower in energy than their parent states. Shape resonances and core excited resonances at high energies usually do not result in fragment ion yields because they are too short-lived and decay preferentially to their parent states (ground state or triplet excited states, respectively).

The observation of fragment ion signal coinciding with the first excited state in many molecules thus indicates the existence of Feshbach resonances lying only slightly below the singlet excited state in these molecules. These Feshbach resonances cannot have double occupancy of Rydberg orbitals, as commonly assumed for Feshbach resonances, since they are clearly related to the valence excited states. We therefore conclude, in agreement with the propositions made previously by Dressler et al. for CS₂ and by Khvostenko et al. for several other molecules, that these resonances consist of a core in the valence excited state surrounded by an electron in a totally symmetrical and very diffuse orbital. Similar resonances have been proposed theoretically for He.

3.6. Energy-loss spectroscopy study of fullerene C₆₀

Since the discovery in 1985 of the stability of large carbon clusters, and the recent opportunity to prepare macroscopic amounts of C_m, a considerable amount of work has been devoted to the study of electronic states and spectroscopy of the fullerenes, both from theoretical and experimental points of view. This project represents the first published measurements of electron energy loss spectra of C₆₀ in the gas phase, at low energy and high resolution.

At high residual energy, the spectrum is very similar to optical spectra measured in solution. No characterisation of triplet states could be made, because of the very large number of transitions, even at low energy.

No resonant excitation of vibrational levels could be observed, nor higher-lying states of the anion. The molecule is so large that it may well capture definitively the extra electron, the resonant state being stabilised to the ground state of the anion by non-radiative processes.

The similarity of gas phase spectra with those measured in solid films confirms the very low interaction between neighbouring molecules in solid C₆₀.

3.7. Electronic states of substituted p-amino benzonitrile compounds

The dual fluorescence observed for some donor-acceptor molecules has been explained by the well-known mechanism of twisted-intramolecular-charge transfer (TICT). The phenomenon is observed in polar solvent and depends on

the possibility to cancel the conjugation between donor and acceptor moieties by rotation around a single bond.

Photoelectron spectra of 12 derivatives of p-aminobenzonitrile related to the TICT model were recorded and used to establish the twist angle between the amino and the aromatic moieties. The method consists of relating the separation of the first and third PES bands to the exchange integral between the nitrogen non-bonding orbital and the benzonitrile π -system. Limiting factors lie in the errors involved in the estimation of the base integrals by comparison with model compounds and in the approximation of the exchange integral as proportional to a cosine function of the twist angle. The twist angle was found to be significantly different from zero only for 4-dimethylamino-3,5-dimethylbenzonitrile (MMD).

The band shapes of the PE spectra are related to the pyramidalisation angles determined by semi-empirical AM1 methods. AM1 was found to successfully reproduce the qualitative trends in band widths. The width of the band was found to be a qualitative measure for the change in the pyramidalisation angle caused by the ionisation, except in MMD, where a substantial change in twist angle takes place.

Electron energy loss spectroscopy was used to describe the triplet and singlet excited states of dimethylaminobenzonitrile (DMABN), MMD, benzoquinuclidine (BQ) and cyanobenzoquinuclidine (CBQ), a pre-twisted derivative of aminobenzonitrile. The spectra were interpreted with qualitative arguments and comparison with results of semi-empirical calculations. A locally excited state 1L_b at 4.20 eV is the lowest singlet in DMABN. The 1L_a state, which correlates to the TICT state at 90° twist, is located at 4.56 eV and has a large oscillator strength. The TICT state may be expected to become the lowest state at 90° twist angle (i.e. in CBQ). The measurements of CBQ did not succeed in determining the TICT absorption, that is the transition $\pi_{ring}^* \leftarrow n_{NR2}$. Semi-empirical calculations show that the pyramidalisation angle plays an important role in the energy of this transition. Large pyramidalisation of the amino group causes an increase in the transition energy by stabilising the nitrogen lone pair, causing the TICT state to lie above the "locally excited" states in CBQ. In solution, the effect of the solvent lowers the TICT state energy and compensates for the pyramidalisation effect. The TICT state then becomes the lowest singlet state, as documented by absorption spectra in the literature.

The TICT state in MMD can thus be stabilised to become the lowest excited singlet by simultaneous twisting about the Ar-N bond and planarisation around

the N atom, explaining the observed TICT fluorescence in the gas phase. We predict that the TICT state of CBQ cannot produce the lowest fluorescence band in the gas phase, since the bonds around the N atom cannot become planar to make this state the lowest excited singlet.

3.8. Pyramidalised alkenes

The pyramidalisation of a C=C double bond has a pronounced effect on its reactivity and on the stereoselectivity of addition reactions to that bond. The out of plane bending of the $>C=C<$ moiety also causes a red-shift of its absorption spectrum. Theoretical investigations predicted that this red shift is due to the stabilisation of the LUMO, rather than to the destabilisation of the HOMO.

This effect is investigated by measuring the ionisation potentials, the electron affinity and the energy loss spectra of bicyclo[3.3.0]oct-1(4)-ene (**1**, a planar alkene) and tricyclo[3.3.3.0^{3,7}]-undec-3(7)-ene (**2**). The ionisation potential of tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]-dec-3(7)-ene (**3**) could also be obtained, after pyrolysis of a precursor compound.

Correlation of the measured values with the energies of the involved orbitals by means of Koopman's theorem indicates that the lowest unoccupied molecular orbital of **2** lies 0.7 eV below that of **1**. The increase in the energy of the HOMO in going from **1** to **3** is less than 0.3 eV.

Several theoretical methods are tested for the prediction of the energy of anion states. Ab initio method, in a 6-31G base, gives the best results.

The first singlet band of the bent compound lies 0.9 eV below the planar one. This red shift is thus shown to be due to stabilisation of the LUMO, rather than to destabilisation of the HOMO.

3.9. Photoelectron spectra of benzylamine derivatives

In order to draw multiple Rehm-Weller plots representing the fluorescence quenching rates of an electron acceptor as a function of the ionisation potential of different donors determined by P. Jacques and D. Pilloud, a precise interpretation of the photoelectron spectrum of benzylamine was required.

This objective was achieved by comparing this spectrum with those of several methoxy derivatives of benzylamine. The first band is now undoubtedly attributed to the ionisation from the benzene π -orbitals.

Despite this, benzylamine seems to act as a "n-donor" in solution. This fact can be caused by changes in the orbital ordering, due to solvent effects.

3.10. Tinuvin P

Tinuvin P is a very powerful photostabilizer used in industry to protect polymers. The usually accepted stabilising mechanism involving a keto-enol tautomerism in the excited state (ESIPT: Excited State Induced Proton Transfer) was subject to a controversy. It was proposed in the literature, that an unusually low-lying triplet state is responsible for the stabilising effect.

Energy loss spectroscopy revealed no such unusually low lying triplet state of this molecule. The ESIPT mechanism thus remains the most probable explanation for the photostabilizing effect.

4. Published Papers

- Ch. Bulliard and M. Allan, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 209(5,6), 434 - 437.
- J.M. Smith, D.A. Hrovat, W.T. Borden, M. Allan, K.R. Asmis, Ch. Bulliard, E. Haselbach and U.C. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3816 - 3817.
- M. Allan, K. Asmis, Ch. Bulliard, E. Haselbach and P. Suppan, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 993 - 994.

I. INTRODUCTION

La particule élémentaire que l'on nomme électron joue un rôle central dans la plupart des processus chimiques qui se déroulent tous les jours autour de nous. Le transfert d'électron est par exemple l'un des passages clé de la photosynthèse, mécanisme indispensable à la vie. On conçoit dès lors aisément qu'un intérêt énorme soit porté à la compréhension des processus chimiques, biochimiques et physiques intervenant dans le monde végétal et animal, dont l'élément central est un déplacement d'électron.

Les spectroscopies d'impact d'électrons offrent un bon moyen d'étude des interactions entre électron et molécule. D'abord reléguées dans les laboratoires de physique à l'étude d'espèces élémentaires, elles trouvent actuellement des applications en chimie. Ces méthodes ont pris leur essor grâce à l'amélioration constante des techniques du vide, des matériaux et des moyens de traitement de l'information. Ces méthodes ont fourni de nombreuses informations de qualité sur les propriétés quantiques et électroniques de molécules, sur le déroulement de réactions et sur la nature des intermédiaires de ces réactions. On trouvera l'historique et la description précise des spectroscopies d'impact d'électrons dans plusieurs ouvrages, dont ceux édités par Christophorou [1], par Massey [2] et par Shimamura et Takayanagi [3], ainsi que dans certains articles de revue [4,5] entre autres.

I.1. Domaines d'application des études par impact d'électrons

Les études par impact d'électrons trouvent leurs applications dans de nombreux domaines, qu'il s'agisse de technologie, de sciences ou d'environnement [6].

Au chapitre des applications technologiques, on citera les procédés faisant appel aux plasmas: lasers à gaz, lampes et lasers à vapeur de métal, détecteurs de radiation, interrupteurs à décharge diffuse, traitement de surface en plasma pour le développement de circuits imprimés... On utilise de plus en plus des faisceaux d'électrons pour le traitement de surfaces ou le durcissement de polymères [7]. Les faisceaux d'électrons sont également employés pour détruire les vapeurs de solvants organiques lors de procédés industriels [8]. Ces techniques servent encore à la fabrication de détecteurs chimiques ultrasensibles (pour la chromatographie, par exemple).

Parmi les applications scientifiques et environnementales, la plus ancienne est certainement l'étude de la haute atmosphère (ionosphère) que l'on peut modéliser à l'aide des sections efficaces de diffusion des électrons par des molécules. La production d'ozone est un exemple de synthèse chimique en phase gazeuse initiée par collision d'un faisceau d'électrons avec un gaz. En biologie et en biochimie, on applique ces techniques à la caractérisation de la perte d'énergie et des dommages causés aux tissus par certaines molécules. Le rôle tenu par les processus d'attachement dissociatif dans l'action toxique des composés halogénés sur l'organisme et sur l'environnement est d'intérêt primordial.

La compréhension des phénomènes d'interactions électron-molécule est la clé de tous ces systèmes qui ont une influence notable sur la qualité de notre vie.

I.2. Elaboration de ce travail

Le travail de thèse présenté ici se compose d'une part du développement du spectromètre d'attachement dissociatif construit à Fribourg [9] et d'autre part de l'étude des états anioniques de diverses molécules créés par impact d'électrons. L'installation d'un spectromètre de masse de bonne qualité et la construction d'une électronique de contrôle numérique permet un emploi encore plus précis du spectromètre d'attachement dissociatif. Le spectromètre trochoïdal construit par M. Allan [10] est utilisé pour l'étude de mécanismes de désactivation de résonances impliquant des transitions électroniques interdites optiquement, ainsi qu'à la détermination de propriétés telles que les affinités électroniques, importantes du point de vue de la chimie.

II. SPECTROSCOPIES D'IMPACT D'ELECTRONS

II.1. Collision électron-molécule

L'étude des collisions entre électrons et molécules, ainsi que des processus qui leur sont associés a fait l'objet de nombreuses revues de qualité. Nous citerons entre autres les ouvrages de Christophorou [1], McDaniel [11], Shimamura et Takayanagi [3] et Trulhar [12] ainsi que les articles de M. Allan [10], Jordan et Burrow [13,14], Morrison [5], Schulz [15,16], Simons et Jordan [17]. Nous nous contenterons d'une description sommaire des différents processus.

II.1.1. Phénomène de base

Une diffusion électronique est représentée schématiquement à la figure II.1-1. Un électron d'énergie incidente connue E_{in} entre en collision avec une molécule AB. La collision est appelée élastique, inélastique ou superélastique selon que l'énergie résiduelle de l'électron E_{res} est égale, inférieure ou supérieure à E_{in} . La perte d'énergie de l'électron ΔE est exprimée comme différence entre son énergie incidente et son énergie résiduelle et est égale à la somme des énergies d'excitations rotatoire, vibratoire et électronique :

$$\Delta E = E_{in} - E_{res} = \Delta E_{rot} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{el} \quad (II.1.1)$$

La masse de l'électron étant très faible par rapport à celle de la molécule, on néglige les contributions de la translation.

La distribution angulaire est déterminée par la nature de l'interaction et contient des informations sur les propriétés des états impliqués dans le processus d'excitation. Les études spectrométriques consistent à déterminer l'intensité de la diffusion, liée à la section efficace du processus.

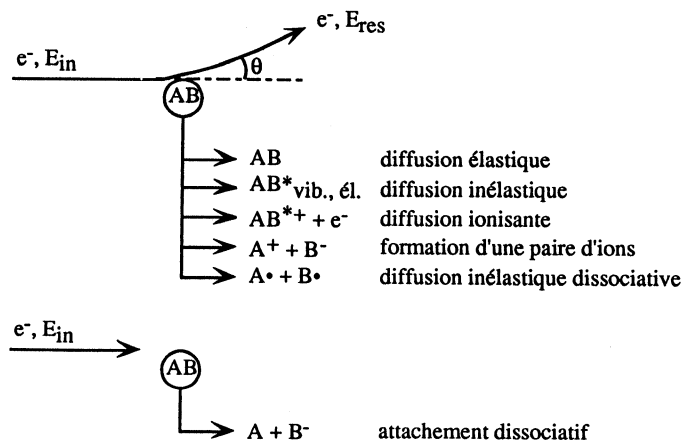


Fig. II.1-1. Représentation schématique d'une diffusion électronique et de ses principaux canaux de désactivation.

L'électron d'énergie incidente connue E_{in} entre en collision avec la molécule-cible AB. L'électron peut être diffusé dans la direction θ , soit de manière élastique, en laissant la cible dans le même état, soit après avoir communiqué à la molécule une partie $\Delta E = E_{in} - E_{res}$ de son énergie. La molécule excitée AB^* peut émettre un photon, ou se dissocier. Elle peut également capturer définitivement l'électron et se fragmenter en un anion et un radical stables. Ce processus est appelé attachement dissociatif.

II.1.2. Section efficace de diffusion

Soit un faisceau d'électrons traversant une chambre-cible remplie d'un gaz à basse pression. La décroissance dI de l'intensité I du courant d'électrons est fonction du chemin de collision x et de la densité N du gaz présent. La relation entre I et dI est donnée par :

$$dI = -\sigma_T \cdot I \cdot N \cdot dx \quad \text{ou} \quad I_t = I_0 \cdot e^{-\sigma_T \cdot N \cdot x} \quad (\text{II.1.2})$$

où I_t et I_0 sont respectivement le courant transmis et le courant incident.

La constante σ_T , appelée section efficace de collision, donne une mesure de la probabilité de collision. Elle a la dimension d'une surface et serait égale à πa^2 si l'électron était un point matériel et la molécule une sphère rigide de rayon a . Toutefois, en raison de la nature quantique et du caractère ondulatoire de

l'électron et comme la molécule ne possède pas de limite bien définie, la section efficace n'est pas une constante. Elle est fonction de l'énergie de collision.

La distribution angulaire des électrons diffusés est souvent nécessaire à l'interprétation des différents processus ayant lieu lors de la collision. Si l'on considère l'excitation d'une molécule vers un état final n par un électron diffusé selon une direction définie par les angles polaires θ et ϕ dans un angle solide $d\Omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$, on peut définir la section efficace différentielle $d\sigma_n(E_{in}, \theta, \phi)/d\Omega$. Dans la plupart des expériences, les molécules-cibles sont orientées au hasard et on ne peut déterminer que la moyenne des sections efficaces sur l'ensemble des orientations moléculaires. La section efficace devient alors indépendante de l'angle azimutal ϕ . De plus, la résolution en angle et en énergie d'un appareil n'est jamais parfaite, ce qui ne permet de mesurer que la section efficace moyenne selon différents paramètres expérimentaux. La section efficace différentielle DCS_n mesurée pour une énergie E_{in} est alors donnée par :

$$DCS_n(\theta, E_{in}) = \frac{d\sigma_n(E_{in}, \theta)}{d\Omega} \quad (\text{II.1.3})$$

La section efficace intégrale est obtenue par intégration de II.1.3 sur tous les angles de diffusion θ :

$$\sigma_n(E_{in}) = 2\pi \int \frac{d\sigma_n(E_{in}, \theta)}{d\Omega} \sin\theta \cdot d\theta \quad (\text{II.1.4})$$

La section efficace totale de diffusion σ_T est égale à la somme des sections efficaces intégrales pour chaque processus énergétiquement accessible :

$$\sigma_T = \sum_n \sigma_n(E_{in}) \quad (\text{II.1.5})$$

Lors de nombreuses expériences, la densité du gaz et la sensibilité absolue de l'instrument ne sont pas connues précisément et on ne peut déterminer que des sections efficaces relatives. Les ordonnées des spectres sont alors données en unités arbitraires, comme c'est le cas dans ce travail.

II.2. Résonances

Le phénomène de résonance apparaît lors d'une diffusion électronique lorsque, à certaines énergies incidentes plus ou moins bien définies, l'électron reste attaché à la molécule-cible pour un temps supérieur à la durée d'un simple passage à travers cette molécule [15]. En raison de sa très courte durée de vie (souvent inférieure au temps d'une vibration), l'anion temporaire formé, appelé résonance, peut être considéré comme un état non stationnaire de la molécule (ou de l'atome). La résonance cause une variation importante de certaines sections efficaces de diffusion et peut ainsi être observée sous la forme d'une structure fine (souvent un pic) dans la dépendance en énergie incidente de la section efficace de diffusion d'un processus adéquat.

II.2.1. Processus résonant

On peut concevoir le phénomène résonant comme un processus en deux étapes (fig. II.2-1). L'électron est d'abord capturé par la molécule pour former un anion temporaire. Dans un deuxième temps, la résonance se désactive dans un état plus stable. Le canal de désactivation le plus rapide et le plus fréquent d'une résonance de forme est la perte d'un électron pour former la molécule neutre dans son état fondamental ou dans un état excité (électronique, vibratoire ou rotatoire). Un autre canal important est l'attachement dissociatif, lors duquel la résonance se dissocie en un anion stable et un ou plusieurs fragments neutres.

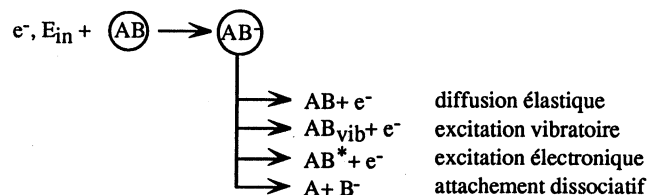


Fig. II.2-1. Représentation du phénomène résonant comme processus en deux étapes, et quelques canaux de désactivation.

II.2.2. Énergie et durée de vie

Un électron lié à une molécule est caractérisé par une fonction d'onde Ψ_n dont la dépendance du temps peut être exprimée comme :

$$\Psi_n \propto \exp\left[\frac{-iE_n t}{\hbar}\right] \quad (\text{II.2.1})$$

où $\hbar = 2\pi\hbar$ est la constante de Planck et E_n la valeur propre de l'énergie [18]. La densité de probabilité $|\Psi_n|^2$ est indépendante du temps et l'état est stationnaire, dans la mesure où l'on néglige l'interaction avec le champ de radiation. Les états excités stationnaires d'une molécule peuvent être désactivés par émission d'un photon (et non pas d'un électron).

Un état résonant d'un ion négatif temporaire est un état non stationnaire du système électron-molécule. Son énergie est complexe et vaut :

$$W = E_n - \frac{1}{2} i\Gamma_n \quad (\text{II.2.2})$$

La densité de probabilité

$$|\Psi_n|^2 \propto \exp\left[\frac{-\Gamma_n t}{\hbar}\right] \quad (\text{II.2.3})$$

est maintenant dépendante du temps et l'état peut se désactiver par émission d'un électron dans une durée de vie d'autodétachement caractéristique :

$$\tau_a = \frac{\hbar}{\Gamma_n} \quad (\text{II.2.4})$$

Γ_n est la largeur de la résonance, c'est-à-dire l'intervalle d'énergie sur lequel la résonance a un grand effet sur la diffusion. τ_a est la durée de vie de la résonance relativement à l'autodétachement. Comme le montre la relation II.2.4, ces deux grandeurs sont reliées par le principe d'incertitude de Heisenberg.

II.2.3. Section efficace de diffusion résonante

La dépendance en énergie de la section efficace de diffusion d'une onde sphérique dans le voisinage d'une résonance avec un seul canal de désactivation

peut être donnée par la relation II.2.5, connue sous le nom de formule de Breit-Wigner [19].

$$\sigma(E_{in}) \propto \frac{4\pi}{k^2} \left| \underbrace{A}_{\text{direct}} + \underbrace{\frac{\Gamma_n}{E_{in} - E_n + \frac{i\Gamma_n}{2}}}_{\text{résonant}} \right|^2 \quad (\text{II.2.5})$$

E_{in} représente l'énergie incidente, E_n l'énergie de la résonance et k le nombre d'onde $2\pi/\lambda$. Cette expression comprend deux termes, l'un, A , exprimant la contribution de la diffusion directe par le potentiel, l'autre celle de la diffusion résonante. Lorsque la diffusion directe est faible par rapport à la contribution résonante, la section efficace est maximale à l'énergie E_n de la résonance et la largeur à mi-hauteur est Γ_n . La contribution résonante de la section efficace est exprimée par:

$$\sigma(E_{in}) \propto \frac{4\pi}{k^2} \cdot \frac{\Gamma_n^2}{(E_{in} - E_n)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma_n\right)^2} \quad (\text{II.2.6})$$

ou

$$\sigma(E_{in}) \propto \frac{4\pi}{k^2} \cdot \frac{\Gamma_{in}\Gamma_{out}}{(E_{in} - E_n)^2 + \left(\frac{1}{2}\Gamma\right)^2} \quad (\text{II.2.7})$$

dans le cas d'une diffusion inélastique, c.-à-d. lorsque l'état vers lequel la désactivation a lieu n'est pas l'état initial (par exemple, si la molécule est excitée). Γ_{in} est alors la largeur pour la désactivation vers l'état fondamental plus un électron libre et Γ_{out} la largeur partielle pour la désactivation vers l'état excité plus un électron libre.

En réalité, des interférences entre les ondes pour les diffusions directe et résonante compliquent la forme de la section efficace.

La formule de Fano [20,21] permet d'évaluer le profil de ligne des résonances:

$$\sigma(E_{in}) = \sigma_{dir} + \sigma_{res} \left[\frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} \right] \text{ où } \varepsilon = \frac{E_{in}-E_n}{\frac{1}{2}\Gamma_n} \quad (\text{II.2.8})$$

σ_{direct} et σ_{res} représentent les contributions directe et résonante à la section efficace. Le paramètre q est appelé index de profil de ligne. Il s'agit d'une valeur positive ou négative que l'on peut déterminer expérimentalement.

II.2.4. Types de résonances

On appelle parent électronique d'une résonance l'état de la molécule neutre obtenu en enlevant formellement l'électron capturé. Il s'agit de l'état fondamental ou d'un état excité de la molécule-cible.

La durée de vie d'une résonance, comprise généralement entre 10^{-15} et 10^{-13} s, dépend de l'efficacité de la capture de l'électron. Les résonances dont la durée de vie est relativement longue sont souvent structurées, en raison du mouvement des noyaux, tandis que celles dont l'électron se détache dans un temps très court par rapport à la durée de vie nécessaire à un mouvement important des noyaux sont larges et non structurées.

On distingue différents types de résonance, selon le mode d'attachement de l'électron, la structure électronique et l'énergie relative de l'anion temporaire et de son parent.

II.2.4.1. Résonances de forme (shape resonance)

Ce type de résonance est appelé ainsi parce que l'électron est piégé par "la forme" du potentiel de la molécule. Le flux d'électrons peut être considéré comme une onde plane contenant toutes les composantes du moment angulaire. Si l'atome possède une orbitale vacante, énergétiquement accessible, caractérisée par un moment angulaire ℓ , un électron ayant cette symétrie adaptée à l'orbitale peut être capturé. Ce processus est illustré à la figure II.2-2.

A grande distance, l'interaction électron-atome comprend deux termes importants: un potentiel de polarisation attractif et un potentiel centrifuge répulsif. Lorsque ℓ est différent de zéro, ces deux termes se combinent pour former une barrière de la forme

$$V(r) = -\frac{\alpha}{2r^4} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \quad (\text{II.2.9})$$

α : polarisabilité

r : distance électron-atome

A plus courte distance, la grande pente est due aux forces de Coulomb.

Si l'énergie de l'électron incident est appropriée, c'est-à-dire si sa fonction d'onde est "ajustée" à la forme du potentiel, il y est piégé, formant ainsi l'anion temporaire. Sa durée de vie est finie et est déterminée par le passage au travers de la barrière de moment angulaire par effet tunnel.

Le principe est le même pour les molécules, bien que la représentation ne soit pas aussi simple, car l'électron ne se déplace plus dans un potentiel central. La valeur unique de ℓ est alors remplacée par une somme infinie de composantes du moment angulaire, déterminées par la symétrie de la distribution de charges des orbitales vacantes de la molécule-cible. Pour des molécules hautement symétriques, quelques valeurs de ℓ suffisent ($\ell=2$ pour l'azote, $\ell=1$ et $\ell=2$ pour le CO, ...[10,16]).

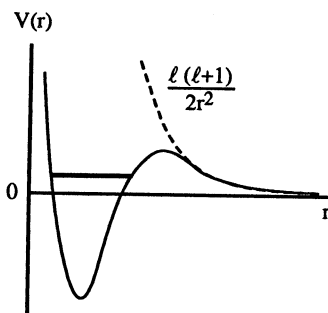


Fig. II.2-2. Potentiel d'énergie d'un électron de moment angulaire ℓ dans le champ d'un atome en fonction de leur distance. D'après [13].

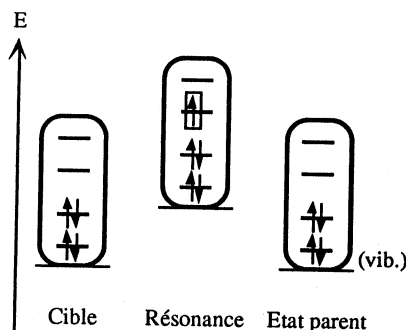


Fig. II.2-3. Représentation schématique de la diffusion d'un électron au travers d'une résonance de forme. L'énergie de la résonance de forme est supérieure à celle de son état parent. L'électron "incident" est entouré d'un rectangle (on considère des électrons distinguables).

L'état parent d'une résonance de forme est l'état fondamental de la particule. On obtient une telle résonance en plaçant un électron dans l'une des orbitales vacantes de la molécule-cible. On parle de résonance 1p ("one particle"). Lorsque l'anion perd son électron, on obtient l'état parent, souvent excité vibratoirement. La durée de vie d'une résonance de forme est en général très courte, car elle se situe énergétiquement en dessus de son parent.

La formation des résonances de forme étant un processus monoélectronique, celles-ci produisent un effet important sur la section efficace de diffusion et on les observe facilement lors d'expériences liées à la détermination de la section efficace totale, comme la

spectroscopie de transmission électronique. Une autre méthode appropriée à leur détermination est la dépendance d'énergie de l'excitation vibratoire. L'énergie des résonances de formes est souvent interprétée en termes d'énergie des orbitales vacantes, au travers du théorème de Koopmans [22]. Elles donnent ainsi des informations sur les orbitales virtuelles d'une molécule.

II.2.4.2. Résonances de forme à coeur excité

La formation d'une résonance à coeur excité intervient lorsque l'électron est piégé par l'excitation de la molécule vers un état électronique ou vibratoire qu'il a lui-même induit.

La plupart du temps, le parent de la résonance est un état excité de valence de la molécule-cible. Il peut parfois s'agir d'un état excité de Rydberg. Ces résonances sont appelées 2p-1h ("two particles-one hole") ou parfois résonances de type II [16]. Elles sont plus hautes en énergie que leur parent.

On les observe généralement dans la fonction d'excitation du parent électronique.

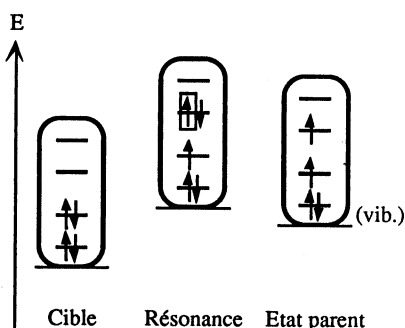


Fig. II.2-4. Représentation schématique de la diffusion d'un électron au travers d'une résonance de forme à coeur excité. L'énergie de la résonance de forme à coeur excité est supérieure à celle de son état parent. L'électron incident est entouré d'un rectangle.

II.2.4.3. Résonances de Feshbach

Il s'agit également d'une résonance 2p-1h formée lorsque l'électron est capturé par l'excitation électronique. Dans ce cas-ci, l'état parent est généralement un état de Rydberg de la molécule-cible. Qui plus est, la résonance est énergétiquement inférieure à son parent. Par opposition aux résonances de forme à coeur excité, on les appelle également résonances de type I. Comme l'anion ne peut pas se désactiver vers son état parent, il a une durée de vie beaucoup plus longue que les résonances de forme. Ceci se traduit sur le spectre

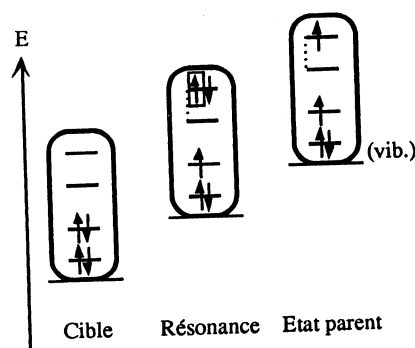


Fig. II.2-5. Représentation schématique de la diffusion d'un électron au travers d'une résonance de Feshbach. L'énergie de la résonance de forme est inférieure à celle de son état parent. L'électron incident est entouré d'un rectangle.

de la molécule. Ainsi, la structure vibratoire d'une résonance de Feshbach associée à un état de Rydberg de la molécule-cible est très semblable à celles de son état parent (la molécule neutre à l'état Rydberg correspondant) et de son état grand-parent (le cation). Les formes des bandes mesurées par spectroscopie photoélectronique sont par conséquent semblables à celles des bandes Rydberg du spectre de perte d'énergie et à celles des résonances de Feshbach.

par des bandes étroites dont on observe parfois la structure vibratoire. La diffusion élastique, l'attachement dissociatif ou l'éjection d'électrons très lents sont les canaux de désactivation des résonances de Feshbach.

On peut observer les résonances de Feshbach sur les spectres d'attachement dissociatif ou dans l'étude des électrons produits au seuil.

Lorsqu'un électron se trouve dans une orbitale de Rydberg (grande et diffuse), il passe la plupart de son temps relativement loin du cœur de la molécule. Cet électron participe donc peu à la liaison et n'a pratiquement pas d'influence sur les fréquences vibratoires

II.3. Méthodes expérimentales

Parmi les méthodes expérimentales à disposition, la spectroscopie de transmission électronique, la spectroscopie de dépendance d'énergie et la spectroscopie d'attachement dissociatif permettent l'observation directe de l'énergie des résonances. La spectroscopie de perte d'énergie donne essentiellement des informations sur les états électroniques de la molécule neutre.

II.3.1. Affinité électronique et énergie d'attachement de l'électron

L'affinité électronique d'une molécule est définie comme différence d'énergie entre la molécule neutre plus un électron au repos à distance infinie et l'ion négatif de la molécule, tous deux dans leur état électronique, vibratoire et rotatoire fondamental [23]. L'affinité électronique (AE) est négative si l'anion est moins stable que la molécule neutre. En d'autres termes, il s'agit de l'enthalpie de la réaction



L'énergie d'attachement verticale (EAV) de l'électron à la molécule-cible M est définie comme différence d'énergie entre la molécule neutre dans son état fondamental plus l'électron au repos à distance infinie et l'ion moléculaire négatif formé par addition d'un électron à la molécule neutre sans changement de géométrie. C'est la grandeur définie positive pour le processus



dans les expériences d'impact d'électrons.

Les spectroscopies d'impact d'électrons donnent généralement les valeurs des énergies d'attachement verticales. Celles-ci peuvent être reliées aux affinités électroniques verticales dans les cas où le processus d'attachement est adiabatique, c'est-à-dire lorsque les énergies d'attachement verticale et adiabatique sont identiques.

II.3.2. Excitation électronique

La possibilité d'exciter des états électroniques par impact d'électrons joue un rôle considérable dans l'étude des états électroniques des molécules et de leurs anions. Cette méthode permet de contourner les limitations intrinsèques à la spectroscopie par photons. D'une part, le domaine d'énergie accessible par les électrons est continu, correspondant aux photons de l'infrarouge jusqu'aux rayons X. D'autre part, les règles de sélection des transitions induites par impact d'électrons sont différentes des règles habituelles de la spectroscopie optique.

On détermine les énergies des transitions par spectroscopie de perte d'énergie. Son principe consiste à mesurer l'énergie perdue par l'électron lors du processus de diffusion. Cette perte d'énergie ΔE est égale à la différence entre énergie incidente E_{in} et énergie résiduelle E_r . La distribution angulaire des électrons diffusés fournit des informations sur le type d'états impliqués dans le processus d'excitation. On distingue deux types de mécanismes d'excitation: résonant et non résonant.

II.3.2.1. Mécanisme résonant

Les résonances de forme à coeur excité ont pour principal canal de désactivation l'autodétachement vers un état électronique de la molécule neutre inférieur en énergie. Ce mécanisme de formation des états excités est prédominant pour des énergies des électrons incidents allant jusqu'à environ 5 eV au-dessus du seuil d'excitation. En termes de technique de mesure, cela correspond à l'observation d'électrons d'énergie résiduelle inférieure à 5 eV. On observe les transitions interdites par spin dans ce domaine d'énergies résiduelles.

II.3.2.2. Mécanismes non résonants (directs)

A haute énergie d'impact et pour des angles de diffusion θ petits, l'électron excite la molécule de la même manière qu'un photon. Les spectres obtenus répondent aux mêmes règles de sélection que les spectres optiques, à la limite d'un transfert de quantité de mouvement nul (à la différence du photon,

l'électron possède une masse). Le champ électrique variable provoqué par l'électron incident est similaire à l'impulsion électromagnétique du photon.

Pour des électrons lents, les règles de sélection optique ne sont plus suivies. Les transitions interdites par spin et/ou par dipôle peuvent avoir lieu, surtout pour de grands angles de diffusion. L'interaction électron-molécule contient des termes multipolaires et d'échange d'électron qui rendent possibles des transitions optiquement interdites. La distribution angulaire et la dépendance en énergie répondent à deux phénomènes: l'échange d'électron et les interactions coulombiques.

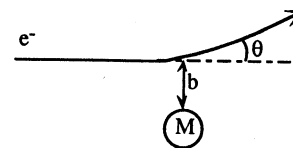
Echange d'électron

En termes imagés, on considère que l'électron incident est capturé, tandis qu'un autre électron de la molécule est éjecté, permettant ainsi un changement de la multiplicité de spin de la molécule. En raison de la très courte portée de cette interaction, la distribution angulaire est quasiment isotrope. Ce processus est le plus important lorsque la longueur d'onde de l'électron incident est comparable à la "longueur d'onde" des électrons de valence, c.-à-d. entre 2 et 20 eV au-dessus du seuil.

Interactions coulombiques

Les transitions permises par spin peuvent être induites par interaction coulombique entre l'électron incident et les électrons de la molécule. Comme il s'agit d'une interaction à longue distance, l'échange de quantité de mouvement entre l'électron et la molécule est petit, ce qui implique un grand paramètre d'impact b (fig. II.3-1) et un petit angle de diffusion. Aux énergies incidentes beaucoup plus grandes que l'énergie de transition, le spectre doit correspondre au spectre optique [24].

Fig. II.3-1. Définition du paramètre d'impact b pour la diffusion d'un électron par une molécule M . Il correspond à la distance séparant la molécule-cible de la trajectoire de l'électron incident. A une énergie incidente donnée, l'interaction avec la molécule et l'angle de diffusion sont d'autant plus grands que b est petit.



II.3.2.3. Règles de sélection

Les différents mécanismes discutés ci-dessus permettent d'élaborer quelques règles qualitatives pour l'observation des transitions électroniques par impact d'électrons:

- Les conditions les plus favorables à l'observation des transitions interdites par spin sont une faible énergie résiduelle et un grand angle de diffusion.
- Dans les conditions d'un faible transfert de quantité de mouvement, soit à haute énergie résiduelle et pour un angle de diffusion proche de 0°, on n'observe pratiquement que les transitions permises. Le spectre de perte d'énergie est similaire au spectre optique.
- Les transitions permises par spin mais interdites par dipôle sont observées préférentiellement à des énergies résiduelles intermédiaires, lorsqu'elles ne sont pas trop masquées par les transitions permises, et à des angles de diffusion différents de 0°.
- Le spectromètre utilisé ne permet pas de varier l'angle d'observation. On ne détecte que les électrons diffusés à 0° et à 180° par réflexion. On peut toutefois mesurer les divers processus en variant l'énergie résiduelle. Les transitions vers les états triplets sont observées pour des énergies résiduelles comprises entre 0 et 3 eV, où elles sont produites par mécanisme résonant. On observe les transitions interdites par dipôle pour E_r comprise entre 1 et 10 eV, lorsque l'intensité des transitions triplet a diminué et que l'échange de quantité de mouvement est encore important. Au-dessus de 20 eV d'énergie résiduelle, le spectre ressemble au spectre UV.

II.3.2.4. Etats de Rydberg

Les orbitales de Rydberg sont des orbitales diffuses de haute énergie. Elles ont la forme des orbitales atomiques de nombre quantique principal supérieur à ceux des orbitales de valence et sont centrées sur la molécule. Ces orbitales ne contribuent pas du tout aux orbitales moléculaires de valence, leur rayon moyen est beaucoup plus important. Un électron promu dans une orbitale de Rydberg

se déplace essentiellement dans le champ d'un centre de charge positive. Il est peu influencé par les autres électrons de la molécule.

On peut calculer les énergies E des états résultants de la promotion d'un électron de valence dans une orbitale de Rydberg à l'aide de la formule [25]:

$$E = EI - \frac{R}{(n - \delta)^2} \quad (\text{II.3.3})$$

où EI est l'énergie d'ionisation à partir de l'orbitale de valence considérée, R la constante de Rydberg (13.06 eV), n le nombre quantique principal de l'orbitale de Rydberg et δ le défaut quantique.

On peut en principe trouver une série de transitions vers des états Rydberg convergeant vers chaque énergie d'ionisation de la molécule. Pour les atomes de la deuxième période, le nombre quantique principal des orbitales de Rydberg peut prendre les valeurs 3,4,5,... Le défaut quantique δ est une correction du nombre quantique principal nécessitée par le fait que l'électron ne se déplace pas dans le potentiel de Coulomb pur créé par le centre positif, mais pénètre les couches internes de la molécule où le champ est différent. δ dépend essentiellement du moment angulaire ℓ et pratiquement pas de n [24]. Il prend empiriquement les valeurs suivantes:

$$\delta \leq 0.1 \text{ pour une transition vers un état Rydberg nd } (\ell=2)$$

$$0.3 \leq \delta \leq 0.5 \text{ pour une transition vers un état Rydberg np } (\ell=1)$$

$$0.9 \leq \delta \leq 1.2 \text{ pour une transition vers un état Rydberg ns } (\ell=0)$$

On appelle $R/(n - \delta)^2$ valeur du terme. Cette grandeur représente la différence entre l'énergie d'ionisation et l'énergie de l'état de Rydberg. La valeur du terme est une mesure de l'interpénétration de l'orbitale de Rydberg considérée et des orbitales de valence de la molécule [25].

Les bandes de transition vers des états Rydberg ressemblent souvent fortement aux bandes du spectre photoélectronique. Toutefois, si la géométrie de l'état Rydberg est très différente de celle du cation, des différences notoires peuvent apparaître, en raison de facteurs de Franck-Condon différents. Les différents ouvrages de Robin [25-27] traitent un grand nombre de transitions d'énergie supérieure à 6 eV vers des états excités de Rydberg et de valence. L'éclatement singulet-triplet des transitions de Rydberg diminue pour des valeurs croissantes de n et des valeurs décroissantes de δ . Il n'excède en général pas 600 meV [27].

Les résonances de Feshbach ont souvent un état de Rydberg pour parent. Deux électrons sont alors situés dans l'orbitale diffuse et placés dans le champ d'un

centre de charge positive. Ces résonances de Feshbach se trouvent en général 0.5 eV en dessous de leur parent [16].

II.3.3. Attachement dissociatif

Tout comme l'excitation électronique, l'attachement dissociatif peut se dérouler de manière résonante au travers d'un ion négatif temporaire, ou de manière non résonante. Le second mécanisme a été décrit pour de petites molécules [28]. Ce n'est toutefois pas le plus courant. Nous allons donc nous concentrer sur le mécanisme résonant.

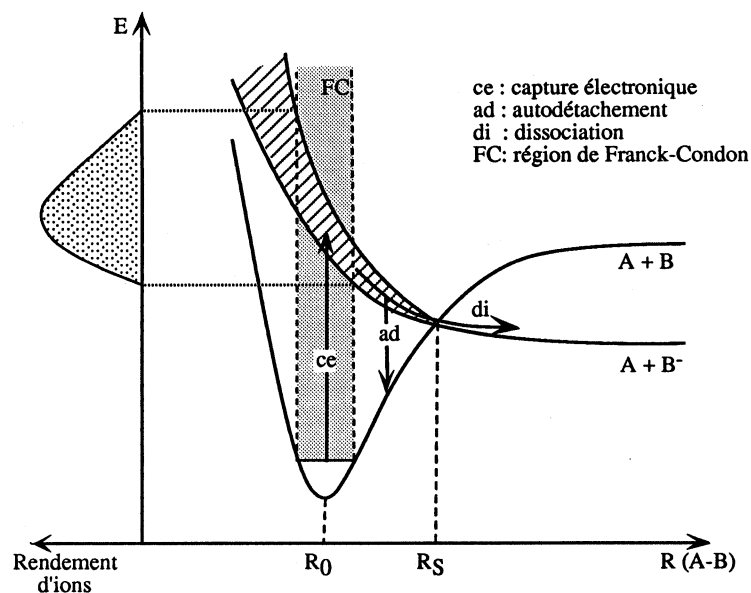


Fig. II.3-2. Représentation schématique des courbes de potentiel impliquées dans un processus d'attachement dissociatif courant. La largeur de la courbe de potentiel de l'anion représente l'augmentation de la durée de vie vis-à-vis de l'autodétachement lorsque la coordonnée de réaction évolue vers l'état dissocié. R_0 représente la géométrie de la molécule neutre à l'équilibre, R_s , le point de stabilisation (l'endroit à partir duquel l'anion est stable relativement à l'autodétachement). Dans le cas d'une molécule diatomique, la coordonnée de réaction est égale à la distance interatomique.

Nous pouvons considérer l'attachement dissociatif comme un processus en deux temps: la capture d'un électron suivie de la dissociation de l'anion temporaire en un ou plusieurs fragments neutres et un anion stables. Les courbes de potentiel pour un cas typique d'attachement dissociatif sont représentées à la figure II.3-2. La formation de l'anion temporaire par capture de l'électron se fait dans la même durée qu'une transition électronique. En ce sens, le principe de Franck-Condon est valable pour les processus de diffusion électronique et on peut représenter la capture de l'électron par une flèche verticale. Pour toute géométrie où la courbe de potentiel de l'anion est énergétiquement plus haute que celle de la molécule neutre, la résonance est sujette à l'autodétachement très rapide de l'électron. Cette courte durée de vie se manifeste par l'épaisseur de la courbe de potentiel, en raison du principe de Heisenberg.

II.3.3.1. Section efficace d'attachement dissociatif

L'attachement dissociatif étant un processus en deux étapes, la section efficace pour le mécanisme complet est un produit des sections efficaces de chacune des étapes. On peut donner la section efficace d'attachement dissociatif comme:

$$\sigma_{DA}(E_{in}) = \sigma_{CE}(E_{in}) \cdot p(E_{in}) \quad (II.3.4)$$

où σ_{CE} est la section efficace pour la capture de l'électron et $p(E_{in})$ la probabilité qu'à la résonance de se désactiver par dissociation plutôt que par autodétachement. $p(E_{in})$ dépend de la durée de vie de la résonance τ_a et du temps t_D nécessaire à l'anion AB^* pour atteindre la distance de stabilisation R_s . Une approximation de $p(E_{in})$ est donnée par:

$$p(E_{in}) = \exp\left(-\frac{t_D}{\tau_a}\right) \quad (II.3.5)$$

où τ_a est la durée de vie de la résonance relativement à l'autodétachement.

Le processus d'attachement dissociatif est donc constamment en concurrence avec les autres canaux de désactivation: les diffusions élastiques et inélastiques.

II.3.3.2. Relations énergétiques

Seuil spectroscopique et seuil thermodynamique

L'attachement dissociatif est comparable à une réaction chimique irréversible:



L'énergie nécessaire à la réaction est apportée par l'électron. On définit comme seuil spectroscopique l'énergie nécessaire à produire les fragments A^\bullet et B^- sans énergie de translation dans leur état électronique, vibratoire et rotatoire fondamental à partir de la molécule AB au repos, également dans son état fondamental.

On détermine le seuil thermodynamique de la réaction d'attachement dissociatif en soustrayant l'enthalpie standard de formation de AB à la somme des enthalpies standard de formation des fragments selon la loi de Hess. L'enthalpie standard de formation d'un composé est définie comme chaleur échangée lors de la formation de ce composé à partir de ses éléments dans leur état le plus stable à 25°C et 1 atm.

Si l'on admet un comportement de gaz idéal de la part de tous les protagonistes, la différence d'énergie entre seuil spectroscopique (à 0 K) et seuil thermodynamique est due à la différence des énergies thermiques des produits et des réactifs. Si l'on prend pour exemple la fragmentation d'une molécule diatomique, la différence entre les deux seuils vaut $1/2 kT$ soit environ 25 meV.

En général, on peut considérer que cette différence est inférieure à la résolution de l'appareil [9,29]. On pourra donc utiliser les valeurs thermodynamiques, plus courantes dans la littérature, pour l'évaluation des résultats expérimentaux.

Répartition de l'énergie en excès

Sur la figure II.3-3 représentant les courbes de potentiel d'une molécule neutre AB et de son anion pour le cas d'un attachement dissociatif, on remarque que le seuil d'attachement dissociatif peut également être défini comme différence entre l'énergie de dissociation D_0 de la liaison A-B et l'affinité électronique du fragment B. Il faut toutefois garder en mémoire la différence entre seuil spectroscopique et thermodynamique lorsqu'on considère D_0 .

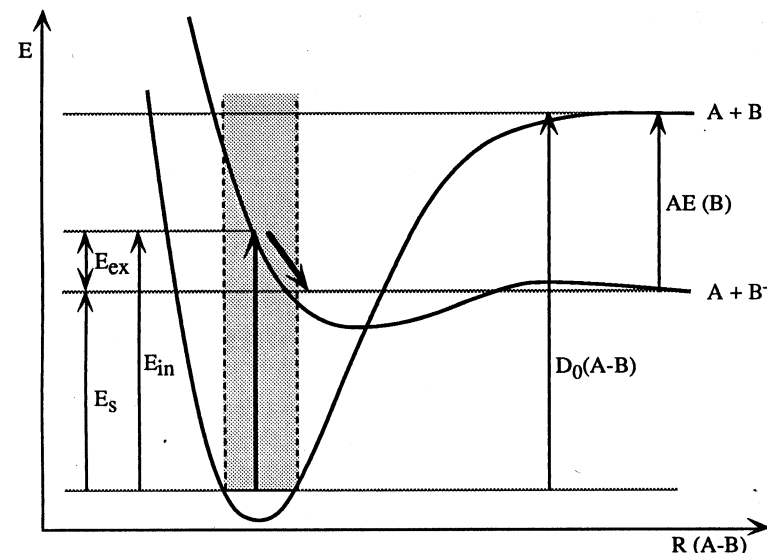


Fig. II.3-3. Définition schématique des différents paramètres énergétiques de l'attachement dissociatif.

E_s : énergie de seuil, E_{in} : énergie incidente, E_{ex} : énergie en excès, D_0 : énergie de la liaison A-B, AE: affinité électronique. Pour plus de clarté, on n'a pas représenté l'épaississement de la courbe de potentiel de la résonance, comme à la fig. II.3-2.

Si la courbe de potentiel de l'anion croise le niveau de seuil à l'intérieur de la région de Franck-Condon, on peut observer les fragments B^- au seuil. Pour des énergies incidentes de l'électron supérieures, l'anion formé possède une énergie en excès E_{ex} par rapport au continuum de dissociation $A^\bullet + B^-$:

$$E_{ex} = E_{in} - E_s = E_{in} - (D_0(A-B) - AE(B)) \quad (\text{II.3.7})$$

Dans les conditions expérimentales utilisées, l'anion n'a pas l'occasion de perdre cette énergie excédentaire par collision avec d'autres espèces. L'excès d'énergie doit être réparti entre les fragments sous forme d'énergie interne et d'énergie de translation. L'énergie cinétique totale des fragments est donnée par

$$E_{cin}(tot) = E_{in} - (D_0(A-B) - AE(B)) - E^* \quad (\text{II.3.8})$$

où E^* est la variation d'énergie interne.

La quantité d'énergie cinétique emportée par chaque fragment est dictée par la conservation de la quantité de mouvement qui impose une répartition proportionnelle à leur masse. Pour la dissociation simple d'une liaison (deux fragments), l'énergie cinétique maximale de l'anion est donnée par:

$$E_{\text{cin}}(\text{B}^-) = (1-\beta) E_{\text{cin}}(\text{tot}) \quad (\text{II.3.9})$$

$$\text{avec } \beta = \frac{m_{\text{B}^-}}{m_{\text{AB}}} \quad (\text{II.3.10})$$

La détermination de l'énergie cinétique des fragments et la connaissance du seuil de dissociation donnent ainsi une information sur l'énergie interne des produits de la dissociation. A la figure II.3-3, on a représenté le cas le plus général qui puisse se présenter. Il est évident que la présence d'une barrière d'activation à la dissociation fausse les valeurs thermodynamiques que l'on pourrait tirer de la mesure. Bien que cela soit théoriquement possible, on ne connaît pas de cas où une telle barrière est présente.

II.3.3.3. Forme des bandes d'attachement dissociatif

Les quatre principaux types de bande que l'on peut observer par attachement dissociatif sont présentés à la figure II.3-4.

En II.3-4a, l'ion négatif temporaire est formé dans un état répulsif. La forme de la bande dépend de la dépendance en énergie de la section efficace d'attachement, des facteurs de Franck-Condon et de la dépendance en énergie de la probabilité de dissociation. Les fragments sont formés avec un excès d'énergie, car la résonance est plus haute en énergie que le seuil d'attachement dissociatif. On mesurera une énergie cinétique des ions supérieure à zéro, à condition que l'énergie en excès ne soit pas entièrement convertie en degrés d'excitation interne des fragments.

En II.3-4b, la partie répulsive de la courbe de potentiel de l'anion croise le seuil d'attachement dissociatif à l'intérieur de la région de Franck-Condon. La bande d'attachement dissociatif présente une montée verticale à l'énergie du seuil. L'énergie de seuil ainsi déterminée permet d'évaluer l'affinité électronique de B ou l'énergie de dissociation $D_0(\text{A-B})$ à l'aide de la relation II.3.7.

La figure II.3-4c représente le cas particulier d'un processus d'attachement dissociatif non résonant. Teillet-Billy et Gauyacq [30] ont montré qu'on pouvait

expliquer la brusque montée de la bande d'attachement dissociatif au chlorure d'hydrogène par un processus non adiabatique. L'électron est piégé par un mouvement des noyaux qu'il a lui-même induit.

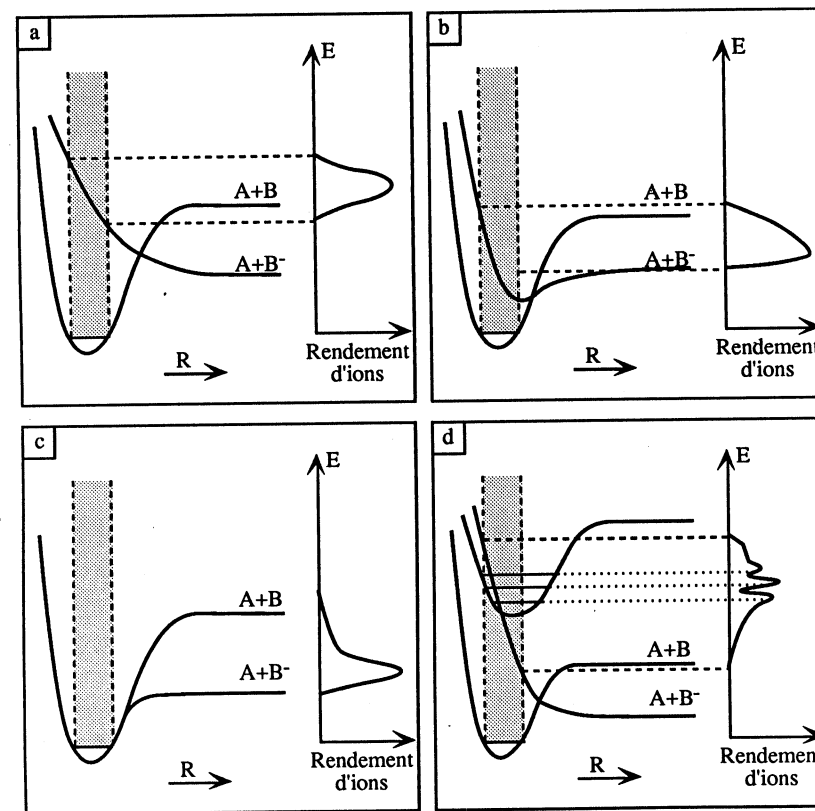


Fig. II.3-4. Courbes de potentiel représentant divers cas d'attachement dissociatif et les formes des bandes associées.

- a) attachement dissociatif sur un potentiel répulsif.
- b) processus au seuil.
- c) cas particulier d'un processus non résonant.
- d) prédissociation d'un état résonant lié.

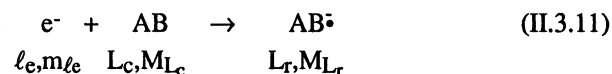
Enfin, la figure II.3-4d montre comment on peut observer des structures fines en attachement dissociatif. La présence d'un état résonant non dissociatif, par exemple une résonance de Feshbach provoque des variations fines de la

probabilité d'autodétachement. La partie large de la bande est provoquée par dissociation de l'état répulsif. La structure fine résulte de la désactivation de l'état prédissociatif (la résonance de Feshbach). Cet anion interagit avec l'autre état répulsif. L'interaction, donc le passage de l'électron d'une courbe de potentiel à l'autre, reflète l'importance des facteurs de Franck-Condon. On observe ainsi les progressions vibratoires de l'état non dissociatif. On parle de prédissociation.

II.3.3.4. Symétrie et règles de sélection

Règles de sélection dans l'attachement de l'électron

Considérons l'attachement résonant d'un électron décrit par une onde partielle de moment cinétique angulaire ℓ_e :



où les m_{ℓ} et M_L sont les projections des moments cinétiques sur l'axe de symétrie du système électron-molécule. Le moment cinétique total doit être conservé, ce qui signifie:

$$m_{\ell_e} + M_{L_c} = M_{L_r} \quad (\text{II.3.12})$$

Si le système possède un centre d'inversion, ℓ_e doit être pair pour une transition $g(\text{cible}) \rightarrow g(\text{résonance})$ ou $u \rightarrow u$ et impaire pour une transition $g \rightarrow u$ ou $u \rightarrow g$ [24]. Un exemple de cette sélection est la formation de la résonance $^2\Sigma_u^+$ de l'hydrogène qui nécessite une valeur impaire de ℓ_e . Selon II.3.12, m_{ℓ_e} doit être égal à zéro, donnant ainsi l'orientation de l'onde par rapport à l'axe de symétrie z . Seule une onde p ($\ell_e=1$) avec $m_{\ell_e} = 0$ peut peupler cette résonance de forme (une onde f n'est pas impossible, mais la section efficace serait très faible, en raison de la taille du paramètre d'impact nécessaire).

L'efficacité de la capture de l'électron dépend également de l'orientation de la molécule par rapport au faisceau incident. Si l'axe internucléaire de H_2 est perpendiculaire au faisceau d'électrons, il n'est plus possible de peupler la résonance $^2\Sigma_u^+$ à l'aide d'une onde p . Si l'on considère que la dissociation est rapide comparativement à la rotation de la molécule, on attend une distribution angulaire anisotrope des fragments de dissociation H^- [31].

Règles de sélection dans la dissociation de la résonance

Le moment angulaire L total du système doit également être conservé lors de la dissociation. Ainsi, la symétrie des produits de la dissociation d'une résonance reste corrélée à la symétrie de la résonance. Les états résonants qu'il est possible d'obtenir pour deux fragments donnés peuvent être déduits des symétries des fragments à l'aide des règles de corrélation de Wigner-Witmer pour les molécules diatomiques généralisées aux composés polyatomiques par Herzberg [32].

Les représentations irréductibles des fragments doivent être établies dans le groupe de symétrie de la résonance juste avant la dissociation. On peut ainsi choisir un élément de symétrie localisé sur la liaison rompue. On obtient les symétries possibles de la résonance par produit direct des représentations irréductibles des fragments.

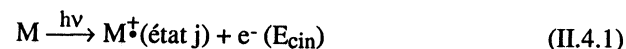
Les nombres quantiques de spin autorisés pour la résonance sont:

$$(S_{A\cdot} + S_{B\cdot}), (S_{A\cdot} + S_{B\cdot}) - 1, \dots, |S_{A\cdot} - S_{B\cdot}| \quad (\text{II.3.13})$$

où $S_{A\cdot}$ et $S_{B\cdot}$ sont les nombres quantiques de spin des fragments neutre et anionique respectivement.

II.4. Spectroscopie photoélectronique

La spectroscopie photoélectronique (PES: PhotoElectron Spectroscopy) est basée sur la photoionisation d'une molécule à l'aide de lumière de faible longueur d'onde. On en trouvera une description détaillée chez plusieurs auteurs ([33-35] entre autres). Les électrons éjectés possèdent une énergie cinétique qui dépend directement de l'état du cation formé.



L'énergie est alors équilibrée comme suit:

$$h\nu = EI_j + E_{\text{cin}} \quad (\text{II.4.2})$$

On appelle EI l'énergie d'ionisation de la molécule M. Plusieurs valeurs sont mesurées, car l'ionisation peut conduire à différents états électroniques du cation.

Selon la source de lumière, on distingue deux types de spectroscopies:

- UVPES ou UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy).
L'échantillon est bombardé par des photons de l'ultraviolet proche, provenant d'une lampe à décharge d'hélium. L'énergie fournie correspond à celle de la transition $1s2p (2^1P) \rightarrow 1s^2 (1^1S)$ dans l'atome d'hélium et vaut 21.22 eV. Cette énergie suffit pour arracher des électrons de valence à la molécule. On peut ainsi étudier les états occupés de plus haute énergie de composés organiques ou inorganiques.
- XPES ou XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).
La source de lumière est un émetteur de rayons X. L'énergie est beaucoup plus importante et peut éjecter des électrons du coeur. Cette méthode est également appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

II.5. Méthodes de calcul

L'interprétation des résultats obtenus au moyen des diverses spectroscopies décrites ci-dessus est parfois compliquée. Elle nécessite l'appui de méthodes théoriques. Celles-ci se divisent en deux catégories, les méthodes ab initio et les méthodes semi-empiriques. Nous nous contenterons de décrire ici les méthodes et les programmes utilisés au cours de ce travail.

II.5.1. Méthodes ab initio et semi-empiriques

L'application des méthodes ab initio à l'étude des anions a fait l'objet d'une rétrospective par Simons et Jordan [17]. Les anions stables, c'est-à-dire situés plus bas en énergie que l'état fondamental de la molécule neutre, peuvent être décrits à l'aide des méthodes traditionnelles de la chimie quantique, telles que le champ autocohérent (Self-Consistent Field), l'interaction de configurations (Configuration Interaction) ou le champ autocohérent à configurations multiples (Multi Configuration Self-Consistent Field). Il faut cependant prendre certaines précautions en raison du caractère plus diffus des orbitales de l'anion par rapport à celles de la molécule neutre et incorporer les effets de corrélation électronique pour obtenir des résultats convenables. Les états d'anions métastables ne peuvent pas être traités avec les outils conventionnels de la chimie quantique, car ils sont plongés dans un continuum d'états d'énergie non quantifiée. Ce continuum correspond à la molécule neutre et un électron libre. De nombreuses approches existent pour contourner ces difficultés, par exemple en enlevant intentionnellement les configurations électroniques qui permettent la désactivation vers des états accessibles de la molécule neutre ou en utilisant des procédures de diffusion de l'électron.

La différence entre méthodes ab initio et semi-empirique réside dans l'évaluation des intégrales de résonance et de Coulomb. Les méthodes ab initio sont purement mathématiques. La qualité du résultat dépend du choix des fonctions de base et de leur nombre. Toutes les intégrales sont évaluées numériquement. La nécessité de choisir un grand nombre de fonctions de base impose l'utilisation d'un ordinateur puissant (le nombre d'intégrales décrivant l'interaction de deux électrons varie avec la puissance quatre du nombre de bases). Les méthodes semi-empiriques sont en général plus rapides.

Leur usage est accompagné de deux caractéristiques. D'une part, on introduit des approximations qui engendrent une réduction notable du nombre d'intégrales à évaluer. D'autre part, une partie des intégrales est remplacée par des valeurs numériques choisies de telle manière que le calcul reproduise au mieux certaines valeurs expérimentales (potentiel d'ionisation, géométrie, chaleur de formation,...).

II.5.2. Théorème de Koopmans

Le théorème de Koopmans, proposé en 1934 [22], dit que l'énergie d'ionisation à partir d'une orbitale moléculaire donnée est égale, au signe près, à l'énergie de cette orbitale calculée par une méthode de champ autocohérent (SCF):

$$EI_j = -\epsilon_j^{\text{SCF}} \quad (\text{II.5.1})$$

Ce théorème est basé sur les deux approximations suivantes:

- La forme des orbitales moléculaires reste inchangée au cours de l'ionisation (frozen orbital approximation). On néglige donc l'abaissement en énergie provoqué par le réarrangement.
- On néglige la différence d'énergie de corrélation entre le cation et le neutre. Celle du cation est plus petite, car il y a un électron de moins.

Ces deux erreurs sont de signes opposés et se compensent partiellement. Le théorème fonctionne donc bien pour les cations, à condition de ne considérer que les processus d'ionisation simple. Il n'est pas valable pour certains états excités du cation (états non-Koopmans).

Pour les anions, on souhaite relier de la même manière affinité électronique et énergie calculée de l'orbitale. Le théorème de Koopmans n'est pas valable, car les deux approximations sont maintenant de même signe. L'estimation des affinités électroniques par cette méthode est moins fiable que celle des potentiels d'ionisation. Elle permet néanmoins d'obtenir une estimation à partir de l'image simple de la capture d'un électron dans une orbitale vacante. Plusieurs auteurs ont utilisé le théorème de Koopmans pour l'estimation des affinités électroniques à l'aide de relations linéaires [17,36].

Dans ce travail, nous avons utilisé le théorème de Koopmans pour l'interprétation des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques.

II.5.3. Programmes

Nous avons calculé les énergies SCF des orbitales soit par la méthode AM1 (Austin Model 1), une méthode semi-empirique développée par Dewar et coauteurs [37] à partir de la méthode MNDO et incorporée dans le programme AMPAC (A general Molecular orbital PACKage), soit par des méthodes ab initio intégrées dans le programme GAUSSIAN90 [38].

Les représentations des orbitales moléculaires présentées dans cette thèse ont été réalisées à partir des valeurs propres AM1 ou ab initio à l'aide du programme MOPLOT. Ce programme génère des représentations tridimensionnelles en utilisant des fonctions de base s et p. Le code originel a été écrit par Schmelzer et Haselbach [39]. Plusieurs adaptations successives ont été faites entre 1986 et 1993 à l'Université de Fribourg par T. Bally, B. Albrecht [40] et S. Matzinger.

Les énergies des transitions électroniques ont été calculées à l'aide du programme ZINDO. Il s'agit là d'un programme regroupant plusieurs procédés semi-empiriques utilisant les méthodes du champ autocohérent et d'interaction de configurations, mis au point par Zerner ([41,42] et références incluses).

III. APPAREILS

III.1. Spectromètres d'impact d'électrons

III.1.1. Schéma général

De manière générale, un spectromètre d'impact d'électrons comprend une source d'électrons quasi monoénergétiques, une chambre-cible remplie du gaz à analyser, un analyseur d'énergie des électrons diffusés ou des anions émis, un détecteur, ainsi qu'un collecteur pour les électrons non diffusés (fig. III.1-1). Si l'appareil est destiné à l'étude des ions par attachement dissociatif, on y adjoint généralement un filtre de masse.

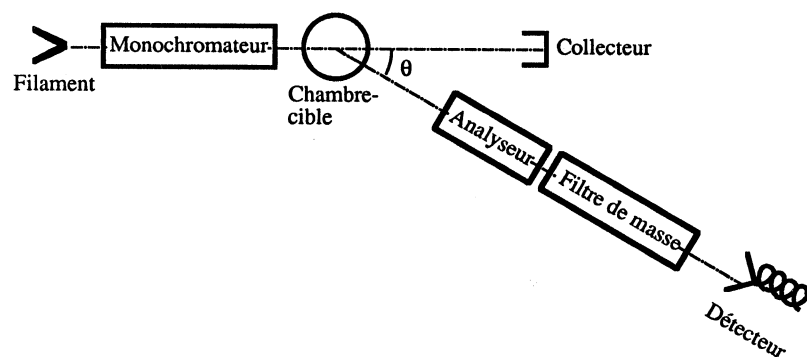


Fig. III.1-1. Schéma général d'un spectromètre d'impact d'électrons d'après Allan [10].

Les électrons émis par le filament chaud ont une large distribution d'énergies cinétiques. Ils passent à travers un monochromateur, système permettant d'en sélectionner une petite partie d'énergie fixée, et sont ensuite amenés à l'énergie incidente désirée à l'aide d'un potentiel variable. Les électrons diffusés à un angle θ dans la chambre-cible sont ralentis (ou accélérés) à une énergie convenable à l'opération de l'analyseur. Ceux qui passent l'analyseur sont comptés sur un détecteur. Dans les spectromètres d'attachement dissociatif, on

sépare les anions formés selon leur masse avant de les laisser atteindre le détecteur.

III.1.2. Sources d'électrons

La manière la plus courante de produire un faisceau d'électrons est de chauffer un métal à une température suffisamment haute. Les électrons libérés ont des énergies données par une distribution dépendant de la température et du métal. Un métal pur doit être chauffé à 2000K pour émettre des électrons. La courbe de distribution des énergies est alors large de 0.5 eV. Certains alliages comme l'iridium thorié utilisés dans nos appareils permettent de travailler à plus basse température, donc d'obtenir une distribution moins large.

Divers types de sélecteurs d'énergie (analyseur ou monochromateur selon qu'on l'emploie avant ou après la collision) ont été développés pour sélectionner une partie seulement de ces électrons.

III.1.3. Analyseurs électrostatiques

Parmi les différents types d'analyseurs électrostatiques connus [43], deux sont plus particulièrement utilisés pour l'impact d'électrons : l'analyseur cylindrique et l'analyseur hémisphérique.

L'analyseur cylindrique consiste en deux secteurs de cylindres concentriques, séparés par une distance d et d'angle $127^\circ 17'$ (fig. III.1-2a). Hughes et Rojansky ont montré qu'un faisceau monoénergétique de particules chargées traversant un champ électrique radial inversement proportionnel au rayon est focalisé tous les $127^\circ 17'$ [44]. La différence de potentiel à appliquer entre les deux plaques pour focaliser des ions d'énergie cinétique $E_0 = qV_0$ est donnée par la relation III.1.1 où R_1 et R_2 sont les rayons des cylindres intérieur et extérieur respectivement [43].

$$\Delta V = 2V_0 \ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (\text{III.1.1})$$

La focalisation n'a lieu que dans une dimension, dans le plan perpendiculaire aux cylindres.



Fig. III.1-2. Analyseurs cylindrique (a) et hémisphérique (b).
Le rayon R_0 représente le parcours idéal du faisceau.

L'analyseur hémisphérique est capable de focaliser un faisceau dans deux dimensions. Il consiste en deux sphères concentriques (fig. III.1-2b) entre lesquelles un potentiel V_0 appliqué produit un champ électrique inversement proportionnel au carré du rayon. Les particules chargées sont focalisées après 180° . La sélection en énergie se fait en plaçant une fenêtre de sortie. La différence de potentiel à appliquer pour qu'une particule d'énergie $E_0 = qV_0$ arrivant sur le rayon moyen de l'analyseur R_0 en ressorte sur le même rayon est donnée par la relation III.1.2.

$$\Delta V = V_0 \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (\text{III.1.2})$$

Chacun de ces sélecteurs d'énergie possède une résolution d'environ 40 meV, pour un courant d'électrons maximal de 10 nA. La résolution peut être augmentée par l'adjonction d'ouvertures d'entrée et de sortie, ou bien d'un potentiel de retard [43,45].

III.1.4. Monochromateur trochoïdal

Le monochromateur trochoïdal, tel que celui représenté à la figure III.1-3 a été imaginé par Stamatovic et Schulz [46,47] et son fonctionnement et ses caractéristiques décrits par plusieurs auteurs [47,48].

Le principe de fonctionnement de ce monochromateur est basé sur la conjugaison des effets d'un champ magnétique axial et d'un champ électrique perpendiculaire. Le champ magnétique assure la collimation des électrons sur l'axe de propagation, élément essentiel d'une bonne résolution à basse énergie incidente. L'équation du mouvement d'un électron dans un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires est donnée par la relation III.1.3.

$$\frac{d\vec{v}_0}{dt} = - \left(\frac{e}{m} \right) \left[\vec{E} + (\vec{v}_0 \times \vec{B}) \right] \quad (\text{III.1.3})$$

où m et e sont la masse et la charge de l'électron.

Comme aucune force n'est appliquée dans la direction de propagation, la vitesse initiale de l'électron selon l'axe z , \vec{v}_{0z} , est constante et on peut considérer un système de coordonnées mobile qui se déplace selon l'axe x avec une vitesse v_d donnée par:

$$v_d = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad (\text{III.1.4})$$

Le déplacement D selon l'axe x dépend de v_d et du temps passé dans la région où les deux champs sont croisés.

$$D = \frac{v_d}{t} \quad (\text{III.1.5})$$

L'énergie de l'électron sélectionné est donnée en fonction de D et de la longueur du monochromateur L par la relation:

$$W = \frac{1}{2} m v_0^2 = \left(\frac{EL}{BD} \right)^2 \frac{m}{2e} \quad (\text{III.1.6})$$

La résolution du monochromateur, donnée comme dispersion relative en énergie dépend en première approximation de la distance D entre les axes d'entrée et de sortie et de la somme des diamètres des fenêtres d'entrée et de sortie ΔD (III.1.7).

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{2\Delta D}{D} \quad (\text{III.1.7})$$

Le monochromateur lui-même est entouré d'électrodes d'accélération et de décélération. M1, placée généralement à un potentiel de 3V par rapport au filament extrait les électrons qui sont ralentis à l'aide de M2. Plus l'énergie cinétique des électrons est faible, meilleure est la résolution, mais moins intense le signal. M3 et M4 réaccélèrent les électrons au potentiel désiré. L'électrode M5, située après la chambre de collision sert à blinder la chambre-cible du champ électrique créé par le potentiel du collecteur. Le réglage de M5 permet de passer du mode de bas rejet (M5 est "ouvert", c.-à-d. à un potentiel relativement grand par rapport au filament) au mode de haut rejet (les électrons lents, ayant été réfléchis sur les surfaces de M4 et M5 sont alors éliminés). Le mode de rejet influence la qualité des spectres obtenus [49].

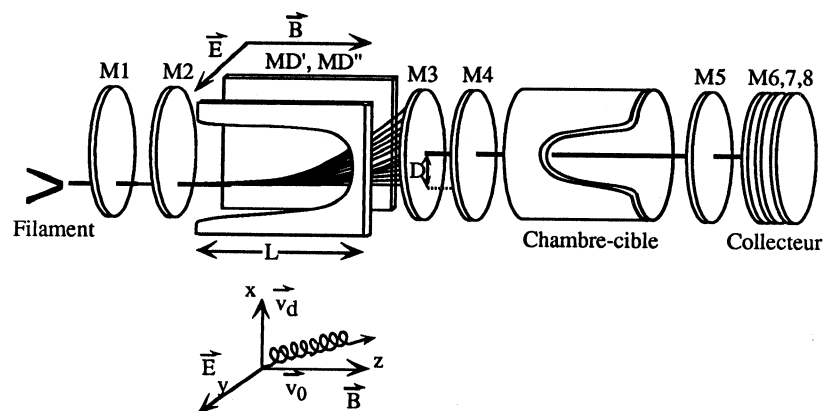


Fig. III.1-3. Schéma du monochromateur trochoïdal d'après Stamatovic et Schulz [46].

Le monochromateur trochoïdal possède en général une résolution légèrement inférieure à celle d'un sélecteur d'énergie électrostatique. En revanche, les courants transmis sont beaucoup plus grands, ce qui permet l'observation de processus de faible section efficace.

III.1.5. Spectromètre de masse quadripolaire

Le spectromètre de masse quadripolaire a été inventé par W. Paul [50]. Dans le cas idéal, quatre barreaux hyperboliques distants de $2r_0$ produisent un champ électrique quadripolaire et permettent ainsi de séparer les ions selon leur rapport masse/charge (m/e). En pratique, on remplace généralement les barreaux hyperboliques par des électrodes cylindriques qui donnent une approximation suffisamment exacte. Denison a montré que l'approximation est la meilleure lorsque le rayon r des électrodes est lié à r_0 par [51]

$$r = 1.148 r_0 \quad (\text{III.1.8})$$

Le potentiel des électrodes est donné par la superposition d'une tension alternative $V \cos(\omega t)$ et d'une tension continue U .

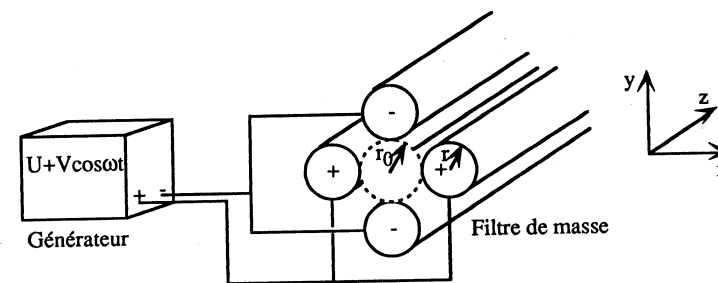


Fig. III.1-4. Représentation schématique d'un filtre de masse quadripolaire.

La résolution des masses repose sur la stabilité ou la non-stabilité intrinsèque de la trajectoire d'un ion dans le système [52,53]. Un anion situé entre les barres est attiré par les électrodes dont le potentiel est positif par rapport au centre des électrodes (effet défocalisant) et repoussé par les électrodes de potentiel négatif (focalisation dans le plan yz). D'autre part, un ion lourd va être beaucoup moins affecté par un potentiel oscillant qu'un ion léger. Il répond surtout à la composante continue. Ainsi, dans le plan yz , les ions lourds sont focalisés sous l'effet du potentiel continu. Ils ne ressentent pas le changement de signe du potentiel oscillant. Ce dernier peut par contre avoir un effet suffisamment important sur un ion léger pour que celui-ci entre en contact avec une électrode et soit éliminé. Le potentiel négatif fait office de filtre passe-haut. Par analogie, les ions lourds vont être éliminés par le potentiel moyen continu défocalisant dans le plan xz qui agit en filtre passe-bas. La conjugaison des deux effets permet de sélectionner un ion directement selon son rapport m/e .

Les équations décrivant le mouvement des ions sont des équations différentielles de Mathieu. On les obtient en calculant les composantes selon chaque axe de l'équation générale du mouvement d'une particule chargée dans un potentiel quadripolaire (III.1.9), en dérivant ϕ selon chaque direction puis en remplaçant les champs électriques obtenus pour chaque composante par $\frac{m}{e} \frac{d^2 q}{dt^2}$ ($q=x, y, z$) [54].

$$\phi = (U + V \cos \omega t) \frac{x^2 + y^2}{2 r_0^2} \quad (\text{III.1.9})$$

Les solutions des équations différentielles de Mathieu se divisent en deux classes. Pour la première, les amplitudes des oscillations restent faibles durant un temps quelconque. Ces solutions correspondent à des trajectoires stables.

Pour l'autre classe, les oscillations croissent dans le temps. On qualifie ces solutions d'instables. Une analyse approfondie révèle que la stabilité des solutions dépend uniquement de deux paramètres a et q définis en III.1.10. On peut alors représenter l'ensemble des solutions à l'aide d'un diagramme de stabilité a - q (fig. III.1-5).

$$a = \frac{8e U}{2 m r_0 \omega^2} \quad (\text{III.1.10a})$$

$$q = \frac{4e V}{2 m r_0 \omega^2} \quad (\text{III.1.10b})$$

Pour des paramètres de champ V , U , ω et r_0 donnés, seuls les ions ayant une certaine masse (ou plus exactement un certain domaine de masses) peuvent passer le champ. L'amplitude des oscillations demeure finie et inférieure à r_0 . Tous les autres ions sont éliminés.

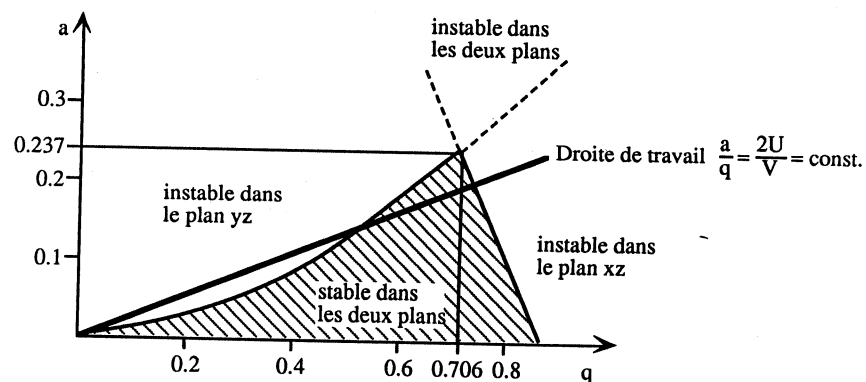


Fig. III.1-5. Diagramme de stabilité du filtre de masse quadripolaire d'après [55].

Le domaine des masses stables est déterminé par la droite de travail du quadripôle. Celle-ci est définie comme la droite de pente $a/q = 2U/V$ passant par l'origine. Plus la pente de la droite est grande, c'est-à-dire plus le rapport U/V est grand, plus l'intervalle de masses stables Δm est réduit. Il existe deux valeurs limites, soit la droite de travail passant par la pointe du domaine de stabilité et une droite de pente nulle. Dans le premier cas, la pente de la droite correspond à un rapport U/V de 0.16784. La résolution théorique en ce point est infinie. Une droite de pente nulle signifie qu'on travaille sans composante continue de la

tension. Le quadripôle est utilisé comme filtre passe-haut laissant passer tous les ions pour lesquels $q < 0.905$. Ce mode intégral sert à la mesure de la pression totale.

Pour séparer les différentes masses, on choisit de faire varier V plutôt que ω . On obtient ainsi une échelle linéaire. Dans la pratique, on fixe U/V de manière à ce que $\Delta m = 1$. On obtient ainsi la séparation des masses adjacentes sur tout le domaine. Il en résulte une résolution qui augmente avec le nombre de masse. Une bonne précision mécanique du filtre évite en principe toute discrimination de masse (diminution de la transmission aux masses élevées).

III.1.6. Détecteurs

Deux types de détecteurs peuvent être utilisés pour la mise en évidence de faibles courants d'ions ou d'électrons, le multiplicateur d'électrons secondaires et le channeltron.

Dans le multiplicateur d'électrons secondaires, les ions sont accélérés jusqu'à quelques kilovolts et frappent une dynode de conversion. Ils en font jaillir une quantité d'électrons qui est multipliée par une série d'étages, c'est-à-dire de nouvelles dynodes. On en compte jusqu'à une vingtaine. L'amplification du courant peut être comprise entre 10^4 et 10^8 .

Le channeltron ou channel électron multiplier (canal multiplicateur d'électrons) fonctionne sur le même principe. Sa construction est toutefois différente. Il consiste en un cornet de verre dopé au plomb pouvant émettre des électrons secondaires et aux extrémités duquel sont déposés des contacts permettant d'y appliquer une haute tension. Leur forme est généralement recourbée pour limiter le parcours des molécules de gaz ionisées par les électrons secondaires pouvant donner un signal parasite. L'avantage du channeltron sur le multiplicateur d'électrons secondaires est qu'il possède moins de surfaces aux bords aigus risquant d'émettre des électrons secondaires.

III.2. Spectromètre d'attachement dissociatif

III.2.1. Description et historique

Le spectromètre d'attachement dissociatif utilisé pour ce travail a été développé et construit par R. Dressler lors de son travail de doctorat [9]. L'appareil est constitué d'un monochromateur trochoïdal, d'un analyseur cylindrique, d'un spectromètre de masse et d'un détecteur.

Pour des raisons techniques, l'analyseur cylindrique forme un angle de 90° , au lieu de l'angle optimal de $127^\circ 17'$ [43,44]. Un système de déflecteurs fait office d'électrode d'extraction, ce qui permet de compenser en partie la portion d'angle manquante.

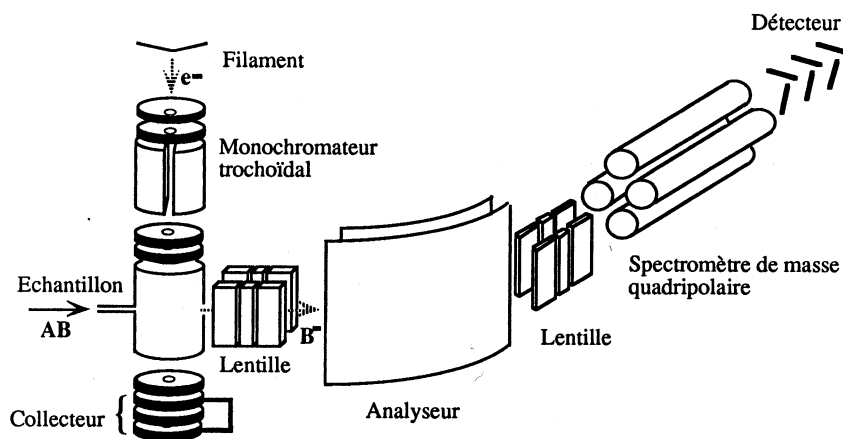


Fig. III.2-1. Schéma de fonctionnement du spectromètre d'attachement dissociatif. Les électrons sélectionnés dans le monochromateur trochoïdal entrent en collision avec l'échantillon dans la chambre-cible. Les anions issus de la dissociation de la résonance sont extraits à 90° et focalisés vers un analyseur cylindrique par un système de lentilles. Ils sont ensuite séparés en fonction de leur masse, puis détectés par un multiplicateur d'électron. Le collecteur permet d'enregistrer des spectres de transmission électronique.

Deux systèmes de lentilles assurent la focalisation du faisceau entre la chambre-cible et l'analyseur, ainsi qu'entre l'analyseur et le spectromètre de masse.

Le premier spectromètre de masse utilisé était un spectromètre Dupont 21-491 à double focalisation électrique et magnétique. Cet instrument avait pour défaut une faible transmission, nécessitant des ions de haute énergie cinétique. Tout l'appareil devait alors être opéré à un potentiel flottant de 800 V. Yvan Pariat a remplacé ce spectromètre de masse par un filtre de masse quadripolaire de marque AMETEK [29]. Par son principe de fonctionnement, cet appareil offre une meilleure transmission, permettant une analyse simultanée des fragments et des énergies (il fallait découpler le spectromètre Dupont pour opérer des mesures d'énergie cinétique avec une bonne résolution). Une partie de ce travail a consisté à remplacer à son tour le spectromètre AMETEK par un autre filtre de masse quadripolaire BALZERS offrant une meilleure séparation des masses (cf. section III.2.4.).

Actuellement, on utilise le multiplicateur d'électrons livré avec le filtre de masse comme détecteur. Auparavant, un channeltron remplissait cet office.

III.2.2. Modes de fonctionnement

III.2.2.1. Transmission électronique

Le collecteur placé après la chambre-cible permet de mesurer le courant d'électrons diffusés par l'échantillon gazeux.

On opère en mode de transmission pour optimiser le monochromateur et pour détecter la présence d'un échantillon particulier dans la chambre-cible. Si la section efficace totale de diffusion d'un composé est connue, on peut déterminer la pression à l'intérieur de la chambre-cible par spectroscopie de transmission.

L'une des difficultés principales est de produire un faisceau d'électron bien résolu d'intensité constante en fonction de l'énergie. Une hétérogénéité du champ magnétique peut conduire à des artefacts sous la forme de structures oscillantes. Les deux bobines de correction permettent de corriger la direction du champ magnétique axial.

Le spectre de transmission électronique du chlorobenzène présenté à la figure III.2-2 est similaire à celui obtenu par Burrow et coauteurs en mode de bas rejet [56].

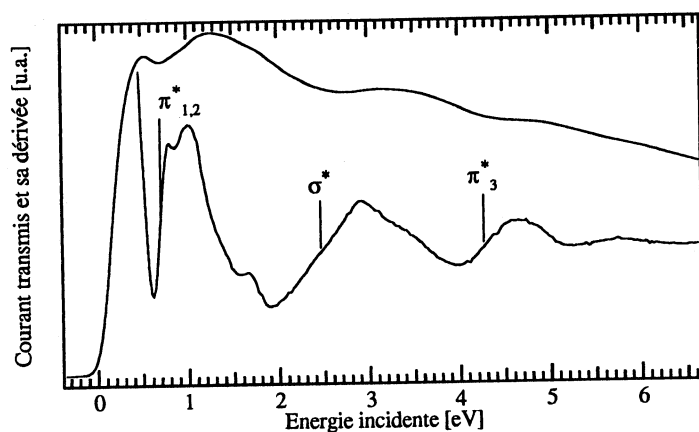


Fig. III.2-2. Spectre de transmission électronique du chlorobenzène mesuré avec le spectromètre d'attachement dissociatif. La structure vers 1.5 eV est causée par interaction pseudo Jahn-Teller vibronique entre les deux résonances $2(\pi)^*$ provenant de la levée de la dégénérescence de l'état E_{1u} du benzène. L'interprétation est celle proposée par Burrow et coauteurs [56].

III.2.2.2. Spectre de masse

La détermination des masses des fragments obtenus par attachement dissociatif se fait à l'aide du filtre de masse quadripolaire décrit plus loin. A cet effet, l'analyseur est utilisé en haute transmission, à un potentiel moyen correspondant à une énergie cinétique des ions proche de 0 eV. On fixe l'énergie incidente au milieu d'une bande d'attachement dissociatif mesurée au préalable sans sélection de masse.

III.2.2.3. Attachement dissociatif

Ce mode, le plus couramment utilisé permet la détermination des énergies des résonances produisant des fragments anioniques. En général, un premier spectre est mesuré sans sélection de masse, pour une énergie cinétique des ions proche

de 0 eV. On détermine ensuite la dépendance en énergie pour la formation de chacun des fragments anioniques.

Les spectres sont calibrés sur la production d'anions O^- de 0 eV d'énergie cinétique à partir de la résonance du gaz carbonique à 3.988 eV. Pour plus de clarté on mesure cette valeur à mi-hauteur de la bande (figure III.2-3). Le spectre présenté ici a été mesuré à relativement haute pression (10^{-2} mbar dans la chambre-cible). A cette pression, la structure fine de la résonance est moins marquée qu'à plus basse pression, en raison de la diffusion inélastique de O^- par le CO_2 [57].

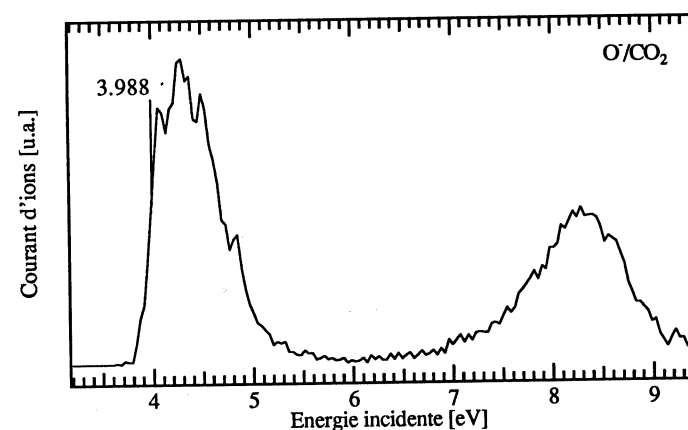


Fig. III.2-3. Spectre d'attachement dissociatif de CO_2 , rendement de l'anion O^- .

III.2.2.4. Energie cinétique des ions

La mesure de l'énergie cinétique des ions formés requiert une haute résolution de l'analyseur. Les énergies en jeu sont souvent comprises entre 0 et 1 eV. Les signaux mesurés sont généralement très faibles et nécessitent une longue accumulation.

R. Dressler a montré plusieurs aspects des possibilités de cet appareil pour la mesure de l'énergie cinétique des ions [9,57].

III.2.3. Modifications

Parmi les tâches liées à l'élaboration de cette thèse, une place importante est faite au développement du spectromètre d'attachement dissociatif.

Le remplacement de l'ancien spectromètre Dupont par un filtre de masse quadripolaire avait déjà rendu l'utilisation de cet appareil plus confortable, mais il s'est avéré que les propriétés du spectromètre de masse Ametek n'étaient pas suffisantes. La première modification notoire de l'appareil a donc consisté en l'installation d'un nouveau filtre de masse quadripolaire de meilleure qualité.

Restait une source majeure de perte de signal: toute l'optique d'extraction et d'analyse en énergie des ions est composée d'électrodes coplanaires, c'est-à-dire que les ions ne sont focalisés que dans une direction. Or, un filtre de masse quadripolaire possède une symétrie quasi cylindrique selon l'axe de propagation du faisceau. La correction de ce défaut consiste à changer l'analyseur, cette transformation nécessitant à son tour le remplacement de l'électronique de contrôle d'origine, le boîtier étant surchargé suite aux modifications déjà apportées auparavant. Comme le nouveau contrôle électronique est entièrement basé sur des convertisseurs numérique à analogique permettant une gestion totale à partir d'un ordinateur, le programme d'acquisition et de traitement des données a du être adapté.

III.2.4. Spectromètre de masse

Le nouveau filtre de masse est un modèle QMG 421 de la maison Balzers. Il s'agit d'un appareil composite de conception récente. Les spécifications des différentes parties sont décrites ci-dessous.

- Analyseur quadripolaire QMA 400
composé d'un filtre de masse et d'un multiplicateur d'électrons secondaires (détecteur) à 90° (fig. III.2-4).
Le filtre de masse consiste en quatre barres de molybdène de 8 mm de diamètre pour 200 mm de long.
Le détecteur est un multiplicateur d'électron à 17 étages. Son amplification est de 10^8 pour une tension de travail de 3.5 kV.
- Générateur de radiofréquence QMH 400-5
génère la tension continue ($\pm 0.5 + \pm 394V$) et la tension alternative

(2.25 MHz, $1.5 + 2350 V$) appliquées aux barres du filtre de masse. Le potentiel moyen des barres FA peut être ajusté.
Avec l'analyseur, il offre une gamme des masses de 0.5 à 512 uma. La résolution maximale (10% de la hauteur du pic) est de 0.3 uma.

- Console de contrôle QMS 421
comprenant panneau de contrôle manuel et d'affichage, dans laquelle peuvent être enfilés divers éléments (générateurs de tension, unité de contrôle, manomètres,...).

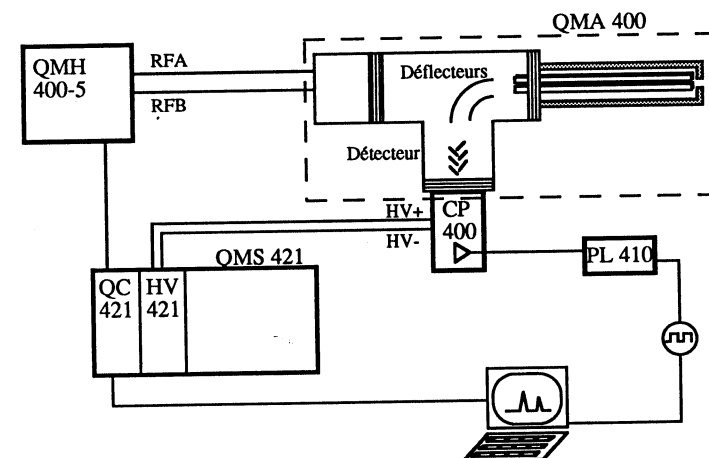


Fig. III.2-4. Schéma de fonctionnement du filtre de masse Balzers QMG 421

- Unité de contrôle QC 421
gère le filtre de masse, les programmes de mesure et les différents modes d'acquisition.
64 canaux de mesure dont on peut fixer les paramètres indépendamment.
Répète jusqu'à 10000 fois un cycle de mesures.
Domaine des intensités mesurables : $10^{-2} + 10^8$ coups/s.
Peut être contrôlé de l'extérieur au travers d'un port RS 232.
- Preamplificateur CP 400
- Convertisseur ECL → TTL PL 410

- Générateur de hautes tensions HV 421 pour le détecteur.

Quatre modes de service, selon le détecteur et la charge des ions. Pour les anions, tension entre HV+ et HV- : 0 + -3500 V, tension sur HV- : +3100 V.

Pour garantir une stabilité mécanique optimale et en raison du poids de l'analyseur et du générateur réunis (env. 12 kg), le spectromètre de masse a été monté sur un rail. Une électrode de 7 cm de long a été ajoutée sur le manteau entourant les barres afin d'assurer le transfert des ions entre l'analyseur et le filtre de masse sans avoir à changer la pièce de connexion fabriquée pour le filtre Ametek [29].

III.2.5. Electronique

L'électronique sert à la gestion des potentiels de toutes les électrodes des systèmes d'optique électronique et ionique ainsi qu'au contrôle des tensions et des courants appliqués aux différents chauffages et aux bobines générant les champs magnétiques. Les potentiels du monochromateur et de l'analyseur sont commandés depuis l'ordinateur au travers de convertisseurs numérique à analogique (CNA). Le réglage du filament, des chauffages et des champs magnétiques est manuel.

III.2.5.1. Principe

Afin de pouvoir contrôler entièrement l'appareil avec l'ordinateur, chaque potentiel est amené à la valeur désirée au moyen d'un convertisseur numérique à analogique AD7846KN de marque Analogic Devices. Ce circuit transforme un nombre situé entre 0 et 65535 (16 bits) en une tension comprise soit entre 0 et 5 V, soit entre -5 et +5 V. La possibilité de créer un potentiel négatif permet de gérer les systèmes de déflexion. Le potentiel est ensuite amplifié à la valeur de travail.

Les amplificateurs opérationnels (OP) ont remplacé avantageusement les diviseurs de tension utilisés autrefois pour obtenir le potentiel désiré. L'atout des OP réside dans leur très faible impédance de sortie limitant leur sensibilité à des

faibles changements de courant de charge causés par des impuretés dans les isolants ou par des bruits extérieurs. Le potentiel obtenu à l'aide d'un OP est par conséquent très stable.

On a choisi d'utiliser l'amplificateur LM343 de marque National en mode non-inverseur pour amplifier la tension V_{in} produite par le convertisseur numérique à analogique. Le gain de l'amplificateur ne dépend que des résistances R_1 et R_2 et la tension de sortie V_{out} est donnée par

$$V_{out} = \left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right) V_{in} \quad (\text{III.2.1})$$

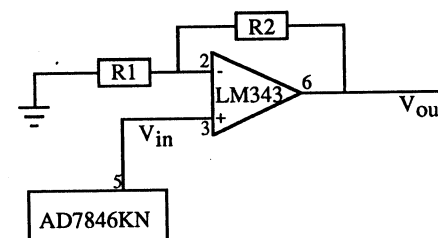


Fig. III.2-5. Circuit de réglage d'un potentiel, composé d'un convertisseur numérique à analogique AD7846KN et d'un amplificateur opérationnel LM343.

L'OP LM343 a l'avantage de pouvoir être utilisé sur un domaine de tension d'environ 65V. Dans notre cas, il est alimenté à -15 V et 50 V.

Pour les déflecteurs, on préfère utiliser un système différentiel plutôt que deux potentiels indépendants. A cet effet, deux CNA produisent un potentiel moyen V et une différence ΔV . Le circuit décrit à la figure III.2-6 permet de les combiner en $V + \Delta V$ et $V - \Delta V$.

Dans ce circuit, on utilise deux OP07, l'un en mode amplificateur inverseur de gain -1, l'autre en mode suiveur de tension. Les deux OP LM343, branchés en sommes inverseurs effectuent l'addition de ΔV et de $-\Delta V$ à V . Les relations III.2.2 permettent de calculer les potentiels de sortie.

$$V + \Delta V = \left(1 + \frac{R_f}{R_1 + R_t}\right) V + \left(\frac{R_f}{R_1 + R_t}\right) \left(\Delta V \frac{10k}{R_i + 10k}\right) \quad (\text{III.2.2.a})$$

$$V - \Delta V = \left(1 + \frac{R_f}{R_1 + R_t}\right) V - \left(\frac{R_f}{R_1 + R_t}\right) \left(\Delta V \frac{10k}{R_i + 10k}\right) \quad (\text{III.2.2.b})$$

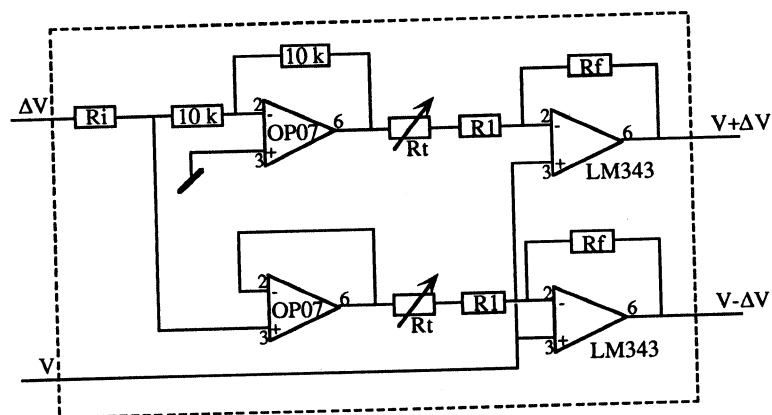


Fig. III.2-6. Schéma électrique du module permettant d'obtenir les potentiels à appliquer à chacune des deux électrodes d'un déflecteur.

III.2.5.2. Optique électronique et ionique

L'armoire de contrôle électronique est subdivisée en trois tiroirs, un pour le monochromateur, un pour l'analyseur et un pour la rampe et l'alimentation du filament, référées à la terre. Chacun des tiroirs comprend ses propres alimentations (5V, ±15V, 50V, -50V, 200V), une carte d'adressage et les cartes contenant les CNA. On a développé une carte sur laquelle peuvent prendre place quatre convertisseurs numérique à analogique et tous les éléments nécessaires à l'amplification simple des tensions ou aux modules d'addition et soustraction pour les déflecteurs. L'ensemble des potentiels générés dans les tiroirs analyseur et monochromateur est schématisé sur les figures III.2-7 et III.2-8.

Le tiroir appelé "target" (cible) comprend un CNA utilisé comme rampe de tension. Le potentiel demandé est géré par l'ordinateur au cours de l'acquisition en fonction du domaine et du nombre de canaux choisis. La gamme de tension qu'on peut appliquer à la rampe va de 0 V à - 42 V. Plus la tension est négative, plus les électrons sont freinés; c'est-à-dire plus l'énergie sélectionnée est grande.

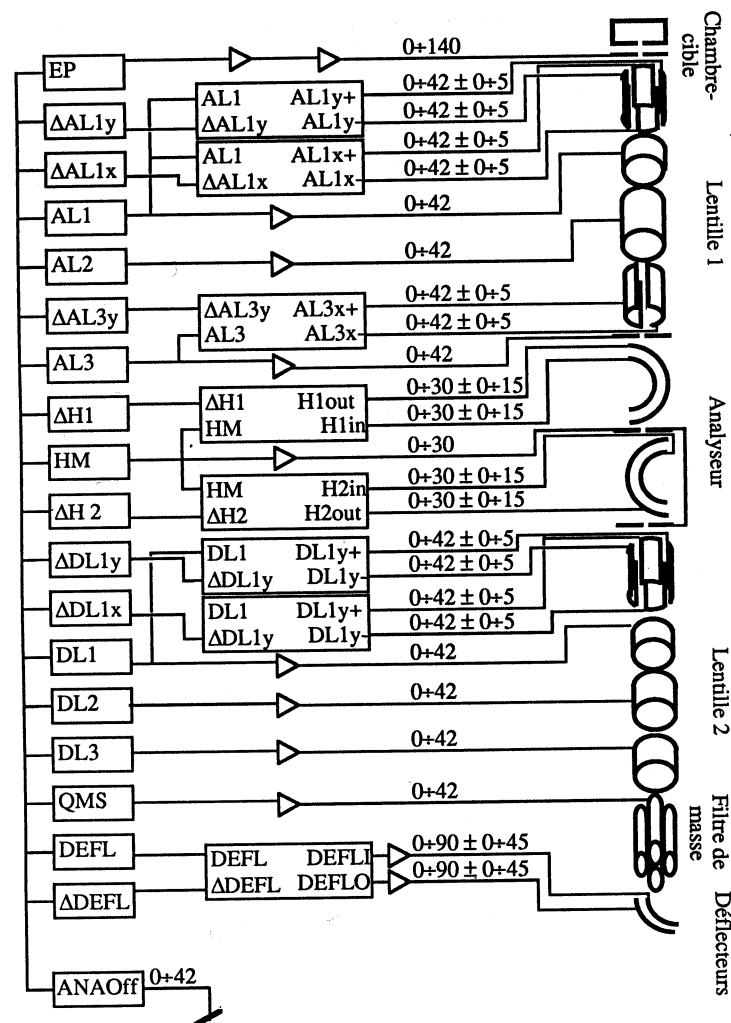


Fig. III.2-7. Potentiels de l'analyseur.

De gauche à droite sont représentés le CNA, le mode d'amplification, les tensions de sortie, la partie de l'optique concernée. Ce schéma correspond à l'appareil muni de l'optique de symétrie axiale.

Trois tensions utilisées dans l'analyseur sont supérieures à 50 V. Il s'agit du potentiel d'extraction des ions EP et des potentiels des déflecteurs situés après le

filtre de masse. Ces tensions sont générées de la même manière que toutes les autres, puis elles sont amplifiées d'un facteur 3 sur une carte spéciale à l'aide d'OP 3582J alimentés à 150 V.

Le potentiel moyen du filament FMEAN est connecté entre deux résistances de $12\ \Omega$ reliant les deux pôles de l'alimentation du filament. Cette tension sert à augmenter le courant émis en facilitant l'éjection des électrons.

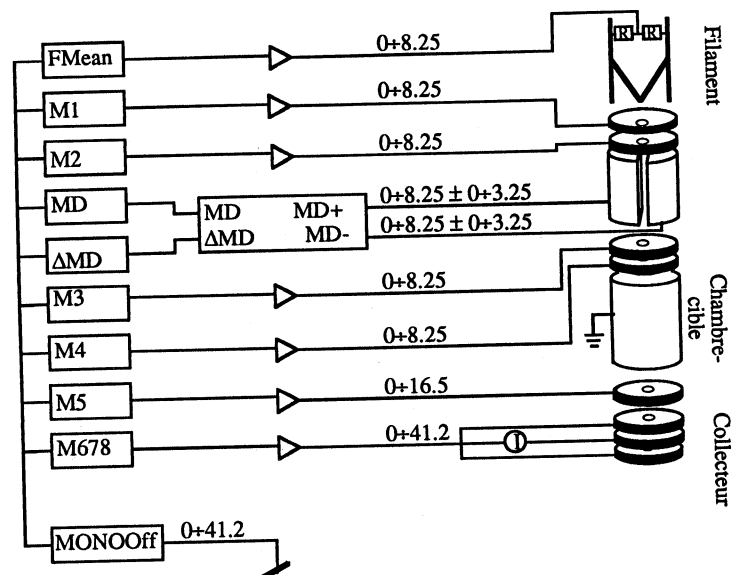


Fig. III.2-8. Potentiels du monochromateur.

De gauche à droite sont représentés le CNA, le mode d'amplification, les tensions de sortie, la partie de l'optique concernée. La tension M678 sert de référence à l'électromètre.

La possibilité d'utiliser l'appareil dans ses différents modes nécessite l'emploi de deux commutateurs permettant de référer indépendamment l'analyseur et le monochromateur à la terre ou à une rampe. Ces deux commutateurs sont commandés par l'ordinateur à l'aide de relais. Le schéma des références est présenté à la figure III.2-9.

Les potentiels des trois CNA de référence (rampe, offset de l'analyseur et offset du monochromateur) sont lus en permanence sur un multimètre à plusieurs

canaux. Comme le programme d'acquisition calcule les pas de potentiel à partir des valeurs limites des CNA (adresses 0 et 65535), on effectue un calibrage au moyen d'une routine permettant de lire les potentiels des trois CNA de référence sur le multimètre.

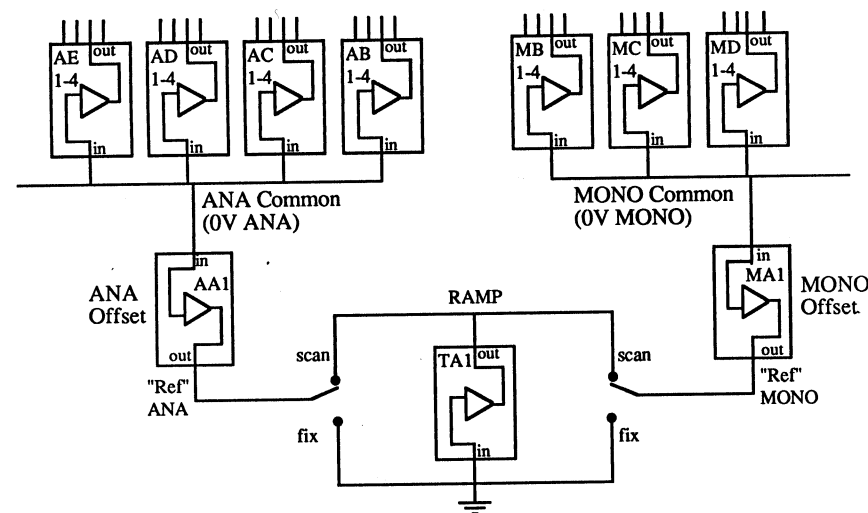


Fig. III.2-9. Schéma des références du spectromètre d'attachement dissociatif.

La tension aux bornes du filament est créée par une alimentation pouvant fournir un courant stable de 8 A à une tension de 1.2 V. Cette alimentation est réglée manuellement.

On a dû refaire à neuf les circuits d'alimentation des chauffages et des bobines créant les champs magnétiques inclus dans l'ancienne armoire de contrôle électronique. Les spécifications étant restées les mêmes, on a recopié les circuits précédemment utilisés [9] pour les intégrer dans la nouvelle armoire.

III.2.5.3. Electromètre

Le collecteur du courant d'électrons est constitué des trois plaques M6, M7 et M8. M6 et M8 sont interconnectées et servent de blindage à M7 sur laquelle le courant est mesuré. Le schéma électronique de l'électromètre est présenté à la

figure III.2-10. M7 est mis au potentiel de M6 et M8 au travers d'un amplificateur opérationnel A128LM. Le faible courant provoqué par les électrons arrivant sur M7 est converti en tension. Un convertisseur tension-fréquence AD652 transforme ce potentiel en impulsions pouvant être comptés par l'ordinateur. Comme les références et les tensions de travail de la carte et de l'ordinateur ne sont pas les mêmes, les coups sont transférés au travers d'un optocoupleur HCPL2630. Ces circuits sont composés d'une diode émettrice de lumière et d'un transistor photosensible.

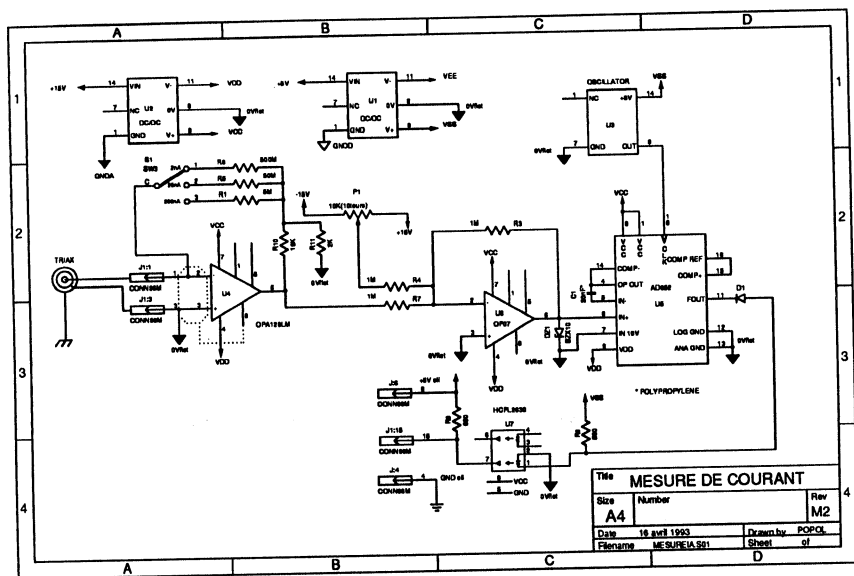


Fig. III.2-10. Schéma électronique de l'électromètre.

III.2.5.4. Connexions et contrôle

Les potentiels générés sur les cartes CNA sont réunis à la sortie des tiroirs sur des connecteurs à 25 pôles. Les câbles sont branchés sur une boîte dans laquelle des commutateurs permettent d'enclencher ou de déclencher chaque électrode du monochromateur et de l'analyseur (fig. III.2-11). Ce système permet de mesurer aussi bien le potentiel appliqué que le courant. La possibilité de mesurer le courant d'électrons sur chaque électrode est très pratique pour le

réglage du monochromateur. Les lignes sont ensuite connectées aux "feedthrough" (contacts entre l'extérieur et l'intérieur de l'appareil) au moyen de fils soudés.

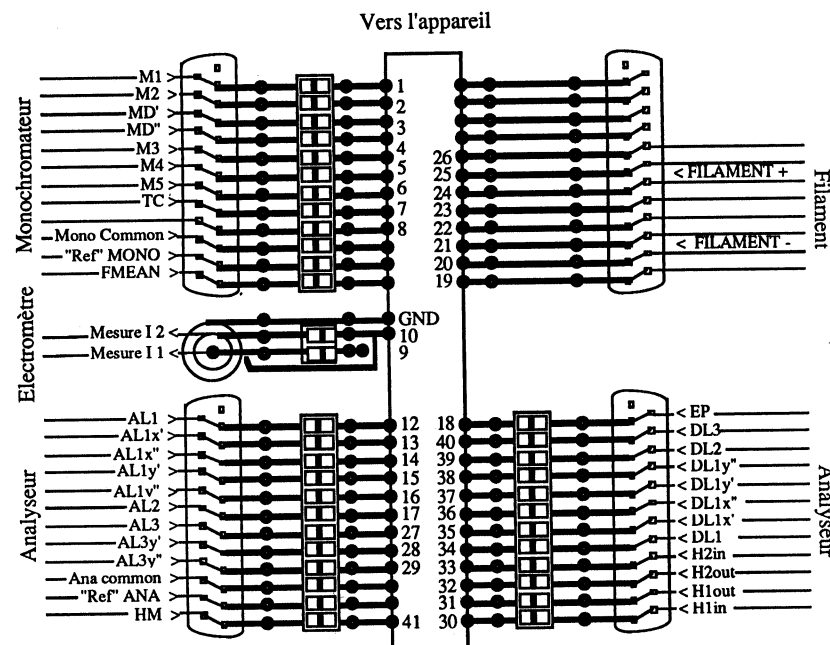


Fig. III.2-11. Schéma de la boîte de connexion et de contrôle des potentiels.

III.2.5.5. Signal d'ions

Le filtre de masse acheté auprès de la maison Balzers a été livré avec un détecteur, une alimentation haute tension nécessaire à son fonctionnement, un préamplificateur avec réglage de seuil et un convertisseur ECL-TTL. Le signal TTL est lu directement par l'ordinateur.

III.2.6. Acquisition de données

De nos jours, presque tous les appareils commercialisés sont gérés par un ordinateur plus ou moins puissant. L'ordinateur est devenu un moyen indispensable d'acquisition, de traitement et de stockage des données. Le faible prix, la facilité d'utilisation et la polyvalence des ordinateurs personnels (PC) a favorisé l'arrivée sur le marché de nombreux utilitaires (cartes d'extension, programmes) favorisant leur connexion au monde réel.

III.2.6.1. Description générale

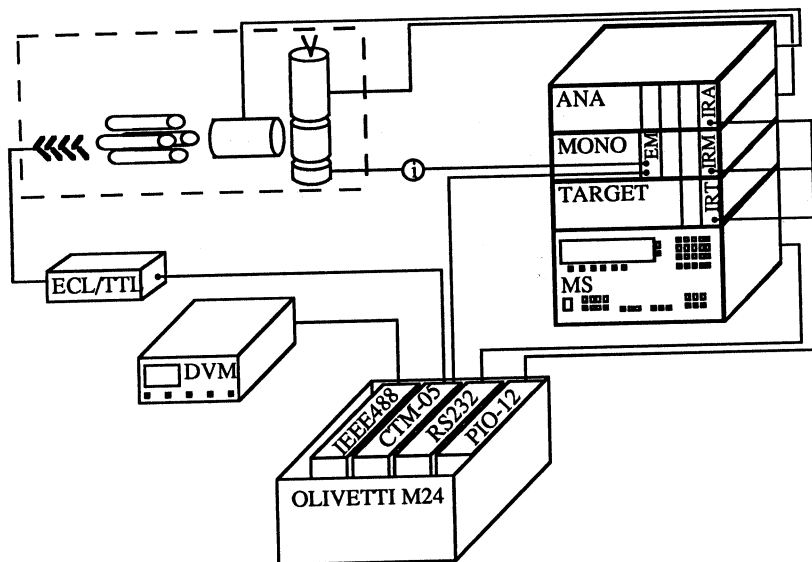


Fig. III.2-12. Représentation schématique du contrôle du spectromètre à l'aide des cartes d'extension branchées dans l'ordinateur.
EM: électromètre; IRT/IRA/IRM: Input Reference des tiroirs Target, Analyseur et Monochromateur respectivement.

Le spectromètre d'attachement dissociatif est géré par un ordinateur Olivetti M24 au travers de quatre ports (fig. III.2-12). Une carte d'extension entrée/sortie PIO-12 commande les convertisseurs numérique à analogique. Une carte-

compteur CTM-05 est utilisée pour lire les signaux de l'électromètre et du détecteur d'ions. On utilise encore une carte IEEE-488 pour les communications avec le multimètre. Enfin, la gestion du spectromètre de masse se fait au travers du port sériel RS232.

III.2.6.2. Cartes d'extension

Carte d'entrée/sortie PIO-12

La carte d'entrée/sortie PIO-12 fabriquée par la maison MetraByte possède 24 lignes de signal pouvant être utilisées au choix comme entrées ou comme sorties. Elle est commandée par une interface périphérique programmable 8155-5 et est constituée de 3 ports de 8 bits chacun. Le connecteur de sortie est une fiche à 37 pôles.

Le contrôle des potentiels du spectromètre nécessite le passage de 16 bits de données et de l'adressage du CNA. Le programme utilise un port de l'interface pour transférer les données et un second port pour l'adressage. Comme l'Olivetti M24 travaille sur 8 bits, nous avons choisi de transférer les données en deux temps. Sur chaque tiroir, une carte appelée Input Reference s'occupe du décodage de l'adresse et de la transmission des 16 bits de données. Elle comprend deux tampons de 8 bits dans lesquels sont chargés puis appelés successivement la partie basse et la partie haute du mot de 16 bits indiquant la valeur du CNA adressé. Chaque carte reçoit toutes les valeurs transmises, mais seul le convertisseur adressé réagit.

Carte compteur CTM-05

La carte MetraByte CTM-05 est une extension à fonctions multiples pour PC. Elle comprend cinq compteurs de 16 bits pouvant fonctionner en mode montant ou descendant ainsi qu'un port entrée/sortie de 8 bits. Toutes les opérations de comptage et de mesure du temps sont gérées par un circuit intégré AMD-9513. Les compteurs peuvent être utilisés individuellement ou en série. Un système de stockage intermédiaire des valeurs lues permet de continuer le comptage sans perturber la mesure.

L'acquisition d'une valeur consiste à compter les coups provenant du convertisseur tension/fréquence de l'électromètre ou du détecteur d'ions durant un laps de temps préétabli. Nous avons choisi d'utiliser le compteur 5 comme horloge. Les compteurs 1 et 2 sont utilisés en série pour la mesure du courant d'anions, les compteurs 3 et 4 pour les électrons. La sélection est opérée par le programme au début de la procédure d'acquisition.

On utilise en outre 2 bits du port d'entrée sortie pour commuter les interrupteurs de référence selon le mode choisi (attachement dissociatif, spectre de masse, spectre de transmission électronique ou analyse de l'énergie cinétique des ions).

Carte IEEE-488

Le standard IEEE-488 est une interface créée pour des systèmes instrumentaux de mesure programmables. On le connaît généralement sous l'abréviation GPIB pour General Purpose-Interface Bus (bus d'interfaçage multi-usages). Sa flexibilité dans la communication des données et son emploi aisé en ont fait une interface très utilisée pour les périphériques ainsi que pour des instruments de mesure. Cette carte peut être programmée dans plusieurs langages (BASIC, Quick BASIC, Turbo Pascal, C, FORTRAN, Assembleur).

La carte IEEE-488 est utilisée sur notre appareil pour la communication avec le multimètre à plusieurs canaux Keithley. Cette interface permet de changer le domaine de mesure du multimètre, mais surtout d'y lire les valeurs des tensions de la rampe et des offsets de l'analyseur et du monochromateur lues sur les canaux 1-3. On peut également utiliser le multimètre comme source de signal lors d'un balayage des adresses d'un CNA pour contrôler la linéarité de ce convertisseur.

Port RS232

Le port sériel RS232 est couramment utilisé pour brancher un ordinateur en réseau ou pour communiquer avec un appareil.

Cette sortie est utilisée ici pour changer les paramètres du spectre de masse.

III.2.6.3. Programme

Le programme utilisé est le fruit d'une longue évolution. D'abord créé par M. Allan pour traiter les données du spectromètre photoélectronique il a été adapté pour l'acquisition sur le spectromètre trochoïdal puis sur le spectromètre électrostatique. Ce dernier appareil fonctionne également avec des convertisseurs numérique à analogique. La version du programme utilisée pour gérer le spectromètre électrostatique a été adaptée aux spécificités du spectromètre d'attachement dissociatif au cours de cette thèse. On a ajouté les procédures de gestion du MS et modifié quelque peu la procédure d'acquisition.

Organigramme général

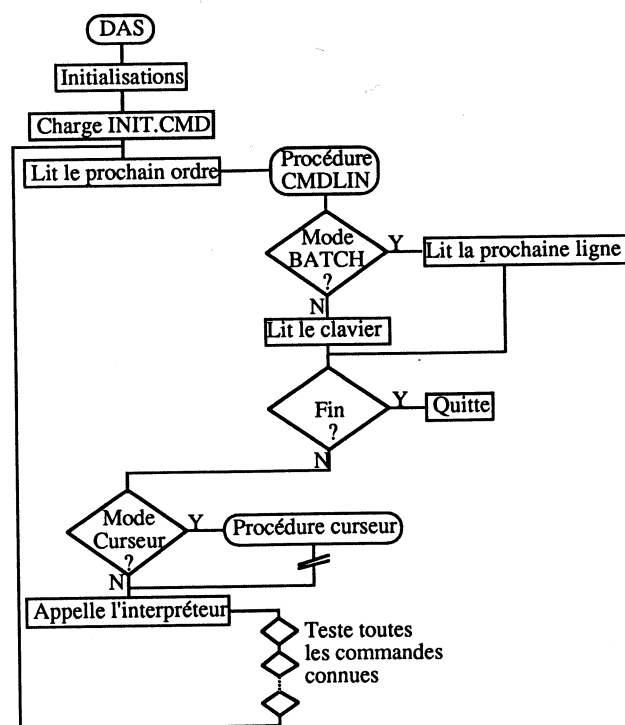


Fig. III.2-13. Organigramme du programme principal DAS.

L'organigramme de la boucle principale est relativement simple (fig. III.2-13). Le programme commence par initialiser tous les périphériques (clavier, souris,...). Il charge ensuite les tables de paramètres (calibrage et adresses des CNA, paramètres nécessaires à la représentation des potentiels) puis vérifie si un fichier INIT.CMD existe. Les fichiers de commande sont utilisés pour effectuer des séries d'acquisitions avec sauvegarde intermédiaire ou changement de paramètre sans que l'opérateur doive être présent. Le fichier INIT.CMD peut contenir des ordres de mise en service du spectromètre de masse ou imposer d'autres paramètres de défaut.

Le système attend ensuite les ordres. Ceux-ci proviennent soit de l'utilisateur (clavier), soit d'un fichier de commande (mode batch). L'ordre entré est interprété par une série de tests, chacun appelant une sous-procédure dans le cas où la réponse est positive.

Procédure d'acquisition

L'acquisition d'un spectre consiste à compter durant un temps établi les signaux venant du détecteur ou de l'électromètre en fonction de paramètres donnés. On appelle ceci un canal. Un spectre comprend en général 500 canaux. Entre chaque canal, les paramètres (en général la tension de la rampe) sont changés. Lorsqu'on parvient au bout du domaine choisi, le comptage recommence à partir du canal 1, additionnant la nouvelle valeur à celle stockée.

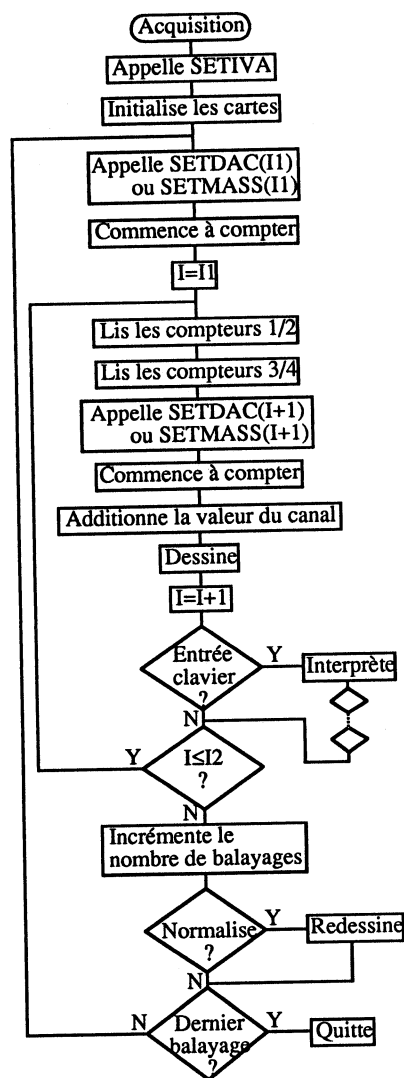


Fig. III.2-14. Organigramme de la procédure d'acquisition.

La procédure comprend une phase d'initialisation des cartes d'entrée/sortie et de comptage, puis une boucle de mesure de tout le domaine (fig. III.2-14). La sous-procédure SETIVA appelée au début de la mesure calcule les valeurs des potentiels de chaque CNA en fonction du canal de mesure. On peut ainsi résoudre des problèmes de non-linéarité des paramètres optimaux en fonction de l'énergie. Après chaque canal, un ordre peut être donné, permettant d'arrêter l'acquisition ou de changer la représentation à l'écran du spectre en cours de mesure.

Les sous-procédures SETDAC et SETMASS calculent les paramètres de mesure pour le canal suivant et les envoient. En mode spectre de masse, on utilise SETMASS pour changer la valeur du filtre quadripolaire. Dans tous les autres modes, SETDAC met à jour les potentiels des CNA devant varier d'un canal à l'autre.

La fonction "normalise" redessine le spectre sur la moitié de l'écran à la fin d'un balayage. Cette fonction calcule également l'intensité du signal en coups par seconde et détermine la résolution comme largeur à mi-hauteur du pic de plus grande intensité.

Lorsqu'on ne travaille pas en mode transmission électronique, le courant d'électron est quand même mesuré (compteurs 3 et 4) et est représenté à gauche de l'écran sur une échelle linéaire. Cette représentation permet de se rendre compte rapidement des changements de conditions du monochromateur.

Communication avec le spectromètre de masse

Le protocole de communication avec le spectromètre de masse comprend quatre étapes (fig. III.2-15). Dans un premier temps, l'ordinateur envoie un signal de demande de communication "Enquiry" (<ENQ>, code 05). Le MS renvoie un code de fin de texte (<EOT>, code 04) s'il est prêt à recevoir les données. Après cette réception, le MS envoie encore un signal "Acknowledge" (<ACK>, code 06) si tout est en ordre ou un signal "Negative Acknowledge" (<NAK>, code hexadécimal 21) s'il n'a pas pu interpréter le message.

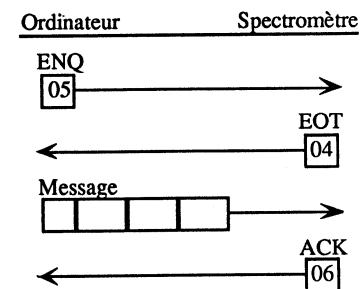


Fig. III.2-15. Protocole de communication avec le spectromètre de masse Balzers.

Les paramètres sont regroupés par blocs. Chaque bloc est défini par une adresse et sa longueur en nombre d'octets et comprend entre 1 et 245 octets de paramètres ainsi que deux octets formant une valeur de 16 bits appelée Checksum (somme des valeurs de tous les paramètres). Cette somme permet de contrôler que la transmission a eu lieu correctement.

L'adresse de lecture d'une série de paramètres est différente de l'adresse d'écriture de ces mêmes données. On pourrait imaginer stocker tout un spectre de masse dans l'unité de contrôle de Balzers et le transférer ensuite sur l'ordinateur. On a toutefois préféré changer la masse à chaque canal et lire le signal directement sur l'ordinateur.

III.2.7. Modifications futures

Le renouvellement du spectromètre de masse et de l'électronique sont les premières étapes du remplacement complet du système d'analyse des ions. La dernière étape, le remplacement de l'analyseur lui-même, reste à effectuer. La partie initiale du travail, consistant en la conception d'une nouvelle chambre-cible, d'électrodes d'extraction et des lentilles ioniques a été effectuée durant cette thèse et est décrite ci-dessous. Le programme SIMION [58] a aidé grandement la conception de la chambre-cible et du système d'extraction des ions. Les calculs d'optique ionique ont été effectués à l'aide des paramètres de Harting et Read [59] utilisés dans le programme LENS [60].

La conception du futur analyseur est basée sur une optique à symétrie axiale, c'est-à-dire avec un analyseur hémisphérique et des lentilles cylindriques. Un analyseur hémisphérique focalise un faisceau après un angle de 180° . En raison de la disposition actuelle des autres composants de l'appareil, il sera nécessaire d'utiliser deux analyseurs en série (fig. III.2-16).

La première lentille (extraction et décélération) devra être longue d'au moins 7 cm en raison de l'espace limité entre les deux bobines du champ magnétique principal. La seconde lentille amènera les ions des analyseurs jusqu'au filtre de masse (env. 8 cm). Les déflecteurs prévus sont représentés sur le schéma de l'analyseur de la figure III.2-16.

La distance entre les axes de la première et de la seconde lentille est de 7 cm. Les rayons des sphères intérieure et extérieure déjà construites en molybdène valent respectivement 28 mm et 42 mm, pour une distance de 7 mm entre les

sphères. Les dimensions exactes des ouvertures d'entrée et de sortie devront être optimisées en fonction de la géométrie définitive du reste de l'analyseur.

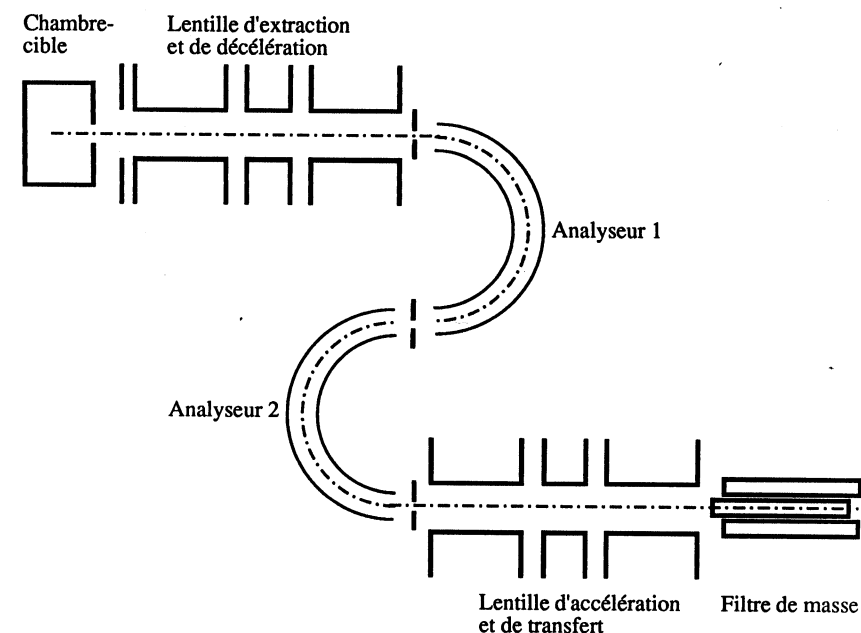


Fig. III.2-16. Schéma du futur analyseur.

Les ions sont extraits de la chambre-cible par un potentiel réglable jusqu'à 120 V, puis décélérés par la première lentille à trois éléments cylindriques. Ils sont analysés en énergie dans les deux sélecteurs d'énergie hémisphériques puis accélérés vers le spectromètre de masse à l'aide d'une seconde lentille à trois éléments.

III.3. Spectromètre trochoïdal

III.3.1. Description

Le spectromètre trochoïdal utilisé pour les mesures de transmission électronique, de perte d'énergie, et de dépendance d'énergie a été construit à Fribourg par M. Allan et décrit en détail [10]. La particularité de cet appareil par rapport à d'autres spectromètres d'impact d'électrons réside dans le fait qu'il possède un double analyseur trochoïdal (fig. III.3-1). Cette construction permet d'obtenir une sensibilité élevée (par exemple, cet instrument a permis de mesurer les sections efficaces d'excitation vibratoire des niveaux $v=1$ à $v=17$ de l'azote [61]). L'inconvénient de ne pouvoir mesurer que les électrons diffusés à 0° et 180° peut être contourné en changeant l'énergie résiduelle d'observation.

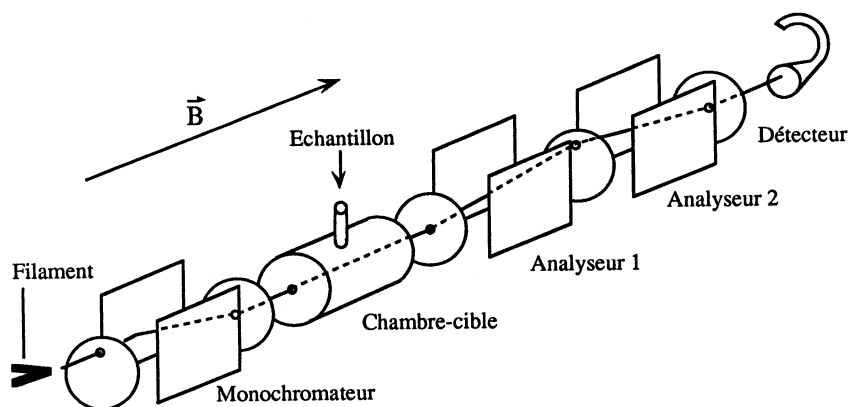


Fig. III.3-1. Schéma de fonctionnement du spectromètre trochoïdal.

Les électrons émis par le filament sont alignés par le champ magnétique axial \vec{B} . Après avoir été dispersés en fonction de leurs vitesses dans le monochromateur, ils entrent dans la chambre de collision. Les électrons diffusés à 0° et à 180° entrent dans l'analyseur en même temps que le faisceau d'électrons non diffusés. Le premier analyseur opère à basse résolution et sépare les faisceaux diffusé et non diffusé. L'analyse à plus haute résolution des énergies des électrons du faisceau diffusé est effectuée dans le deuxième analyseur. Dans le mode de transmission, toutes les électrodes des analyseurs sont interconnectées en un collecteur du rayon transmis. Le courant total est alors mesuré à l'aide d'un électromètre.

III.3.2. Modes de fonctionnement

III.3.2.1. Transmission électronique

Un spectre de transmission électronique représente le courant total transmis en fonction de l'énergie incidente des électrons. Les électrodes des analyseurs sont interconnectées en un collecteur et le courant total est mesuré à l'aide d'un électromètre sensible. Le courant est converti en tension, puis digitalisé à l'aide d'un convertisseur voltage-fréquence. Le collecteur est placé à un potentiel de 40 V. Contrairement à Sanche et Schulz qui utilisent un petit potentiel alternatif dans la région de collision pour obtenir un signal proportionnel à la dérivée du courant transmis [62], on calcule numériquement la dérivée.

Johnston et Burrow ont discuté en détail le fonctionnement d'un spectromètre de transmission trochoïdal [49]. Une conséquence pratique importante de leur étude réside dans le fait que le rejet des électrons diffusés est loin d'être total et dépend de la barrière de potentiel de retard, de la taille des ouvertures des électrodes et de l'intensité du champ magnétique.

La conception de notre spectromètre et la taille des ouvertures d'entrée et de sortie (1 mm) ne permettent pas de former une barrière de potentiel à la sortie de la chambre-cible sans obtenir d'artefact. Le fonctionnement à bas rejet est compensé par un mécanisme de rejet par diffusion arrière à basse énergie et de rejet géométrique à haute énergie [10].

La section efficace totale de diffusion σ_T donnée par la relation III.3.1 est une mesure de la probabilité d'interaction de l'électron et de la molécule. Elle dépend de l'énergie incidente et peut être exprimée comme somme des sections efficaces intégrales pour tous les processus énergétiquement accessibles [63].

$$\sigma_T = \frac{1}{N \cdot L} \cdot \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (\text{III.3.1})$$

où N est la densité de molécules, L la longueur de la chambre-cible, I_0 le courant d'électrons en l'absence de gaz et I_t le courant transmis.

La pression de l'échantillon dans la chambre-cible est d'environ 10^{-2} mbar.

Les spectres mesurés sont calibrés sur une structure fine de la résonance $^2\Pi_g$ de l'azote à 1.93 eV (fig. III.3-2). Pour plus de clarté, on représente généralement

la dérivée du courant transmis par rapport à l'énergie incidente. Un calibrage régulier entre les séries de mesures permet d'obtenir une résolution de 20 meV sur les énergies mesurées.

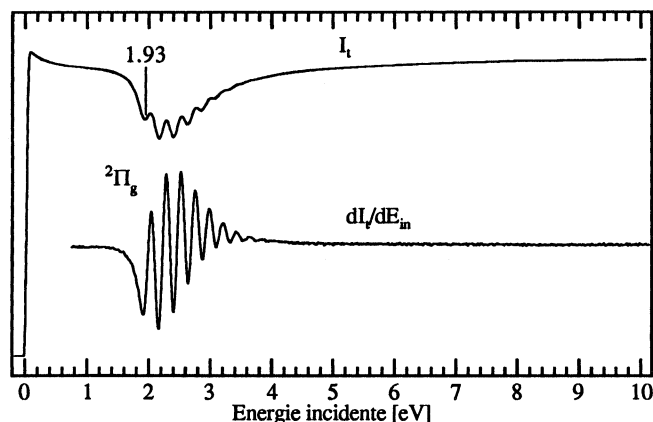


Fig. III.3-2. Spectre de transmission électronique de l'azote et sa dérivée. La structure est due à la résonance de forme $2^1\Pi_g$ résultant de la capture d'un électron dans l'orbitale π^* .

III.3.2.2. Perte d'énergie

Dans ce mode, on représente la perte d'énergie de l'électron $\Delta E = E_{in} - E_r$ en fonction de l'énergie incidente E_{in} . On choisit généralement de fixer l'énergie résiduelle et de faire varier l'énergie incidente car ainsi, la sensibilité de l'appareil est la même sur tout le domaine [10]. A basse énergie résiduelle, les processus résonants dominent le spectre et on observe les transitions interdites par dipôle ou par spin. Pour une énergie résiduelle élevée, 20 eV, l'électron ne peut pas être piégé par la molécule. On observe les processus d'excitation directe et les règles de sélection de la spectroscopie optique s'appliquent.

Le calibrage de l'analyseur se fait sur la bande d'autodétachement de N^- . Cet anion est formé à 10 eV d'énergie incidente par attachement dissociatif de N_2 et fournit des électrons de 70 meV d'énergie cinétique.

Le spectre de perte d'énergie est calibré sur le pic $v'=2 \leftarrow v=0$ de la transition $B^3\Pi_g$ à 7.565 eV (fig. III.3-3).

La résolution mesurée comme largeur à mi-hauteur de la transition $E^3\Sigma_g^+$ à 11.785 eV est généralement d'environ 35 meV.

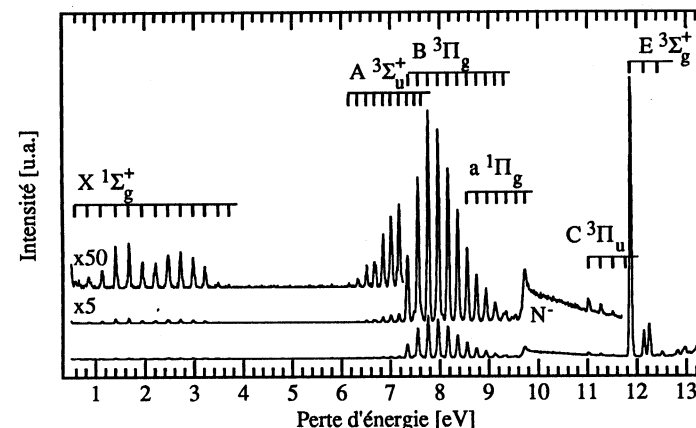


Fig. III.3-3. Spectre de perte d'énergie de l'azote à 70 meV d'énergie résiduelle. La bande triangulaire à 10 eV est due aux électrons de 70 meV d'énergie cinétique provenant de l'autodétachement de N^- . L'assignation des bandes a été donnée par Allan [64].

En raison de l'alignement du monochromateur et des analyseurs, il est difficile de mesurer de très petites pertes d'énergie. En dessous de 0.5 eV, le spectre est dominé par une partie du faisceau d'électrons non diffusés. En augmentant la barrière de potentiel à la sortie du monochromateur, on peut toutefois descendre jusqu'à 200 à 300 meV de perte d'énergie.

III.3.2.3. Dépendance d'énergie

En mode de dépendance d'énergie, la différence $E_{in} - E_r$ est maintenue fixe sur la valeur d'excitation de la transition dont on veut déterminer la section efficace. En d'autres termes, on fait varier simultanément les potentiels moyens du monochromateur et de l'analyseur. La fonction de transmission de l'analyseur dépend fortement de l'énergie résiduelle, les électrons lents parviennent beaucoup plus facilement au détecteur. Les spectres mesurés à E_r ou à ΔE

constante doivent par conséquent être corrigés [65]. Une fonction empirique (III.3.2) a été déterminée pour rendre compte de la distribution uniforme de l'énergie des électrons formés au seuil d'ionisation de l'hélium [66]. Elle est composée d'une partie inversement proportionnelle à l'énergie reflétant la dépendance de l'angle d'acceptance (les électrons ayant une composante de vitesse perpendiculaire trop grande ne peuvent pas passer par l'ouverture) et d'une correction linéaire rendant compte d'effets secondaires [10].

La valeur corrigée est donnée par

$$\sigma_{\text{corrigée}} = \sigma_{\text{mesurée}} \cdot \frac{1}{E_r} + 0.15 \cdot E_r \quad (\text{III.3.2})$$

La section efficace mesurée est la superposition des sections efficaces de diffusion des électrons à 0° et 180°, comme vérifié par des mesures dépendant du temps, effectuées à l'aide d'un faisceau pulsé d'électrons [10].

En raison du faisceau non diffusé, il est difficile de mesurer la fonction d'excitation de petites pertes d'énergie. Cet inconvénient peut être corrigé partiellement en freinant les électrons à la sortie du monochromateur, mais on encourt alors le risque de voir apparaître des distorsions oscillantes du signal (*focusing*). D'autres artefacts sont parfois observés, dus à la diffusion du faisceau par les parois des électrodes de l'analyseur. Elles sont facilement identifiables car elles restent présentes lorsqu'on coupe l'arrivée de l'échantillon. On peut en général les minimiser en ajustant la direction du champ magnétique.

III.4. Spectromètre photoélectronique

Le spectromètre photoélectronique utilisé dans ce travail est un modèle commercial de marque Perkin-Elmer PS 16. Il est composé d'une lampe à décharge d'hélium dont on utilise la raie à 21.22 eV, d'un analyseur cylindrique à 127° et d'un multiplicateur d'électrons (fig. III.4-1). Quelques modifications ont été apportées à cet instrument, afin d'en améliorer les performances en stabilité et en résolution. La principale d'entre elles consiste en l'adjonction d'une fente de retard entre la chambre-cible et l'analyseur [67]. Cette fente peut être orientée de l'extérieur, par un système de roues dentées. L'acquisition se fait à l'aide d'une rampe de tension couplée à un analyseur multicanaux de marque Canberra. Les spectres peuvent ensuite être transférés sur un ordinateur pour y être traités.

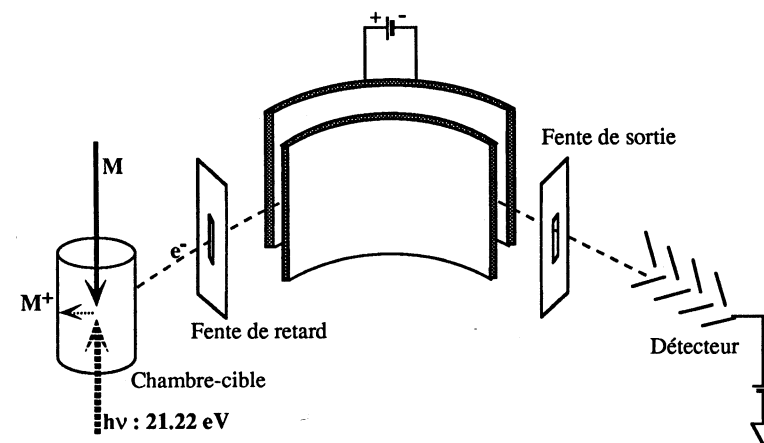


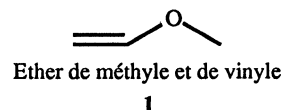
Fig. III.4-1. Schéma de fonctionnement du spectromètre photoélectronique.

La résolution moyenne est de 30 meV en mode normal (largeur à mi-hauteur de la première bande d'ionisation de l'Argon) et de 20 meV en mode retard.

IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Etude de l'éther de méthyle et de vinyle par spectroscopies d'impact d'électrons

L'attachement dissociatif à l'éther de méthyle et de vinyle a révélé des propriétés intéressantes, justifiant un chapitre consacré à ce seul composé. Dans le but d'interpréter les résultats d'attachement dissociatif, on a étudié la structure électronique de **1** et de ses radicaux cation et anion à l'aide des spectroscopies photoélectronique, de perte d'énergie, de dépendance d'énergie et de transmission électronique.



IV.1.1. Spectroscopie photoélectronique

Le spectre photoélectronique de **1** est présenté à la figure IV.1-1. L'assignation des bandes est aidée par un calcul AM1.

Une première bande structurée apparaît à 9.10 eV. Elle est due à l'ionisation verticale à partir de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) formée par combinaison hors phase des orbitales de fragment $\pi_{C=C}$ et np_O (orbitale non liante de l'oxygène de type p). La fréquence du mode vibratoire du cation excité lors de l'ionisation à partir de l'orbitale HOMO (1355 cm^{-1}) montre que celle-ci est essentiellement de caractère $\pi_{C=C}$ [68].

La deuxième bande du spectre est large et présente un maximum centré à 11.98 eV et une épaule bien marquée à 12.38 eV. La deuxième ionisation, à 11.98 eV, se fait à partir d'une orbitale moléculaire composée notée np_O à la table IV.1-1. Cette orbitale est obtenue par combinaison en phase des orbitales de fragment $\pi_{C=C}$ et np_O . Elle possède en outre une contribution de l'orbitale pseudo- π du groupe CH_3 . L'ionisation à partir de l'orbitale ns_O est observée à 12.38 eV. Les bandes d'ionisation aux énergies supérieures sont dues aux orbitales σ du squelette de la molécule.

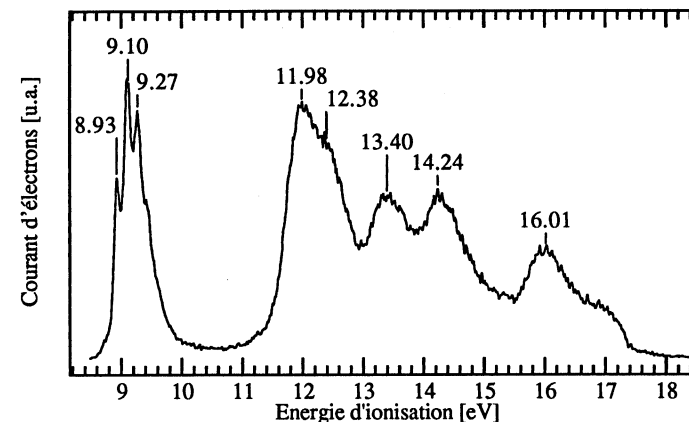


Fig. IV.1-1. Spectre photoélectronique de l'éther de méthyle et de vinyle.

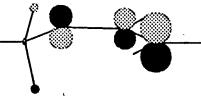
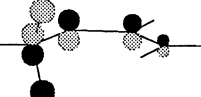
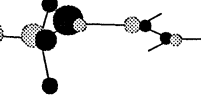
Orbitale moléculaire	Type	IP _{vert.} [eV]				$\nu_{C=C}$ (cation) [cm^{-1}]		
		a	b	c	d	a	b	c
	$\pi_{C=C}$ (10 A')	9.10	9.05	9.14	9.54	1355	1370	1300
	np_O (2 A'')	11.98	12.00	12.40	12.38			
	ns_O (9 A')	12.38	12.50	12.10	12.57			

Table IV.1-1. Attribution des trois premières bandes du PES de l'éther de méthyle et de vinyle.

- a) ce travail [69].
- b) Bock et coaut. [68].
- c) Planckaert et coaut. [70]. Note: ces auteurs proposent un ordre inverse pour les deuxième et troisième orbitales.
- d) calcul AM1 (théorème de Koopmans).

La différence d'énergie entre les deux premières ionisations donne une mesure de l'interaction entre le groupe méthoxy et le système π . Elle est utilisée par Friege et Klessinger pour déterminer la conformation de la molécule [71]. Dans son interprétation, Planckaert propose un ordre inverse pour les orbitales ns_O et np_O [70]. La forme de la deuxième bande qui, avec une montée brusque, ressemble à celle de la première ionisation des éthers saturés [72], prêche cependant en faveur de notre proposition.

IV.1.2. Spectroscopie de perte d'énergie

Les spectres de perte d'énergie ont été mesurés pour toute une série d'énergies résiduelles.

IV.1.2.1. Spectre à 20 eV d'énergie résiduelle

Le spectre de perte d'énergie mesuré à haute énergie résiduelle (fig. IV.1-2) présente une large bande attribuée à la transition $\pi^* \leftarrow \pi$, mélangée à des transitions vers des états Rydberg convergeant vers le premier potentiel d'ionisation. La transition $1(\pi^* \leftarrow \pi)$ est centrée à 6.48 eV. Sur son flanc, des pics étroits forment une progression vibratoire de $1410 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la fréquence de vibration $C=C$ de l'état excité. Une telle fréquence n'est pas possible pour un état π^* . Il doit donc s'agir d'un état de type Rydberg. Le défaut quantique calculé (table IV.1-2) indique qu'il s'agit d'une transition $1(3s \leftarrow \pi)$. La comparaison de cette bande avec la première bande du spectre PES permet de confirmer cette interprétation. La transition vers l'orbitale de Rydberg $3p$, moins nette sur le spectre à 20 eV où elle est cachée par la transition de valence, est bien visible sur le spectre mesuré à 4 eV d'énergie résiduelle. On observe encore la transition vers l'orbitale $3d$, à 7.4 eV (fig. IV.1-3). La bande de transition vers l'orbitale $3s$ sur le spectre UV mesuré en phase gazeuse par Planckaert [70] révèle une structure fine avec un espacement d'environ 250 cm^{-1} , attribuée à la déformation de l'angle $C-O-C$. Une comparaison des valeurs des transitions obtenues par spectroscopie UV et par perte d'énergie est présentée à la table IV.1-2.

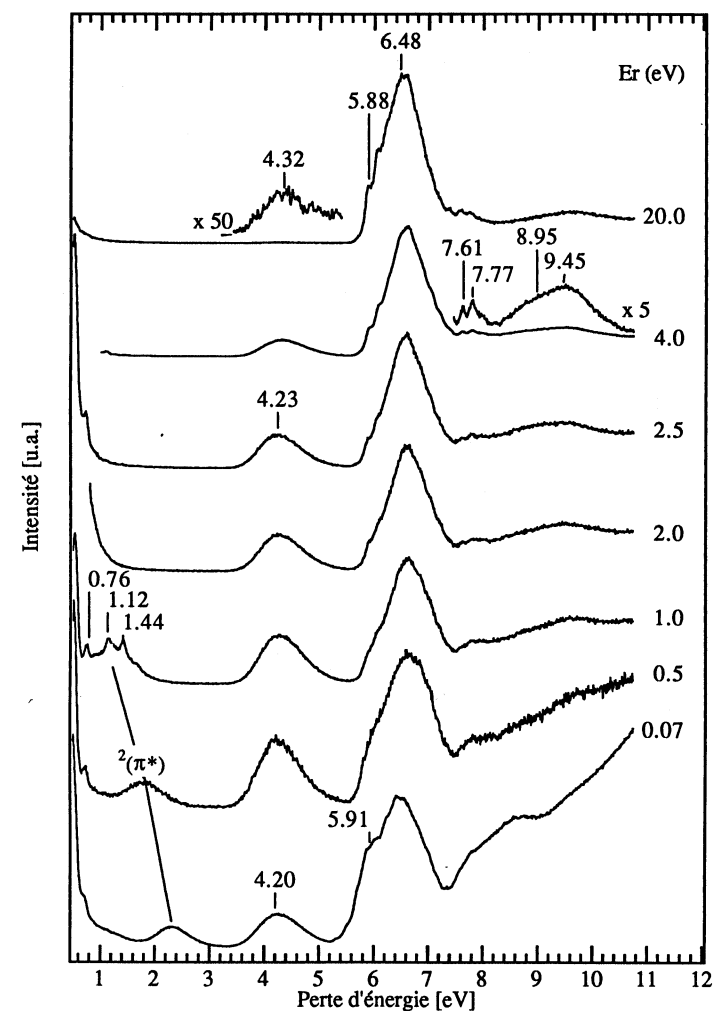


Fig. IV.1-2. Spectres de perte d'énergie de l'éther de méthyle et de vinyle pour les énergies résiduelles indiquées à droite.

La comparaison des formes des spectres PES et EELS permet d'attribuer la faible bande à 9.45 eV à une transition $1(3s \leftarrow ns_O)$ (fig. IV.1-3). On considère alors le troisième maximum du spectre photoélectronique. De manière

analogue, on attribue la bande située vers 8.95 eV (mieux visible sur les spectres à basse énergie résiduelle) à la transition $1(3s \leftarrow npO)$.

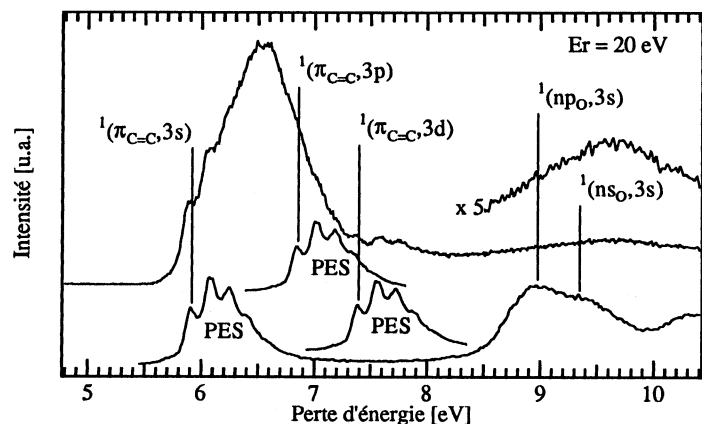


Fig. IV.1-3. Spectre EELS à 20 eV d'énergie résiduelle et comparaison avec le spectre PES (décalé en énergie) pour la détermination des transitions vers des états Rydberg de l'éther de méthyle et de vinyle.

IV.1.2.2. Spectres à basse énergie résiduelle

À basse énergie résiduelle, plusieurs nouvelles caractéristiques apparaissent.

La résonance de forme $2(\pi^*)$ générée à énergie incidente fixe de 2.3 eV par capture de l'électron dans l'orbitale $\pi_{C=C}^*$ provoque l'excitation des bandes vibratoires observées sur le spectre mesuré à 1 eV d'énergie résiduelle. La structure est due à l'excitation combinée de plusieurs modes vibratoires et ne peut pas être interprétée en termes de modes purs.

La bande centrée à 4.2 eV d'énergie incidente présente un maximum d'intensité pour une énergie résiduelle de 3 eV (fig. IV.1-6). Elle est attribuée à la transition $3(\pi^* \leftarrow \pi)$.

En plus des pics des transitions vers les orbitales 3s, on observe une épaule à 5.91 eV sur le spectre mesuré à 0.07 eV d'énergie résiduelle. Cette valeur semble trop basse pour une transition $3(\pi^* \leftarrow npO)$. En considérant simplement le spectre photoélectronique, une telle transition devrait se trouver environ 3 eV

au-dessus de la transition $3(\pi^* \leftarrow \pi)$. Il doit donc s'agir d'une transition interdite par dipôle, de l'orbitale $\pi_{C=C}$ vers l'orbitale LUMO+1 de type σ_{C-O-C}^* ou alors de la transition $3(3s \leftarrow \pi)$.

Energie [eV]		Assignment	δ
a	b		
	4.20 (vert.)	$3(\pi^* \leftarrow \pi)$	
5.87 (v=0)	5.88 (v=0)	$1(3s \leftarrow \pi)$	0.89
	(5.90)	valence $3(\sigma^* \leftarrow \pi)$	
6.60 (vert.)	6.48 (vert.)	$1(\pi^* \leftarrow \pi)$	
6.87 (v=0)	6.85 (v=0)	$1(3p \leftarrow \pi)$	0.44
7.59 (v=0)	7.40 (v=0)	$1(3d \leftarrow \pi)$	0.02
	8.95 (vert.)	$1(3s \leftarrow npO)$	0.88
	9.45 (vert.)	$1(3s \leftarrow nsO)$	0.85

Table IV.1-2. Transitions électroniques de l'éther de méthyle et de vinyle observées par spectroscopie UV et par spectroscopie de perte d'énergie. Le défaut quantique δ est calculé à l'aide des valeurs de ce travail.

a) Planckaert et coaut. [70]

b) ce travail.

IV.1.3. Spectroscopies d'anions

Le spectre de transmission de l'éther de méthyle et de vinyle présente une bande prononcée à 2.3 eV et une bande large vers 5.5 eV. La première est attribuée à la résonance $2(\pi^*)$ déjà observée sur les spectres de perte d'énergie (fig. IV.1-2). L'affinité électronique calculée par Inagaki et coauteurs selon une méthode ab initio (base 6-31+G//3-21G) est de 2.64 eV [73], en bon accord avec l'expérience.

Un calcul semi-empirique avec interaction de configurations à l'aide du programme ZINDO prédit deux résonances vers 4.9 eV et 5.9 eV (transition électronique de l'anion calculée + affinité électronique expérimentale). La première est de type $\sigma_{C=C}^*$, l'autre est l'état obtenu par capture d'un électron dans l'orbitale de fragment $\sigma_{CH_3}^*$ (fig. IV.1-5). La faible bande entre 5 et 6 eV marquée $2(\sigma^*)$ sur le spectre de transmission peut être due à la capture de l'électron dans ces deux orbitales.

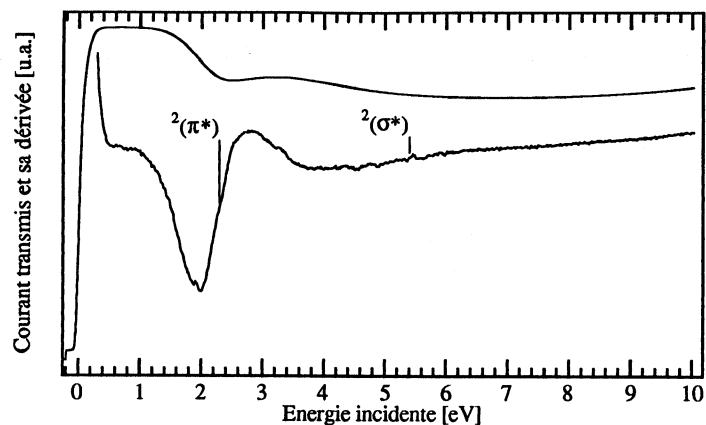


Fig. IV.1-4. Spectre de transmission électronique de l'éther de méthyle et de vinyle et dérivée du courant transmis.

Si la conformation la plus stable de la molécule neutre est plane s-cis [74], celle de l'anion ne l'est plus. La liaison O-CH₃ se trouve hors du plan, afin de garantir un recouvrement optimal entre les orbitales de fragments $\sigma_{\text{O}^-\text{CH}_3}^*$ et $\pi_{\text{C}=\text{C}}^*$ (fig. IV.1-5). Les trois orbitales vacantes de plus basse énergie, calculées pour la géométrie de l'anion optimisée à l'aide des paramètres AM1, sont présentées à la figure IV.1-5. C'est sur ce calcul qu'est basée l'interprétation des spectres d'excitation vibratoire et électronique.

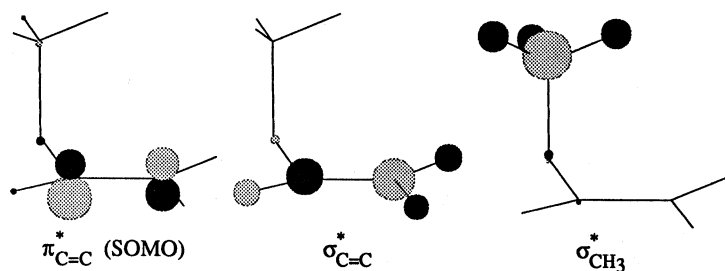


Fig. IV.1-5. Orbitale moléculaire occupée par un électron isolé (SOMO) et deux premières orbitales vacantes de l'anion radicalaire de l'éther de méthyle et de vinyle déterminées dans la géométrie optimisée de l'anion.

Les spectres d'excitation vibratoire ont été mesurés pour 0.76 et 1.42 eV de perte d'énergie. Tous les deux présentent une bande intense vers 2.2 eV d'énergie incidente qui est due à la résonance de forme $2(\pi^*)$. Le maximum situé à 5.5 eV sur la courbe inférieure est attribué aux deux résonances de formes de type σ^* discutées précédemment. Elles sont regroupées sous la dénomination $2(\sigma^*)$. On observe encore une bande vers 7.5 eV notée $2(\text{c.e.})$ à la fig. IV.1-6. Selon le calcul semi-empirique (ZINDO), il peut s'agir d'une résonance à coeur excité de type $(\pi)^1(\sigma^*)^2$.

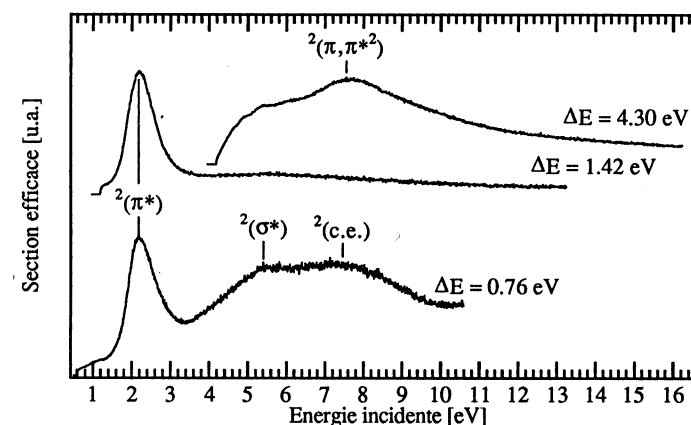


Fig. IV.1-6. Spectres de dépendance d'énergie pour les excitations vibratoires et électroniques de l'éther de méthyle et de vinyle. $2(\text{c.e.})$: résonance à coeur excité.

La fonction d'excitation de la transition $3(\pi^* \leftarrow \pi)$ montre une résonance vers 7.5 eV. Il s'agit probablement d'une résonance à coeur excité, l'état $(\pi)^1(\pi^*)^2$ de l'anion. Le spectre semble être structuré entre 4.5 et 6 eV d'énergie incidente. Cette structure est due à un artefact instrumental, le focusing.

Energie [eV]	Assignment	Méthode d'observation
2.3	$2(\pi^*)$	EELS, ETS, EDS, DAS
5.5 - 7.5	$2(\sigma^*)$ ($\sigma_{\text{C}=\text{C}}^*$ et $\sigma_{\text{CH}_3}^*$)	ETS, EDS (excitation vibratoire)
7.5	$2((\pi)^1, (\pi^*)^2)$	EDS (excitation électronique)

Table. IV.1-3. Energies d'attachement à l'éther de méthyle et de vinyle.

IV.1.4. Spectroscopie d'attachement dissociatif

IV.1.4.1. Résultats et assignation des bandes

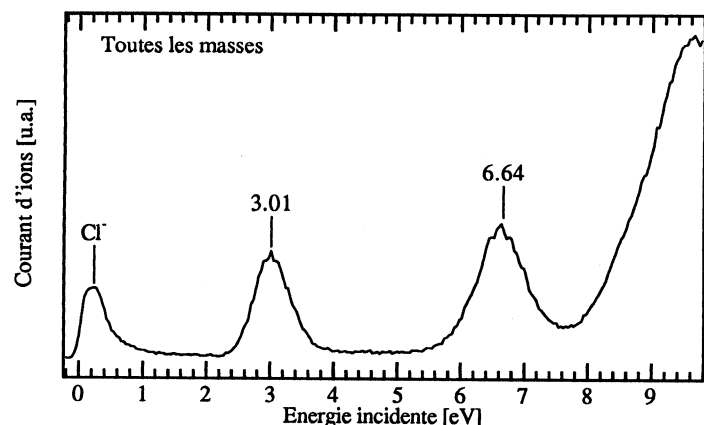


Fig. IV.1-7. Spectre d'attachement dissociatif à l'éther de méthyle et de vinyle, sans sélection de masse. La première bande est causée par une pollution de l'appareil par des produits chlorés [29].

Le spectre d'attachement dissociatif de l'éther de méthyle et de vinyle (fig. IV.1-7) présente trois bandes distinctes à 2.7, 6.18 et 8.75 eV (valeurs des seuils mesurées à mi-hauteur de la bande). La bande à 0 eV résulte de la pollution de l'appareil par un produit chloré; la section efficace d'attachement dissociatif des produits chlorés peut être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de l'éther mesuré. Les anions produits vers 3 eV (milieu de la première bande) sont formés par la dissociation de la résonance de forme $2(\pi^*)$ présente sur le spectre de transmission électronique. A plus haute énergie incidente, la fragmentation peut se faire à partir de résonances à coeur excité. La bande centrée à 6.64 ressemble beaucoup à la bande d'absorption $1(\pi^* \leftarrow \pi)$ de la molécule neutre observée par perte d'énergie, tant par sa forme que par son énergie. Cette observation suggère d'assigner l'état dissociatif à une résonance de type $2(\pi, \pi^* 3s)$, avec un électron situé dans une orbitale diffuse. Ce type de résonance n'est pas rare pour les composés organiques. Il est discuté dans la section IV.5.

Les spectres de masse représentatifs sont mesurés aux énergies correspondant au milieu des bandes d'attachement dissociatif (fig. IV.1-8). Pour les énergies incidentes supérieures à 6 eV, plusieurs canaux de dissociation sont accessibles. A 3 eV, on n'observe que deux fragments différents.

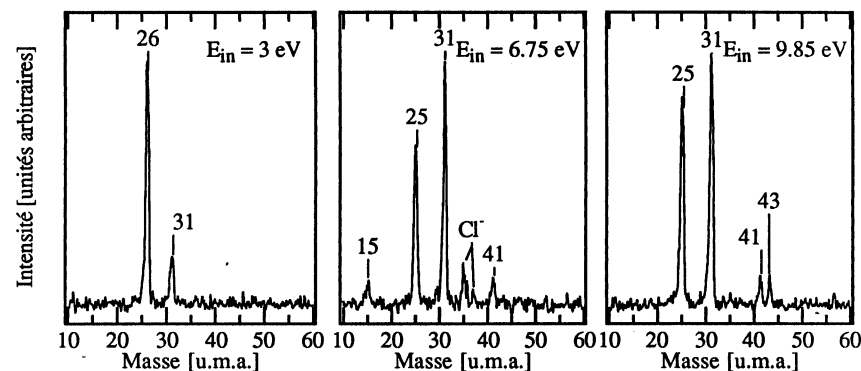


Fig. IV.1-8. Masses des fragments produits par attachement dissociatif à l'éther de méthyle et de vinyle aux énergies indiquées.

IV.1.4.2. Dissociation à 3 eV

Le spectre de masse représentatif présente deux pics à 26 et 31 unités de masse. S'il est aisé d'assigner la masse 31 à l'anion méthanolate, il n'en est pas de même pour la masse 26. Ce fragment de formule brute C_2H_2 correspond soit à l'anion acétylène $[H-C \equiv C-H]^-$, soit à l'anion vinylidène $[H_2C=C]^-$. Dans tous les cas, sa formation nécessite un processus complexe impliquant au moins la rupture de deux liaisons. De plus, le calcul des seuils thermodynamiques présenté à la table IV.1-4 et schématisé à la fig. IV.1-9 montre que cette dissociation doit être accompagnée par la recombinaison des radicaux hydrogène et méthoxy en méthanol.

L'anion méthanolate est produit par rupture directe d'une liaison C-O. Il est toutefois formé en faible quantité car cette dissociation est interdite par symétrie (cf. section IV.2).

Schéma réactionnel et enthalpies de formation [eV]			ΔH_f [eV]
<chem>C=O</chem> + e ⁻ → <chem>C2H3*</chem> + <chem>·OCH3</chem>			
-1.09 ± 0.04 ^a	2.749 ± 0.043 ^b	-1.468 ± 0.024 ^c	2.371 ± 0.107
<chem>C=O</chem> + e ⁻ → <chem>[H]C=C[CH2-]</chem> + HOCH ₃			
-1.09 ± 0.04	3.735 ± 0.093 ^d	-2.086 ± 0.003 ^e	2.739 ± 0.136
<chem>C=O</chem> + e ⁻ → <chem>[H]C=C[CH2-]</chem> + H [·] + <chem>·OCH3</chem>			
-1.09 ± 0.04	3.735 ± 0.093	2.26 ^b 0.165 ± 0.009 ^f	7.25 ± 0.142
<chem>C=O</chem> + e ⁻ → <chem>[H]C=C[CH-]</chem> + HOCH ₃			
-1.09 ± 0.04	1.789 ^g	-2.086 ± 0.003	0.793 ± 0.043
<chem>C=O</chem> + e ⁻ → <chem>[H]C=C[CH-]</chem> + H [·] + <chem>·OCH3</chem>			
-1.09 ± 0.04	1.789	2.26 0.165 ± 0.009	5.304 ± 0.049
<chem>C=O</chem> + e ⁻ → <chem>H-C#C[CH-]</chem> + HOCH ₃			
-1.09 ± 0.04	4.065 ^h	-2.086 ± 0.003	3.069 ± 0.043
	4.965		3.969 ± 0.043

Table IV.1-4. Seuils thermodynamiques de formation ΔH_f des fragments de masses 26 et 31 par attachement dissociatif à l'éther de méthyle et de vinyle.

a) valeur moyenne des réf. [75-78].

b) Réf. [78].

c) Réf. [79].

d) $\Delta H_f = \Delta H_f(\text{H}_2\text{C}=\text{C})$ (4.29 eV[80]) - AE($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$) (0.49 eV [81]) - 5/2 RT.

e) Réf. [82].

f) Réf. [83].

g) $\Delta H_f = \Delta H_f(\text{HC}\equiv\text{CH})$ (2.36 eV[82]) - AE_{vert.}($\text{HC}\equiv\text{CH}$) (0.63 eV calculée avec la géométrie de l'anion appliquée au neutre [84]) - 5/2 RT.

h) calculé une fois avec AE_{adiab.} (1.7 eV [81]), une fois avec AE_{vert.} (2.6 eV[85]).

Le vinylidène a été beaucoup étudié, tant théoriquement [86] qu'expérimentalement ([81] et références incluses). L'intérêt a spécialement été porté sur le réarrangement en acétylène par transfert d'hydrogène 1,2. A l'état fondamental le vinylidène est moins stable que l'acétylène. La barrière d'énergie est faible et la conversion rapide. Par contre, la barrière d'activation pour la réaction

$\text{H}_2\text{CC}^- \rightarrow \text{HCCH} + \text{e}^-$ est grande (40-50 kcal mol⁻¹ [81]). L'affinité électronique positive du vinylidène (0.49 eV [87]) rend son anion stable par rapport à l'autodétachement.

La préparation du vinylidène en phase gazeuse se fait par réaction d'éthylène avec l'anion O⁻ [88]. En phase condensée, il a été préparé selon le même principe dans des matrices contenant de l'oxyde de magnésium MgO [89]. Ces auteurs postulent un mécanisme en deux pas conduisant à la formation d'un complexe $[\text{H}_2\text{CC} \cdots \text{HO}^-]$. Goode et Jennings ont montré par marquage isotopique que ce sont deux hydrogènes situés sur le même atome de carbone qui sont éliminés [90].

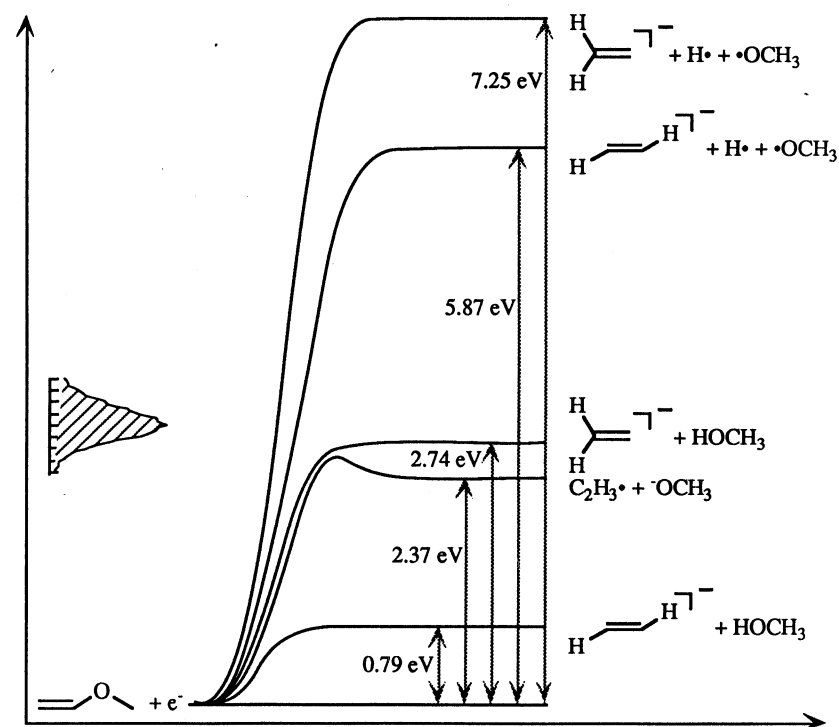
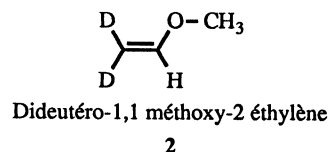


Fig. IV.1-9. Schéma des processus de dissociation énergétiquement accessibles à 3 eV pour l'anion de l'éther de méthyle et de vinyle. La première bande du spectre d'attachement dissociatif (production d'anions de masse 26 et 31) est représentée à gauche. On a représenté une barrière d'activation pour la réaction inverse à la formation de l'anion méthoxy pour rendre compte de l'observation expérimentale (les anions n'apparaissent qu'à 2.7 eV).

L'anion acétylène a été étudié à l'aide des spectroscopies d'impact d'électrons ([85] et références incluses). La résonance π^* à 2.6 eV est dissociée en ion C_2H^- et hydrogène atomique. Une prédissociation par excitation de modes vibratoires est nécessaire pour rompre la symétrie de la molécule neutre et permettre la dissociation. Dans notre cas, l'anion acétylène pourrait être directement formé dans sa conformation trans préférentielle, laquelle a été démontrée par résonance paramagnétique électronique [91]. Si cet anion déjà plié est formé lors de l'attachement dissociatif à 1, il peut dissocier rapidement en C_2H^- et H^\bullet . On devrait alors observer un fragment de masse 25 à basse énergie, ce qui n'est pas le cas.

Afin de déterminer la structure de l'anion de masse 26, nous avons entrepris la mesure d'un dérivé dideuté de l'éther de méthyle et de vinyle:



Le mécanisme de dissociation doit comporter un premier pas très rapide amenant à une structure de l'anion stable vis-à-vis de l'autodétachement d'un électron. La formation de l'acétate de méthyle déprotoné comme préliminaire à une dissociation complexe a été rapportée par Pariat et Allan [79]. L'affinité protonique (PA) de l'éther de méthyle et de vinyle déprotoné permet d'évaluer le seuil thermodynamique pour l'abstraction d'un atome d'hydrogène en position α .

$$\Delta\text{H}(\text{CH}_2\text{CHOCH}_3 \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{CH}_2\text{C}^-(\text{OCH}_3)) = \text{PA}(\text{CH}_2\text{C}^-(\text{OCH}_3)) - \text{IP}(\text{H}^\bullet) = 17.2 \text{ eV ([92])} - 13.6 \text{ eV} = 3.6 \text{ eV}.$$

Cet état intermédiaire n'est thermodynamiquement pas accessible dans notre cas. D'autre part, la nécessité de former une molécule de méthanol interdit que l'hydrogène soit complètement dissocié.

Deux mécanismes sont proposés pour la formation du fragment de masse 26. Un mécanisme "concerté" (fig. IV.1-10) où le groupe méthoxy emporte l'hydrogène vicinal doit produire uniquement un anion vinylidène dideuté de masse 28. L'alternative est un mécanisme "en deux pas": le groupe méthoxy et le fragment $\text{D}_2\text{C}=\text{CH}^\bullet$ forment un complexe ion-molécule intermédiaire. Deux canaux sont possibles. C'est soit un anion acétylène monodéuté de masse 27 ou l'un de ses produits de dissociation qui est formé, soit l'anion dideutérovinylidène. Il y a certes une compétition cinétique entre la formation d'une liaison OH ou OD, mais celle-ci ne devrait pas exclure complètement l'un ou l'autre canal.

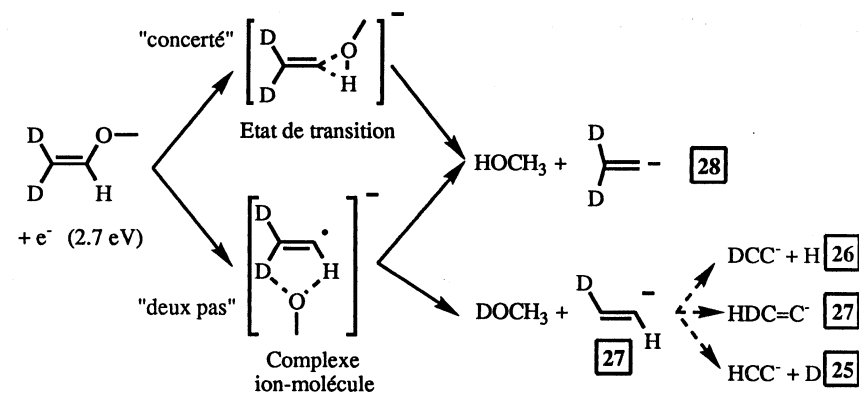


Fig. IV.1-10. Mécanismes proposés pour la formation de méthanol et d'un fragment anionique à partir de l'éther de méthyle et de vinyle 2,2-didéuté. Les masses des fragments sont encadrées. Bien que dessinés ainsi pour des raisons de commodité, les intermédiaires ne sont pas nécessairement plans.

Le résultat est clairement en faveur du premier mécanisme.

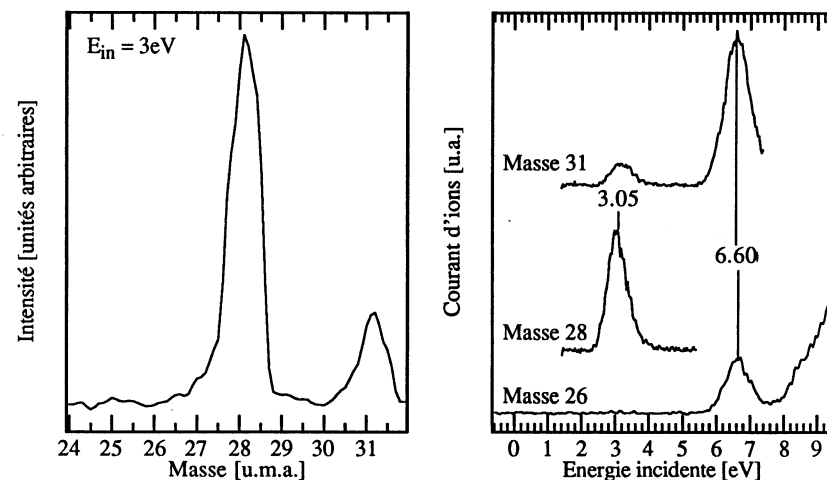


Fig. IV.1-11. Spectre de masse représentatif de la dissociation de 2 à 3 eV et dépendances d'énergie pour la formation des fragments indiqués.

Seuls deux fragments sont formés à 3 eV d'énergie incidente: l'anion méthanolate et l'anion vinylidène (fig. IV.1-11). Les bandes sont larges et asymétriques (les spectres ont été mesurés avec le spectromètre AMETEK). Les deux bandes du spectre de masse étant similaires, il n'y a aucune évidence de la présence d'une bande de faible intensité à la masse 27. De même que pour l'analogue non deutéré, aucun anion provenant d'une éventuelle fragmentation de l'acétylène deutéré n'est présent (pas de masse 26).

IV.1.4.3. Dissociations au-dessus de 6 eV

Le principal fragment observé est dû à la rupture directe de la liaison C-O vinylique en radical vinyle et anion méthanolate. Le seuil thermodynamique pour la formation de l'anion CH_3O^- est calculé à 2.6 eV. Ceci explique sa présence sur le spectre de masse mesuré à 3 eV d'énergie incidente. Deux autres anions proviennent d'une dissociation directe. Il s'agit du méthyle (masse 15) et de l'anion CH_2CHO^- (43) formés par rupture directe de la liaison C-O du groupe méthoxy. Ce dernier a été postulé comme produit de la capture dissociative d'un électron dans des verres organiques contenant de l'éther de méthyle et de vinyle irradiés par des rayons γ à 77K [93]. Le fragment de masse 25 correspond à la structure HCC^- . Sa formation implique la rupture de 3 liaisons et la formation soit de méthanol, soit d'hydrogène moléculaire. Le seuil calculé vaut 4.1 eV pour chacun de ces deux processus. Il pourrait résulter de la dissociation d'un état excité de l'anion vinylidène. La présence du fragment CCD^- dans le cas de l'analogue deutéré va également dans ce sens. On observe encore la formation d'un anion de formule brute C_2HO , de masse 41 également issu d'un mécanisme complexe.

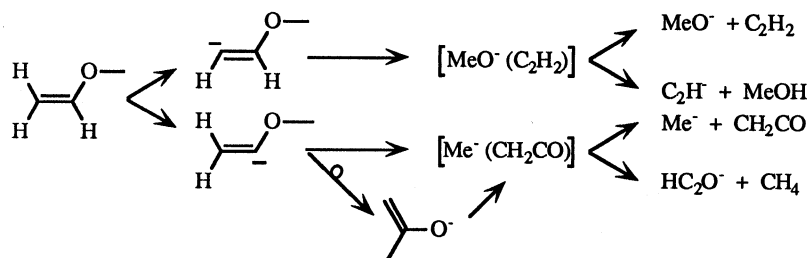


Fig. IV.1-12. Réarrangements de l'éther de méthyle et de vinyle déprotoné [94].

Les fragments de masse 15, 25, 31 et 41 ont été observés par Eichinger et Bowie [94] comme produits de la dissociation induite par collision de l'éther de méthyle et de vinyle déprotoné. Ils proposent trois routes pour l'obtention de ces anions, l'une d'elles mettant en jeu un réarrangement de Wittig (fig. IV.1-12).

Ces mécanismes de réarrangement jouent certainement un rôle dans le cas de l'attachement dissociatif. Ils reposent sur une durée de vie de l'éther déprotoné relativement longue. On devrait donc observer un pic de masse 57, ce qui n'est pas le cas. Au-dessus de 6 eV, l'éther déprotoné peut être préparé dans un état excité qui se fragmente très rapidement. Dès lors, il ne peut plus être observé directement.

IV.1.4.4. Ether d'éthyle et de vinyle

L'éther d'éthyle et de vinyle présente des caractéristiques similaires à celles de l'analogue méthylé pour l'attachement dissociatif.

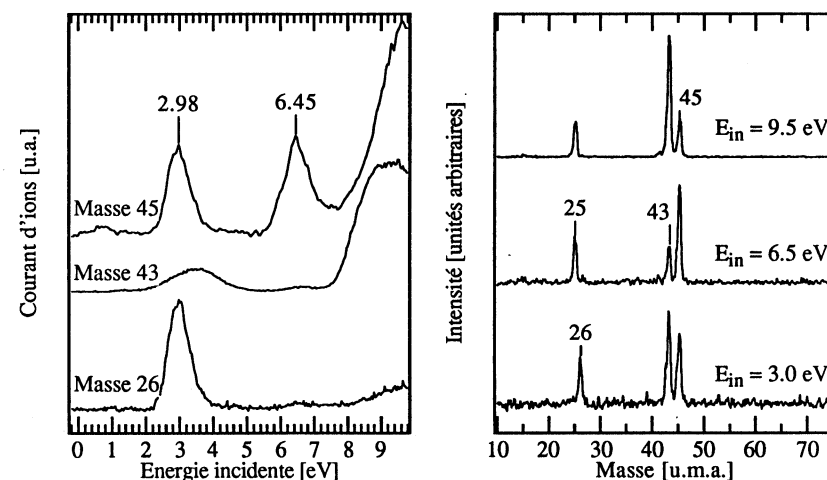


Fig. IV.1-13. Spectres de dépendance d'énergie et spectres de masse représentatifs de l'attachement dissociatif à l'éther d'éthyle et de vinyle.

A basse énergie incidente, on retrouve la formation de l'anion vinylidène et de l'anion alkoxy (masse 45), le rapport des intensités étant toutefois différent. Un nouveau fragment de masse 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$) est également présent. Il peut être formé par rupture simple de la liaison O-Calkyle. Cette rupture est peu probable, car elle devrait également avoir lieu à partir de l'éther méthylique. La dépendance d'énergie pour la formation de cet anion présente une bande large centrée à 3.5 eV. Cette valeur correspond au seuil de formation de l'éther déprotoné (considéré comme semblable à celui de l'éther de méthyle et de vinyle). L'élimination d'éthylène à partir de l'éther éthylique déprotoné a lieu de manière très efficace au travers d'un mécanisme cyclique [94].

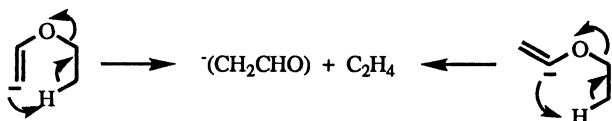


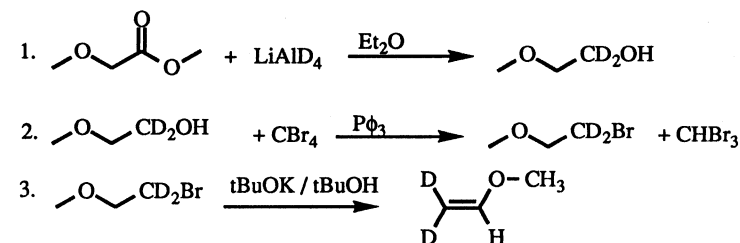
Fig. IV.1-14. Réarrangement de l'éther d'éthyle et de vinyle déprotoné.

Aux énergies incidentes supérieures à 6 eV, on n'observe aucun produit du réarrangement de Wittig de l'éther déprotoné (C_2H_5^- et HC_2O^-). La raison peut en être la concurrence avec le mécanisme cyclique formant le fragment de masse 43. Là encore, un passage par l'éther déprotoné n'est pas exclu dans notre cas, bien que cet anion ne soit pas observé.

IV.1.5. Synthèses

Les éthers éthylique et méthylique ont été préparés par transétherification de l'éther de n-butyle et de vinyle en présence d'acétate de mercure II [95].

L'éther dideutéro a été préparé en trois étapes à partir d'acide méthoxyacétique et de deutérure de lithium et d'aluminium [96].



• Synthèse de dideutéro-1,1 méthoxy-2 éthanol [97]

A une solution de 9.4 g de deutérure de lithium et d'aluminium dans 380 ml d'éther éthylique à 0 °C placée dans un ballon à sulfonation purgé à l'azote, on ajoute goutte à goutte une solution de 11.1 g de méthoxyacétate de méthyle dans 500 ml d'éther. Après addition complète, le mélange est chauffé sous reflux pendant 3 heures. Après refroidissement, le deutérure de lithium et d'aluminium en excès est détruit par ajout goutte à goutte d'une solution aqueuse saturée de sulfate de sodium. Après une nuit à 0°C, le mélange est filtré et la phase aqueuse extraite à l'éther. Les phases organiques réunies sont séchées à l'aide de MgSO_4 . On obtient 4g de produit pur.

• Synthèse de dideutéro-1,1 bromo-1 méthoxyéthane [98,99]

On mélange 13.6g (0.052 mol) de triphénylphosphine et 19.07g (0.575 mol) de tétrabromure de carbone dans un ballon de 100 ml. On ajoute goutte à goutte 4g de méthoxy-2 dideutéro-1,1 éthanol. La température monte rapidement à 120 °C. On laisse redescendre la température à 70 °C où l'on maintient le mélange réactionnel pendant 4 heures. On baisse ensuite la température à 55 °C et on distille directement depuis le mélange, en baissant la pression. L'appareillage est entièrement recouvert d'aluminium pour protéger le produit de la lumière.

On obtient deux fractions :

55-60°C, 80 mbar, 1.3g de produit pur à 45.5%(GC/MS)

65°C, 60 mbar, 0.7g de produit pur à 23%(GC/MS)

• Synthèse du dideutéro-1,1 méthoxyvinyle [100]

Tout en agitant, on ajoute 3.3g (0.03 mol) de tert-butanolate de potassium à 15 ml de tert-butanol, puis on chauffe le tout à 65°C. On ajoute ensuite goutte à goutte, assez rapidement, 1.3 g de la première fraction du pas précédent (env. 45% de méthoxy-1 bromo-2 dideutéro-2,2 éthane). La

réaction est violente. On agite environ 1.5 heure en circuit fermé. On laisse ensuite passer un léger flux d'azote (1 goutte/3 sec), et on trappe le produit à l'aide de CO₂(s).

On obtient 2 fractions : env. 0.4 ml de produit pur à 93.5 % GC/MS
env. 0.2 ml de produit pur à 77.9 % GC/MS

• Analyses

GC/MS : impuretés: 6.5% de produit inconnu (peut-être du méthoxy-acétylène) masses observées : 60(s), 45(m), 44(m), 29(m)

RMN : 3.55 ppm, s, 3H CH₃O
6.5 ppm, s, 1H, CD₂CHOCH₃
impureté : 1.5 ppm, t
2.4 ppm, s
3.6 ppm, s

IV.1.6. Conclusion

L'attachement dissociatif à l'éther de méthyle et de vinyle amène à deux mécanismes de décomposition complexes.

A basse énergie incidente, la formation de l'anion vinylidène impose la formation de méthanol moléculaire. Un processus aussi compliqué doit passer par la formation rapide d'un intermédiaire empêchant l'autodétachement de l'électron. Le mécanisme "concerté" semble être le plus à même d'expliquer la formation de vinylidène uniquement et non d'acétylène.

A plus haute énergie, la perte d'un atome d'hydrogène du groupe vinyle est possible. L'éther de méthyle et de vinyle déprotoné a alors tout le temps de se réarranger dans les divers fragments observés.

Dans le cas de l'éther éthylique correspondant, la déprotonation peut avoir lieu à l'énergie de la première résonance. Les deux mécanismes sont alors en compétition.

IV.2. Ethers méthyliques de composés insaturés

IV.2.1. Introduction

La mesure de composés chlorés insaturés a révélé le rôle joué par la symétrie lors de la fragmentation d'un anion. L'anion chlorure issu de la rupture d'une liaison carbone-halogène se trouvant hors du plan du système π (chlorure de vinyle et chlorure de benzyle) possède une énergie cinétique relativement élevée. Si l'atome d'halogène se trouve dans le plan de la molécule (chlorobenzène et chlorure de vinyle), la dissociation nécessite la conversion de l'excès d'énergie en degrés internes. La rupture est moins efficace et l'anion formé ne possède pas d'énergie cinétique [101].

La présente étude a été entreprise afin de déterminer si les mêmes règles gouvernent l'attachement dissociatif aux éthers méthyliques analogues. Le groupe OCH₃ ayant une affinité électronique plus faible que l'atome de chlore, les états de l'anion moléculaire sont plus hauts en énergie. Il est alors plus aisé de choisir l'énergie en excès par rapport à la résonance de forme $^2(\pi^*)$.

D'autre part, un vif intérêt est porté aux anions de ces éthers, car il est maintenant établi que l'anion est un intermédiaire de réaction lors de la substitution électrophile des éthers assistée par un métal alcalin [102-104].

IV.2.2. Résultats expérimentaux

Le spectre de masse représentatif de l'attachement dissociatif à l'éther d'allyle et de méthyle à basse énergie est représenté à la fig. IV.2-1. On observe une seule masse, celle correspondant à l'anion $^-\text{OCH}_3$. Le seuil thermodynamique calculé vaut 1.32 eV (table IV.2-1). La courbe de dépendance d'énergie pour la production d'anion méthanolate montre une bande intense centrée à 1.57 eV et deux bandes faibles à haute énergie incidente. L'anion est formé par dissociation de la résonance de forme $^2(\pi^*)$. Des mesures précises de l'énergie cinétique des ions produits n'ont pas pu être effectuées, car le signal était trop faible pour une haute résolution de l'analyseur.

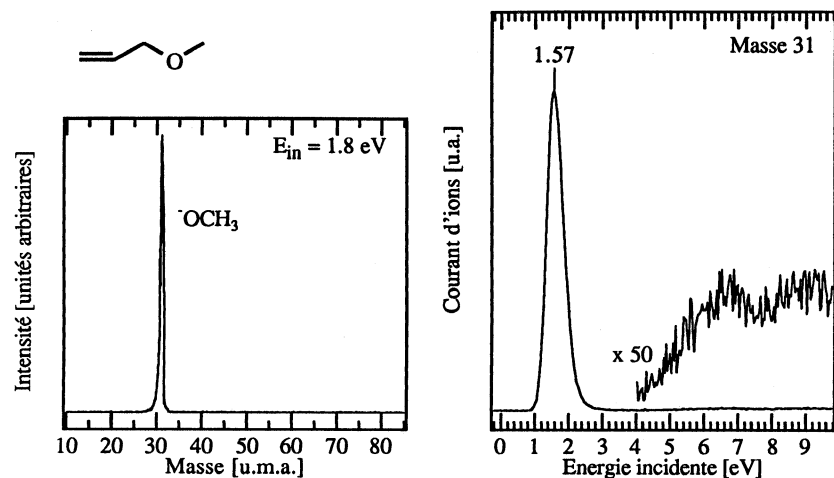


Fig. IV.2-1. Spectre de masse représentatif et rendement d'ions OCH_3 pour l'éther d'allyle et de méthyle.

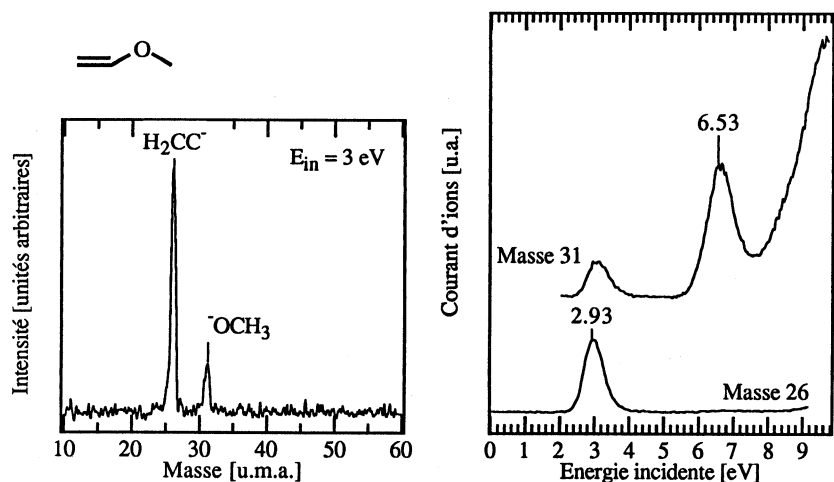


Fig. IV.2-2. Spectre de masse représentatif et rendement d'ions méthanolate et vinylidène pour l'éther de méthyle et de vinyle.

L'éther de méthyle et de vinyle a été discuté en détail dans la section IV.1. Le spectre de masse mesuré pour l'énergie incidente correspondant à la résonance

montre deux fragments, l'anion méthanolate et l'anion vinylidène de masse 26. Les spectres de dépendance d'énergie pour la formation de ces deux anions sont présentés de nouveau pour permettre une meilleure comparaison (fig. IV.2-2).

Ether		Radical	Anion	ΔH_f [eV]
MeOCHCH_2	$+ e^- \longrightarrow$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\bullet$	$+ \text{OCH}_3^-$	
-1.09 ^a		2.75 ^b	-1.47 ^c	2.37
$\text{MeOCH}_2\text{CHCH}_2$	$+ e^- \longrightarrow$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\bullet$	$+ \text{OCH}_3^-$	
-1.09 ^b		1.70 ^b	-1.47	1.32
MeOC_6H_5	$+ e^- \longrightarrow$	$\text{C}_6\text{H}_5\bullet$ (Ph \bullet)	$+ \text{OCH}_3^-$	
-0.70 ^b		3.41 ^b	-1.47	2.64
$\text{MeOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$+ e^- \longrightarrow$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\bullet$	$+ \text{OCH}_3^-$	
-0.77 ^b		2.11 ^b	-1.47	1.41

Table IV.2-1. Enthalpies standard de formation des composés impliqués et seuils thermodynamiques ΔH_f pour la formation de l'anion OCH_3^- à partir des éthers étudiés. Toutes les valeurs sont en eV.

a) valeur moyenne des références [75-78].

b) Réf. [78].

c) Réf. [79].

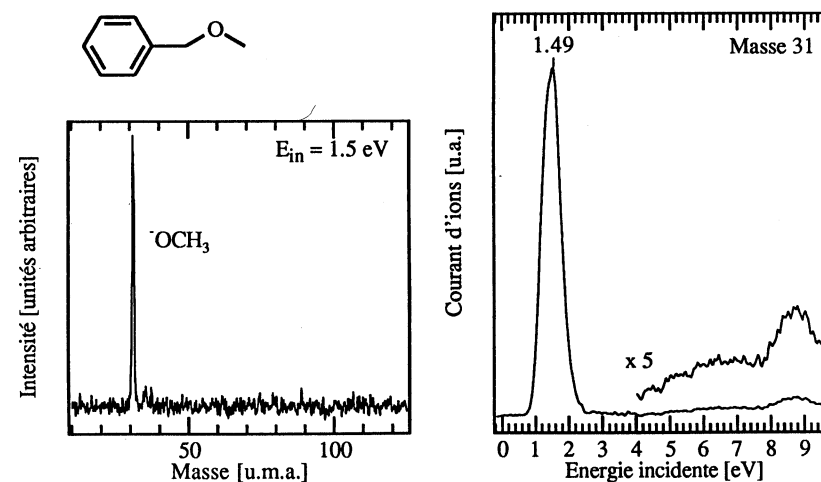


Fig. IV.2-3. Spectre de masse représentatif et rendement d'ions OCH_3 pour l'éther de benzyle et de méthyle.

Les spectres de l'éther de benzyle et de méthyle (fig. IV.2-3) sont similaires à ceux du composé allylique. La dissociation de la résonance de forme $2(\pi^*)$ mesurée à 1.02 eV par ETS [105] produit un seul type d'anions, $^-\text{OCH}_3$. En particulier, on n'observe pas l'éther déprotoné de masse 121, alors qu'il peut être formé en phase gazeuse par réaction avec ^-OH [106].

Dans le cas de l'anisole, aucun anion n'est produit à basse énergie incidente (fig. IV.2-4). Les deux premières résonances de forme mesurées par ETS [107] se trouvent à 1.13 eV ($2a_2$) et 1.63 eV ($4b_1$). Elles sont formées par capture de l'électron dans les deux orbitales obtenues par levée de la dégénérescence des orbitales e_{2u} du benzène. Le seuil thermodynamique calculé pour la formation de l'anion méthanolate est de 2.37 eV. A une telle énergie, la section efficace pour l'attachement de l'électron est devenue très faible. On ne peut pas produire de $^-\text{OCH}_3$ à partir de ces deux résonances. Des calculs semi-empiriques situent l'énergie d'activation pour la rupture de la liaison C-OMe de l'anion à 0.85 eV [108], en bon accord avec la différence entre seuil thermodynamique et première énergie d'attachement.

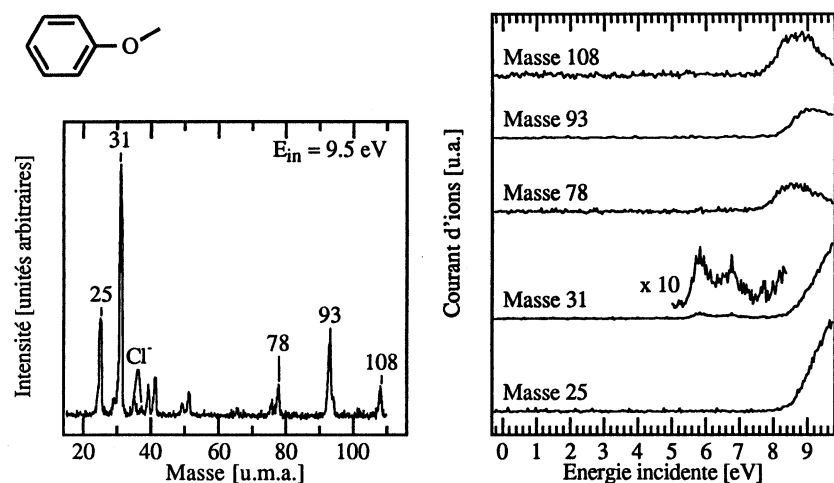


Fig. IV.2-4. Spectre de masse représentatif et rendement de différents ions pour l'anisole.

A haute énergie incidente, on observe la présence de l'anion moléculaire (masse 108). Celui-ci est donc relativement stable par rapport à l'autodétachement et à la fragmentation. Les pics de masse 31 (MeO^-) et 93 (PhO^-) témoignent de la

compétition de rupture de chaque côté de l'atome d'oxygène. Ces deux produits de décomposition sont également rapportés lors de la réduction de l'anisole en solution à l'aide d'un métal alcalin. La formation de l'un ou l'autre des fragments dépend des conditions de réaction [109]. Les pics aux masses 25 et 78 résultent de processus plus compliqués. Le fragment de masse 78 peut être dû à la recombinaison de la résonance en formaldéhyde et anion benzène, tel que c'est le cas pour les cations [110].

IV.2.3. Discussion

Les résultats expérimentaux peuvent être résumés simplement :

- les éthers pour lesquels le groupe méthoxy est séparé du système π par un groupe méthyle produisent uniquement l'anion $^-\text{OCH}_3$.
- lorsque le groupe méthoxy est lié directement au système π , la formation l'anion $^-\text{OCH}_3$ est en concurrence avec un autre processus de dissociation (éther de méthyle et de vinyle) ou avec l'autodétachement (anisole).

Un article de revue concernant la dissociation des éthers à l'aide de métaux alcalins a été publié par Maercker [111]. Il y discute surtout la compétition entre les deux ruptures possibles de l'anion anisole: la déméthoxylation et la déméthylation. Ces deux processus passent par la formation d'un anion de type π^* . Pour permettre la dissociation, l'électron doit être transféré vers l'une ou l'autre des orbitales $\sigma_{\text{Ar-O}}^*$ ou $\sigma_{\text{R-O}}^*$. En solution non polaire, la formation de l'anion méthanolate est favorisée par cinétique. En effet, l'électron surnuméraire doit franchir l'atome d'oxygène pour parvenir dans l'orbitale $\sigma_{\text{R-O}}^*$. Martin a calculé une différence d'énergie de 2.6 eV entre les orbitales moléculaires π^* où la capture a lieu et σ^* qui permet la dissociation [108]. Les mêmes calculs montrent que la densité électronique dans l'orbitale σ^* croît lorsque la liaison s'allonge, c.-à-d. le transfert de l'électron est favorisé. La dissociation nécessite soit une élancement de la liaison, soit l'excitation de modes vibratoires permettant de coupler les surfaces de potentiel des états π^* et σ^* .

Le même raisonnement peut être fait pour l'éther de méthyle et de vinyle. Dans ce cas, un processus complexe amenant à la formation d'anions vinylidène est préféré à la rupture directe de la liaison C-OMe (cf. section IV.1).

La liaison C-OMe de l'anion de l'éther de benzyle et de méthyle se trouve hors du plan défini par le cycle aromatique [105]. L'orbitale σ^* peut donc coupler directement avec l'orbitale π^* et la dissociation est très rapide. L'anion formé étant stable, on n'observe aucun autre fragment. Il en va de même pour l'éther d'allyle et de méthyle.

Maslak et Guthrie ont étudié la dissociation des anions d'éthers de benzyle et de phényle en solution [112]. Un groupe nitro est ajouté successivement sur un cycle puis sur l'autre, afin de forcer l'électron surnuméraire dans l'un des deux systèmes π . Le groupe nitro possède une affinité électronique très grande et c'est essentiellement lui qui va piéger l'électron. Les deux systèmes sont $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ (1) et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (2). Dans chacun des cas, seuls l'anion phénate et le radical benzyle sont formés. Cependant, pour le composé 2, la dissociation est beaucoup plus lente. L'anion du composé 1 se comporte comme l'éther de benzyle et de méthyle en phase gazeuse. La rupture de la liaison $\text{CH}_2\text{-OR}$ est quasi instantanée. Les orbitales π^* et σ^* du p-nitroanisole sont encore plus séparées en énergie que celles de l'anisole non substitué [108]. Par conséquent, la dissociation de l'anion 2 nécessite encore plus de temps.

Le rendement d'anions méthanolate à partir des anions étudiés dépend du temps que met l'électron pour passer du système π à l'orbitale σ^* de la liaison à rompre. Ce temps sera d'autant plus court que la géométrie de la molécule permet le mélange d'états de symétrie différente. La cinétique du transfert d'électron est déterminante.

IV.2.4. Conclusion

Des lois liées à la symétrie des états résonants gouvernent l'attachement dissociatif aux éthers insaturés étudiés, tout comme pour les analogues chlorés [101]. La manifestation de ces lois n'est pas observée ici au travers des énergies cinétiques des anions, le rendement relatif de leur production suffit. Lorsque la liaison C-OMe se trouve hors du plan du système π , la dissociation est très rapide et seul l'anion méthanolate est formé. Si l'orbitale $\sigma_{\text{C-OMe}}^*$ se trouve dans le plan de symétrie de la molécule, la rupture de cette liaison nécessite un processus coûteux en énergie et en temps.

IV.3. Systèmes benzyliques bromo-, chloro- dihalogénés

IV.3.1. Introduction

Les processus de dissociation de composés halogénés insaturés ont été beaucoup étudiés à ce jour pour deux raisons: d'une part parce que ces composés jouent un rôle important dans les nouvelles technologies de traitement de surface ou de durcissement de polymères à l'aide de lumière ou de faisceaux d'électrons, d'autre part à cause de l'impact écologique de ces polluants. La photolyse de la liaison carbone-halogène est favorisée par la présence d'un donneur d'électron [113]. La réduction électrolytique des halogénures de benzène et de benzyle a lieu en deux étapes, la première étant la formation d'un anion radicalaire, suivie de la dissociation à proprement parler [114,115].

La plupart des molécules halogénées ont une grande section efficace pour l'attachement d'un électron de basse énergie (le chlorométhane est une exception notoire). Les anions formés se dissocient ensuite en un radical et l'anion halogénure.



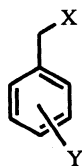
Pour les molécules saturées, l'électron est capturé dans l'orbitale σ^* de la liaison carbone-halogène. Pour les composés insaturés, l'orbitale accessible de plus basse énergie est une orbitale π^* . La bande d'attachement dissociatif est en effet mesurée à l'énergie de la résonance π^* observée par spectroscopie de transmission électronique. La dissociation se produit donc à partir d'un état de l'anion radicalaire de symétrie locale $^2\Pi$.

Clarke et Coulson [116] ont prédit que la rupture de la liaison carbone-halogène devait être différente selon que l'halogène est attaché directement au système π ou qu'il en est séparé par un groupe méthylène. Une confirmation en a été fournie par la mesure des sections efficaces relatives pour la production d'anions chlorure à partir du chlorure de vinyle, du chlorure d'allyle, du chlorobenzène et du chlorure de benzyle [117]. La mesure de l'énergie cinétique des ions ainsi formés a montré que lorsque la liaison C-Cl se trouve dans le plan nodal du système π , la symétrie des fragments dans leur état fondamental ne

permet pas leur formation par rupture simple à partir de la résonance de symétrie $^2\Pi$. Seul un état prédissoctif nécessitant une distorsion de l'anion moléculaire peut conduire à leur production. Ces anions chlorure ont une énergie cinétique nulle. Dans le cas du chlorure de benzène, la liaison C-X se trouve hors du plan défini par le système π . La rupture est très rapide et la molécule n'a pas le temps de convertir l'énergie excessive en degrés internes. Les anions chlorure possèdent une énergie cinétique importante [101].

Afin de déterminer directement la compétition entre les positions benzylique et benzénique pour la production de l'anion halogénure, l'étude des toluènes α -(o,m,p) - dihalogénés mixtes suivants a été entreprise.

X	Y	Nom
Cl	p-Br	1 Chlorure de p-bromobenzyle
Br	p-Cl	2 Bromure de p-chlorobenzyle
Cl	m-Br	3 Chlorure de m-bromobenzyle
Br	m-Cl	4 Bromure de m-chlorobenzyle
Cl	o-Br	5 Chlorure d'o-bromobenzyle
Br	o-Cl	6 Bromure d'o-chlorobenzyle



IV.3.2. Résultats expérimentaux

IV.3.2.1. Attachement dissociatif

La figure IV.3-1 montre la dépendance de l'énergie incidente pour la production des anions bromure et chlorure à partir de la molécule de chlorure de p-bromobenzyle, ainsi que le spectre de masse à basse énergie incidente.

Le spectre de masse des fragments résultant de l'attachement dissociatif au composé 1 présente deux pics intenses à 35 et 37 unités de masse atomique (u.m.a.) et deux pics beaucoup plus faibles correspondant aux masses 79 et 81 de l'anion bromure.

Les deux courbes de rendement d'ions sont similaires, indiquant que les deux types d'anions sont produits à partir du même état de la résonance. Elles présentent toutes deux une brusque augmentation de la production d'ions vers 0 eV, avec un maximum vers 0.25 eV et une épaule vers 0.8 eV. A basse

énergie, on attend la formation de deux états de l'anion par capture d'un électron dans les orbitales non occupées de plus basse énergie $a'(\pi^*)$ et $a''(\pi^*)$ (fig. IV.3-2).

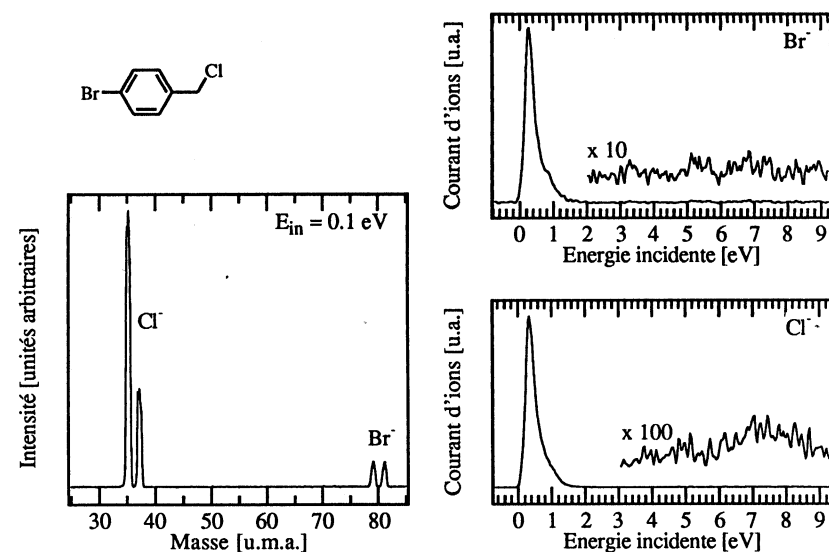


Fig. IV.3-1. Spectre de masse à énergie incidente de 0.1 eV et rendements d'ions chlorure et bromure pour l'attachement dissociatif au composé 1.

Les deux premières résonances du chlorobenzène sont observées à 0.75 eV [118], celles du chlorure de benzène à 0.63 eV et 1 eV [117]. La conjugaison des effets dus à chacune des deux substitutions du toluène devrait amener les résonances $a'(\pi^*)$ et $a''(\pi^*)$ un peu en dessous de ces valeurs. D'autre part, les énergies des résonances apparaissent plus bas en attachement dissociatif qu'en transmission électronique en raison de la durée de vie de l'anion. L'autodétachement de l'électron est rapide dans la région verticale d'attachement et diminue rapidement avec l'élongation de la liaison C-X. En conséquence, les anions temporaires formés verticalement ont moins de chance de survivre durant le temps nécessaire à la fragmentation que ceux formés à une plus grande distance C-X [119].

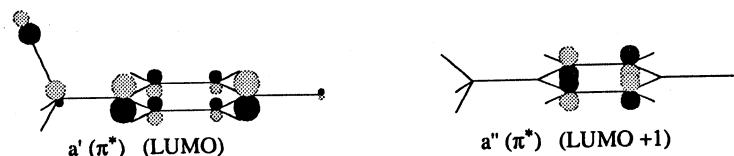


Fig. IV.3-2. Orbitales vacantes de plus basse énergie du bromure de p-chlorobenzyle. La symétrie est donnée par rapport au plan perpendiculaire au système π et contenant les deux atomes d'halogène.

La figure IV.3-3 représente les spectres correspondants pour le bromure de p-chlorobenzyle. Ici, c'est le brome qui se trouve en position benzylique et qui est éliminé préférentiellement.

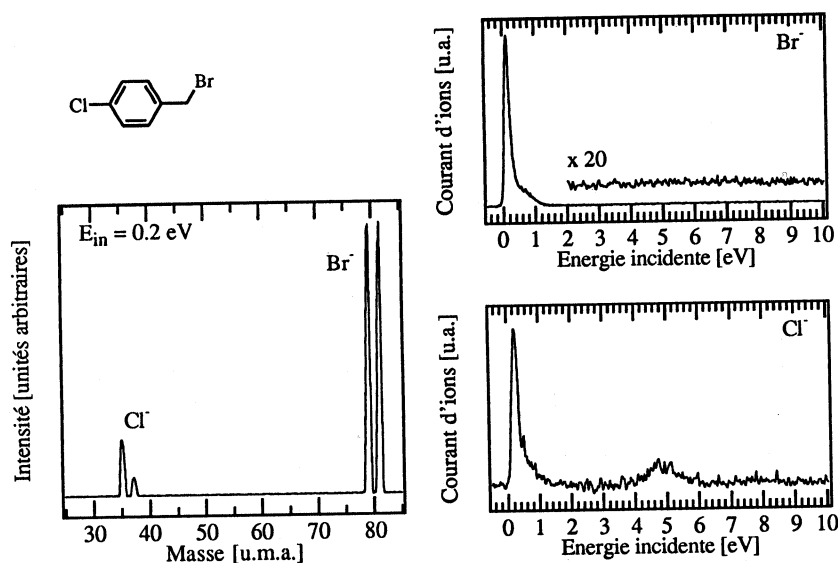


Fig. IV.3-3. Spectre de masse à énergie incidente de 0.2 eV et rendements d'ions chlorure et bromure pour l'attachement dissociatif au composé 2.

En solution, Ishikawa et Fukuzumi ont observé la même compétition pour la déshalogénéation réductrice des toluènes $\alpha,o/m/p$ -dichlorés par transfert d'électron photoinduit [120]. Dans leur système, un électron est transféré d'un photocatalyseur dans son état excité singulet vers le composé halogéné. La

sélectivité observée sur les bromo- chloro- benzènes et la comparaison des rendements quantiques de déshalogénéation du bromobenzène et du chlorobenzène impliquent que l'électron est d'abord capturé dans l'orbitale π^* du système d'où il est transféré vers les orbitales σ^* pour permettre la dissociation en anion halogénure et radical phényle. L'unique produit obtenu par déshalogénéation de l' α,p -dichlorotoluène est le p-chlorotoluène, selon la même sélectivité que l'attachement dissociatif.

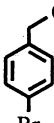

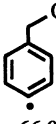
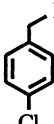

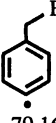
Schéma de réaction et enthalpies de formation des réactifs [kcal mol ⁻¹]		E _{seuil} [kcal mol ⁻¹]	E _{seuil} [eV]	E _{excès} [eV]	E _{cin. max.} de l'anion		
 AM1 exp.	13.13	 55.69	-54.2	-11.64	-0.50 -0.62	0.75 0.87	0.62 0.72
		 66.0	-50.4	2.47	0.11 -0.32	0.14 0.57	0.08 0.34
 AM1 exp.	14.29	 43.78	-50.4	-20.91	-0.91 -1.06	1.16 1.31	0.70 0.79
		 79.16	-54.2	10.67	0.46 0.12	-0.21 0.13	0 0.11

Table IV.3-1. Calcul des seuils thermodynamiques de formation et de l'énergie cinétique maximale des anions halogénures lors de l'attachement dissociatif aux composés 1 et 2. Les enthalpies de formation des radicaux sont calculées par AM1. Les valeurs expérimentales sont déterminées à partir des mesures de l'énergie de dissociation des liaisons C-X benzéniques [121] et benzyliques [115].

A partir de l'énergie de la liaison C-Cl (2.99 eV [115]) et de l'affinité électronique du chlore (3.61 eV [122]), le seuil thermodynamique pour la formation de l'anion chlorure à partir du composé 1 est estimé à -0.6 eV. Ainsi, pour une bande d'attachement dissociatif à 0.25 eV, l'énergie en excès vaut environ 0.85 eV, dont le 80% au maximum peut être converti en énergie cinétique de l'anion. La valeur de 80% est déterminée par le rapport des masses des fragments à la masse de la molécule. C'est une conséquence directe de la loi de conservation du moment cinétique. Un calcul similaire donne -0.3 eV pour le seuil de formation de l'anion bromure dont l'énergie cinétique maximale vaut 0.34 eV. Ces valeurs, ainsi que les chiffres correspondants pour le composé 2 sont résumés à la table IV.3-1.

Les spectres d'attachement dissociatif des halogénures de benzyle méta- et ortho- substitués sont présentés sur les figures IV.3-4 à IV.3-7. Ils sont tout à fait similaires à ceux des analogues substitués en position para. Les deux types d'halogénures sont produits à basse énergie à partir d'une résonance $^2(\pi^*)$. Les spectres de masse montrent la sélectivité dans la réduction des liaisons C-X: l'halogène situé en position α du toluène est éliminé avec un bien meilleur rendement que celui situé sur l'anneau benzénique.

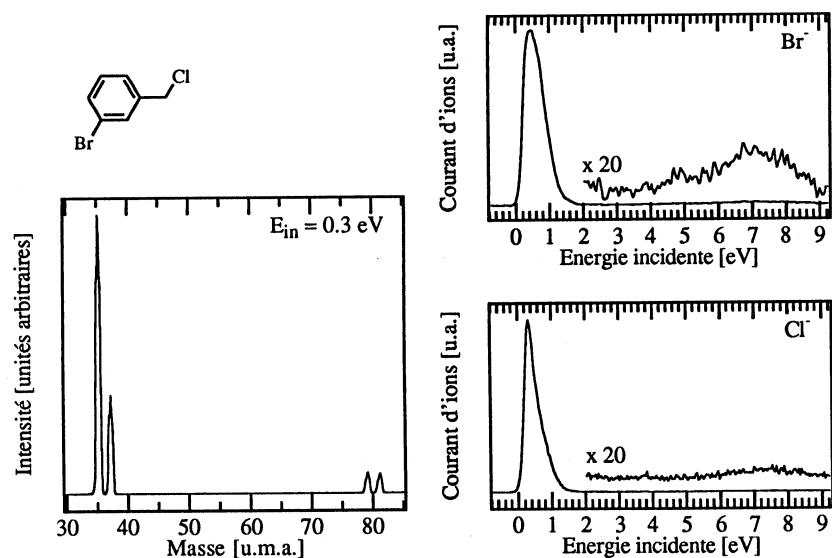


Fig. IV.3-4. Spectre de masse à énergie incidente de 0.3 eV et rendements d'ions chlorure et bromure pour l'attachement dissociatif au composé 3.

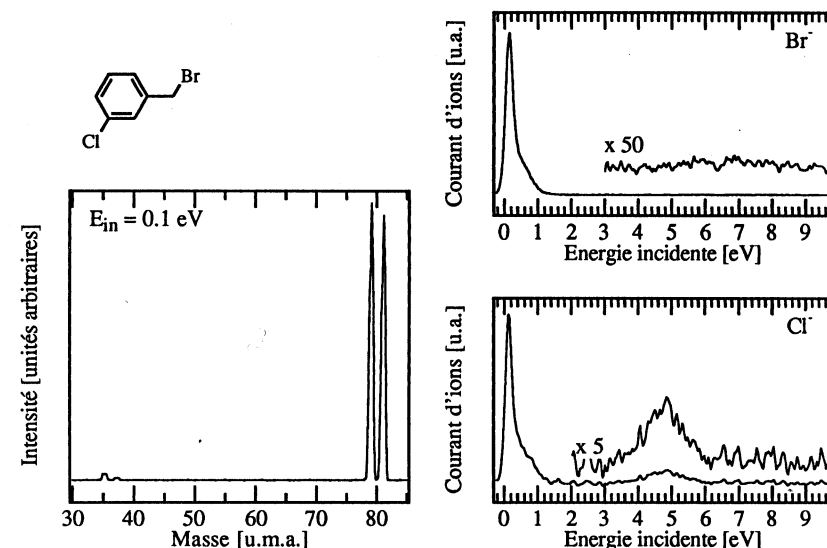


Fig. IV.3-5. Spectre de masse à énergie incidente de 0.1 eV et rendements d'ions chlorure et bromure pour l'attachement dissociatif au composé 4.

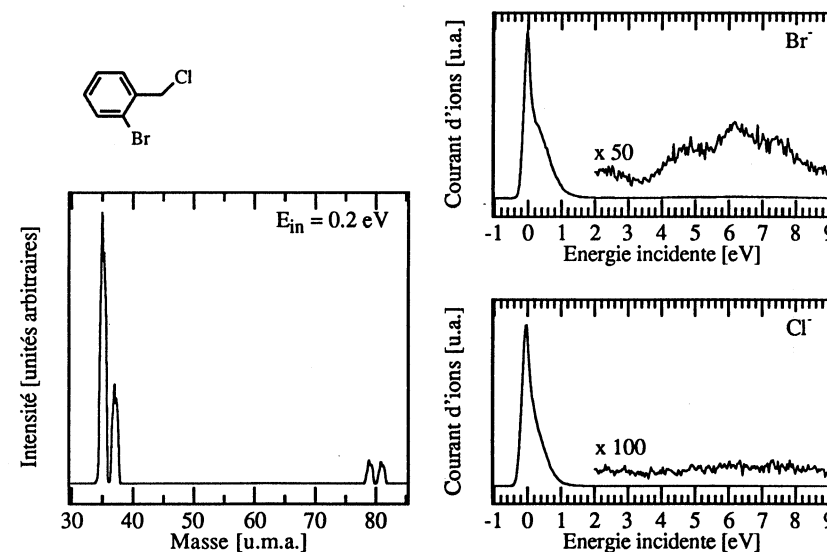


Fig. IV.3-6. Spectre de masse à énergie incidente de 0.2 eV et rendements d'ions chlorure et bromure pour l'attachement dissociatif au composé 5.

Il faut considérer les spectres de masse de manière qualitative. En effet, l'appareil utilisé ne permet pas d'établir les sections efficaces relatives de ces substances. Les pressions de vapeur sont trop basses pour être déterminées et fixées précisément. L'appareil a été purgé à l'azote entre chaque échantillon. Cependant, en raison de la faible volatilité de ces produits, on ne peut pas exclure totalement une pollution par l'échantillon précédent ou par d'autres produits chlorés présents en permanence sur les spectres de substances non chlorées [29].

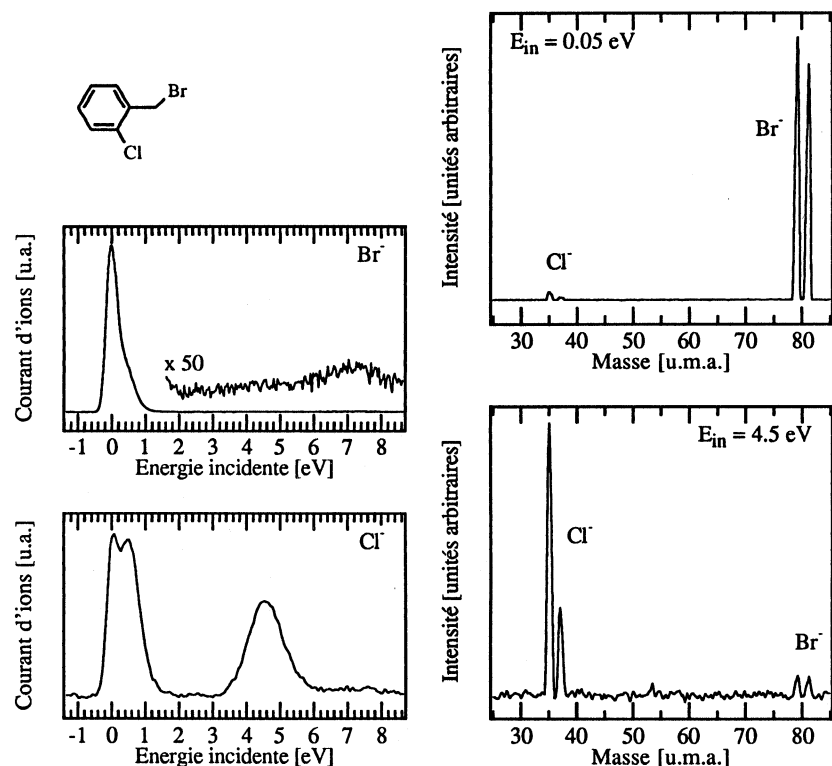


Fig. IV.3-7. Spectres de masse à énergie incidente de 0.05 eV et 4.5 eV et rendements d'ions chlorure et bromure pour l'attachement dissociatif au composé 6.

IV.3.2.2. Etats électroniques du bromure d'o-chlorobenzyle et de son anion

Le spectre d'attachement dissociatif du composé 6 présente une bande supplémentaire à 4.5 eV qu'on observe également pour les composés 2, 3, 4 et 5, mais de manière beaucoup moins intense. Comme le montre le spectre de masse, cette bande livre essentiellement l'anion chlorure.

Trois interprétations de cette bande sont possibles: la dissociation peut avoir lieu à partir d'une résonance de forme de haute énergie, à partir d'une résonance de forme à coeur excité ou bien à partir d'une résonance diffuse composée d'un état excité de la molécule neutre et d'un électron "spectateur" situé dans une orbitale non liante de haute énergie (Rydberg par exemple).

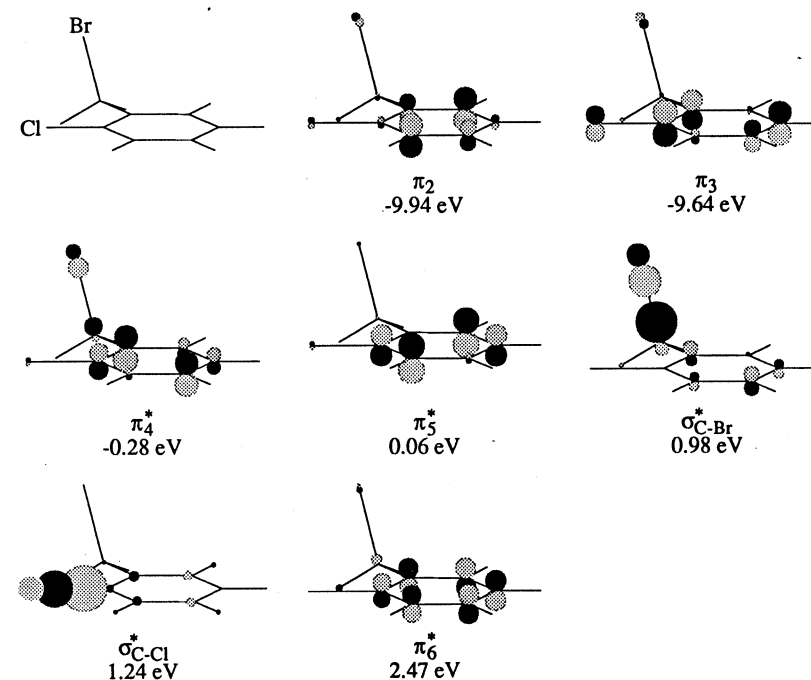


Fig. IV.3-8. Orbitales frontières de 6 calculées à l'aide du programme AMPAC avec les paramètres AM1 et représentées à l'aide de MOPLLOT. Les orbitales π sont numérotées comme dans le benzène non substitué et leur énergie calculée est indiquée (théorème de Koopmans).

L'étude des états électroniques du composé **6** et de son anion doit permettre de déterminer le processus en jeu. On a donc mesuré les spectres de transmission électronique, d'excitation électronique et de perte d'énergie de cette molécule.

Transmission électronique

Le spectre de transmission électronique de **6** (fig. IV.3-9) présente comme attendu quatre résonances en dessous de 3 eV. Il s'agit des états obtenus par capture d'un électron dans les orbitales π_4^* , π_5^* , σ_{C-Cl}^* et σ_{C-Br}^* (fig. IV.3-8). La bande observée à 4.32 eV est attribuée à l'orbitale π_6^* .

La bande du spectre de rendement d'anions chlorure se trouve en dessus, à 4.5 eV. Cette différence d'énergie va à l'encontre des observations habituelles qui veulent qu'une résonance apparaisse plus bas en attachement dissociatif qu'en transmission. Il est donc peu probable que la résonance π_6^* soit la source de production d'anions chlorure à 4.5 eV.

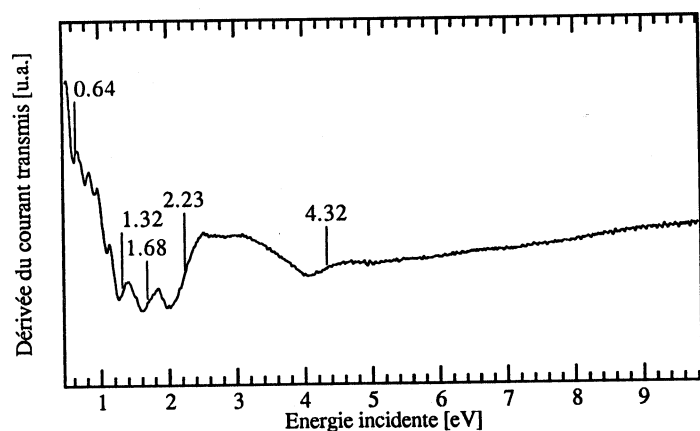


Fig. IV.3-9. Dérivée du spectre de transmission électronique de **6**.

Excitation électronique

Les spectres de dépendance d'énergie pour l'excitation des deux premières transitions triplet révèlent deux résonances à coeur excité de caractère $2(\pi_1, \pi^*_2)$

(fig. IV.3-10). Cependant, aucune des deux n'offre de bonne correspondance avec l'énergie de la deuxième bande d'attachement dissociatif. Cette observation empêche l'attribution de la résonance observée par attachement dissociatif à une résonance de forme.

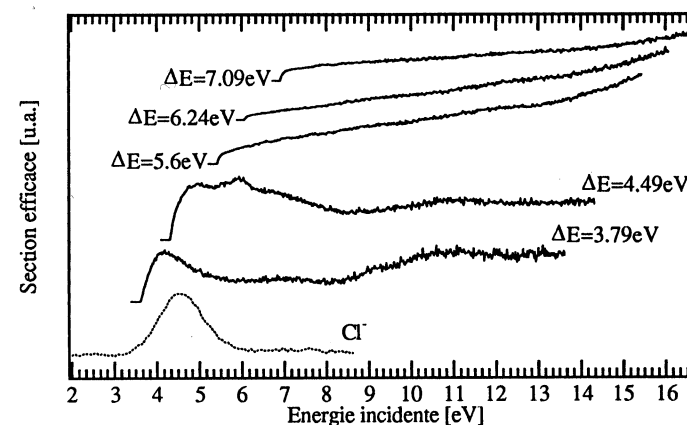


Fig. IV.3-10. Spectres d'excitation électronique de **6** (lignes pleines) et deuxième bande du spectre d'attachement dissociatif pour le rendement de l'anion chlorure (ligne pointillée).

Perte d'énergie

Une résonance constituée d'un état excité de la molécule neutre et d'un électron placé dans une orbitale diffuse (fig. IV.3-12) apparaît à peu près à la même énergie que la transition vers l'état excité. L'énergie de la bande d'attachement dissociatif correspond à la fois à la deuxième transition triplet et à la première transition singulet (fig. IV.3-11).

Un calcul semi-empirique à l'aide du programme ZINDO révèle que le premier état excité singulet est un mélange des transitions $\pi_4^* \leftarrow \pi_2$ et $\pi_5^* \leftarrow \pi_3$ (voir le schéma des orbitales moléculaires, fig. IV.3-8). Ce programme ne donne malheureusement pas de bons résultats pour les états triplets, ce qui rend leur caractérisation impossible. Il est peu plausible que la seconde transition triplet seule, et pas la première, corresponde en énergie à l'état dissociatif. On donnera donc préférence au premier état excité singulet, accompagné d'un électron dans une orbitale diffuse comme résonance responsable de la production de chlorure

(fig. IV.3-12). La correspondance entre bande d'attachement dissociatif et première transition singlet sera discutée plus en détail au chapitre IV.5.

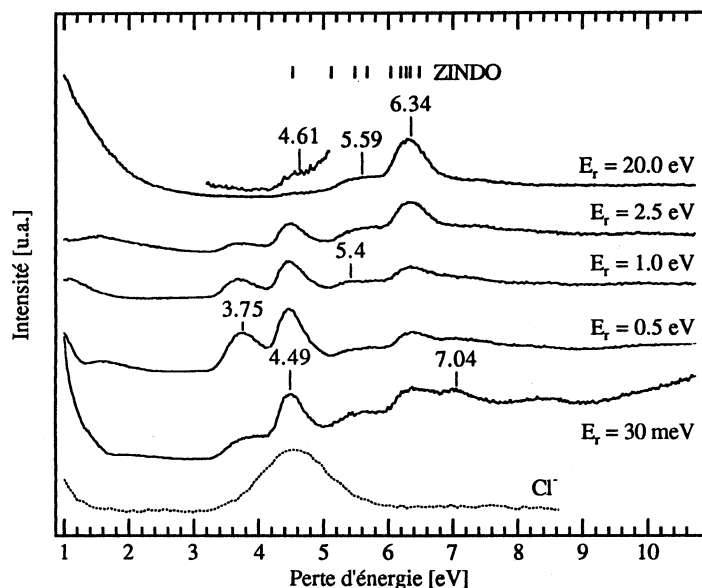
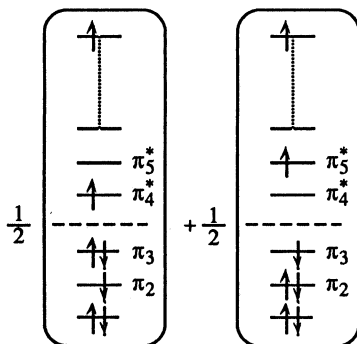


Fig. IV.3-11. Spectres de perte d'énergie de 6 (lignes pleines) et deuxième bande d'attachement dissociatif pour le rendement de l'anion chlorure (en pointillés). Les traits indiquent les énergies des états excités singlets calculés à l'aide de ZINDO.

Fig. IV.3-12. Représentation schématique de la résonance proposée comme source d'anions chlorures à 4.5 eV. Le cœur de la molécule est un mélange des états excités $^1(\pi_2^1, \pi_4^{*2})$ et $^1(\pi_3^1, \pi_5^{*2})$, tandis qu'un électron se trouve dans une orbitale diffuse.



Ce mécanisme n'est pas sans rappeler la photodécomposition du chlorobenzène à 257 nm (env. 4.88 eV) qui est supposée avoir lieu au travers d'un croisement intersystème de l'état excité $^1(\pi^* \leftarrow \pi)$ vers l'état dissociatif $^3(\sigma^* \leftarrow \sigma)$ par couplage vibronique ou par interaction spin-orbite [123].

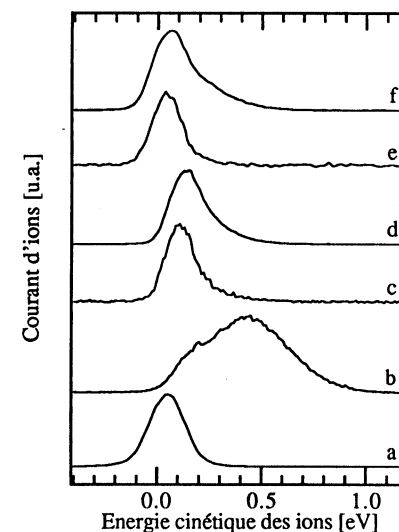
IV.3.2.3. Energie cinétique des ions

Les spectres d'énergie cinétique des ions produits par attachement dissociatif aux composés 1 et 2 sont présentés à la figure IV.3-13. Ils sont comparés aux spectres du chlorobenzène et de chlorure de benzyle utilisés comme modèles.

Ces courbes ne montrent pas de différence notable entre les énergies cinétique des chlorures et des bromures issus de la même molécule. On notera simplement que la distribution d'énergie cinétique de l'anion halogène issu de la position benzylique est légèrement plus grande (la bande est plus large) que celle de l'halogène benzénique. Les courbes sont similaires, c'est-à-dire les spectres de masse présentés ont été mesurés avec l'analyseur fixé sur l'énergie cinétique pour laquelle le rendement de chacun des ions est maximal. Cette observation atteste que le spectre de masse rend bien compte du rendement relatif de formation de chacun des ions halogénures.

Fig. IV.3-13. Energie cinétique des ions halogénures des composés 1 et 2, du chlorobenzène (7) et du chlorure de benzyle (8) produits aux énergies incidentes données entre parenthèses (en eV).

- a: Cl^- / 7 (0.78)
- b: Cl^- / 8 (0.8)
- c: Cl^- / 2 (0.01)
- d: Br^- / 2 (0.01)
- e: Cl^- / 1 (0.25)
- f: Br^- / 1 (0.25)



IV.3.3. Discussion

Les observations expérimentales se résument comme suit :

Lors de l'attachement d'un électron de basse énergie à un composé benzylique dihalogéné, c'est l'atome d'halogène se trouvant en position benzylique qui est réduit préférentiellement.

On peut expliquer ce phénomène en considérant la symétrie totale lors du processus de dissociation. Les fragments résultant de la rupture d'une liaison C-X benzénique ne peuvent être formés dans leur état fondamental, $X^- (^1S)$ et $RPh\cdot (^2A_1$ ou $^1\Sigma)$, qu'à partir d'une résonance totalement symétrique [116]. Or, l'électron est capturé dans une orbitale π^* , formant ainsi un anion temporaire antisymétrique par rapport au plan défini par le cycle benzénique. Cette résonance de type $^2\Pi$ peut uniquement être couplée à un potentiel dissociatif produisant $X^- (^1S)$ si le radical phényle est de symétrie Π . L'énergie d'excitation $\Sigma-\Pi$ du phényle vaut 2.34 eV [32]. Le seul mécanisme énergétiquement accessible est la dissociation à partir de la liaison σ^* . Pour former cet état pré-dissociatif, le plan de symétrie doit être éliminé. Ceci est possible si des niveaux vibratoires sont excités.

D'autre part, les calculs montrent que l'élongation de la liaison C-Cl de l'anion radicalaire du chlorobenzène favorise le passage de l'électron du système π vers l'orbitale σ^* (fig. IV.3-14, [114,124]). A la figure IV.3-14, on a représenté les niveaux d'énergie de la molécule neutre, ainsi que ceux des résonances obtenues en plaçant un électron dans chacune des trois premières orbitales vacantes (dans l'approximation du théorème de Koopmans), déterminés par calcul ab initio dans une base 6-31G, en fonction de la longueur de la liaison C-Cl. On aperçoit que la courbe de potentiel de la résonance $^2(\sigma^*)$ croise celles des états $^2(\pi^*)$ lors de la dissociation. La dissociation est lente, car le mode d'élongation de la liaison C-Cl doit d'abord être excité, afin permettre le passage de l'électron du système π dans lequel il a été capturé vers l'orbitale σ^* .

Les courbes correspondantes calculées pour le chlorure de benzyle sont représentées à la figure IV.3-15. La liaison σ_{C-X} benzylique est perpendiculaire au plan de la molécule. Dans ce cas, l'orbitale vacante de plus basse énergie possède une contribution centrée sur la liaison C-Cl. Il n'y a pas de croisement des courbes de potentiel et la dissociation est toujours permise à partir de l'état formé par la capture de l'électron, sans réarrangement de la molécule. La

dissociation est très rapide et peut produire des anions halogénure ayant une énergie cinétique non nulle [101].

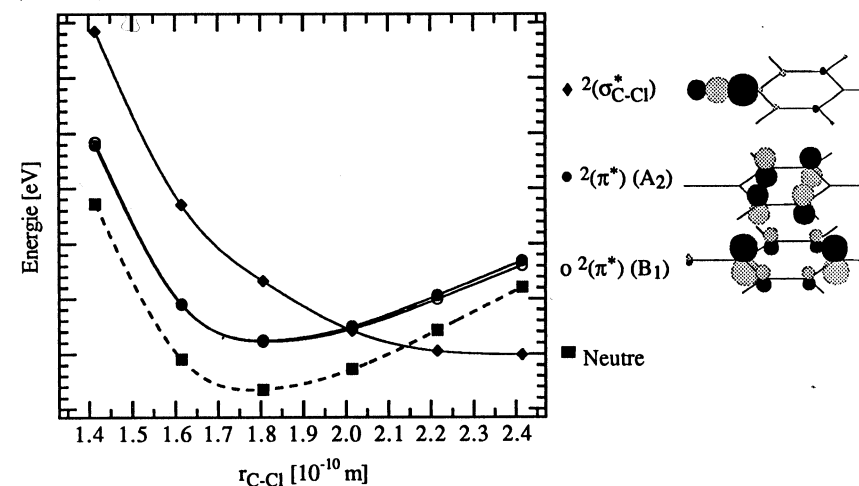


Fig. IV.3-14. Courbes de potentiel adiabatique du chlorobenzène en fonction de la longueur de la liaison C-Cl. On a représenté l'état fondamental (ligne en traits) et les états de l'anion obtenus à partir des trois premières orbitales vacantes déterminées dans l'approximation du théorème de Koopmans et ajustées à l'aide de la formule de Chen et Gallup [36]. Les indications de symétrie sont données dans le groupe C_{2v} , la molécule étant située dans le plan yz.

Dans le cas des dihalogénures mixtes, il s'agit par conséquent d'une compétition cinétique, plutôt que thermodynamique, comme l'ont montré les études de déshalogénéation photoinduite en solution [120].

Le fait qu'aucune différence d'énergie cinétique notable n'a été observée entre les différents anions provenant de la même molécule peut être attribué à deux facteurs. D'une part, ces molécules sont relativement grosses. De ce fait, elles possèdent des degrés de liberté supplémentaires pour l'excitation de niveaux d'énergie interne, laquelle énergie ne peut plus être communiquée aux fragments. D'autre part, les résonances se trouvent à des énergies plus basses que celles du chlorobenzène et du chlorure de benzyle. Il est alors difficile d'observer les processus au seuil.

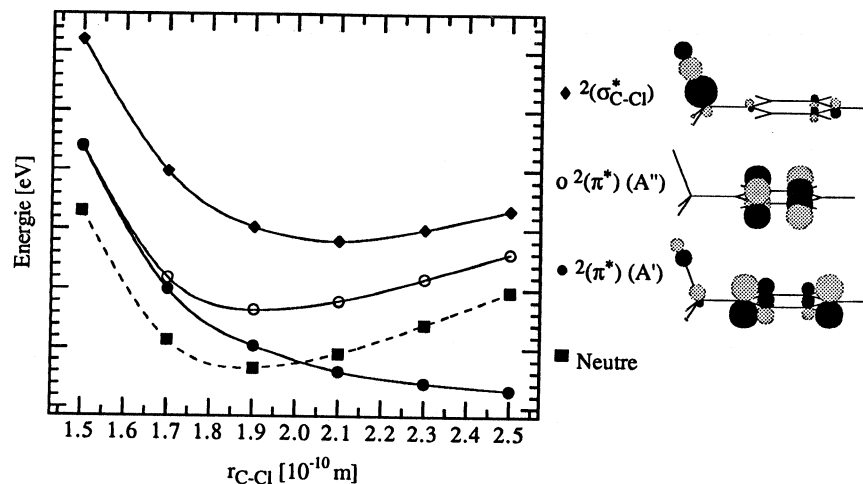


Fig. IV.3-15. Courbes de potentiel adiabatique du chlorure de benzyle en fonction de la longueur de la liaison C-Cl. On a représenté l'état fondamental (ligne en traits) les états de l'anion obtenus à partir des trois premières orbitales vacantes déterminées dans l'approximation du théorème de Koopmans et ajustées à l'aide de la formule de Chen et Gallup [36]. Les indications de symétrie sont données dans le groupe C_s .

L'importance de l'interaction entre le système π^* et l'orbitale σ^* pour la production d'halogénure a été démontrée par Pearl et coauteurs avec un autre modèle [119]. Ces auteurs ont mesuré la section efficace d'attachement dissociatif de l'exo-chloro-2 norbornane (9), de l'exo-chloro-5 norbornène-2 (10) et du syn-chloro-7 norbornène-2 (11). La production de chlorure est 70 fois plus efficace à partir de 10 qu'à partir de 9, en raison de la double liaison qui fait office "d'antenne à électrons". Le composé 11 ne livre presque pas d'anions chlorures, car l'interaction entre les orbitales σ^*_{C-Cl} et π^* est nulle (ces orbitales sont perpendiculaires).

IV.3.4. Conclusion

L'étude des systèmes toluènes $\alpha,(o,m,p)$ - dihalogénés mixtes a révélé une compétition cinétique pour la production d'halogénure entre les positions benzylique et benzénique. L'observation directe de la compétition confirme les

résultats précédemment obtenus pour le chlorobenzène et le chlorure de benzyle.

L'un des composés étudiés, le bromure d'o-chlorobenzyle, présente une seconde résonance à 4.5 eV, pour laquelle la sélectivité de réduction de l'halogène est inversée. Cette propriété ouvre la voie à la recherche de substances réagissant différemment selon l'état électronique.

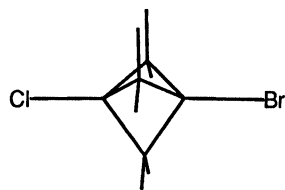
IV.4. Composés dihalogénés mixtes saturés

IV.4.1. Introduction

La facilité des composés halogénés à capturer un électron de basse énergie en fait des substances intéressantes pour diverses applications: lasers à excimères, chimie de l'ionosphère, traitement en plasmas ou diélectriques gazeux. Certains halogénures d'alkyles peuvent même être réduits par des enzymes en conditions anaérobies. On a pu établir une corrélation entre l'affinité électronique verticale calculée et l'activité du métabolisme de réduction de ces composés [125].

La dissociation des dérivés halogénés saturés passe généralement par la capture de l'électron dans une orbitale vacante σ_{C-X}^* de basse énergie [126-129]. La première énergie d'attachement aux dérivés bromés étant inférieure de 0.6 à 1 eV à l'affinité électronique des analogues chlorés [130-132], le but de ce projet est de chercher à produire sélectivement l'anion bromure ou l'anion chlorure à partir d'un composé dihalogéné mixte en variant l'énergie d'impact.

Le choix du composé a été guidé par des observations faites sur divers systèmes monohalogénés. Le chlorure de méthyle et le bromure de méthyle présentent un spectre de transmission électronique dont la première bande est très large et peu intense [126,131]. D'autre part, le rendement d'ions chlorure lors de l'attachement dissociatif au CH_3Cl est très faible [127]. Lorsqu'on ajoute une chaîne alkylée au carbone portant l'halogène, l'énergie de la première résonance baisse, mais sa largeur diminue [129]. Un composé bromo-, chloro- disubstitué aura de bonnes chances de présenter deux résonances σ_{C-X}^* distinctes si les carbones portants les halogènes sont totalement substitués. Nous avons choisi le



Bromo-1, chloro-3 bicyclo[1.1.1] pentane

1

bromo-1, chloro-3 bicyclo[1.1.1] pentane. Il s'agit du système le plus petit où les atomes de chlore et de brome se trouvent sur deux carbones tétrasubstitués distincts. La molécule a été synthétisée par Maximilian Sanktjohansen de l'Université de Munich.

IV.4.2. Résultats et discussion

Les spectres de rendement des anions chlorure et bromure par attachement dissociatif à **1** sont présentés à la figure IV.4-1.

Les deux courbes sont similaires, présentant un maximum intense en dessous de 2 eV, un pic étroit à 0 eV et une faible bande très large à plus haute énergie. Les deux types d'anions sont donc produits à partir de la même résonance. Le maximum de la bande de rendement du chlorure est centré à 0.8 eV, celui du bromure à 0.55 eV. Ce léger décalage est dû à la différence de temps de vie de la résonance relativement à chacun des processus de dissociation. La rupture de la liaison C-Br étant plus lente, elle apparaît à une énergie légèrement inférieure. La détermination par calcul semi-empirique des enthalpies de formation de **1** et des radicaux issus de la dissociation de chacune des liaisons

C-X prédit des seuils thermodynamiques légèrement positifs (0.33 eV pour la formation de Br^- , 0.66 eV pour l'élimination de Cl^-). Le pic à 0 eV est également présent sur le spectre d'attachement dissociatif au bromure de t-butyle [130]. Il est causé soit par un processus non adiabatique [28,30], soit par une impureté (la section efficace des composés polyhalogénés pour l'élimination d'un anion chlorure au seuil peut être jusqu'à six ordres de grandeur supérieure à celle des analogues monohalogénés [127]).

Le spectre d'attachement dissociatif au chlorure de t-butyle présente une bande à 1.42 eV, celui du bromure analogue à 0.82 eV [130]. La différence d'énergie de ces deux orbitales ne devrait pas être

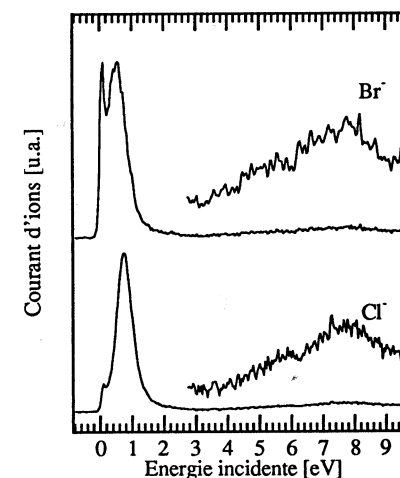


Fig. IV.4-1. Rendement d'ions chlorure et bromure par attachement dissociatif à **1**.

considérablement inférieure dans **1**.

L'inconvénient majeur de la molécule choisie réside dans la possibilité d'un couplage à travers les liaisons entre les orbitales σ_{C-Cl}^* et σ_{C-Br}^* . Afin de mesurer l'importance de ce couplage, on a déterminé l'énergie des deux premières orbitales de **1** par calcul semi-empirique, utilisant l'approximation de

Koopmans. Ces deux orbitales sont obtenues par interaction des orbitales de fragment σ_{C-Cl}^* du chlorure de t-butyle et σ_{C-Br}^* du bromure de t-butyle. Le résultat est présenté à la figure IV.4-2.

Le calcul prédit pour **1** deux orbitales vacantes de plus basse énergie séparées de 1 eV et présentant relativement peu de mélange des deux orbitales de fragment σ_{C-X}^* . Le calcul des énergies des bases considérées renforce la prédiction d'un faible mélange entre les deux côtés de la molécule. Le calcul prédit uniquement une déstabilisation de l'orbitale de fragment σ_{C-Cl}^* . Si l'on remplace les halogénures de t-butyle par les halogénures de méthyle, l'énergie de chacune des bases σ_{C-X}^* augmente de 0.3 eV. On prédit alors uniquement une stabilisation de l'orbitale de fragment σ_{C-Br}^* . Le système effectif se situe entre-deux.

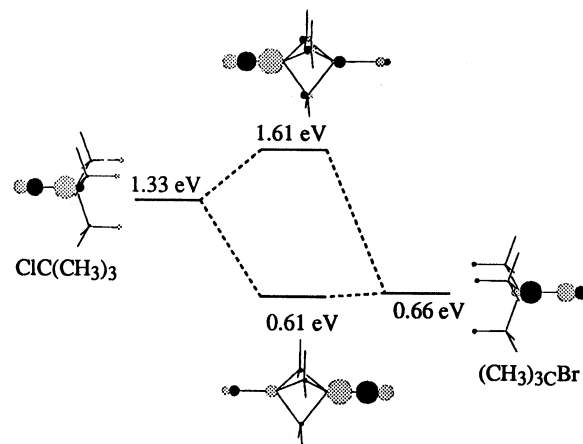


Fig. IV.4-2. Corrélation des orbitales LUMO du chlorure de t-butyle et du bromure de t-butyle pour la formation des deux orbitales vacantes de plus basse énergie de **1** dans l'approximation du théorème de Koopmans. Les énergies sont calculées avec les paramètres AM1.

Deux points sont à considérer:

- La résonance de basse énergie produit aussi bien l'anion chlorure que l'anion bromure.
- La résonance de plus haute énergie ne se dissocie pas.

Ces deux considérations se résument en deux principes auxquels le système semble obéir:

- Principe des coefficients MO.
La formation d'un fragment est indépendante de la grandeur des coefficients MO sur les centres considérés. En d'autres termes, des petits coefficients n'empêchent pas la dissociation.
- Principe d'énergie.
La dissociation a lieu à partir de l'état le plus bas en énergie.

Le premier de ces deux principes est confirmé par l'étude de dérivés para-substitués du chlorobenzène par le groupe de Modelli [133]. Bien que des substituants différents provoquent une inversion de l'ordre des orbitales, on observe toujours la formation d'anion chlorure. Celle-ci intervient au travers d'états pré-dissociatifs impliquant l'excitation de modes vibratoires du système. Dans notre cas, le fait que les deux fragments concernés puissent interagir au travers des ponts méthylène facilite le transfert de l'électron d'un côté à l'autre de la molécule.

Le principe de l'énergie peut être lié à la durée de vie des résonances. Plus une résonance est haute en énergie, plus sa durée de vie relativement à l'autodétachement est courte [127]. C'est la raison invoquée par Modelli au fait que la résonance b₁ des anisoles para-halogénés ne dissocie pas, alors qu'elle est bien distincte de la résonance a₂ sur le spectre de transmission électronique [133]. Ce raisonnement convient bien au cas des chlorobenzènes pour lesquels le processus de dissociation est forcément long (cf. section IV.3). Cependant, la rupture de la liaison C-Cl de **1** est autorisée par symétrie et peut par conséquent être très rapide. On devrait alors tout de même observer une bande faible vers 1.5 eV. L'absence de cette bande indique l'existence de processus de désactivation très rapides vers la résonance de plus basse énergie.

IV.4.3. Conclusion

La production sélective d'anions chlorure et bromure par attachement dissociatif au bromo-1, chloro-3 bicyclo[1.1.1] pentane n'est pas possible. Malgré une séparation importante des deux premiers états de l'anion, la dissociation se

produit uniquement à partir de l'état de plus basse énergie, les deux types d'anions étant formés.

Un développement de ce projet devra passer par la détermination des énergies des résonances de basse énergie par spectroscopie de perte d'énergie ou d'excitation vibratoire. Cette mesure devrait vérifier la séparation des orbitales de type σ_{C-X}^* . Il faudrait également imaginer un système où les deux centres de production d'halogénures soient totalement indépendants l'un de l'autre.

IV.5. Attachement dissociatif lié aux états excités

IV.5.1. Introduction

Les résultats présentés dans les pages précédentes montrent que tous les états de l'anion ne peuvent pas se dissocier avec un rendement appréciable. D'une part, on n'observe pas de fragment à partir de certaines résonances de forme à basse énergie (bromo-1, chloro-3 bicyclo[1.1.1] pentane, anisole, ...) alors que ces processus sont thermodynamiquement accessibles (voir discussion de la section IV.4). D'autre part, certaines bandes d'attachement dissociatif apparaissent à une énergie à laquelle aucune résonance n'est observée par spectroscopie de transmission ou de dépendance d'énergie. En outre, il est étonnant de constater que ces bandes coïncident en énergie avec le premier état singulet (parfois avec des états supérieurs) de la molécule neutre (bromure de chlorobenzène).

Ces observations nous amènent à tenter de trouver certaines règles régissant l'attachement dissociatif. Nous allons d'abord énumérer les cas observés dans le développement de cette thèse, ainsi que quelques situations analogues présentées par d'autres auteurs. Cette liste ne se veut pas exhaustive.

IV.5.2. Faits expérimentaux

Une correspondance entre bande d'attachement dissociatif et première transition singulet a déjà été rapportée par Dressler et coauteurs pour le disulfure de carbone [134] et par Khvostenko et coauteurs pour une série de composés organiques et inorganiques [135]. D'autres molécules présentent une coïncidence entre bande d'attachement dissociatif et spectre électronique :

- L'acétate de méthyle produit les anions méthoxy et méthyle à 5.6 eV [79], énergie correspondant à la première transition $^1(\pi^* \leftarrow n_{C=O})$ [136,137], ainsi que divers fragments à 7.5 eV où l'on observe la transition $^1(\pi^* \leftarrow \pi)$ et diverses transitions vers des états de Rydberg.
- La seconde bande d'attachement dissociatif du CO_2 correspond à l'énergie de l'état excité $(\pi_g)^3(\pi_u^*)^1$ mesurée par perte d'énergie [57].

- Des fragments sont produits à 6.5 eV lors de l'attachement dissociatif à l'éther de méthyle et de vinyle. A cette énergie, on observe plusieurs transitions de valence et de Rydberg (section IV.1). On notera que la bande de perte d'énergie du triplet n'a pas de bande correspondante en attachement dissociatif.
- Le spectre d'attachement dissociatif du furane présente une seule bande étroite vers 6 eV. Les trois fragments principaux ont pour masse 39 (C_3H_3), 41 ($HCCO^+$) et 67 ($[M-H]^+$) (fig. IV.5-1). Les seuils thermodynamiques sont tous beaucoup plus bas, 0 eV pour $HCCO^+$ et environ 3.2 eV pour les deux autres. La première transition permise se trouve à 6.06 eV et présente une forme similaire [138]. Khvostenko et coauteurs proposent une résonance du furane et d'autres composés de la forme C_4H_4X ($X=S, Se, NH, CH_2$) située un peu en dessous du premier état triplet [139]. Bien qu'une telle résonance soit observée par transmission [140], elle n'apparaît pas sur nos spectres d'attachement dissociatif.

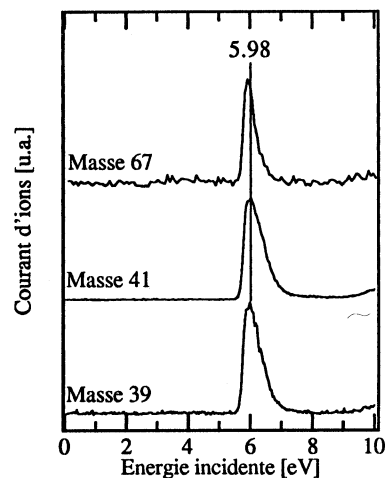


Fig. IV.5-1. Rendement d'ions des trois fragments principaux obtenus par attachement dissociatif au furane.

- On obtient des résultats identiques pour les dérivés dihydro-2,3 furane, dihydro-2,5 furane et méthyl-2 furane [141].
- La production d'anions chlorure à 4.5 eV par attachement dissociatif au bromure de chlorobenzène a été discutée précédemment (section IV.3). On a observé un comportement identique pour le chlorobenzène non substitué.
- Dans le cas de l'acétylène, la deuxième bande du rendement de l'anion C_2H^- apparaît à l'énergie de la transition de valence $^1\Delta_u$, tandis que la dépendance en énergie pour la production du fragment C_2^- révèle deux résonances de Feshbach associées à des états de Rydberg de la molécule neutre [85].

- D'autres situations où les bandes d'attachement dissociatif sont liées à des résonances Feshbach de type Rydberg (méthane, ammoniac, eau,...) sont rapportées par Robin [27]. Dans ces cas-là, l'énergie de la résonance correspond à l'énergie de la transition vers l'état Rydberg.

IV.5.3. Proposition de mécanisme

La figure IV.5-2 représente un arrangement de divers états d'une molécule et de son anion qui est à même de rendre compte des observations expérimentales.

La coïncidence des bandes d'attachement dissociatif et d'excitation de l'état singulet implique l'existence d'une résonance de caractère similaire à l'état excité située tout près de lui en énergie. Cet état de l'anion doit posséder une durée de vie suffisamment longue pour permettre la dissociation. Il s'agit dès lors d'une résonance de Feshbach ayant pour parent le premier état singulet de la molécule. Ces deux états auront une structure similaire si l'électron supplémentaire se trouve dans une orbitale diffuse interagissant peu avec le noyau. Cette résonance, notée $^1(AB)^+ \cdot Ry$ à la fig. IV.5-2, est un mélange de deux configurations: l'une où les deux électrons situés dans des orbitales vacantes du neutre sont de même spin, l'autre où ces deux électrons sont de spin opposé. Les énergies relatives de ces deux configurations et par là même le caractère prédominant de la résonance dépendent de la différence d'énergie entre le niveau de Rydberg et l'orbitale de valence. L'état excité est facilement polarisable, ce qui lui permet de capturer l'électron supplémentaire dans son puits de potentiel.

Le processus d'attachement dissociatif est alors décrit comme suit.

- L'électron incident excite la molécule dans son premier état singulet et est piégé par l'état excité dans une orbitale diffuse de Rydberg.
- Le squelette de la molécule adapte sa géométrie à l'état excité. Au cours de la dissociation, l'électron est capturé par le centre électronégatif.

Ce mécanisme n'est pas sans rappeler le processus non résonant proposé par D. Teillet-Billy pour l'attachement dissociatif au chlorure d'hydrogène [28]: "l'électron arrive, il échange de l'énergie avec les noyaux et quand les noyaux sont suffisamment séparés et qu'il existe un état électronique lié de AB^- , alors l'électron peut être directement capturé pour former l'ion négatif AB^- qui se dissocie." On ne peut toutefois pas considérer ce mécanisme comme

prédominant ici. Dans notre cas, l'électron incident doit exciter la cible électroniquement et non seulement vibratoirement. De plus, il est difficile de déterminer si la capture de l'électron et l'excitation sont simultanées ou consécutives (et dans quel ordre).

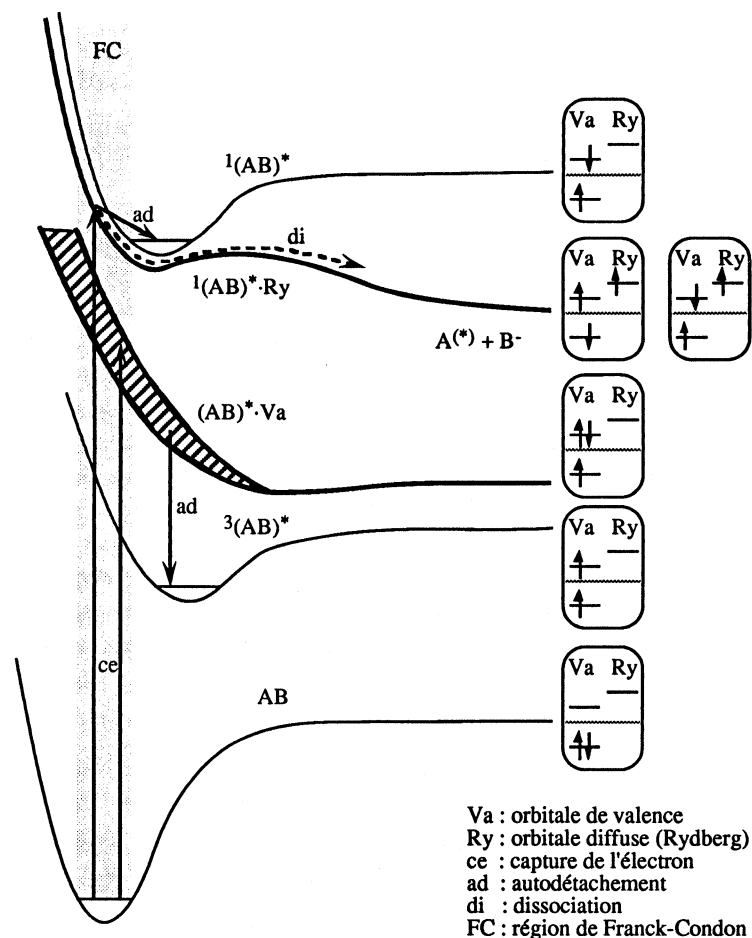


Fig. IV.5-2. Courbes de potentiel de l'état fondamental, des premiers états excités triplet et singulet d'une molécule et de deux états de l'anion correspondant (lignes épaisses). Pour la discussion, voir le texte.

Il n'y a pas de bande d'attachement dissociatif d'énergie correspondant à celle de la première transition triplet, car le processus n'est pas le même. Pour obtenir l'état triplet, l'électron incident doit être capturé dans une orbitale de valence de la molécule neutre. Selon une image simple, c'est ensuite un autre électron qui peut partir, laissant le système à l'état triplet. L'état de l'anion associé à ce processus est une résonance de forme à coeur excité se trouvant plus haut en énergie que son état parent. En d'autres termes, l'affinité électronique de l'état triplet est négative. La durée de vie de ce type de résonance vis-à-vis de l'autodétachement de l'électron est très courte, ce qui empêche toute dissociation.

Une résonance formée d'un coeur excité dans un état triplet et d'un électron situé dans une orbitale diffuse ($^3(AB)^* \cdot Ry$) pourrait avoir une durée de vie suffisamment longue pour permettre la dissociation. Toutefois, la section efficace de formation d'un tel état à basse énergie est certainement faible car il faut formellement produire une excitation de la molécule neutre vers l'état Rydberg et piéger l'électron incident dans une orbitale de valence. Cet état se trouve alors bien plus haut en énergie et a peu de chances de se désactiver vers le premier état triplet de la molécule neutre.

IV.5.4. Conclusion

L'obtention de fragments anioniques par attachement dissociatif à haute énergie incidente est liée à la présence d'une résonance de Feshbach ayant pour état parent un état excité de la molécule. Cet état excité peut être aussi bien un état de valence qu'un état de Rydberg. L'électron incident est capturé dans une orbitale diffuse. La bande d'attachement dissociatif apparaît alors à la même énergie que la transition de la molécule neutre.

IV.6. Spectroscopie de perte d'énergie du fullérène C₆₀

IV.6.1. Introduction

Il est impressionnant de constater l'engouement qu'a constitué la découverte de cette nouvelle forme de carbone dans la communauté scientifique et industrielle mondiale. Au point que T. Braun, considérant le nombre d'articles parus à ce sujet entre 1980 et 1991, compare cet intérêt à une épidémie [142]. La courbe n'a pas fini de croître et la littérature devient très abondante. Par exemple, un numéro complet de "Accounts of Chemical Research" (Vol. 25(3), 1992) y est consacré.

Quoi qu'il en soit, ce type de composés aura révolutionné la chimie, la physique et la technique pour un temps, même si toutes les applications qu'on leur destine ne seront pas réalisées ou réalisables.

IV.6.1.1. Historique

On peut dire en quelque sorte que le C₆₀ "vient de l'espace" [143]. En effet, on doit sa découverte à des physiciens à la recherche de chaînes de carbones responsables d'une forte absorption à 217 nm dans l'espace interstellaire [144,145]. Dans l'idée de reconstituer une atmosphère de carbone, Kroto et coauteurs procédèrent à l'étude des agrégats formés par vaporisation de graphite par laser, sous atmosphère d'hélium [146]. C'est ainsi qu'ils firent la première observation de la stabilité de cette molécule [147] formulée quinze ans auparavant par des théoriciens [148]. C'est surtout quand Krätschmer publia une méthode permettant de préparer le C₆₀ en quantité plus importante [149] que la popularité augmenta. Dès lors, cette nouvelle forme allotropique du carbone (la seule composée uniquement d'atomes de carbone, c.-à-d. ne formant pas un réseau théoriquement infini) a été étudiée sous toutes ses coutures.

Le C₆₀ est produit par évaporation d'électrodes de graphite dans un four à arc sous une atmosphère de 100 torrs d'hélium. Le résidu est extrait dans du benzène, puis séparé par chromatographie. Une méthode de production par vaporisation de graphite à l'aide de lumière solaire très concentrée a été décrite récemment [150,151].

IV.6.1.2. Propriétés

Il est maintenant bien établi que le C₆₀ possède la structure d'un icosaèdre tronqué de 710 pm de diamètre, composé de 12 pentagones et 20 hexagones. Les pentagones ont des côtés de 144 pm de long, tandis que les carbones appartenant à deux hexagones adjacents sont séparés de 139 pm. L'épaisseur de la couche est de 300 pm environ [152]. En d'autres termes, ce polyèdre de symétrie I_h est similaire à un ballon de football [147].

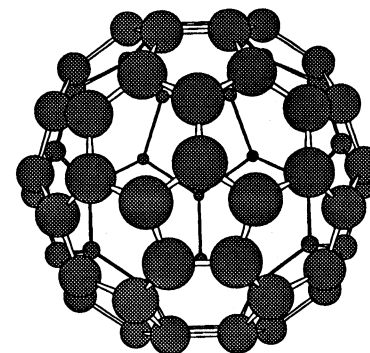


Fig. IV.6-1. Structure du fullérène C₆₀.

Cette structure a été démontrée à l'aide de diverses spectroscopies. La plus parlante d'entre elles est la résonance magnétique nucléaire de ¹³C où l'on n'observe qu'un pic (les 60 carbones sont équivalents) [153]. Le haut degré de symétrie implique également que seuls quatre modes vibratoires sont actifs [154].

Le potentiel d'ionisation de 7.6 eV a été déterminé par spectroscopie photoélectronique en phase gazeuse [155]. La même technique appliquée à l'anion a livré l'affinité électronique (2.6 eV) et l'énergie de la première transition singulet-triplet (1.7 eV) [156]. Cette affinité électronique élevée par rapport à celle des autres hydrocarbures est expliquée par l'hybridation mixte des orbitales atomiques du carbone dans le fullérène. A cause de la structure sphérique, les orbitales p du "système π " ne sont plus perpendiculaires aux liaisons C-C. Le plus grand caractère s apporté par le mélange stabilise grandement l'orbitale LUMO [157]. Ce "système de Hückel tridimensionnel" [158] est responsable des propriétés électriques du C₆₀ solide pur (semi-conducteur) ou dopé.

Le spectre d'absorption électronique [159] est plus difficile à interpréter. Dans une première approche, on peut considérer la molécule comme une grande sphère [144,160]. Ce modèle explique bien la présence des trois grandes bandes observées dues aux transitions $\ell=6 \leftarrow \ell=5$, $\ell=5 \leftarrow \ell=4$ et $\ell=6 \leftarrow \ell=4$. Il ne considère toutefois pas la molécule comme un système à couches fermées. Si l'on descend vers la symétrie I_h, le nombre d'états aux alentours des orbitales frontières

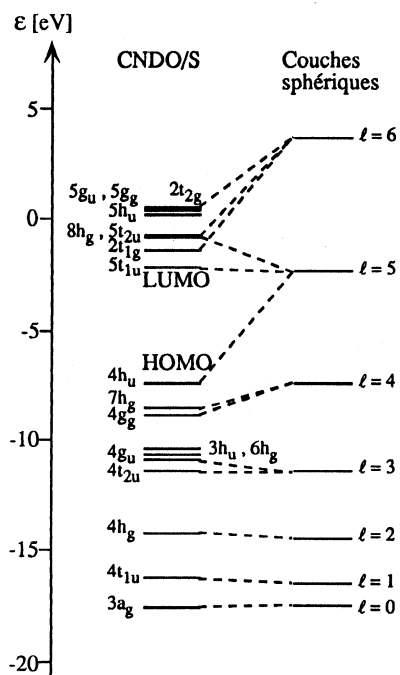


Fig. IV.6-2. Niveaux d'énergie des orbitales frontières du C_{60} selon le modèle de couches sphériques et calculées par CNDO/S [144].

devient très grand. Les densités d'états occupés et vacants peuvent être observées par photoémission, respectivement par photoémission inverse [161]. Le nombre de transitions est lui aussi très grand (15 entre 2.6 et 2.8 eV [162]). Ce nombre est augmenté par le fait que les états excités et les ions du C_{60} sont sujets à des déformations de Jahn-Teller levant la dégénérescence des orbitales HOMO et LUMO [163].

Les seules transitions optiques permises sont celles amenant à un état $^1T_{1u}$. Les premières transitions LUMO \leftarrow HOMO ont pour configuration $(h_u)^{-1}(t_{1u})^1$. Le produit de ces deux représentations irréductibles dans le groupe de symétrie I_h donne les états $T_{1g}+T_{2g}+G_g+H_g$. L'interdiction des transitions vers ces états est levée en partie par couplage avec les excitations vibratoires de symétrie convenable. La formation d'états triplets est favorisée par l'interaction spin-orbite [164].

IV.6.1.3. Applications

Le dépôt de C_{60} conjointement avec des métaux alcalins permet l'obtention de matériaux supraconducteurs jusqu'à 45K - dopage mixte avec du rubidium et du thallium [157]. On peut aller jusqu'à 57K pour un fullérène dopé à l'iode [165].

La très faible interaction entre molécules fait des fullérènes, et éventuellement de leurs dérivés polyfluorés des lubrifiants intéressants.

La facilité que possède le C_{60} de fixer jusqu'à six électrons en fait un réactif diénophile et dipolarophile très intéressant. De nombreux types de dérivés ont déjà été synthétisés ([166] et références incluses).

Le C_{60} et ses dérivés sont également utilisés en recherche médicale, notamment comme inhibiteur d'enzymes du virus HIV [167]. Dans ce cas, on joue surtout sur leur taille qui correspond à celle des enzymes.

Certaines autres formes du carbone, en particulier des "tubes de graphite" terminés par une calotte pourraient donner des fibres très solides.

IV.6.2. Modification de l'appareil

La mesure du fullérène à l'aide du spectromètre trochoïdal a nécessité la construction d'un four proche de la chambre-cible. A cet effet, on a construit une nouvelle chambre-cible aux dimensions de la chambre habituelle, sauf pour son épaisseur plus grande. Un tube d'acier de 5 cm, faisant office de four, est vissé dans la chambre-cible. L'échantillon est placé dans une éprouvette en quartz (pour éviter toute réaction catalysée par la surface métallique) placée dans un porte-éprouvette en acier pouvant être vissé dans le four à l'aide d'un petit outil spécialement construit. Une entrée est laissée pour le gaz de calibrage.

L'ensemble four - chambre-cible est entouré d'un chauffage bifilaire serré. Ce dispositif permet d'obtenir des températures d'environ 450 °C.

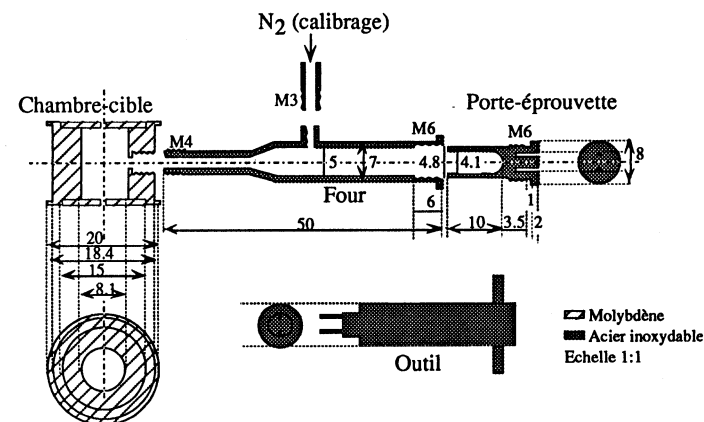


Fig. IV.6-3. Chambre-cible et four utilisés pour la mesure du fullérène.

IV.6.3. Résultats expérimentaux

Les mesures effectuées à l'aide du spectromètre trochoïdal ont fait l'objet de l'article reproduit ci-après.

IV.6.3.1. Résumé

Le spectre mesuré à 20 eV d'énergie résiduelle est similaire au spectre d'absorption UV. La bande à 2.24 eV est toutefois beaucoup plus grande sur le spectre de perte d'énergie. Ceci indique une absorption due à une ou plusieurs transitions permises par spin mais interdites par dipôle.

La large bande centrée à 6.1 eV correspond à celle observée vers 6.4 eV sur le spectre de perte d'énergie du C₆₀ solide. Elle est attribuée à une excitation collective des électrons π d'une seule molécule de C₆₀. L'interaction intermoléculaire est donc très faible à l'état solide.

Les bandes à 3.77 et 4.88 eV peuvent être attribuées aux transitions $3^1T_u \leftarrow 1^1A_g$ et $6^1T_u \leftarrow 1^1A_g$. La région située entre ces deux bandes est plus "remplie" sur le spectre de perte d'énergie, révélant la présence d'autres transitions interdites.

Le premier état triplet du C₆₀ a été mesuré à 1.7 eV par spectroscopie photoélectronique de l'anion. Cette transition, non seulement interdite par spin mais également par dipôle, n'est pas observée.

Une nouvelle bande étroite et bien marquée apparaît à 2.98 eV sur les spectres à basse énergie résiduelle. Elle est attribuée aux transitions $2^1G_u \leftarrow 1^1A_g$ et $2^1H_u \leftarrow 1^1A_g$.

Aucune excitation de niveaux vibratoires purs n'est observée sur les spectres de perte d'énergie, probablement parce que l'électron perd rapidement son énergie au profit de degrés d'énergie internes. Il ne s'échappe de la résonance qu'après que l'anion a quitté la région vue par l'analyseur.

IV.6.3.2. Article

Electron energy-loss spectra of fullerene C₆₀ in the gas phase

Christophe Bulliard, Michael Allan

Institut de Chimie Physique de l'Université, CH-1700 Fribourg, Switzerland

and

Sydney Leach

DAMAP-URA 812 du CNRS, Observatoire de Paris-Meudon, 92195 Meudon, France

Received 24 March 1993; in final form 3 May 1993

Electron energy-loss spectra of gaseous fullerene C₆₀ were measured in the energy-loss range 1–10 eV and with residual energies E_r from 0.08 to 20 eV. The spectrum recorded with $E_r = 20$ eV, with distinct bands at 2.24, 3.77, 4.88 and 6.1 eV, resembles the UV absorption spectrum except for a higher relative intensity of the lowest band at 2.2 eV. The 6.1 eV band correlates with a 6.4 eV band observed in solid state EELS and confirms the single molecule nature of this excitation (collective excitation of the π electrons) in the solid. In spectra recorded at lower E_r , where forbidden transitions are further enhanced, the relative intensity of the 2.2 eV band increases further, and a sharp peak emerges at 2.98 eV. Additional signals are recorded around 3.4 and 4.4 eV, without forming new distinct bands. The lowest triplet state, reported at 1.6 ± 0.1 eV, is missing in the present spectra. Possible transition assignments of the EEL spectra are discussed. Comparison of gas phase and solid state spectra permits identification of solid state specific features.

1. Introduction

Electronic transitions in the neutral fullerene C₆₀ have been studied by many techniques, including UV absorption spectroscopy in solution [1], photoexcitation spectroscopy in the gas phase [2], high-resolution electron energy-loss spectroscopy (EELS) of a thin film [3,4], transient triplet-triplet absorption [5,6], photoelectron spectroscopy of the anion [7] and low-resolution EELS of C₆₀ in the gas phase [8]. (The volume of experimental work has become quite large, and exhaustive quotations are not given here.) In this work we present higher resolution EELS of C₆₀ in the gas phase¹, recorded with the magnetically focused trochoidal electron spectrometer [9]. Such spectra have proven capable of revealing spin and dipole forbidden transitions in a variety of organic compounds.

¹ Part of this work has been presented at the Fall Meeting of the New Swiss Chemical Society, Bern, October 1992.

2. Experimental

The trochoidal electron spectrometer used in this work has been described in detail previously [9]. It focuses the electron beam by an axial magnetic field and uses trochoidal monochromators [10] both to prepare a quasimonoenergetic incident electron beam and to analyse the energies of the scattered electrons. This spectrometer operates at fixed scattering angles. The spectra are superposition of 0° and 180° differential cross sections since this instrument detects both forward and backward scattered electrons simultaneously. The acceptance solid angle increases with decreasing energy of the scattered electrons.

The spectrometer was equipped with a small stainless steel oven, adjacent to the target chamber, and containing a glass test tube with a (≈ 10 mg) sample of C₆₀. The sample contained less than 1% of C₇₀. Both the oven and the target chamber were heated by closely wound bifilar, sheathed thermocouple wire to 350–390°C. The attenuation of the incident electron beam by the sample vapor at this temperature

was insufficient to record a transmission spectrum. The sample pressure must thus have been of the order of 10^{-3} mbar or less. The equilibrium percentage of fullerene dimers is estimated using statistical thermodynamics to be negligible under these conditions. The electrodes adjacent to the target chamber, the monochromator exit and analyser entrance, were found to be covered by a film of C_{60} during operation and had to be cleaned with each sample change, after about 48 h of operation. The energy scale was calibrated on the sharp peaks of N_2 and is accurate to ± 30 meV. The instrumental peak width at half maximum was 60 meV.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows EEL spectra recorded with various

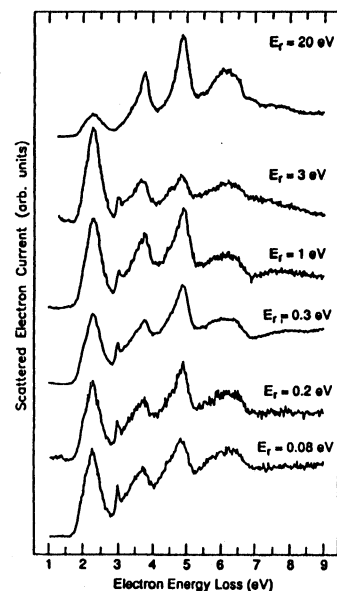


Fig. 1. Electron energy-loss spectra recorded at various residual energies.

residual energies. Past experience with the application of the trochoidal electron spectrometer to organic compounds shows that spectra recorded with $E_r = 20$ eV resemble closely UV absorption spectra, except for occasionally enhanced intensity of dipole forbidden, but spin allowed, transitions (an example is the ${}^1T_{1u}$ state in N_2 [9]).

The comparison in fig. 2 shows that in the EEL spectrum the 2.24 eV band is much more intense, relative to the 4.88 eV band, than in UV absorption, even at $E_r = 20$ eV. This behavior is consistent with (probably several) spin allowed, dipole forbidden transitions being responsible for this band [1]. The broad band with maximum at 6.1 eV in the EEL spectrum corresponds to a band observed at about 6.4 eV in EELS of solid C_{60} . It appears to be a superposition of a pair of bands with unequal intensities observed at 5.8 and 6.4 eV in UV absorption

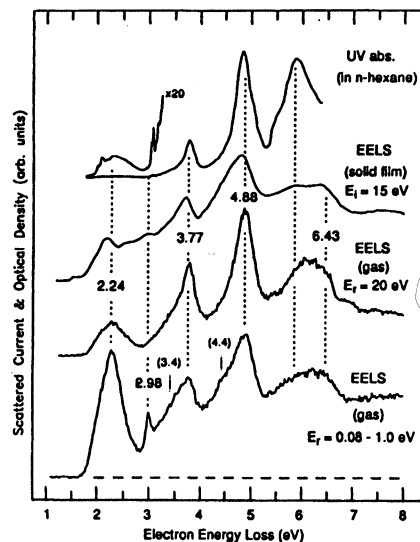


Fig. 2. Comparison of the present gas phase EEL spectra with the UV absorption spectrum from ref. [1] and solid film EEL spectrum from ref. [4]. An improvement of our signal-to-noise ratio was achieved by summing the spectra with $E_r = 0.08, 0.3$ and 1.0 eV.

and assigned to the allowed transitions $8\,{}^1T_{1u} \rightarrow 1\,{}^1A_g$ and $9\,{}^1T_{1u} \rightarrow 1\,{}^1A_g$, respectively [1]. These observations support the interpretation of the solid state 6.4 eV band as originating from a collective excitation of the π electrons of a single C_{60} species, relatively little affected by intermolecular interactions in the solid.

Several more subtle differences between the UV and the $E_r = 20$ eV EEL spectra may be noted. The 3.77 and 4.88 eV bands can be assigned respectively to the $3\,{}^1T_{1u} \rightarrow 1\,{}^1A_g$ and $6\,{}^1T_{1u} \rightarrow 1\,{}^1A_g$ allowed transitions [1], but the spectral regions leading up to these bands are more "filled in" in the EEL spectrum, indicating the existence of further forbidden transitions. Possible assignments of these transitions are discussed below. The absence in the EEL spectra of two sharp but weak allowed vibronic bands of the $1\,{}^1T_{1u} \rightarrow 1\,{}^1A_g$ transition, designated A_0 and A_1 and seen at 3.04 and 3.07 eV in room- and low-temperature hexane solution absorption spectra, may be related to the higher temperature of the gas phase EEL spectrum. In the latter case, sharp features would tend to be blurred out, taking into account also the EEL instrumental resolution. The same explanation can be invoked for the nonobservation in the EEL spectra of the broader bands γ_0 and γ_2 seen in the 2 eV region in the solution spectra [1].

Spectra recorded with the present spectrometer at residual energies between about 0.03 and 5 eV generally reveal spin forbidden transitions [9]. The lowest triplet state of an isolated C_{60} molecule has been reported to lie at 1.7 eV from photoelectron spectra of the C_{60} anion [7]. From several other types of experiments it has been estimated that the most probable value for this triplet is 1.6 ± 0.1 eV [6]. Somewhat surprisingly, no band can be discerned at this energy in the EEL spectra at any residual energy (fig. 1). The corresponding transition is not only spin but also orbitally forbidden, so that it could have an extremely small intensity in the present experiment. A Franck-Condon energy shift is unlikely to be involved in the anion photoelectron measurement since calculations [11] predict that the Jahn-Teller distortion of the C_{60} anion is similar to that of the lowest triplet $1\,{}^3T_{2g}$ of neutral C_{60} .

The only new and clearly discernible band in the low E_r spectra is the narrow peak at 2.98 eV. General experience concerning relative intensities obtained

with the present instrument would indicate that it originates in a triplet state. However, if it is a triplet it is unlikely to be one of the $n\,{}^3G_u$ or $n\,{}^3H_u$ states which are upper states of orbitally allowed triplet-triplet (T-T) transitions from the lowest triplet $1\,{}^3T_{2g}$ [6]. In that case one would expect to see a strong band at about 1.4 eV ($=2.98-1.6$ eV) in the T-T absorption spectrum of C_{60} ; such a band is not observed [6]. Another possible assignment of the 2.98 eV EELS peak is to a spin allowed but orbitally forbidden transition. Possible transition assignments can be made using the singlet excited state energies of C_{60} calculated by Laszlo and Udvardi [12], and taking into account an approximately constant shift of about 1.06 eV between calculated and experimental state energies [1]. In this way it is possible to assign the 2.24 eV band as having as major contribution a superposition of the $1\,{}^1G_u \rightarrow 1\,{}^1A_g$ and $1\,{}^1H_u \rightarrow 1\,{}^1A_g$ transitions, and the 2.98 eV band as a superposition of the $2\,{}^1G_u \rightarrow 1\,{}^1A_g$ and $2\,{}^1H_u \rightarrow 1\,{}^1A_g$ transitions, as was done in analysis of the optical absorption spectra [1]. Other singlet-singlet dipole forbidden transitions can be predicted that would help to "fill-in" parts of the EEL spectrum with respect to the optical absorption. For example, further pairs of $n\,{}^1G_u \rightarrow 1\,{}^1A_g$ and $n\,{}^1H_u \rightarrow 1\,{}^1A_g$ transitions should occur around 3.14 ($n=3$), 5.13 ($n=4$) and 5.29 eV ($n=5$).

The spectral range below the 3.77 and the 4.88 eV bands is further filled up in the low E_r spectra as compared with the $E_r = 20$ eV case, indicating the presence of further triplet states around 3.4 and 4.4 eV, although no clearly developed bands are discernible. These possible triplet state energies correspond to those of the upper states of triplet-triplet absorption bands observed at 670 and 455 nm, respectively [6]. The T-T band at 670 nm has been assigned to a superposition of the two transitions $3\,{}^3G_u \rightarrow 1\,{}^3T_{2g}$ and $3\,{}^3H_u \rightarrow 1\,{}^3T_{2g}$, but the 455 nm band is unassigned at present [6].

The present $E_r = 20$ eV spectrum and the solid film EEL spectrum from ref. [4], shown for comparison in fig. 2, were recorded under similar conditions. Both spectra were obtained with similar incident and scattered electron energies and the mainly forward scattering in the present experiment is comparable with the specular angle scattering for the solid. The features of the solid film spectrum which are absent in the present $E_r = 20$ eV spectrum are thus indica-

tive of solid state effects. The weak band observed at 1.55 eV in the film would appear to be solid-specific (interband transition) although its assignment to the lowest triplet state, with enhanced intensity in the solid, cannot be ruled out. Other solid-specific features are manifested by the more generally filled spectral region 2.3–3.6 eV. This may also be due to solid-state enhanced intensity of triplet state bands that can be expected to occur in this spectral region [1,11,12]. Since these would be weak transitions for the free molecule, symmetry breaking due to intermolecular interactions in the solid could modify the orbital forbidden part of the spin forbidden transitions.

Finally we wish to note that the EEL spectra in fig. 1 show no excitation of purely vibrational states below the first electronic transition at 2.2 eV. This is in sharp contrast with the general observation of intense vibrational excitation caused by shape resonances, that is temporary occupation of virtual orbitals of the target in organic molecules (for example, naphthalene [9]), which in most cases exceeds the electronic excitation in intensity. Information on virtual levels of C_{60} has been brought by inverse photoemission spectroscopy [13] and by $1s$ core excitation [14]. The latter experiment reveals three bands at 285.2, 286.9 and 289.1 eV, assigned to the $1u$, $1g$ and the third band to overlapping h_g and t_{2u} orbitals. The third of these values, together with the vertical electron affinity of 2.8 eV [7], leads us to predict a shape resonance at an incident electron energy of about 1.1 eV. The fact that this resonance does not result in intense vibrational excitation is intriguing. In search for explanation we note that a phenomenon of "unspecific vibrational excitation" has been observed in virtually all organic molecules, whereby a fraction of the attached electrons releases nearly all of its energy to the vibrations of the target, and is consequently detached with nearly zero energy [9,15]. The relative importance of the unspecific vibrational excitation rises with increasing size of the molecule. We therefore speculate that the behavior of C_{60} may represent an extreme case, where the unspecific vibrational excitation dominates over the normal vibrational excitation processes. The electrons attached to virtual orbitals rapidly lose their energy to the vibrational degrees of freedom of the C_{60} molecule, become trapped for a relatively long

time, and are detached with low energy only after the C_{60} have thermally drifted away from the region seen by the analyser. (The observation of long-lived C_{60} anions formed by 0–14 eV electron attachment has recently been reported [16].)

Similarly, bands due to core-excited shape resonances in organic molecules can be detected by the energy dependence of electronic excitation. The excitation functions which we obtained for C_{60} have a relatively sharp, step-like onset, followed by only gradual variations of intensity, giving no indication for the existence of pronounced core-excited resonances.

Acknowledgement

This work is part of Project 20-34071.92 of the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. SL thanks the CNRS Groupes de Recherche "Composés de la famille des C_{60} " and "Physicochimie des molécules et des grains interstellaires" for support.

References

- [1] S. Leach, M. Vervloet, A. Després, E. Bréheret, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor and D.R.M. Walton, *Chem. Phys. Letters* 160 (1992) 451.
- [2] J.R. Heath, R.F. Curl and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 4236.
- [3] G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, Ph. Lambin, A. Lucas and W. Krätschmer, *Phys. Rev. Letters* 67 (1991) 2171.
- [4] A. Lucas, G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, Ph. Lambin and W. Krätschmer, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13694.
- [5] M. Lee, O.-K. Song, J.-V. Seo, D. Kim, J.D. Suh, S.M. Jin and S.K. Kim, *Chem. Phys. Letters* 196 (1992) 325.
- [6] R.V. Bensasson, T. Hill, C. Lambert, E.J. Land, S. Leach and T.G. Truscott, *Chem. Phys. Letters* 201 (1993) 326.
- [7] R.E. Haufler, L.-S. Wang, L.P.F. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Letters* 179 (1991) 449.
- [8] J.W. Keller and M.A. Coplan, *Chem. Phys. Letters* 193 (1992) 89.
- [9] M. Allan, *J. Electron Spectry* 48 (1989) 219.
- [10] A. Stamatovic and G.J. Schulz, *Rev. Sci. Instrum.* 41 (1970) 423.
- [11] F. Negri, G. Orlandi and F. Zerbetto, *Chem. Phys. Letters* 144 (1988) 31.

- [12] I. Laszlo and L. Udvardi, *J. Mol. Structure THEOCHEM* 183 (1989) 271.
- [13] M.B. Jost, N. Troullier, D.M. Poirier, J.L. Martins, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante and R.E. Smalley, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 1966; J.L. Martins, N. Troullier and J.H. Weaver, *Chem. Phys. Letters* 180 (1991) 457.

- [14] S. Krummacher, S. Cramm, K. Szot, W. Eberhardt and W. Krätschmer, *Europhys. Letters* 16 (1991) 437.
- [15] M. Allan, *Chem. Phys.* 84 (1984) 311.
- [16] M. Lezius, P. Scheier and T.D. Märk, *Chem. Phys. Letters* 203 (1993) 232.

IV.6.3.3. Discussion

Lors de la rédaction de l'article ci-dessus, une seule mesure par spectroscopie de perte d'énergie en phase gazeuse nous était connue [168]. Il s'agit de spectres peu résolus, mesurés à une énergie incidente de 1 keV. Par contre, cette méthode avait déjà été appliquée plusieurs fois à l'étude de films ou de cristaux de C_{60} , à diverses énergies [152,169-172]. Depuis, plusieurs travaux en phase gazeuse ont été effectués [173-176]. Les spectres présentés par ces auteurs sont semblables aux nôtres, confirmant ainsi les résultats obtenus. Quelques divergences subsistent toutefois, ainsi par exemple, Wang et coauteurs [174] n'observent pas la bande étroite à 2.98 eV, alors que celle-ci figure sur les spectres mesurés par Abouaf et coauteurs [175], tout comme sur ceux présentés dans ce travail. Les conditions expérimentales du groupe de Abouaf ressemblent plus au nôtres que celles de Wang. Une différence notoire entre phases gazeuse et solide reste l'observation d'une transition triplet vers 1.55 eV, présente uniquement sur les spectres de C_{60} déposé sur silicium [171].

Les spectres de dépendance d'énergie ne sont pas tout à fait reproductibles, en raison du dépôt de C_{60} sur les surfaces de l'analyseur. C'est pourquoi ils ne figurent pas dans l'article précédent [176]. Ces spectres présentent toutefois quelques particularités intéressantes et sont présentés ci-dessous.

A la figure IV.6-4, le spectre d'attachement dissociatif publié par Lezius et coauteurs [177] est comparé aux spectres de dépendance d'énergie de diverses excitations. Les deux courbes inférieures ont été enregistrées pour des différences d'énergies auxquelles la plupart des molécules organiques subissent une grande excitation vibratoire non spécifique [10,178]. Elles présentent quelques similitudes avec le spectre d'attachement dissociatif, notamment vers 5 eV. L'intensité de ces spectres est très faible, ce qui les rend sensibles aux artefacts de mesure (structure vers 2 eV sur le spectre pris à $\Delta E = 1.12$ eV). Les spectres d'excitation des transitions électroniques à 2, 3.5 et 4.9 eV ne présentent aucune bande, c'est-à-dire aucune résonance. La section efficace d'attachement de l'électron est très grande [177]. La durée de vie de la première résonance relativement à l'autodétachement est estimée à 10^6 s [177]. D'autre part, le premier état excité de l'anion se trouve en dessous de l'état fondamental du neutre [179]. L'anion C_{60} formé à basse énergie peut facilement se désactiver vers son état fondamental, gardant l'électron piégé. Dans ce cas, les processus résonants ne peuvent pas être observés par perte d'énergie, ainsi que le montrent les spectres

de dépendance d'énergie. Ceci explique l'absence d'excitation vibratoire ainsi que des premières transitions électroniques interdites.

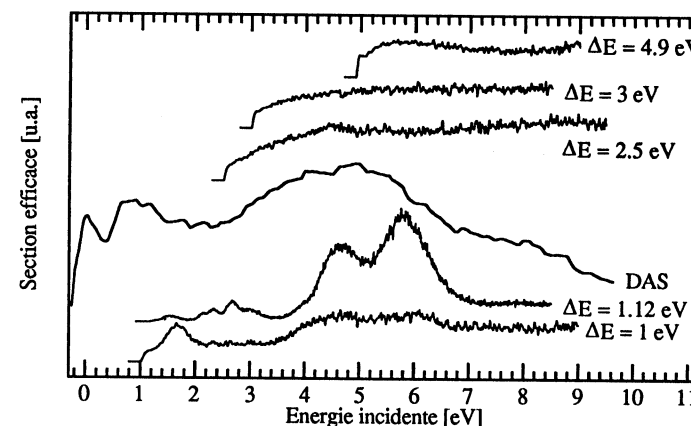


Fig. IV.6-4. Comparaison du spectre d'attachement dissociatif publié par Lezius et coauteurs [177] ("DAS") et des spectres de dépendance d'énergie du C_{60} (ce travail).

IV.6.4. Conclusion

Les spectres de perte d'énergie du fullérène C_{60} ont été enregistrés à l'aide du spectromètre trochoïdal. Les courbes obtenues confirment les résultats des spectroscopies optiques. L'attribution des bandes est rendue très difficile par le nombre de transitions situées dans une même région. D'autre part, les résonances peuvent se désactiver facilement vers l'état fondamental de l'anion. En ce sens, il n'a pas été possible de déterminer la position des premiers états triplet.

L'étude des propriétés électroniques du fullérène isolé confirme la très faible interaction entre les molécules de C_{60} à l'état solide. Les caractéristiques du spectre d'absorption du C_{60} en phase gazeuse ressemblent beaucoup à celles d'un métal, le grand nombre d'états proches l'un de l'autre forment quasiment des bandes. Ainsi, dans la mesure où les électrons de valence peuvent se déplacer sans encombre d'un atome de carbone à l'autre (à l'intérieur d'une même molécule), on peut comparer le C_{60} à un "métal moléculaire", ouvrant des perspectives intéressantes pour des agrégats de taille supérieure (superfullérènes, tubes de carbone,...).

IV.7. Etats électroniques des p-aminobenzonitriles substitués

IV.7.1. Introduction

Une fluorescence double induite par le solvant est connue pour plusieurs systèmes constitués d'un donneur et d'un accepteur d'électron liés par covalence. La première observation de ce phénomène a été reportée par Lippert pour le cas du N,N-diméthylamino-4 benzonitrile (DMABN, **1**) [180]. Selon la température ou la polarité du solvant, le spectre de fluorescence de **1** présente en plus de la bande habituelle des dérivés du benzène une deuxième bande "anomale" de plus grande longueur d'onde attribuée à l'émission à partir d'un état polaire de type 1L_a stabilisé préférentiellement par la solvation [180-187].

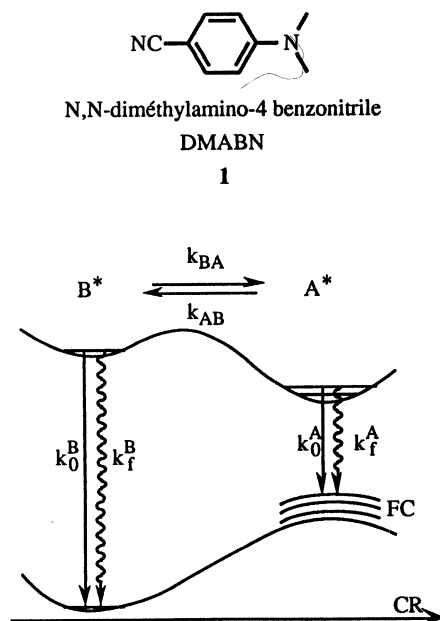


Fig. IV.7-1. Constantes de vitesse des processus influençant le rapport des intensités de fluorescence des états A^* et B^* représentées sur les courbes de potentiel schématiques de l'état fondamental et de l'état excité. FC correspond à l'état Franck-Condon de la solvation, son énergie dépend du moment dipolaire de l'état émettant (d'après [188]). CR: coordonnée de réaction.

On parle de bande A pour la fluorescence anormale et de bande B pour l'émission usuelle de courte longueur d'onde. L'intensité relative des deux émissions est fonction de la constante d'équilibre $K = k_{BA}/k_{AB}$ de la conversion $A^* \leftrightarrow B^*$ et des cinétiques des désactivations radiatives (k_f^B , k_f^A) et non radiatives (k_0^B , k_0^A) (fig. IV.7-1). Ces constantes de vitesse dépendent de la température, et surtout de l'environnement (polarité, viscosité,...) [183]. On n'observe par exemple pas de double fluorescence du DMABN dissous dans une matrice de polymère [189], ni en phase gazeuse [190] ou dans des jets moléculaires [191,192].

IV.7.2. Le mécanisme TICT

Une explication de ce phénomène, connu sous l'acronyme TICT pour Twisted Intramolecular Charge Transfer (transfert de charge intramoléculaire tordu), a été proposée par Grabowski et coauteurs [188,193] sur la base de mesures de la polarisation de la fluorescence. La proposition repose sur un découplage de l'interaction entre donneur et accepteur par une rotation de 90° du groupe diméthylamine par rapport au cycle benzénique à l'état excité de type transfert de charge (fig. IV.7-2). L'électron est transféré du groupe amine, vers le groupe accepteur qui s'étend sur tout le fragment benzonitrile. La conformation perpendiculaire favorise un transfert de charge quasi complet [194].

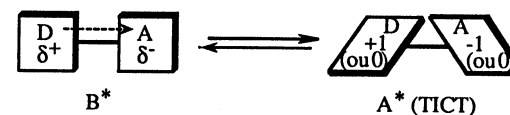
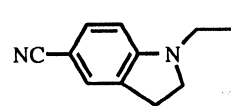


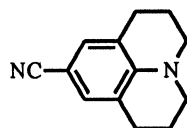
Fig. IV.7-2. Mécanisme TICT. A l'état excité, les groupes accepteur et donneur se tournent à 90° . Dans cette conformation, le transfert de charge entre les orbitales HOMO et LUMO est soit complet, soit nul [188] (dans la mesure où l'on néglige la polarisation du squelette de la molécule à l'état excité tendant à compenser le transfert de charge).

Une démonstration de ce mécanisme a été cherchée par la mesure de la fluorescence de composés parents du DMABN, pour lesquels le groupe amine est bloqué dans une conformation plane ou perpendiculaire [181,185,188,195-198]. Ainsi, les spectres de fluorescence des systèmes plans **2** et **3** ne présentent

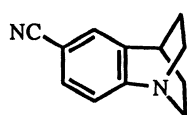
pas de bande anormale [199], tandis que celui de **4** où la paire non liante de l'azote est forcée dans le plan du système benzénique ne présente que la bande à basse énergie [197]. D'autres dialkylamino-4 benzonitriles substitués en position ortho par rapport au groupe amine présentent la fluorescence anormale quel que soit le solvant. Pour ces composés, l'empêchement stérique impose une conformation tordue à l'état fondamental déjà [188]. La formation d'un état TICT semble donc liée à la facilité de rotation autour de la liaison C-N [181], une des conditions à l'observation d'un tel état étant l'existence d'un minimum de la surface de potentiel à l'état tordu [200]. La présence du solvant est nécessaire à la stabilisation de l'état TICT [201].



N-Ethyl cyano-5 indoline
EIN
2



Cyano-9 julolidine
JulCN
3



Cyanobenzoquinuclidine
CBQ
4

Une autre manifestation des états TICT est apportée par la mesure du moment dipolaire de l'état émettant. Cette valeur peut être déterminée de diverses manières, thermochromie [202], solvatochromie [203,204], électrochromie (absorption électrooptique) [185,205]. Toutes concordent en la mesure d'un grand moment dipolaire dans les conditions de double fluorescence.

Sur la base des observations faites sur les dérivés du DMABN, Grabowski et coauteurs proposent donc de considérer l'angle de rotation entre les groupes donneur et accepteur comme coordonnée de réaction dans le schéma énergétique de la figure IV.7-1. Les surfaces de potentiel des deux premiers états excités singulets du DMABN se croisent vers 55° (fig. IV.7-3). Le premier état S_1 (à 0°) est de caractère $\pi^* \leftarrow \pi$. Il est appelé localement excité (LE) et connu sous la dénomination de 1L_b dans la nomenclature de Platt des transitions du benzène (transition polarisée selon l'axe "court", perpendiculaire à deux liaisons C-C [206]). L'état S_2 , le plus polaire, est appelé CT (transfert de charge) ou également 1L_a (transition polarisée selon l'axe "long", passant par les carbones 1 et 4 du cycle) [207]. Lorsque la polarité du solvant augmente, S_2 est fortement stabilisé tandis que S_1 n'est que légèrement influencé [208].

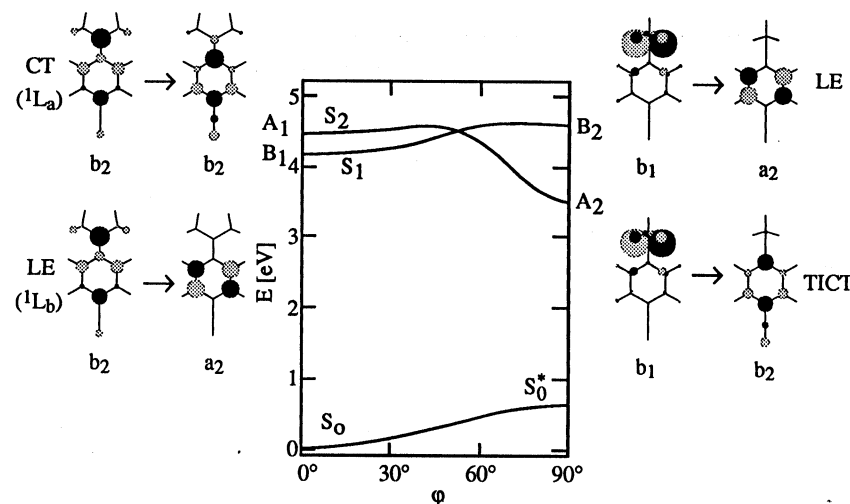


Fig. IV.7-3. Etats électroniques singulets de basse énergie du DMABN en fonction de l'angle de torsion ϕ de la liaison C-N calculés par une méthode PPP-SCF-CI, d'après [188]. On considère que le groupe NR_2 est plan. On obtient le même schéma par calcul INDO corrigé pour tenir compte de la solvation (du moment dipolaire du solvant) [209]. Les schémas MO des configurations dominantes des transitions sont représentés. Les représentations irréductibles sont données dans le groupe C_{2v} , le cycle benzénique est situé dans le plan xz.

Le mécanisme TICT fait toutefois l'objet d'une controverse. Parmi les détracteurs, l'interprétation la plus souvent rencontrée propose la formation d'un dimère [210] ou d'un exciplexe (complexe solvant/soluté) [211,212]. Bien que des complexes aient été observés dans des jets moléculaires [192], d'autres mesures à basse concentration, tant en phase gazeuse [198] qu'en solution [187] ont permis de réfuter cette proposition. Le solvant est nécessaire pour son action diélectrique non spécifique, mais aucun exciplexe solvant-soluté n'est formé [203].

D'autres auteurs ont invoqué la formation de l'amine protonée par un solvant protique [213] ou par des traces d'eau dans un solvant aprotique [184]. Ces propositions sont infirmées par l'observation de la fluorescence atypique dans les solvants aprotiques soigneusement séchés [214] ou même en phase gazeuse.

Enfin, Zachariasse et coauteurs proposent un "pseudo-couplage de Jahn-Teller" entre les états S_1 et S_2 , favorisé par l'inversion de l'amine [208]. Ils basent leur

interprétation sur le fait que seul les composés pour lesquels les niveaux d'énergie de S_1 et S_2 sont très proches peuvent présenter une fluorescence atypique.

L'objet de ce projet est d'une part d'établir la conformation de certains dérivés du DMABN (angles de pyramidalisation et de torsion à l'état fondamental) à l'aide de la spectroscopie photoélectronique, d'autre part d'en déterminer les transitions électroniques en phase gazeuse par spectroscopie d'impact d'électrons. Les mesures ont été effectuées par Gabriele Wirtz dans le cadre de son travail de diplôme [215].

IV.7.3. Etude des conformations par spectroscopie photoélectronique

IV.7.3.1. Méthode

Deux paramètres importants de l'interaction entre le groupe amine et le groupe benzonitrile sont l'angle de torsion φ et l'angle de pyramidalisation θ . L'angle φ est défini comme l'angle entre la paire non liante de l'atome d'azote du groupe amine et une droite perpendiculaire au plan du système benzénique. L'angle de pyramidalisation est défini comme l'angle entre le plan déterminé par le groupe amine NR_2 et la liaison $C_{aryle}-N$ (fig. IV.7-4). C'est une mesure de l'hybridation de la paire non liante de l'azote [216].

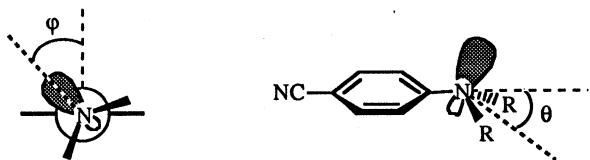


Fig. IV.7-4. Définition des angles de torsion φ et de pyramidalisation θ .

Les trois orbitales occupées de plus haute énergie du DMABN sont représentées à la figure IV.7-5. La première et la troisième orbitale sont obtenues par combinaison linéaire en phase et hors phase de l'orbitale 2p de l'azote (N) et de l'orbitale b_2 du fragment aromatique A. La seconde correspond à l'orbitale a_2 du

système benzénique. L'ionisation à partir de ces trois orbitales va donner les trois premières bandes du spectre photoélectronique.

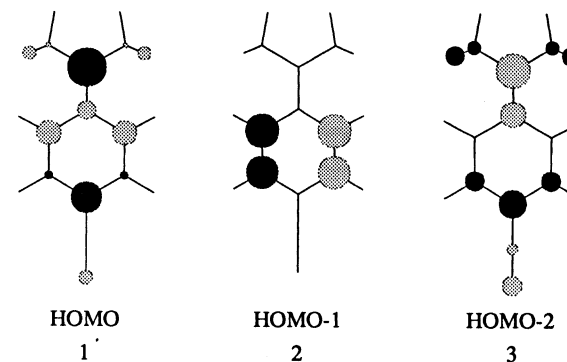


Fig. IV.7-5. Trois orbitales occupées de plus haute énergie du DMABN.

La deuxième orbitale moléculaire n'est pas influencée par la conformation du groupe amine. Par contre, les énergies relatives des bandes 1 et 3 dépendent fortement des paramètres φ et θ . Turner et Maier [217] ont montré que le spectre photoélectronique pouvait être utilisé pour estimer les angles de torsion. Dans le cas d'un benzène substitué, on considère une perturbation de premier ordre pour calculer la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires 1 et 3 [199,218]. Dans l'approximation du théorème de Koopmans [22], cette différence correspond à la différence $\Delta I_{1,3}$ entre les première et troisième bandes du spectre photoélectronique. Les orbitales de base A_A et A_N des deux fragments sont définies par

$$A_A = \langle \Psi_A | H | \Psi_A \rangle \quad (IV.7.1a)$$

$$A_N = \langle \Psi_N | H | \Psi_N \rangle \quad (IV.7.1b)$$

L'intégrale de résonance β peut être évaluée approximativement en fonction de l'angle de torsion φ par la relation IV.7.3.

$$\beta = \langle \Psi_N | H | \Psi_A \rangle \quad (IV.7.2)$$

$$\beta = \beta^0 \cos \varphi \quad (IV.7.3)$$

A partir du déterminant séculaire obtenu dans l'approximation de Hückel ($S=0$), on obtient la différence d'énergies $\varepsilon_1 - \varepsilon_3 \equiv \Delta I_{1,3}$ par la formule IV.7.4.

$$\Delta I_{1,3} = \sqrt{(A_N - A_A)^2 + 4(\beta^0 \cos \varphi)^2} \quad (\text{IV.7.4})$$

La séparation des orbitales moléculaires 1 et 3 dépend donc de la différence d'énergie des orbitales de base $\Delta A = A_N - A_A$ (fig. IV.7-6), de l'orbitale de résonance β^0 et de l'angle de torsion φ .

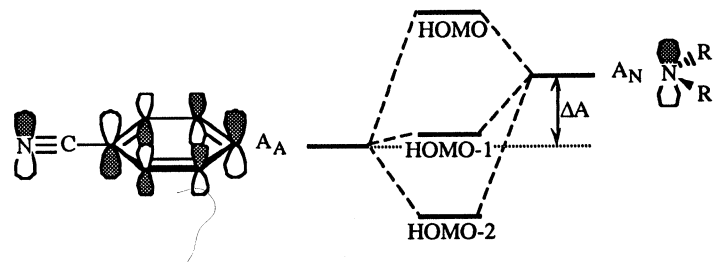


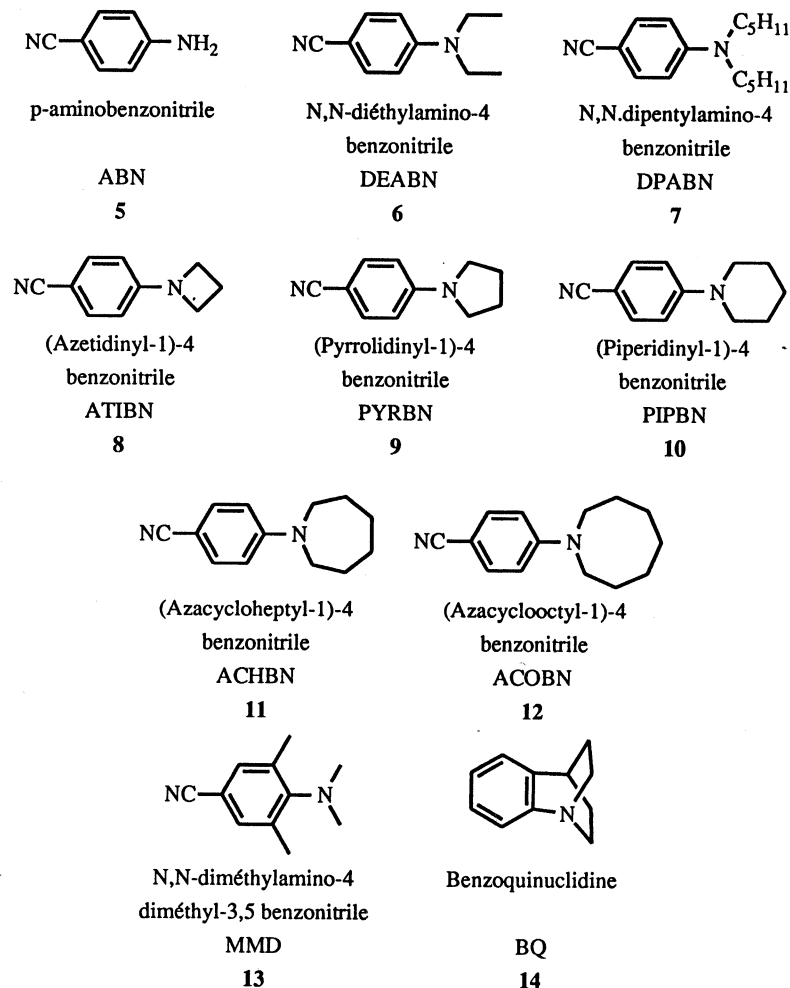
Fig. IV.7-6. Diagramme des niveaux énergétiques des trois orbitales occupées de plus haute énergie du DMABN.

Cette méthode ne tient pas compte de l'angle de pyramidalisation θ . Ce dernier se manifeste dans la largeur des bandes du spectre PES. La spectroscopie photoélectronique suit le principe de Franck-Condon. Une bande large représente une variation importante de la géométrie lors de l'ionisation. Les cations des amines sont généralement plans autour de l'atome d'azote (sauf en cas d'empêchement stérique ou de géométrie bloquée par la substitution). Plus l'angle de pyramidalisation de la molécule neutre est important, plus la bande PES sera large. Cet effet est bien visible si l'on compare le spectre de la manxine [219] (une amine bicyclique plane à l'état neutre) qui met en évidence une bande d'ionisation étroite avec un seuil très net ou de la triisopropylamine [220] au spectre de l'ammoniaque [72], par exemple.

IV.7.3.2. Résultats

Les substances étudiées, présentées ci-dessous, sont à diviser en trois classes. Une première classe constituée d'une série de dialkylamines de chaîne alkylée

de plus en plus longue (1,5 - 7), une seconde comprenant une série d'amines où l'azote appartient à un alcane cyclique (8 - 12) et enfin une troisième classe incluant les composés 4, 13 et 14.



Les spectres photoélectroniques (PE) de ces composés sont présentés sur les figures IV.7-7 à IV.7-18. Les résultats obtenus pour les substances dont le

spectre est déjà connu sont en bon accord avec les travaux publiés par d'autres auteurs [199,217,221,222].

Tous les spectres sont calibrés sur les deux premières ionisations du xénon à 12.13 et 13.456 eV. Les trois premiers potentiels verticaux de chaque substance sont donnés à la table IV.7-1.

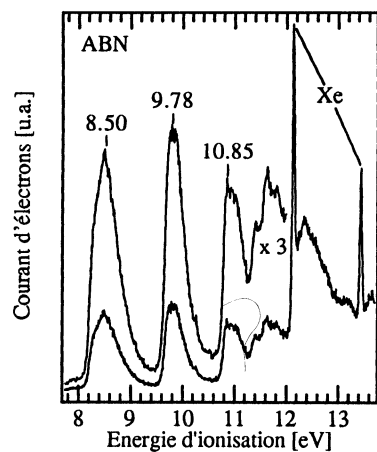


Fig. IV.7-7. Spectre PE de 5.

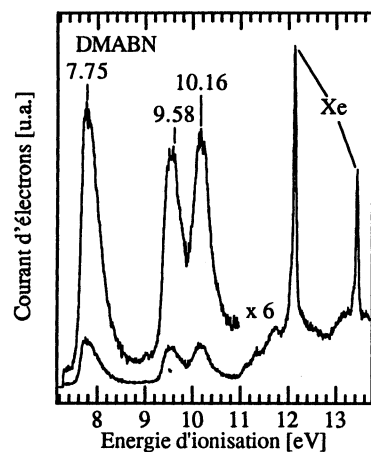


Fig. IV.7-8. Spectre PE de 1.

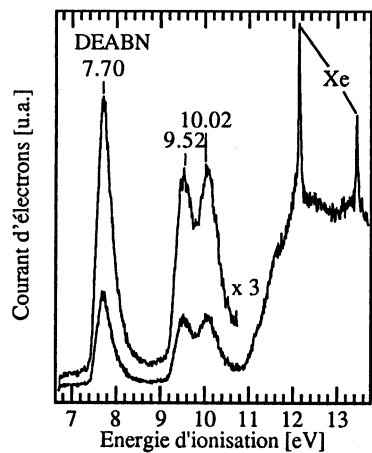


Fig. IV.7-9. Spectre PE de 6.

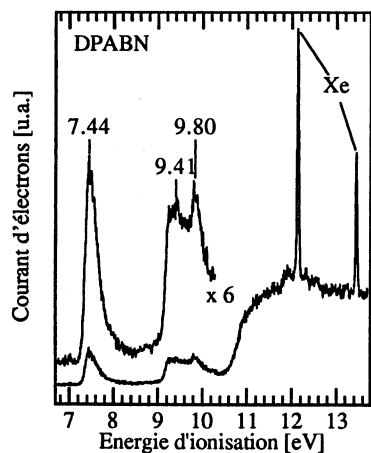


Fig. IV.7-10. Spectre PE de 7.

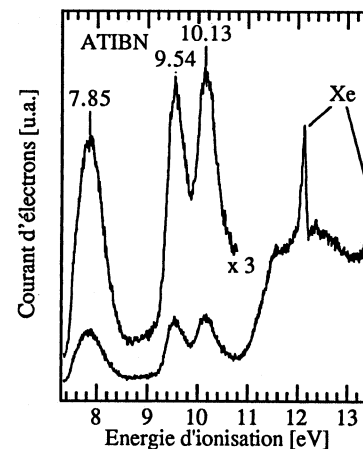


Fig. IV.7-11. Spectre PE de 8.

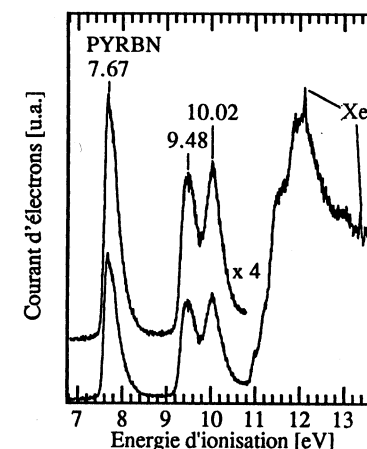


Fig. IV.7-12. Spectre PE de 9.

Pour toutes les amines, sauf BQ et CBQ, l'interprétation des trois premières bandes correspond à celle donnée plus haut (fig. IV.7-5 et IV.7-6). Les deux premières ionisations de BQ et de CBQ ont lieu à partir d'orbitales de type π . La troisième bande est attribuée à l'ionisation de l'orbitale n_N .

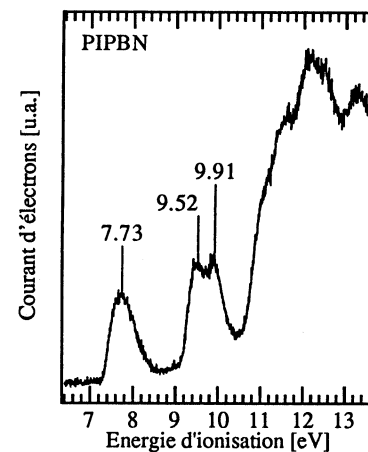


Fig. IV.7-13. Spectre PE de 10.

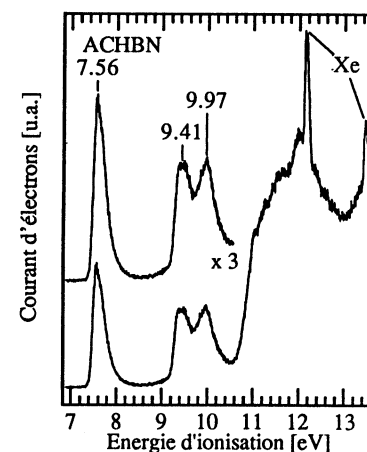


Fig. IV.7-14. Spectre PE de 11.

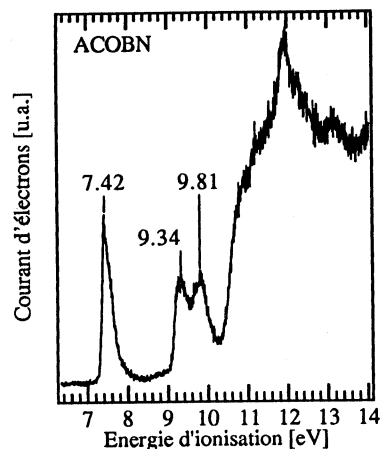


Fig. IV.7-15. Spectre PE de 12.

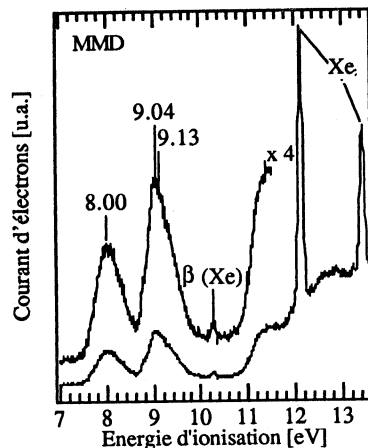


Fig. IV.7-16. Spectre PE de 13.

Les deuxième et troisième ionisations du MMD sont réunies sous une grande bande, rendant difficile la détermination de leur emplacement exact. Si l'on considère que la forme de la troisième bande est similaire à celle de la première bande, on peut attribuer le maximum plus étroit au deuxième potentiel d'ionisation, et le centre de la bande au troisième.

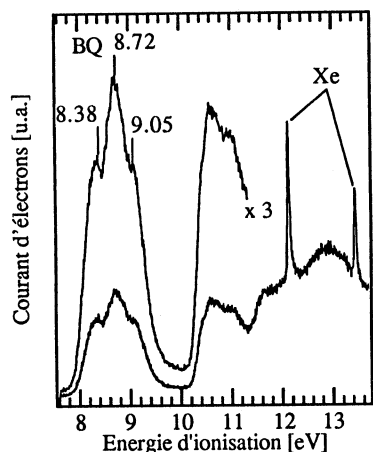


Fig. IV.7-17. Spectre PE de 14.

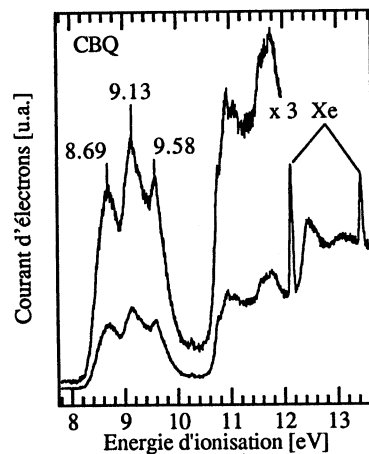


Fig. IV.7-18. Spectre PE de 4.

IV.7.3.3. Angles de torsion

Pour pouvoir estimer les angles de torsion à partir du spectre PES, on doit choisir une valeur pour ΔA et β^0 pour chaque substance.

L'angle de torsion du CBQ est fixé à 90° , ce qui fait disparaître le terme en β de l'équation IV.7.4. A partir de ce ΔA_{CBQ} , on obtient ΔA_{DEABN} en considérant que la base A_N est la même (une diéthylamine) et que la différence $A_{A,DEABN} - A_{A,CBQ}$ est identique à la différence entre les potentiels d'ionisation du benzonitrile (9.62 eV [78]) et du m-cyanotoluène (9.34 eV [78]). On obtient donc $\Delta A_{DEABN} = 1.17$ eV. Rettig et Gleiter parviennent à une valeur semblable par une autre voie [199]. La différence entre le DEABN et les autres amines (à part le MMD) réside soit dans la substitution de l'azote, soit dans la valeur de A_N . On peut estimer le changement de A_N en considérant les potentiels d'ionisation des méthamines correspondantes. On obtient par exemple

$$\Delta A_{DMABN} = \Delta A_{DEABN} + (IP(\text{diéthyle- méthylamine}) - IP(\text{triméthylamine})) \quad (IV.7.5)$$

On pratique de même pour les autres composés. De manière similaire, on calcule ΔA_{MMD} à l'aide de ΔA_{DMABN} et des potentiels d'ionisation du toluène (8.82 eV [78]) et du mésitylène (8.41 eV [78]).

La valeur de β^0 est calculée à partir des potentiels d'ionisation de EIN. Pour ce composé, l'angle de torsion est nul. En estimant ΔA_{EIN} et ΔA_{CBQ} égaux, obtient $\beta^0 = 1.1$ [199]. On peut alors calculer les angles de torsion.

L'ensemble des résultats est présenté à la table IV.7-1. L'angle déterminé à l'aide du calcul semi-empirique est présenté sous deux formes. On a d'une part déterminé ϕ à partir des potentiels d'ionisation calculés et de la formule IV.7.4. L'autre valeur est "lue" directement à partir de la géométrie obtenue par AM1 visualisée à l'aide du programme Chem3D Plus™. La comparaison de ces deux valeurs montre que si la méthode fonctionne assez bien qualitativement, on ne peut pas l'utiliser quantitativement, surtout pour de petits angles (une faible variation de la valeur du cosinus induit une grande erreur dans la valeur de l'angle). La fonction en $\cos\phi$ de l'équation IV.7.4 ne peut rendre compte à elle seule de l'empêchement de la conjugaison par l'encombrement stérique. La tension du cycle, entre autres, peut jouer un rôle important, augmentant le caractère s de la paire non liante de l'atome d'azote, et par là même, l'angle de pyramidalisation θ [223]. La valeur β^0 , déterminée à partir d'une molécule plane, est sans doute trop importante pour une amine non plane.

Composé	Potentiels d'ionisation [eV] exp. (calc. AM1)			$\Delta I_{1,3}$ [eV]	MeNR ₂ IP ₂ /IP _v [eV]	ΔA [eV]	β^0 [eV]	Angle de torsion φ		
	IP _v 1	IP _v 2	IP _v 3					exp.	AM1	litt.
ABN	8.50 (8.86)	9.78 (10.16)	10.85 (11.70)	2.35 (2.84)	8.97 ^a 9.66 ^b	-0.30	1.1	0° (0°)	1.5°	0° ^d
DMABN	7.75 (8.59)	9.58 (10.07)	10.16 (10.83)	2.41 (2.24)	7.82 ^a 8.53 ^b	0.85	1.1	0° (19.6°)	1.5°	4° ^e 0° ^d
DEABN	7.70 (8.55)	9.52 (10.03)	10.02 (10.87)	2.32 (2.32)	7.50 ^a 8.22 ^b	1.17	1.1	24.40° (24.4°)	4.9°	21° ^e
DPABN	7.44 (8.43)	9.41 (10.01)	9.80 (10.72)	2.36 (2.29)	7.68 ^f 8.45 ^f	0.97	1.1	12.06° (19.4°)	16.0°	
ATIBN	7.85 (8.79)	9.54 (10.10)	10.13 (10.90)	2.28 (2.11)		0.46	1.1	0° (20.6°)	2.5°	
PYRBN	7.67 (8.59)	9.48 (10.06)	10.02 (10.76)	2.35 (2.17)		0.96	1.1	12.80° (27.8°)	2.6°	0° ^e 26° ^h
PIPBN	7.73 (8.72)	9.52 (10.09)	9.91 (10.58)	2.18 (1.86)		1.10	1.1	31.18° (47.0°)	30.7°	33° ^e 24° ^h
ACHBN	7.56 (8.56)	9.41 (10.04)	9.97 (10.61)	2.41 (2.05)		1.32	1.1	23.58° (44.5°)	21.9°	
ACOBN	7.42 (8.50)	9.34 (10.02)	9.81 (10.58)	2.39 (2.08)		1.37	1.1	27.10° (44.6°)	2.8°	
MMD	8.00 (9.19)	9.04 (9.65)	9.13 (9.86)	1.13 (0.67)		0.44	1.1	61.76° (76.7°)	72.3°	59.3° ^d
BQ	8.38 (9.35)	8.72 (9.56)	9.05 (9.69)	0.67 (0.34)		0.67 ^j	1.1	90° ^k (90° ^l)	90° ^k	
CBQ	8.69 (9.71)	9.13 (10.02)	9.58 (10.03)	0.89 (0.32)		0.89 ^j	1.1	90° ^k (90° ^l)	90° ^k	

Table IV.7-1. Récapitulation de la détermination des angles de torsion. L'angle φ est calculé selon la méthode présentée dans le texte, une fois avec les potentiels d'ionisation verticaux expérimentaux, une fois avec les énergies des orbitales calculées dans la base AM1, dans l'approximation du théorème de Koopmans (valeurs entre parenthèses). Les angles donnés dans la colonne AM1 sont le résultat de la géométrie obtenue par le même calcul. Les potentiels d'ionisation des méthylamines correspondantes proviennent tous de la littérature.

a) Réf. [78] b) Réf. [219]

d) Structure par rayons X [224]

f) Réf. [225] g) Réf. [226]

i) Réf. [227] j) = $\Delta I_{1,3}$

l) $\cos \varphi < 0$

c) $\cos \varphi > 1$

e) Réf. [199]

h) Réf. [221]

k) fixe

IV.7.3.4. Angle de pyramidalisation

Dans la série des amines d'alcanes linéaires, on note que plus la chaîne est longue, plus les bandes sont étroites. Ce comportement est attendu car l'empêchement stérique provoqué par des substituants plus gros force l'amine à adopter une conformation pratiquement plane à l'état neutre déjà.

On observe le même comportement lorsque la taille du cycle augmente dans la deuxième série, avec l'exception du PIPBN. Dans ce cas, il est possible que la présence de deux isomères de conformation du cycle (formes chaise et bateau) provoque un élargissement de la bande.

Dans le cas du MMD, le calcul prédit une géométrie du cation plane autour de l'azote, avec le groupe diméthylamine tourné d'environ 30° par rapport au cycle benzénique. Le changement de géométrie important au cours de l'ionisation est reflété dans la largeur des première et troisième bandes du spectre.

Comme les cations de BQ et de CBQ ne peuvent pas devenir plans autour de l'atome d'azote, on attend des bandes relativement étroites pour ces deux amines. Tel n'est pas le cas. Lors de l'ionisation de ces composés, de nombreux modes vibratoires du système alkyle peuvent être activés. Ces modes de basse énergie élargissent les bandes du spectre PE.

Au vu de ces résultats, on est tenté d'établir une corrélation quantitative entre la largeur des bandes et l'angle de pyramidalisation. Les angles θ calculés sont présentés à la table IV.7-2 en regard de la largeur à mi-hauteur ($L_{1/2}$) de la première bande du spectre PE. On donne encore la somme des angles R-N-R', R-N-C_{BN} et R'-N-C_{BN} autour de l'atome d'azote (R et R' : substituants de l'azote, C_{BN} : carbone du benzonitrile auquel est liée l'amine). Cette valeur est également une mesure de la planéité de l'amine (la somme des angles vaut 360° pour une molécule plane). Pour plus de clarté, on donne la valeur de 360° moins cette somme.

En considérant les valeurs de la table IV.7-2 et les spectres PE, on aperçoit que la largeur de la bande décroît de manière monotone lorsque l'angle θ calculé décroît. Cette correspondance est très claire pour la série ABN, DMABN, DEABN, DPABN, où la largeur de bande passe de 0.56 eV à 0.27 eV tandis que l'angle de pyramidalisation calculé descend de 30.3° à 10°. Dans la série ATIBN, PYRBN, ACHBN, ACOBN, l'angle calculé passe de 51.2° à 25.2°, reflétant bien la diminution de la largeur de la bande de 0.59 eV à 0.26 eV. Cette bonne correspondance des tendances montre d'une part que le calcul AM1

permet une bonne prédiction qualitative de l'angle de pyramidalisation de ces composés, et d'autre part, que le changement de géométrie lors du passage de l'état fondamental neutre au cation de ces substances consiste principalement en une variation de l'angle de pyramidalisation.

Composé	$L_{1/2}$ [eV]	$\theta_{\text{calc.}} (AM1)$	$360^\circ - \Sigma \text{ angles}$
ABN	0.56	30.3°	13.3°
DMABN	0.44	28.8°	6.6°
DEABN	0.37	25.7°	5.3°
DPABN	0.27	10.0°	0.8°
ATIBN	0.59	51.2°	25.5°
PYRBN	0.32	36.4°	11.4°
PIPN	0.70	40.0°	13.3°
ACHBN	0.28	28.3°	6.2°
ACOBN	0.26	25.2°	4.9°
MMD	0.70	43.1°	14.9°
BQ	0.66	66.0°	39.2°
CBQ	0.64	66.0°	39.5°

Table IV.7-2. Comparaison de la largeur à mi-hauteur de la première bande du spectre PE et de l'angle de pyramidalisation calculé dans la base AM1. La deuxième colonne donne l'angle dièdre entre la droite passant par les deux substituants de l'amine (R et R') et la droite selon la liaison N-C_{BN}.

Il y a quelques exceptions à ces relations monotones. L'une est la bande anormalement large de PIPBN. Comme mentionné plus haut, cet effet, également prédit correctement par le calcul, peut être dû à la présence de plusieurs conformations du cycle saturé. Une autre exception est observée pour MMD. Dans ce cas, le calcul AM1 prédit une grande variation de l'angle de torsion, responsable de l'élargissement notoire de la bande.

Le calcul semi-empirique dans la base AM1 se montre donc capable de caractériser correctement la largeur et la forme des bandes des spectres photoélectroniques de tous les composés de la série ABN à MMD.

Dans le cas de BQ et de CBQ, ce sont des changements de la géométrie du squelette saturé qui provoquent l'élargissement des bandes. Le calcul ne peut pas prédire correctement l'effet des nombreux modes vibratoires excités.

Malgré les bonnes prédictions qualitatives, il n'est pas possible de faire une corrélation quantitative entre largeur de bande du spectre PE et angle de pyramidalisation calculé. On ne peut donc pas prédire exactement l'angle de pyramidalisation d'une amine à partir de son spectre PE.

IV.7.4. Transitions électroniques à l'état gazeux

Dans le but de déterminer l'ordre des transitions électroniques en fonction de l'angle de torsion, on a mesuré les spectres de perte d'énergie de quatre composés représentatifs. Le DMABN et le CBQ ont des angles de torsion de 0 et 90° respectivement. Le MMD se situe entre les deux avec approximativement 60°. Ce dernier composé est connu pour présenter la fluorescence anormale également à l'état gazeux [198,228]. Enfin, on a encore étudié le BQ pour mesurer l'effet du groupe cyano sur le spectre électronique.

IV.7.4.1. Résultats expérimentaux

Les spectres de perte d'énergie de chacun de ces quatre composés sont discutés ci-après, en partie à l'aide des résultats du calcul semi-empirique effectué à l'aide du programme ZINDO.

DMABN

A haute énergie résiduelle, le spectre comprend quatre structures importantes. La bande la plus intense, située à 4.56 eV, est attribuée à la transition "transfert de charge" ou 1L_a selon la nomenclature de Platt [206]. L'épaule à cette bande, indiquée à 4.2 eV, est attribuée à la première transition $\pi^* \leftarrow \pi$, ou localement excitée. Elle est due principalement à la promotion d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO+1. La correspondance entre l'expérience et le calcul ZINDO est très bonne, autant en termes d'énergie des transitions (calcul: 4.22 eV et 4.53 eV) que d'intensité des bandes (les forces d'oscillateur calculées valent 0.023 et 0.611 respectivement). On trouve encore deux bandes à 5.7 et 6.4 eV attribuées à d'autres transitions $\pi^* \leftarrow \pi$.

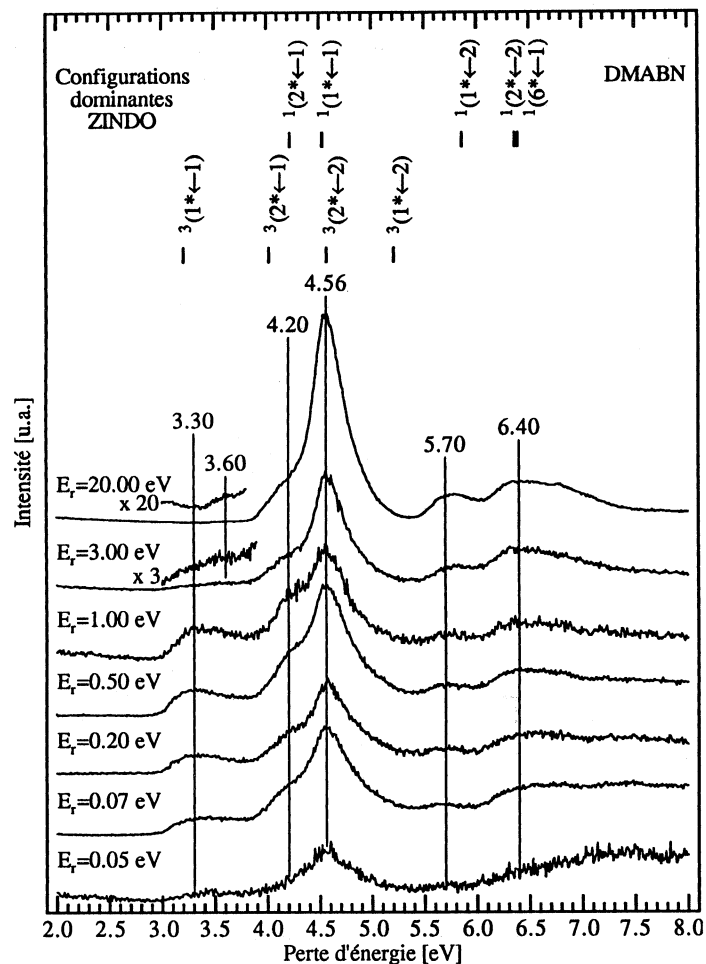


Fig. IV.7-19. Spectres de perte d'énergie du DMABN et résultats du calcul semi-empirique à l'aide du programme ZINDO. Les configurations dominantes représentent au minimum 60% de l'état calculé par interaction de configurations. Elles sont spécifiées par rapport aux orbitales moléculaires représentées à la figure IV.7-20.

La première transition triplet, observée à 3.3 eV est calculée par le programme ZINDO comme formation de l'état transfert de charge triplet. L'état triplet suivant est calculé à 4.02 eV. La différence des éclatements singulet-triplet cal-

culés pour les transitions $1^* \leftarrow 1$ (1.3 eV) et $2^* \leftarrow 1$ (0.2 eV) est compréhensible au regard de l'interpénétration des orbitales moléculaires en jeu (fig. IV.7-20).

La bande faible à 3.6 eV est difficile à interpréter. D'après l'énergie résiduelle à laquelle elle apparaît, il devrait s'agir d'une transition singulet. Dans les conditions de mesure, on peut exclure la formation de dimères qui pourraient absorber à ces énergies. Comparativement au bruit de fond, cette bande est très faible et peut être d'origine instrumentale.

La forme générale du spectre à haute énergie résiduelle et les valeurs mesurées sont en très bon accord avec le spectre UV dans l'isooctane et les spectres de dichroïsme linéaire en matrices de polymère publiés par Herbach et coauteurs [207]. Ces derniers observent également une épaule vers 3.7 eV. En outre, les résultats du calcul INDO publié par ces mêmes auteurs correspondent tout à fait aux prédictions faites à l'aide de ZINDO.

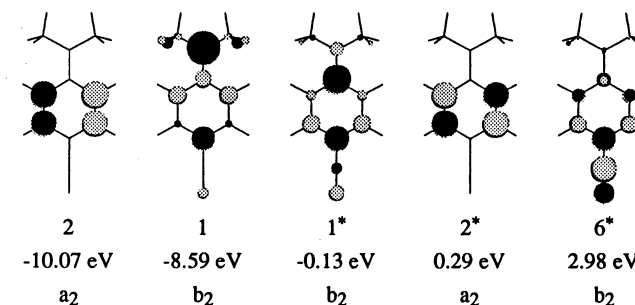


Fig. IV.7-20. Orbitales moléculaires du DMABN intervenant dans les transitions principales, leur numérotation utilisée pour définir les configurations dominantes à la fig. IV.7-19, leur énergie ϵ_{SCF} calculée par AM1 et leur représentation irréductible dans la symétrie approchante C_{2v} (le cycle benzénique est situé dans le plan xz).

En solution, la séparation des transitions $1L_a$ et $1L_b$ dépend de la polarité du solvant [208]. Enfin, le diagramme des états électroniques du DMABN donné par Köhler et coauteurs [195] correspond bien à nos valeurs pour les états singulet, mais pas pour les états triplet. Ces auteurs donnent la valeur de la bande de phosphorescence mesurée à 77 K dans de l'éthanol comme énergie du premier état triplet à 2.8 eV. L'effet du solvant est certainement très important, ce qui explique la différence avec les résultats de perte d'énergie.

MMD

Le spectre de perte d'énergie à 20 eV d'énergie résiduelle présente trois bandes centrées à 4.3, 5.46 et 6.3 eV (fig. IV.7-22). Le calcul ZINDO avec interaction de configurations indique un grand mélange des états issus de transitions entre les orbitales de type π notées 3, 2, 1, 1* et 2* à la figure IV.7-21. Ainsi, plusieurs transitions de type $\pi^* \leftarrow \pi$, représentant diverses combinaisons de ces états sont attendues entre 5.2 et 6.2 eV. Les bandes à 5.46 et 6.3 eV sont par conséquent assignées à ces transitions.

La bande à 4.3 eV est prédite comme transition $1(\pi^* \leftarrow \pi)$, composée de la combinaison linéaire en phase des configurations $1(2^* \leftarrow 1)$ et $1(1^* \leftarrow 2)$ en proportions égales. La transition de type transfert de charge $1(1^* \leftarrow 1)$ est calculée 0.5 eV en dessus, avec une force d'oscillateur plus grande (0.22 contre 0.0003 à la transition $\pi^* \leftarrow \pi$). Ces deux transitions sont probablement réunies sous la même bande.

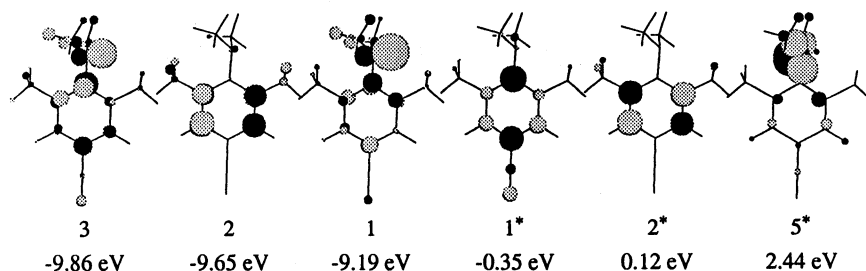


Fig. IV.7-21. Orbitales moléculaires du MMD intervenant dans les transitions principales, leur numérotation utilisée pour définir les configurations dominantes indiquées à la fig. IV.7-22 et leur énergie E_{SCF} calculée par AM1.

Le spectre est similaire au spectre UV mesuré dans l'isooctane [207] ou dans le n-pentane [208]. En outre, la première bande du spectre UV en phase gazeuse se trouve également vers 4.3 eV [196]. La détermination de la polarisation de l'absorption indique que la bande transfert de charge se trouve en dessous de la bande d'excitation locale [207]. Cette inversion de l'ordre des états par rapport au DMABN est également démontrée par des mesures d'excitation de la fluorescence et de moment dipolaire en phase gazeuse et en solution [196,198]. Il semble donc que la méthode INDO ne fonctionne pas très bien pour la

détermination de ces transitions, d'autres auteurs ayant obtenu des résultats similaires à ceux du programme ZINDO [207].

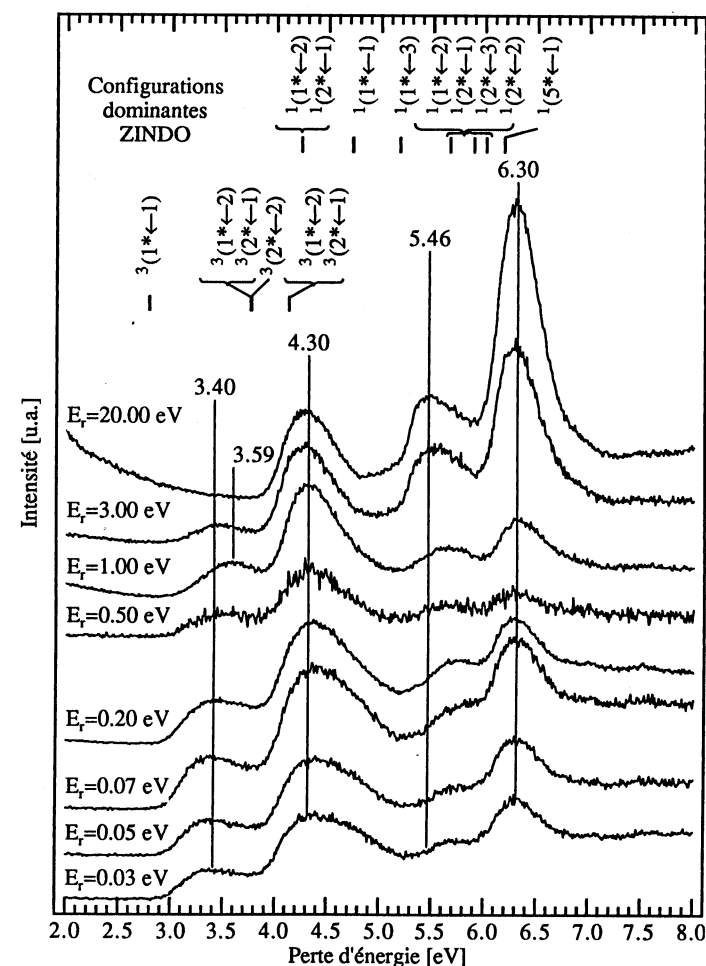


Fig. IV.7-22. Spectres de perte d'énergie du MMD et résultats du calcul semi-empirique à l'aide du programme ZINDO. Les configurations dominantes (réunies par une accolade) représentent ensemble au minimum 80% de l'état calculé par interaction de configurations. Elles sont spécifiées par rapport aux orbitales moléculaires représentées à la fig. IV.7-21.

On observe les transitions vers des états triplets sur les spectres à basse énergie résiduelle. Ces états se manifestent entre 3 et 5 eV. Ils sont responsables de l'élargissement considérable de la bande à 4.3 eV. La première transition triplet apparaît à 3.3 eV. Selon le calcul, il s'agit du triplet de type CT, bien qu'il soit prédit trop bas. L'éclatement singulet-triplet mesuré vaut environ 1 eV, ce qui semble plus raisonnable que la valeur déterminée par ZINDO (~ 2 eV). On s'attend à ce que l'éclatement S-T diminue lorsque le système π et l'orbitale n_N sont découplés par la rotation autour de la liaison C-N. Les spectres de phosphorescence indiquent un premier état triplet vers 2.6 eV (maximum de la bande) [195,198].

CBQ

De nouveau, l'interprétation des spectres de perte d'énergie est aidée par le calcul. Dans le cas du CBQ, il n'y a plus d'interaction entre l'orbitale n_N et le système benzénique. Les deux orbitales occupées de plus haute énergie sont de type π , la troisième est essentiellement la paire non liante de l'amine (fig. IV.7-23). En conséquence, la transition transfert de charge, considérée comme transition $\pi^* \leftarrow n_N$ n'est plus identique à la transition 1L_a de l'aniline et de ses dérivés.

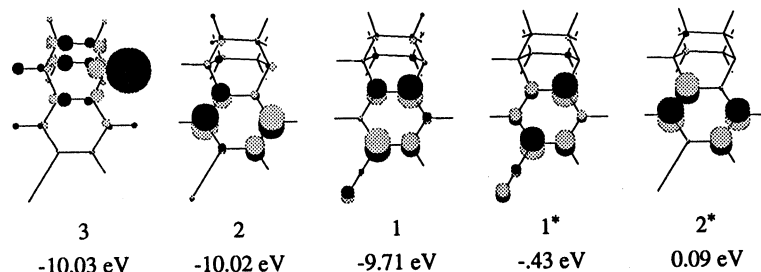


Fig. IV.7-23. Orbitales moléculaires du CBQ intervenant dans les transitions principales, leur numérotation utilisée pour définir les configurations dominantes indiquées à la fig. IV.7-24 et leur énergie ϵ_{SCF} calculée par AM1.

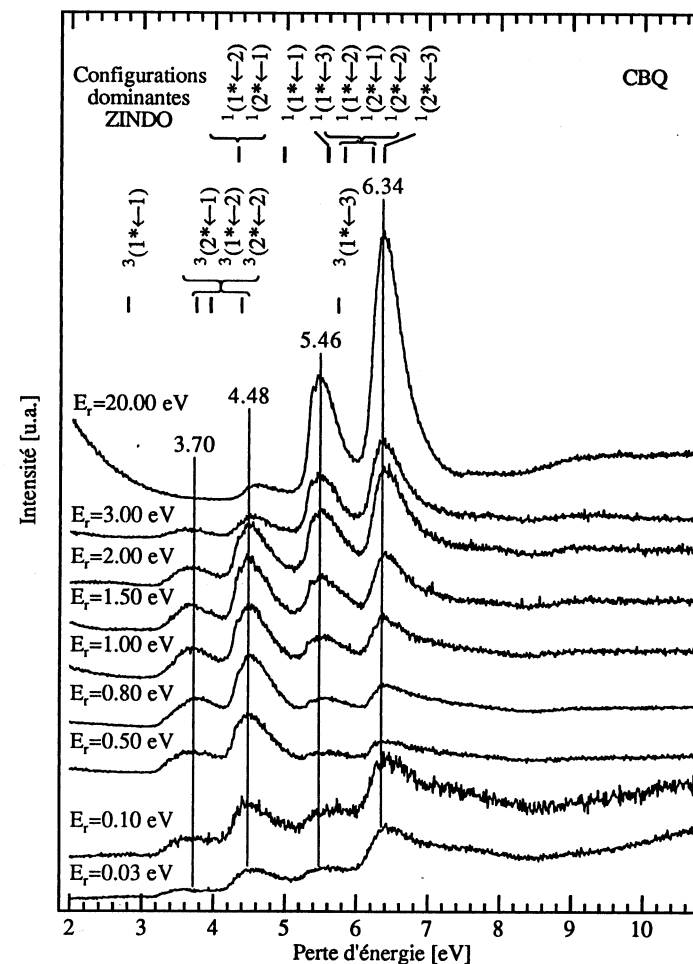


Fig. IV.7-24. Spectres de perte d'énergie du CBQ et résultats du calcul semi-empirique à l'aide du programme ZINDO. Les configurations dominantes (réunies par une accolade) représentent ensemble au minimum 80% de l'état calculé par interaction de configurations. Elles sont spécifiées par rapport aux orbitales moléculaires représentées à la fig. IV.7-23.

Le spectre à haute énergie résiduelle (fig. IV.7-24) ressemble à celui du benzène, décalé vers les basses énergies [10]. La première bande, vers 4.5 eV est attribuée à la transition 1L_b , la seconde, centrée à 5.46 eV, à la transition

1L_a . D'autres transitions $^1(\pi^* \leftarrow \pi)$ sont la source de la bande intense à 6.34 eV. La transition transfert de charge, notée $^1(1^* \leftarrow 3)$ est calculée à 5.58 eV. Cette transition possède une très faible force d'oscillateur. Elle est probablement recouverte par la transition 1L_a .

La bande centrée vers 3.7 eV sur les spectres à basse énergie résiduelle est attribuée aux diverses transitions de type $^3(\pi^* \leftarrow \pi)$. La première d'entre elles est calculée trop bas. Comme attendu, le calcul semi-empirique prédit un faible éclatement singulet-triplet pour la transition transfert de charge $\pi^* \leftarrow n_N$. L'observation des transitions 1L_b et 1L_a séparées l'une de l'autre ainsi que les valeurs des énergies est en bon accord avec les spectres d'absorption UV en solution [195,197]. Toutefois, Rotkiewicz et coauteurs observent dans les solvants polaires une épaule à la première bande vers les basses énergies qu'ils attribuent à la transition $^1(\pi^* \leftarrow n_N)$ correspondant à la formation de l'état TICT. Cette observation, corroborée par la mesure du moment dipolaire de l'état émettant [185], est en contraste avec notre calcul ainsi qu'avec celui effectué par d'autres auteurs avec le formalisme CNDO/S [185] ou AM1-CI [195].

Le spectre de phosphorescence du CBQ présente une large bande centrée vers 3 eV [195,197], soit environ 0.5 eV en dessous du premier triplet observé par perte d'énergie. L'énergie du triplet suivant est déterminée à 5.6 eV par absorption triplet-triplet [195]. Les spectres de triplet du CBQ sont très différents de ceux des aminobenzonitriles flexibles. Ils sont similaires aux spectres du benzonitrile pur [195].

BQ

Le spectre mesuré à 20 eV d'énergie résiduelle (fig. IV.7-25) est tout à fait similaire à celui du benzène [10]. Les bandes centrées à 4.7, 5.44, 6.02 et 6.7 eV sont dues aux diverses transitions $^1(\pi^* \leftarrow \pi)$ entre les orbitales moléculaires issues de la dégénérescence des orbitales e_{1g} et e_{2u} du benzène. Les transitions calculées par ZINDO sont données et les orbitales en jeu décrites à la figure IV.7.26. Le programme prédit deux transitions $^1(\pi^* \leftarrow n_N)$ à 5.88 et 6.45 eV. On ne peut pas les observer, en raison de leur très faible intensité (elles sont interdites par symétrie) et de leur proximité des transitions permises.

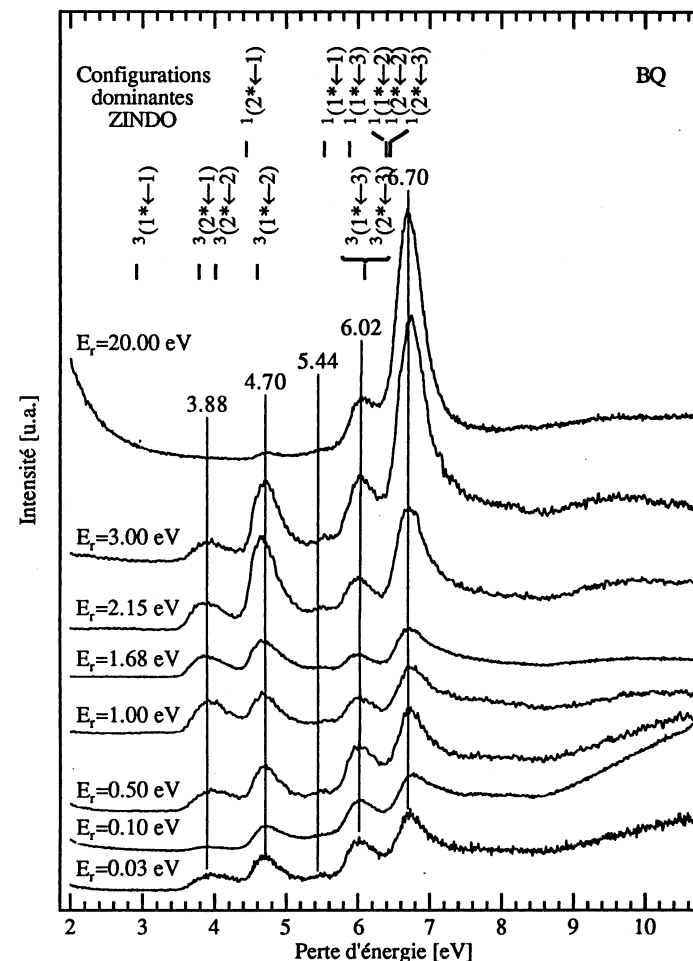


Fig. IV.7-25. Spectres de perte d'énergie de BQ et résultats du calcul semi-empirique à l'aide du programme ZINDO. Les configurations dominantes (réunies par une accolade) représentent ensemble au minimum 80% de l'état calculé par interaction de configurations. Elles sont spécifiées par rapport aux orbitales moléculaires représentées à la fig. IV.7-26.

On observe encore une bande à 3.88 eV sur les spectres mesurés à basse énergie résiduelle. Cette bande est attribuée aux transitions $^3(\pi^* \leftarrow \pi)$, attribution confirmée par les prédictions théoriques.

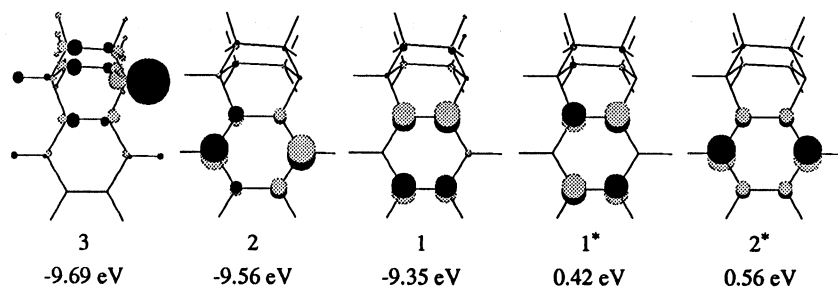


Fig. IV.7-26. Orbitales moléculaires de BQ intervenant dans les transitions principales, leur numérotation utilisée pour définir les configurations dominantes indiquées à la fig. IV.7-25 et leur énergie ϵ_{SCF} calculée par AM1.

On observe essentiellement deux différences entre les spectres de perte d'énergie de BQ et ceux de CBQ. L'addition du groupe cyano déplace les transitions $\pi^* \leftarrow \pi$ vers les basses énergies, il stabilise plus la LUMO que l'orbitale HOMO. L'autre différence réside dans l'intensité relative de la bande du CBQ à 4.3 eV. En raison de la présence d'un substituant supplémentaire, la symétrie du système benzénique est encore dégradée et les transitions deviennent "moins interdites". En outre, l'agrandissement du système π augmente le nombre de transitions, ce qui explique également l'élargissement de cette bande.

La valeur mesurée de la première bande est en bon accord avec le spectre UV mesuré dans l'isooctane [229].

IV.7.4.2. Discussion

Aucune des substances mesurées ne présente d'absorption caractéristique de l'état TICT.

En phase gazeuse, le DMABN ne présente pas de fluorescence à basse énergie [190]. La raison invoquée est que le solvant est nécessaire à la stabilisation de l'état TICT, ou en d'autres termes, qu'aucune force d'attraction vers l'état perpendiculaire n'est présente. Un calcul semi-empirique de l'énergie des deux premières transitions en fonction de l'angle de torsion prédit bien le croisement des deux surfaces de potentiel vers $\varphi=60^\circ$, mais l'état TICT (premier état excité à $\varphi=90^\circ$) est plus énergétique que l'état LE (premier état excité à $\varphi=0^\circ$)

(fig. IV.7-27). En outre, le DMABN adopte une conformation quasi plane, c'est-à-dire, il n'y a pas de molécules "pré-tournées" à l'état fondamental, dont on pourrait observer l'absorption. Si l'on effectue un calcul tenant compte de la polarité croissante du solvant, on observe une stabilisation notable de l'état TICT, tandis que l'énergie de l'état LE est augmentée [209]. Ce modèle démontre l'importance de l'environnement sur l'existence d'un état TICT.

On pourrait penser que le CBQ, avec sa conformation forçant la paire non liante du groupe amine dans le plan du système benzénique, est le composé modèle pour l'observation d'une absorption vers l'état TICT. Or, aucune transition de ce type ne peut être décelée sur les spectres de perte d'énergie. D'autre part, le calcul semi-empirique la situe beaucoup plus haut en énergie. Ici, la pyramidalisation semble jouer un grand rôle.

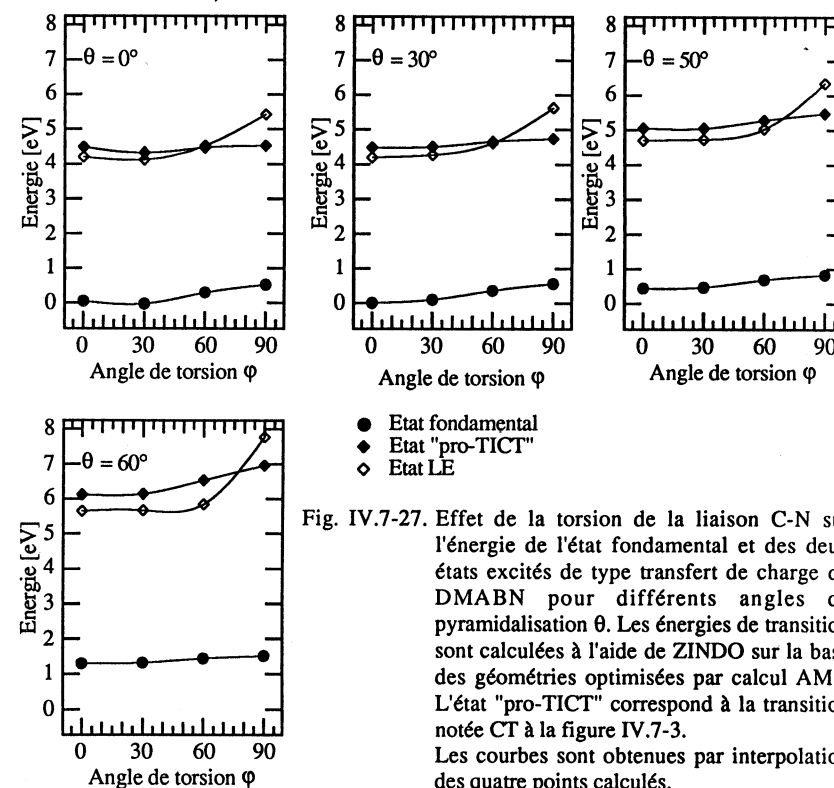


Fig. IV.7-27. Effet de la torsion de la liaison C-N sur l'énergie de l'état fondamental et des deux états excités de type transfert de charge du DMABN pour différents angles de pyramidalisation θ . Les énergies de transition sont calculées à l'aide de ZINDO sur la base des géométries optimisées par calcul AM1. L'état "pro-TICT" correspond à la transition notée CT à la figure IV.7-3. Les courbes sont obtenues par interpolation des quatre points calculés.

Afin de déterminer le rôle joué par la pyramidalisation, nous avons calculé les deux premières transitions du DMABN à différents angles de torsion et de pyramidalisation fixés. La géométrie est optimisée avec les paramètres AM1, les angles dièdres des deux substituants R du groupe amine NR_2 par rapport au cycle aromatique sont fixés et tous les autres paramètres optimisés. Les énergies sont ensuite calculées à l'aide du programme ZINDO. Les résultats sont présentés sur les figures IV.7-27 et IV.7-29.

La rotation autour de la liaison C-N provoque un croisement des courbes de potentiel des états CT et LE pour tous les angles de pyramidalisation (fig. IV.7-27). A $\varphi=90^\circ$, l'état TICT est donc plus bas que l'état localement excité. Cependant, le passage vers la conformation perpendiculaire n'est pas favorable, car l'énergie totale du système augmente.

L'augmentation de l'angle de pyramidalisation provoque une élévation des énergies de transition transfert de charge (fig. IV.7-29). Celle-ci devient très brusque au-dessus de $\theta=45^\circ$.

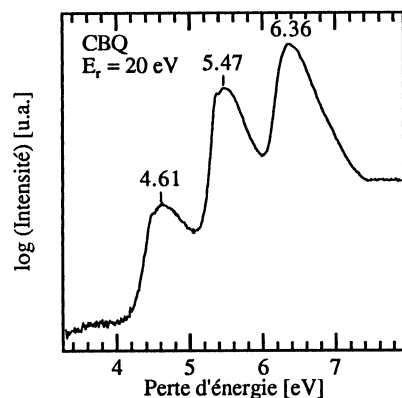


Fig. IV.7-28. Spectre de perte d'énergie de CBQ mesuré à 20 eV d'énergie résiduelle et présenté sur une échelle logarithmique. La très faible bande en dessous de 4 eV est due à un artefact instrumental.

Dans le cas représentatif du CBQ, les transitions $\pi^* \leftarrow \pi$ centrées sur le système benzénique sont plus basses en énergie que les transitions $\pi^* \leftarrow n_N$. L'effet causé par la substitution du système benzénique n'est pas pris en compte ici. Celle-ci ne devrait toutefois pas jouer de grand rôle dans l'ordre des transitions, comme l'a montré le calcul du CBQ lui-même. Au vu de ces résultats, il semble difficile de pouvoir situer la transition TICT en phase gazeuse. A cause de la pyramidalisation élevée, le CBQ n'est pas le modèle idéal. Le spectre de perte d'énergie du CBQ est présenté sur une échelle logarithmique à la figure IV.7-28.

La bonne résolution de l'expérience est démontrée par l'observation d'une structure vibratoire de la deuxième bande d'absorption. On n'observe aucune épaulement à la première bande, il n'y a donc aucune évidence pour une absorption vers l'état TICT en phase gazeuse. Ce résultat confirme la validité du calcul.

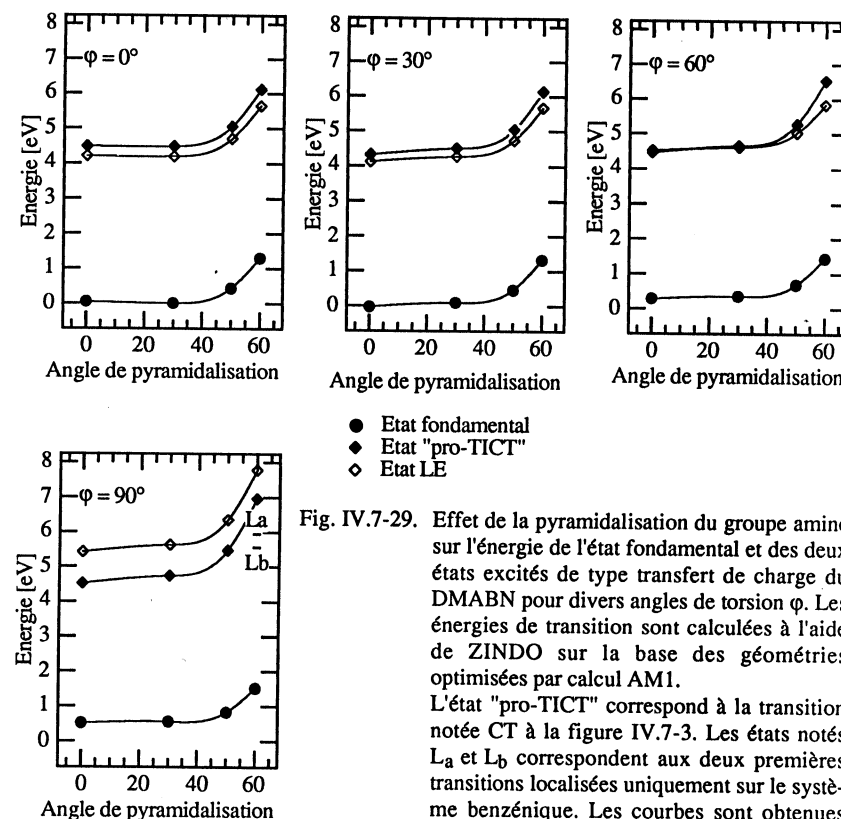


Fig. IV.7-29. Effet de la pyramidalisation du groupe amine sur l'énergie de l'état fondamental et des deux états excités de type transfert de charge du DMABN pour divers angles de torsion φ . Les énergies de transition sont calculées à l'aide de ZINDO sur la base des géométries optimisées par calcul AM1. L'état "pro-TICT" correspond à la transition notée CT à la figure IV.7-3. Les états notés L_a et L_b correspondent aux deux premières transitions localisées uniquement sur le système benzénique. Les courbes sont obtenues par interpolation des quatre points calculés.

Dans le cas du MMD, un angle de torsion de 60° est généralement accepté. Notre calcul lui confère un angle de pyramidalisation de 43° . Pour ces valeurs de φ et de θ , on prédit les deux premières transitions très proches l'une de l'autre. L'assignation des spectres de perte d'énergie est ainsi vérifiée. Le calcul du MMD donnait une transition "pro-TICT" légèrement trop haute. Cette différence peut être le report de l'erreur de calcul de la géométrie (dans cette

région, une petite variation de ϕ ou de θ provoque un changement d'énergie de transition important).

En solution, la stabilisation des états ($\pi^* \leftarrow n_N$) augmente avec la polarité du solvant. Cet effet peut être suffisant pour inverser l'ordre des premières transitions. C'est la raison pour laquelle il est possible d'observer l'absorption vers l'état TICT du CBQ en solution [197].

En conclusion, il semble qu'en phase gazeuse (par opposition à la solution), l'état TICT devient l'état excité le plus bas uniquement lorsque le groupe amino tourne autour de la liaison C_{BN}-N et devient simultanément plan. Ce changement de géométrie est possible pour le MMD, expliquant ainsi la double fluorescence de ce composé observée même en phase gazeuse [198]. Ceci n'est pas possible pour le CBQ. Nous prédisons par conséquent que l'état TICT de ce composé ne peut pas produire de fluorescence à basse énergie en phase gazeuse.

IV.7.5. Etats anioniques

En complément des spectres de perte d'énergie décrits plus haut, on a mesuré les spectres de dépendance d'énergie du DMABN, du MMD, de BQ et de CBQ. Les résultats sont présentés sur les figures IV.7-30 à IV.7-33.

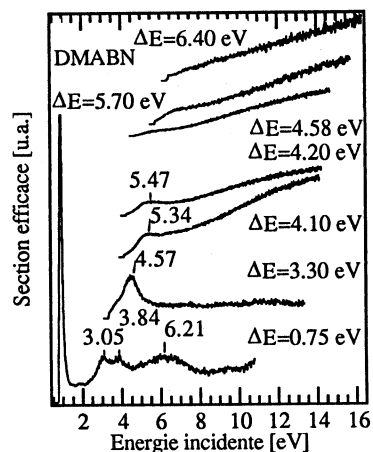


Fig. IV.7-30. Spectres d'excitation électro-nique du DMABN.

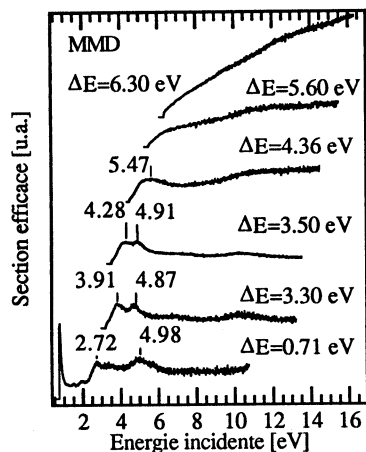


Fig. IV.7-31. Spectres d'excitation électro-nique du MMD.

Les systèmes étudiés possèdent beaucoup d'orbitales moléculaires vacantes à basse énergie. On attend en principe les deux orbitales correspondant aux orbitales dégénérées e_{2u} du benzène en dessous de 1 eV (elles sont fortement stabilisées par le groupe CN). Le groupement benzonitrile possède encore deux orbitales obtenues par combinaison linéaire des orbitales b_{2g} du benzène (π_6) et π^* du groupe cyano qui devraient être situées en dessous de 4 eV. Deux autres orbitales moléculaires se situent dans cette région: l'orbitale π^* du groupe cyano se trouvant dans le plan du système benzénique et une orbitale de type pseudo- π^* centrée sur l'atome d'azote de l'amine. La benzoquinuclidine (BQ) et son analogue CBQ possèdent encore des orbitales de type pseudo- π^* centrées sur la partie saturée.

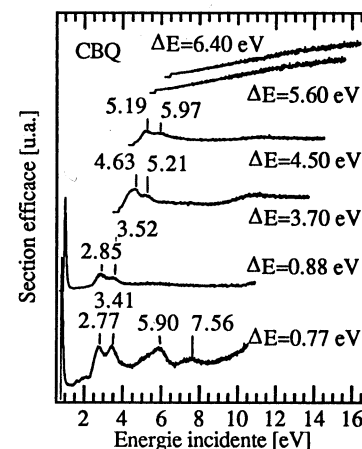


Fig. IV.7-32. Spectres d'excitation électro-nique de CBQ.

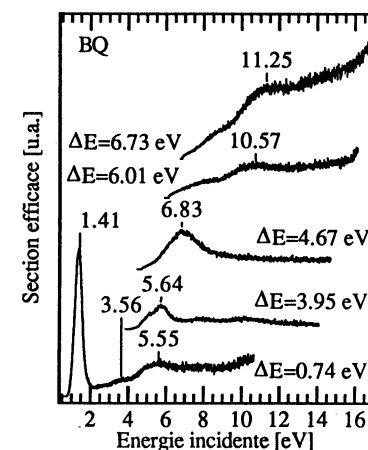


Fig. IV.7-33. Spectres d'excitation électro-nique de BQ.

Ce très grand nombre d'orbitales vacantes rend difficile l'interprétation des spectres. D'une manière générale, on attribue les bandes observées sur les spectres de dépendance d'énergie des transitions triplet (par exemple $\Delta E = 3.3$ eV pour le DMABN) à des résonances à cœur excité de type $2(\pi^* \leftarrow \pi)$. Les pics intenses à basse énergie incidente sont assignés aux résonances de forme 2Π formées par capture d'un électron dans les orbitales LUMO et LUMO+1.

Les résonances observées à 1.41 et 5.55 eV sur les spectres de BQ sont attribuées respectivement aux résonances de forme 2E_u et $^2B_{2g}$ du noyau benzénique.

IV.7.6. Conclusion

La spectroscopie photoélectronique en phase gazeuse permet d'établir de manière acceptable l'angle de torsion de dérivés du p-aminobenzonitrile. Une limite à la méthode réside dans l'évaluation des énergies des fonctions de base et de l'intégrale d'échange entre les fragments amine et benzonitrile.

Les mesures de perte d'énergie électronique en phase gazeuse ont montré qu'aucun des composés étudiés (DMABN, MMD, BQ, CBQ) ne possède un état transfert de charge comme premier état excité singulet. Des calculs semi-empiriques montrent que l'angle de pyramidalisation joue un rôle important dans la valeur de l'énergie de transition vers l'état TICT. La déstabilisation due à la pyramidalisation est compensée en solution par la stabilisation apportée par la solvation.

La mesure en phase gazeuse de composés modèles du mécanisme TICT ne permet pas de porter un jugement définitif sur ce processus en solution.

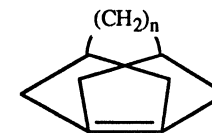
IV.8. Alcènes pyramidalisés

Le présent projet est le fruit d'une collaboration avec le groupe du Prof. W.T. Borden de l'Université de l'Etat de Washington à Seattle. Ces expériences ont été réalisées à Fribourg dans le cadre des travaux de diplôme de Knut Asmis [230] et d'Urs Meier [231]. Une partie des résultats est publiée (J. Am. Chem. Soc. **1993**, *115*(9), 3816-3817).

IV.8.1. Introduction

Les alcènes pyramidalisés sont des molécules contenant une double liaison C=C dont au moins l'un des atomes de carbone ne se trouve pas dans le plan défini par les trois atomes qui lui sont liés [232]. Cette conformation produit des effets importants sur la réactivité et la stéréosélectivité des réactions d'addition à ces composés [233-235]. Les alcènes pyramidalisés sont plus sensibles aux attaques électrophiles, certains forment alors des dimères [236]. La pyramidalisation peut être aussi bien causée par une torsion de la double liaison (par exemple dans le cyclooctène [237]) que par "pliage" le long de la double liaison. Les deux déformations ont un effet similaire sur les énergies des orbitales frontières [238]. Des calculs ont montré que la conformation non plane est préférée lorsque l'angle C=C-R est inférieur à 100° [239]. Ainsi, par exemple, tous les composés de la série bicyclo[n,1,0]alc-1(n+2)-ènes sont pyramidalisés [240]. Le degré de pyramidalisation augmente encore si la symétrie est réduite aux alentours de l'atome de carbone en question, et lorsque la densité électronique de la double liaison augmente [233].

Hrovat et Borden ont calculé la structure et les énergies des orbitales HOMO et LUMO pour la série d'oléfines obtenues en reliant les deux extrémités du bicyclo[3.3.0]oct-1(4)-ène par un pont de n groupes méthylène [241].



Leurs calculs prédisent que l'orbitale LUMO est beaucoup plus stabilisée par la pyramidalisation que l'orbitale HOMO n'est déstabilisée. En conséquence, l'énergie de la première absorption doit être plus basse pour un système non plan. Le spectre UV du tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]déc-3(7)-ène (**1**, $n=2$) présente une absorption à 245 nm [242], ce qui représente un déplacement vers le rouge considérable par rapport au bicyclooctène non ponté qui n'absorbe pas en dessus de 200 nm. Ce déplacement des états excités sera confirmé par la détermination des énergies de la première transition triplet. La mesure des énergies des orbitales frontières par spectroscopies photoélectronique (HOMO) et de transmission (LUMO) doit permettre de déterminer laquelle des deux subit le changement d'énergie le plus important lors de la déformation.

IV.8.2. Résultats expérimentaux

Notre étude de la pyramidalisation de la double liaison porte sur trois substances:

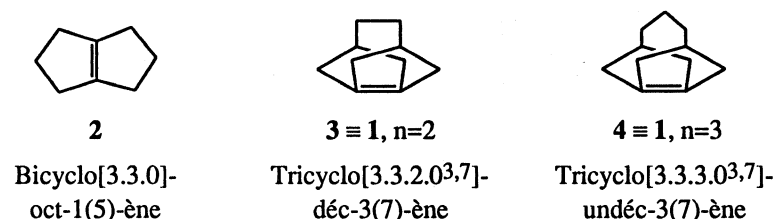


Fig. IV.8-1. Structures des composés mesurés

Le bicyclooctène **2** possède deux conformations d'énergies très proches, représentées en proportions égales en phase gazeuse [243]. L'environnement pratiquement plan de la double liaison ressemble à celui du tétraméthyléthylène. L'alcène **3** est le composé le plus pyramidalisé de la série qu'il est possible d'obtenir en phase gazeuse. La nécessité de le préparer in situ par thermolyse empêche toutefois la mesure des spectres d'impact d'électrons. L'oléfine **4** est stable et a pu être étudiée à l'aide de toutes les techniques à disposition de notre groupe.

IV.8.3. Préparation et isolation des composés

Nous avons reçu les substances **2** et **4**, synthétisées par le groupe de W.T. Borden [244], en solution dans de l'éther. Le solvant a été évacué par distillation à basse température (-68°C) contrôlée à l'aide du spectromètre photoélectronique.

L'oléfine **3** est très sensible à l'air. Elle doit être préparée in situ par décarboxylation de la butyrolactone **5**, également synthétisée par le groupe de Seattle [245]. Le gaz carbonique est éliminé par thermolyse dans un tube en quartz connecté au spectromètre photoélectronique. Le réactif et le tube de transfert vers la chambre-cible sont chauffés à 60°C. A $2 \cdot 10^{-5}$ torrs, la réaction commence vers 350°C. En dessous de 440°C, le composé **3** dimérise pour former le produit **6**. A des températures supérieures à 530°C, l'oléfine pyramidalisée peut se réarranger en diméthylène-2,6-bicyclo[2.2.2]-octane (**8**), en passant par l'intermédiaire **7** [242,246]. Le passage de **3** à **7** est l'opposé du réarrangement du vinylcyclopropane en cyclopentène [247]. Ces différentes réactions sont schématisées à la figure IV.8-2. Les structures de la lactone de départ et du dimère récupéré après la thermolyse ont été vérifiées par résonance magnétique nucléaire de proton.

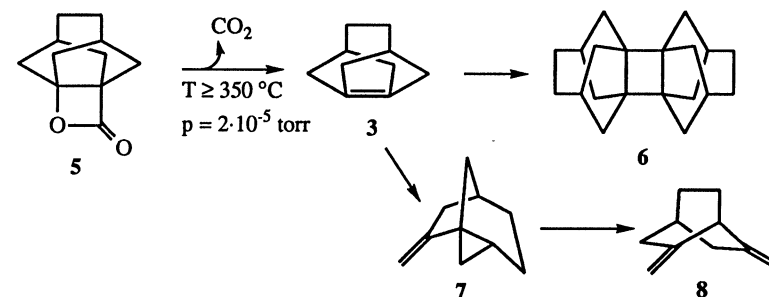


Fig. IV.8-2. Produits de thermolyse du 2-oxatétra[4.4.1^{4,9}.0^{1,4}]-dodécane-3-one.

Les spectres photoélectroniques mesurés à diverses températures de thermolyse sont présentés à la figure IV.8-3.

Trois structures marquées apparaissent successivement lorsque la température augmente. Une bande centrée à 8.02 eV apparaît à 375°C, en même temps que

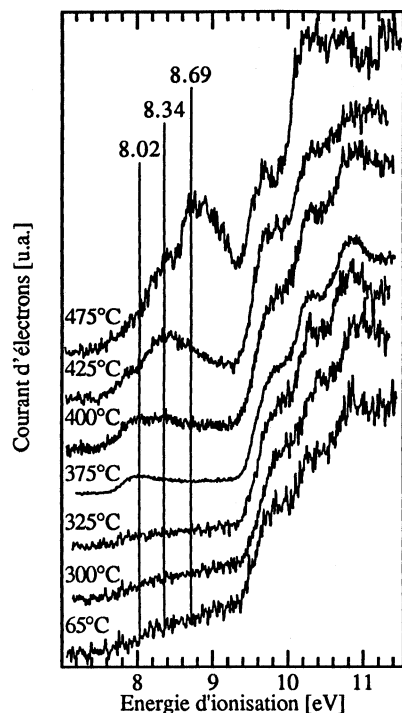


Fig. IV.8-3. Spectres photoélectroniques des produits de la thermolyse de 5. La température a été calibrée à vide.

les pics d'ionisation du CO_2 émergent à 13.77 eV (non représentés ici). Elle est attribuée à la première ionisation de l'alcène pyramidalisé. Si l'on chauffe encore, on observe une bande à 8.34 eV, bien marquée à 425°C. Il s'agit de l'ionisation de l'intermédiaire de réarrangement 7. Ensuite, elle cède la place au produit final 8 qui présente une ionisation à 8.7 eV. Cette interprétation est essentiellement basée sur les températures de pyrolyse [246]. Les hydrocarbures saturés ont en général un potentiel d'ionisation supérieur à 10 eV [72]. Par comparaison avec d'autres systèmes méthyléniques (isobutène: 9.5 eV, méthylènenecyclopropane: 9.7 eV), il est peu probable que les composés 7 et 8 aient un potentiel d'ionisation inférieur à celui de l'oléfine pyramidalisée. Les calculs *ab initio* [241] et semi-empiriques [230] montrent que parmi les trois composés, 3 possède la HOMO de plus haute énergie.

IV.8.4. Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-ène (hexahydropentalène)

IV.8.4.1. Spectre photoélectronique

Le spectre photoélectronique du bicyclooctène de référence (fig. IV.8-4) présente une bande structurée située entre 8 et 9 eV, ainsi qu'une série de bandes non résolues en dessus de 10 eV. On peut lire les potentiels d'ionisation adiabatique (8.11 eV) et vertical (8.29 eV) sur la première bande, assignée à l'ionisation de l'orbitale π . Ces valeurs sont inférieures de 0.15 eV aux potentiels d'ionisation du tétraméthyléthylène [231]. Cette légère déstabilisation de

l'orbitale HOMO est provoquée par l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$. La différence de 2 eV par rapport à l'éthylène est due essentiellement à l'interaction des orbitales pseudo- π des groupes méthyle avec la HOMO [248,249]. La structure est causée par deux modes de vibration du cation de nombre d'onde $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}} = 1460 \text{ cm}^{-1}$ et $\tilde{\nu}_{\text{S}} = 660 \text{ cm}^{-1}$. Le premier de ces modes est attribué à l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$, affaiblie par l'ionisation. La vibration correspondante de la molécule neutre apparaît à 1685 cm^{-1} . $\tilde{\nu}_{\text{S}}$ correspond à un ou plusieurs modes de vibration du squelette. Une série de pics correspond à l'excitation du mode $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ pur, la seconde série, d'intensité plus faible, à une combinaison des deux modes.

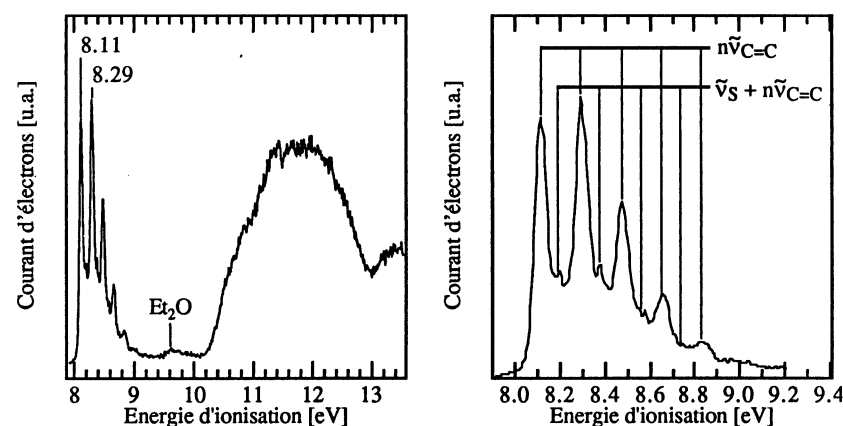


Fig. IV.8-4. Spectre photoélectronique de 2 et agrandissement de la première bande.

IV.8.4.2. Spectres de perte d'énergie

Les spectres de perte d'énergie du bicyclooctène 2 sont dominés par des transitions vers des états Rydberg (fig. IV.8-5 et IV.8-6). La première bande du PES aide à l'interprétation des nombreuses excitations convergeant vers le potentiel d'ionisation. Un résumé de ces transitions est donné à la table IV.8-1. Sur les spectres à basse et moyenne énergie résiduelle, on reconnaît la transition $^3(\pi, \pi^*)$ centrée à 4.2 eV. On estime l'énergie d'absorption vers l'état singulet correspondant à 6.5 eV. Cette transition de valence est mélangée aux transitions Rydberg. L'éclatement singulet-triplet ainsi déterminé vaut 2.3 eV. La transition

$^3(\pi, \pi^*)$ de l'éthylène est peu affectée par la substitution, elle reste centrée vers 4.2 eV [250]. L'ajout des groupes méthyle semble donc affecter semblablement les orbitales π et π^* . Il n'en va pas de même pour la première transition de Rydberg et dans une moindre mesure la transition $^1(\pi, \pi^*)$ qui subissent un déplacement vers le rouge lors de la substitution [251]. La "fermeture" du tétraméthyleéthylène en hexahydropentalène (2) ne provoque pas de grand changement. Les deux molécules peuvent donc servir de point de départ pour l'étude de la pyramidalisation de la double liaison.

La faible bande située à 5.02 eV sur le spectre mesuré à 50 meV d'énergie résiduelle et décalée à énergie résiduelle de 120 meV est attribuée à une résonance de Feshbach. Son caractère peut être déterminé à l'aide de la différence d'énergie avec son état parent. Cette différence vaut approximativement

$$\Delta E = \frac{R}{8(n-\delta)^2} \quad (\text{IV.8.1})$$

où R est la constante de Rydberg, n le nombre quantique principal de l'orbitale de Rydberg en question et δ le défaut quantique [27]. Dans ce cas, la différence permet d'attribuer cette résonance à l'état $^2(\pi, 3s^2)$ de l'anion.

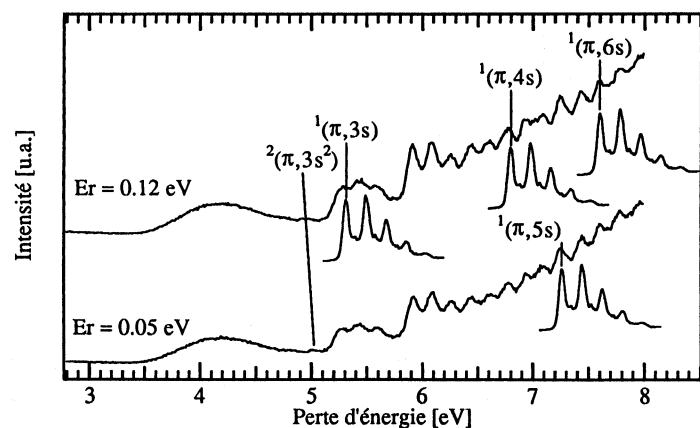


Fig. IV.8-5. Spectres de perte d'énergie de 2 à basse énergie résiduelle.

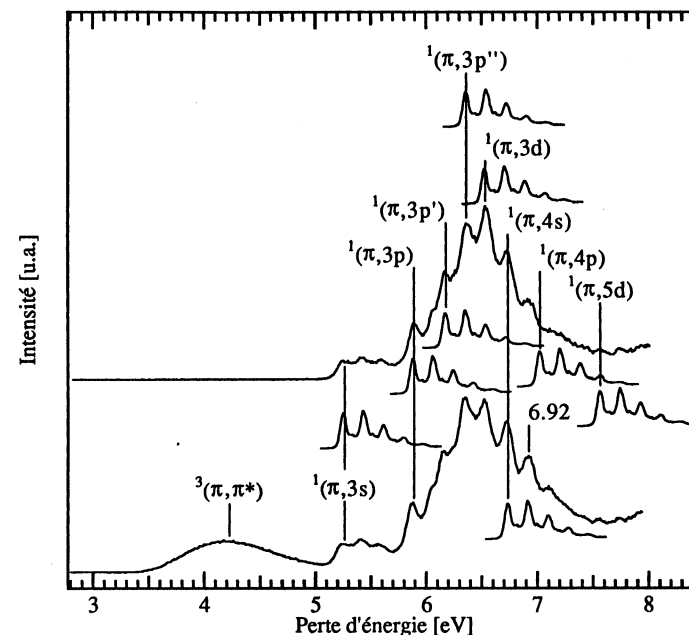


Fig. IV.8-6. Spectres de perte d'énergie de 2 à haute et moyenne énergie résiduelle.

Energie [eV]	Assignment	δ
4.22 a	$^3(\pi, \pi^*)$	
5.24 b	$^1(\pi, 3s)$	0.823
5.88 b	$^1(\pi, 3p)$	0.530
6.16 b	$^1(\pi, 3p')$	0.359
6.36 b	$^1(\pi, 3p'')$	0.212
6.50 a	$^1(\pi, \pi^*)$	
6.53 b	$^1(\pi, 3d)$	0.066
6.72 b	$^1(\pi, 4s)$	0.872
7.01 b	$^1(\pi, 4p)$	0.484
7.26 b	$^1(\pi, 5s)$	1.000
7.56 b	$^1(\pi, 5d)$	0.027
7.60 b	$^1(\pi, 6s)$	0.836

Table IV.8-1. Transitions électroniques de 2 observées par spectroscopie de perte d'énergie.

a) E_{vert}

b) $E_{\text{v}}=0$

IV.8.4.3. Spectres d'anions

La détermination des états de l'anion de l'hexahydripentalène se fait à l'aide des spectres de transmission et de perte d'énergie. Chacune de ces techniques permet d'observer la résonance de forme $2\pi^*$ située à 2.45 eV. On aperçoit deux résonances de forme $2\sigma^*$ centrées à 5.9 et 8.7 eV sur le spectre d'excitation vibratoire et légèrement décalées sur le spectre de transmission. Elles sont dues à la capture de l'électron par une ou plusieurs orbitales non liantes du squelette de la molécule. La dépendance d'énergie de la transition $^3(\pi, \pi^*)$ présente une bande marquée à 7.44 eV. Elle est attribuée à la formation d'une résonance à coeur excité $^2(\pi, \pi^{*2})$. La structure fine en dessous de 2 eV sur le spectre de transmission est probablement due à un artefact instrumental.

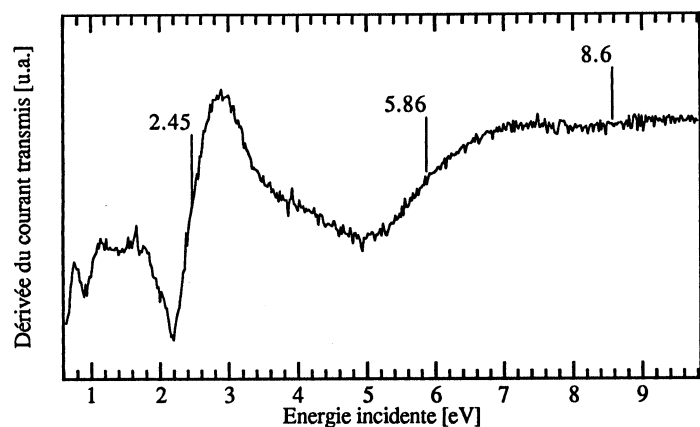


Fig. IV.8-7. Dérivée du spectre de transmission de 2.

Les énergies des résonances observées sont comparées aux valeurs calculées selon trois méthodes différentes :

- calcul ab initio de la molécule neutre dans la base 6-31G. Chen et Gallup [36] ont établi une corrélation entre les énergies ϵ_{VO} des orbitales virtuelles obtenues à l'aide de la théorie du champ autocohérent (*self-consistent-field SCF*) et les valeurs expérimentales des résonances E_{exp} associées par le théorème de Koopmans.

Cette relation est donnée par

$$\epsilon_{VO} = 1.31 \cdot E_{exp} + 2.33 \text{ eV} \quad (\text{IV.8.2})$$

- calcul ab initio des états de l'anion dans la base 6-31G, avec interaction de configurations. On ajoute l'affinité électronique expérimentale aux valeurs calculées. Le calcul est effectué dans la géométrie optimisée de la molécule neutre.
- calcul semi-empirique ZINDO des états de l'anion, avec interaction de configurations. L'affinité électronique expérimentale est ajoutée aux valeurs calculées. De nouveau, le calcul est effectué pour la géométrie optimisée par calcul AM1.

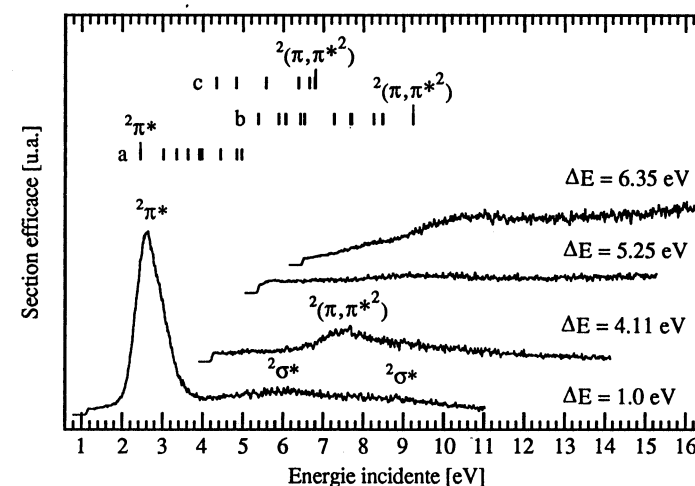


Fig. IV.8-8. Spectres d'excitations vibratoire et électronique de 2 et comparaison avec les résultats des calculs. On a ajouté l'affinité électronique expérimentale aux énergies des transitions de l'anion calculées.

- 6-31G (neutre), énergies calculées des orbitales vacantes (théorème de Koopmans) calibrées avec la relation de Chen et Gallup [128].
- 6-31G/CI (anion), énergies des transitions de l'anion calculées + affinité électronique expérimentale.
- ZINDO /CI (anion), énergies des transitions de l'anion calculées + affinité électronique expérimentale.

Les énergies obtenues sont reportées dans la table IV.8-2 et au-dessus des spectres de dépendance d'énergie (fig. IV.8-8). La désignation des états est basée sur la symétrie C_{2v} pour les orbitales moléculaires déterminées par ZINDO. Les représentations sont numérotées à partir des orbitales de valence. L'axe z est l'axe de symétrie C_2 , l'axe y est celui de la double liaison. Seules sont données les énergies des résonances de forme, sauf pour l'état $2(\pi, \pi^*)$.

Etat	Exp. (Méthode ^a)	6-31G neutre	6-31G / CI ^b anion	ZINDO ^b anion
$2\pi^*$	2.45 (ETS, EDS, EELS)	2.50	4.31 ^c	0.99 ^c
$2(\pi, 3s^2)$	5.02 (EELS)			
$2\sigma^*$	5.9 (ETS, EDS)	3.07, 3.40, 3.68, 3.96, 4.02, 4.48, 4.89, 5.01, ...	5.38, 5.88, 6.06, 6.42, 6.52, 7.26, ...	4.33 $2(6B_2)$ 4.83 $2(9A_1)$ 5.57 $2(8B_1)$ 6.38 $2(4A_2)$ 6.65 $2(9B_1)$ 6.79
$2(\pi, \pi^*)$	7.44 (EDS)		9.23	
$2\sigma^*$	8.7 (ETS, EDS)		7.67, 7.71, 8.25, ...	

Table IV.8-2. Etats de l'anion de 2 déterminés expérimentalement et calculés selon plusieurs méthodes. Les valeurs sont données en eV.

a) ETS: transmission électronique, EELS: perte d'énergie, EDS: dépendance d'énergie.

b) valeurs calculées pour les transitions de l'anion + affinité électronique expérimentale (sauf si noté ^c).

c) différence entre énergies totales du neutre et de l'anion.

Une première remarque concerne les méthodes semi-empiriques. Le calcul avec interaction de configurations effectué à l'aide du programme ZINDO est basé sur la géométrie déterminée par la méthode AM1. Ces paramètres sont ajustés pour donner une bonne enthalpie de formation et une bonne géométrie des molécules neutres [37,252]. Cette méthode donne une bonne correspondance pour les énergies d'excitation de l'anion. Ainsi, si l'on fait correspondre l'affinité électronique calculée à la valeur expérimentale, la prédiction des résonances $2\sigma^*$ et $2(\pi, \pi^*)$ est tout à fait acceptable.

Le calcul ab initio de la molécule neutre prédit une bonne valeur de l'affinité électronique. Par contre, les énergies des états excités de l'anion ne sont pas satisfaisantes, les orbitales σ^* sont trop proches l'une de l'autre. La formule empirique donnant les énergies des états de l'anion à l'aide du théorème de Koopmans fonctionne assez bien pour des petites molécules [36,253]. Le

système étudié ici est beaucoup plus grand et comporte de nombreuses orbitales σ^* dans un petit domaine d'énergies. Il devient alors difficile de faire correspondre les états calculés à l'observation expérimentale.

Le calcul ab initio de l'anion avec interaction de configurations prédit correctement les domaines d'énergie des états excités de l'anion, bien que l'affinité électronique ainsi déterminée (différence des énergies totales de l'anion et du neutre) soit beaucoup trop grande.

IV.8.5. Tricyclo[3.3.2.0^{3,7}]-déc-3(7)-ène

IV.8.5.1. Spectre photoélectronique

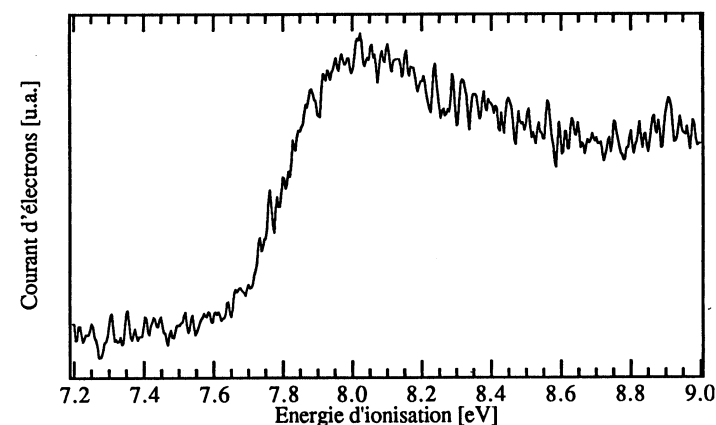


Fig. IV.8-9. Spectre photoélectronique de 3.

La première bande du spectre photoélectronique de l'oléfine n=2 est présentée de nouveau à la figure IV.8-9. On attribue le maximum centré à 8.02 eV à l'ionisation à partir de la HOMO. La différence entre cette valeur et le potentiel d'ionisation verticale du bicyclooctène 2 est de 0.27 eV, concorde avec le calcul ab initio [241]. Contrairement au spectre du composé de référence, celui-ci n'est pas structuré. Ceci est dû à la fois à des raisons physiques et à des raisons expérimentales. La fréquence de l'élongation C=C de la molécule neutre vaut 1557 cm⁻¹ [242]. Si la longueur de la double liaison du cation 3 est du même

ordre de grandeur que celle du cation de **2**, on doit voir une structure d'environ 1450 cm^{-1} , soit 0.18 eV . Dans une molécule de cette taille, de nombreux modes vibratoires peuvent être excités, cachant une structure plus large. La préparation de la molécule par pyrolyse lui confère une énergie interne considérable, ce qui provoque un élargissement thermique des bandes. Enfin, le rapport signal-bruit n'est pas favorable à l'observation de structure fine en raison du temps d'accumulation relativement bref.

IV.8.6. Tricyclo[3.3.3.0^{3,7}]-undéc-3(7)-ène

IV.8.6.1. Spectre photoélectronique

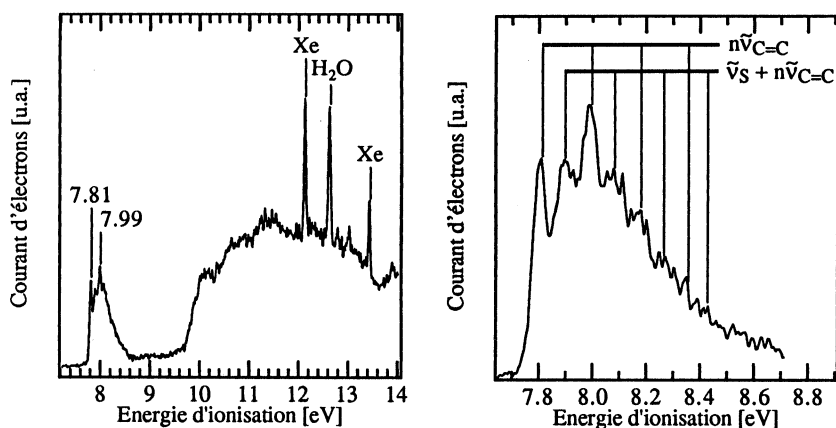


Fig. IV.8-10. Spectre photoélectronique de **4** et agrandissement de la première bande.

Le potentiel d'ionisation verticale de l'oléfine $n=3$ est mesuré à 7.99 eV (fig. IV.8-10). Cette valeur est proche de celle mesurée pour l'alcène **3**, confirmant la prédiction selon laquelle l'orbitale HOMO est peu affectée par la pyramidalisation. La première bande est structurée. On peut déterminer le potentiel d'ionisation adiabatique, 7.81 eV et deux modes de vibration. On assigne la fréquence $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ de 1484 cm^{-1} à l'élongation de la double liaison. Une seconde série de pics séparés par le même intervalle apparaît, décalée d'une valeur $\tilde{\nu}_s$ de 718 cm^{-1} . Cette fréquence est attribuée à un ou plusieurs modes de déformation

du squelette saturé, analogues aux mouvements hors du plan des groupes méthylène du bicyclooctène **2**. Dans le cas de l'oléfine $n=3$, la plus basse symétrie et par conséquent le nombre supérieur de modes vibratoires permis renforce l'intensité des pics de la deuxième série. Cette interprétation renforce l'explication proposée pour l'absence de structure du spectre photoélectronique de **3**.

Au-dessus de 10 eV , on trouve les ionisations à partir des orbitales σ du squelette de la molécule, de même que pour les alcanes et cycloalcanes [72].

IV.8.6.2. Spectres de perte d'énergie

On a mesuré les spectres de perte d'énergie pour les énergies résiduelles 0.03 , 0.1 , 0.5 , 2.1 et 20 eV . L'ensemble de ces spectres est présenté sur les figures IV.8-11 et IV.8-12. A basse énergie résiduelle, on observe une résonance de forme vers 1.75 eV . La transition $^3(\pi, \pi^*)$ se trouve à 3.5 eV . Sur le spectre à énergie résiduelle de 20 eV , on observe une partie structurée, précédée d'une bande large et lisse. Cette dernière bande est nouvelle par rapport au spectre du bicyclooctène. Elle est attribuée à la transition $^1(\pi, \pi^*)$ dont on situe le maximum à 5.4 eV . L'éclatement singulet-triplet vaut 1.9 eV , inférieur de 0.4 eV à celui de **2** où l'interpénétration des orbitales $2p_\pi$ est plus grande.

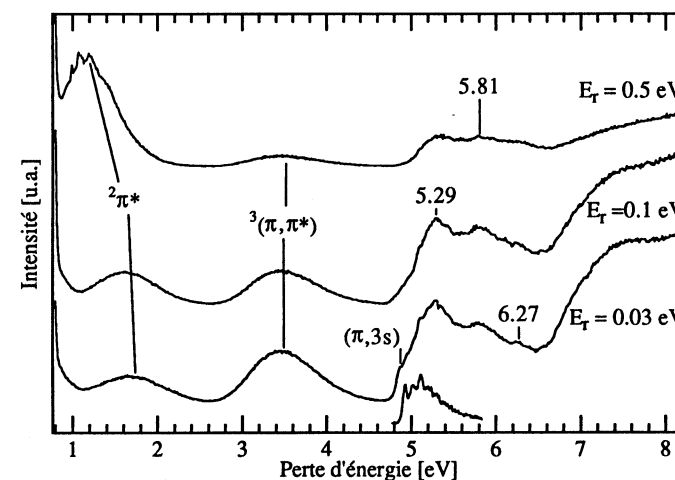


Fig. IV.8-11. Spectres de perte d'énergie de **4** à basse énergie résiduelle.

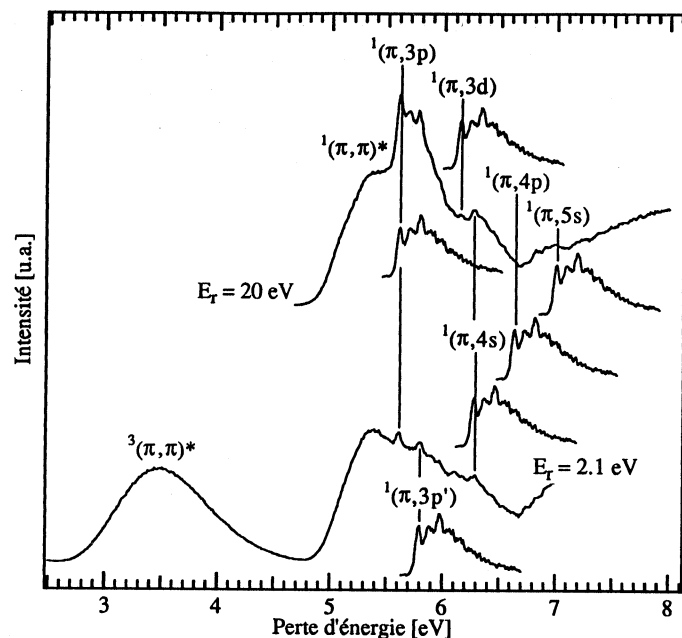


Fig. IV.8-12. Spectres de perte d'énergie de 4 à haute et moyenne énergie résiduelle.

Energie [eV]	Assignment	δ
3.50 a	$3(\pi, \pi^*)$	
4.87 b	$1(\pi, 3s)$	0.849
5.40 a	$1(\pi, \pi^*)$	
5.61 b	$1(\pi, 3p)$	0.514
5.79 b	$1(\pi, 3p')$	0.405
6.08 b	$1(\pi, 3d)$	0.196
6.26 b	$1(\pi, 4s)$	1.038
6.65 b	$1(\pi, 4p)$	0.576
6.82 b	$1(\pi, 4d)$	0.293
7.00 b	$1(\pi, 5s)$	0.902

Table IV.8-3. Transitions électroniques de 4 observées par spectroscopie de perte d'énergie.

a) E_{vert} . b) $E_{\text{v}}=0$

En solution dans du pentane, l'oléfine $n=3$ absorbe à 217 ± 5 nm, soit 5.71 eV [244]. Outre l'effet de solvant, la différence avec la valeur obtenue est due au fait que les transitions vers les états de Rydberg sont généralement affaiblies en phase condensée ou sous pression de gaz inerte [25,254]. Les états de Rydberg étant très diffus, ils sont beaucoup plus sensibles aux interactions avec leur environnement que les états de valence. Le spectre UV en solution apparaît alors déplacé vers les hautes énergies.

La comparaison de la partie structurée avec la première bande du spectre photoélectronique permet l'attribution des nombreuses transitions Rydberg observées.

IV.8.6.3. Spectres d'anions

Le spectre de transmission permet de déterminer l'affinité électronique de l'oléfine $n=3$. La bande observée à 1.75 eV est due à la capture d'un électron dans l'orbitale vacante de plus basse énergie. La déformation du système π stabilise cette orbitale de 0.67 eV par rapport à celle du bicyclooctène. Hrovat et Borden ont calculé une différence d'énergie de 0.8 eV entre les LUMO de ces deux systèmes, en bon accord avec la mesure [241].

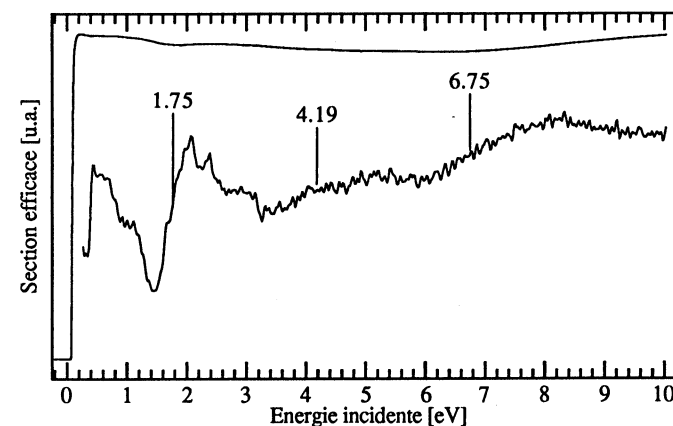


Fig. IV.8-13. Spectre de transmission électronique de 4 et dérivée du courant transmis.

Les structures fines de ce spectre sont dues à du focusing. On observe encore deux résonances de forme σ^*2 à 4.19 et 6.75 eV, plus nettes encore sur les spectres de dépendance d'énergie.

Sur le spectre d'excitation vibratoire, la résonance de forme est située à 1.8 eV. Une bande étroite, centrée à 5.65 eV apparaît sur le spectre de dépendance d'énergie de la transition ${}^3(\pi, \pi^*)$. Elle indique la présence d'une résonance à coeur excité ${}^2(\pi, \pi^*2)$. Les autres bandes sont attribuées à des résonances de forme, bien que celle à 10.14 eV puisse être une résonance à coeur excité.

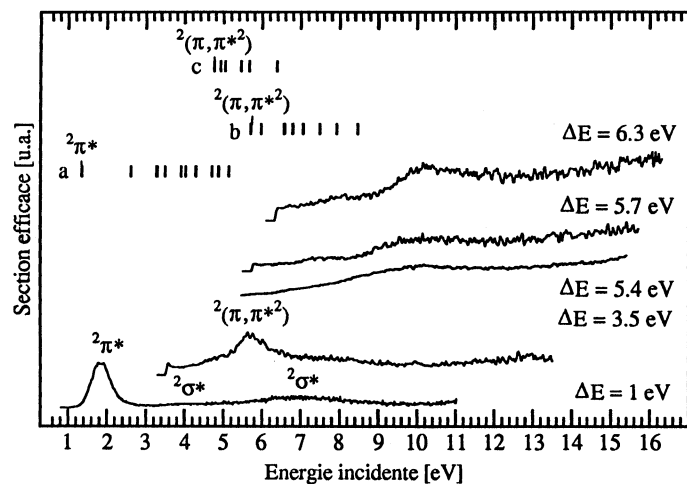


Fig. IV.8-14. Spectres d'excitations vibratoire et électronique de 4 et comparaison avec les résultats des calculs. On a ajouté l'affinité électronique expérimentale aux énergies des transitions de l'anion calculées.

a) 6-31G (neutre), énergies calculées des orbitales vacantes (théorème de Koopmans) calibrées avec la relation de Chen et Gallup [128].

b) 6-31G/CI (anion), énergies des transitions de l'anion calculées + affinité électronique expérimentale.

c) ZINDO/CI (anion), énergies des transitions de l'anion calculées + affinité électronique expérimentale.

Les méthodes de calcul utilisées pour le bicyclooctène 2 ont également été appliquées ici. Les résultats sont comparés aux valeurs expérimentales dans la table IV.8-4 et à la figure IV.8-14.

Les calculs semi-empiriques (ZINDO) rendent très bien compte de la différence d'énergie de 2 eV de la résonance ${}^2(\pi, \pi^*2)$ entre les deux molécules. Les états ${}^2\sigma^*$ sont peu séparés et la résonance de 4.19 eV n'est pas prédite.

La méthode ab initio prédit de nouveau l'affinité électronique de manière acceptable. La méthode de Chen et Gallup ne fonctionne pas dans ce cas pour les états supérieurs. Ceci peut être dû au grand nombre d'orbitales σ^* de cette molécule.

Le calcul ab initio de l'anion avec interaction de configurations effectué dans la géométrie du neutre donne une excellente correspondance avec la mesure. Cet effet est attendu, car l'expérience livre les énergies verticales. L'affinité électronique déterminée comme différence des énergies totales de l'anion et du neutre est de nouveau trop élevée.

Dans le cas des alcènes étudiés ici, le calcul ab initio avec interaction de configurations reste la méthode de choix pour prédire les énergies des états excités de l'anion.

Etat	Exp. (Méthode ^a)	6-31G neutre	6-31G / CI ^b anion	ZINDO ^b anion
${}^2\pi^*$	1.75 (ETS, EDS, EELS)	1.35	2.73 ^c	0.17 ^c
${}^2\sigma^*$	4.19 (ETS, EDS)	2.62, 3.28, 3.30, 3.50, 3.91, 4.03, 4.29, 4.71, 4.88, 5.14, ...	3.96	
${}^2(\pi, \pi^*2)$	5.65 (EDS)		5.97	4.76
${}^2\sigma^*$	6.75 (ETS, EDS)		6.56, 6.59, 6.79, 7.06	4.93 ${}^2(21A')$ 5.05 ${}^2(20A')$ 5.46 ${}^2(14A'')$ 5.67 ${}^2(19A')$ 6.38 ${}^2(23A')$
${}^2\sigma^*$	7.45 (EDS)		7.49, 7.92, 8.46, ...	
${}^2\sigma^*$	10.14 (EDS)			

Table IV.8-4. Etats de l'anion de 4 déterminés expérimentalement et calculés selon plusieurs méthodes. Les valeurs sont données en eV.

a) ETS: transmission électronique, EELS: perte d'énergie, EDS: dépendance d'énergie.

b) valeur calculée pour les transitions de l'anion + affinité électronique expérimentale.

c) différence entre énergies totales du neutre et de l'anion.

IV.8.7. Récapitulation des résultats

Les valeurs expérimentales obtenues pour les composés 2-4 sont présentées en caractère gras à la figure IV.8-15. Les potentiels d'ionisation, affinités électroniques et énergies des premières transitions de valence et Rydberg d'autres molécules de référence sont également indiqués sur ce schéma.

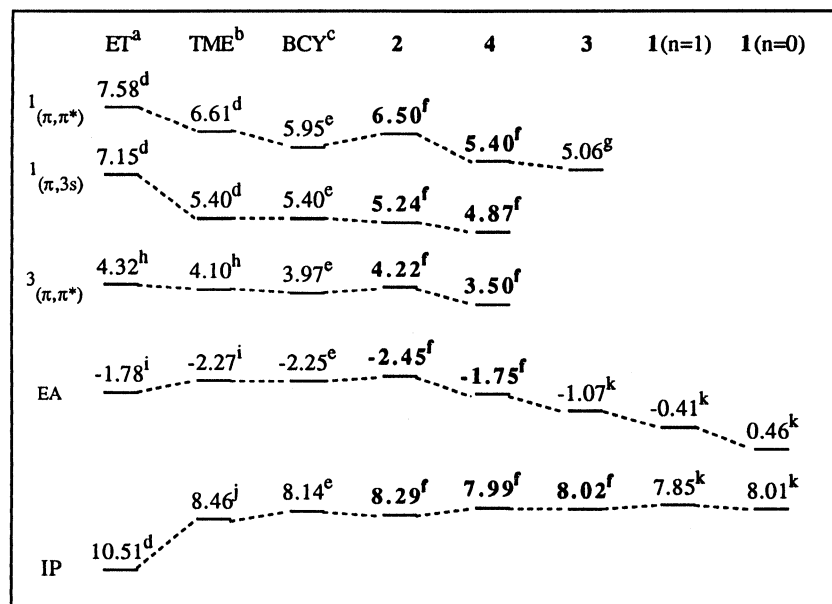


Fig. IV.8-15. Comparaison des valeurs énergétiques concernant les orbitales frontières de divers alcènes (potentiels d'ionisation verticaux IP, affinité électronique AE, premières transitions de valence singulet et triplet, première transition Rydberg).

Toutes les valeurs sont données en eV.

- a) Éthylène b) Tétraméthyléthylène
 c) Bicyclohexylidène d) Réf. [254]
 e) Réf. [255] f) Ce travail
 g) Réf. [242] h) Réf. [250]
 i) Réf. [251] j) Réf. [231]

k) Extrapolation basée sur les valeurs expérimentales pour 2 et les différences avec 2 calculées par Hrovat et Borden [241].

L'évaluation des résultats se fait à partir de l'éthylène. Lorsqu'on ajoute quatre groupes méthyle à cette molécule, ses orbitales frontières sont déstabilisées. L'interaction des orbitales pseudo- π provoque une extension du système. La HOMO étant plus affectée que la LUMO, les énergies des premières transitions du tétraméthyléthylène (TME) sont plus faibles que celles de l'éthylène.

La cyclisation du TME peut se faire de deux manières. On obtient le bicyclohexylidène (BCY) en reliant les groupes méthyles vicinaux par une chaîne de trois groupes méthylène et le bicyclooctène 2, en intercalant un groupe méthylène entre deux méthyles cis. Les angles R-C-R sont plus petits pour le BCY que pour 2. Par conséquent, l'environnement de la double liaison devient moins plan dans le BCY [239]. Cette oléfine peut être légèrement pyramidalisée anti (par rapport au plan de la double liaison), soit dans la direction la plus favorable [256]. Il en résulte une déstabilisation de la HOMO par rapport au TME plus importante que pour 2 et un affaiblissement de la double liaison. Cet effet est traduit par une fréquence de vibration de la liaison C=C plus faible (1350 cm⁻¹ [255]) que pour 2 (1685 cm⁻¹ [242]).

Les composés 2, 3 et 4 amorcent la série d'alcènes toujours plus pyramidalisés proposée par Hrovat et Borden [241]. Les valeurs expérimentales suivent les tendances prédites. Le rapprochement des orbitales HOMO et LUMO est vérifié par spectroscopie d'absorption. Cet effet est surtout valable pour les transitions de valence, singulet et triplet. Les transitions vers les états de Rydberg épousent généralement les variations du potentiel d'ionisation [251]. Ce parallélisme est observé pour le passage de 2 à 4. Les potentiels d'ionisation des alcènes pyramidalisés sont tous similaires. Ceux de 1(n=1) et 1(n=0) sont obtenus en ajustant les valeurs calculées par Hrovat et Borden sur le potentiel expérimental de 2. Par contre, l'énergie de l'orbitale LUMO décroît fortement entre 2 et 4, amorçant la stabilisation prédite.

IV.8.8. La pyramidalisation

Par définition, l'angle de pyramidalisation ϕ est l'angle compris entre le plan défini par le carbone doublement lié et ses deux substituants R et le prolongement de la double liaison (fig. IV.8-16) [256]. La valeur de cet angle est positive lorsque les substituants sont du même côté de la double liaison (pyramidalisation syn).

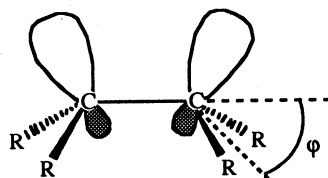


Fig. IV.8-16. Représentation de l'angle de pyramidalisation.

Cette déformation provoque un mélange des orbitales atomiques p_π et sp^2 du carbone. On parle de réhybridation [236,257]. Haddon a mis au point une méthode appelée analyse vectorielle de l'axe de l'orbitale π (π -Orbital Axis Vector Analysis, POAV) permettant de traiter les systèmes π tridimensionnels [258]. Cette démarche permet de calculer le caractère p (coefficient \bar{n}) des orbitales σ ($sp^{\bar{n}}$) formant les liaisons et le caractère s (coefficient m) de l'orbitale p_π ($s^m p$). La relation IV.8.3 lie \bar{n} et m .

$$\bar{n} = 3m + 2 \quad (\text{IV.8.3})$$

On construit les trois orbitales σ hybrides (h_1, h_2, h_3) par combinaison linéaire d'une orbitale atomique s et des fonctions p_1, p_2 et p_3 dirigées le long des liaisons (IV.8.4). L'orbitale h_π contient l'hybridation (λ_π) et la direction (p_π) de l'orbitale π .

$$h_i = N_i(s + \lambda_i p_i) \quad i=1,2,3 \quad (\text{IV.8.4a})$$

$$h_\pi = N_\pi(s + \lambda_\pi p_\pi) \quad (\text{IV.8.4b})$$

A partir des relations d'orthogonalité des orbitales (IV.8.5), on peut calculer le degré d'hybridation sp^{n_i} de chacune des liaisons σ à l'aide des équations IV.8.6. Les angles entre liaisons sont représentés par θ_{ij} .

$$1 + \lambda_{ij} \cos \theta_{ij} = 0 \quad (\text{IV.8.5})$$

$$n_i = \lambda_i^2 = \frac{-\cos \theta_{jk}}{\cos \theta_{ij} \cos \theta_{ik}} \quad (\text{IV.8.6})$$

La valeur m est alors donnée par

$$m = S(\lambda_\sigma)^{-1} - 1 \quad \text{où} \quad S(\lambda_\sigma)^{-1} = \sum_{n=1}^3 \frac{1}{1 + \lambda_i^2} \quad (\text{IV.8.7})$$

L'application de cette procédure à la série d'oléfines de Hrovat et Borden montre bien le caractère s grandissant avec le degré de pyramidalisation (table IV.8-5).

Molécule	n_1	$n_2 = n_3$	m	\bar{n}	φ
2	4.332	1.464	0.001	2.002	-3.6°
4	5.272	1.506	0.031	2.092	25.2°
3	4.499	1.779	0.109	2.328	40.8°
1 ($n=1$)	3.507	2.559	0.276	2.827	52.8°
1 ($n=0$)	1.763	5.875	0.532	3.595	61.2°

Table IV.8-5. Hybridations des orbitales p_π d'une série d'alcènes calculées selon la méthode POAV avec les valeurs des angles θ_{ij} calculées par Hrovat et Borden [241].

Lorsque la déformation est très importante, le système ressemble beaucoup à un biradical. Ceci explique la réactivité importante des alcènes pyramidalisés.

Afin de déterminer l'effet de la pyramidalisation sur les orbitales frontières, on a effectué un calcul semi-empirique AM1 sur le tétraméthyléthylène à différents angles φ . A part la longueur de la liaison $C=C$ optimisée à chaque angle φ , on a gardé fixes les paramètres géométriques de la molécule plane. Le résultat présenté à la figure IV.8-17 prédit le déplacement vers le rouge observé par absorption. Il montre également que l'orbitale LUMO est plus stabilisée que la HOMO n'est déstabilisée.

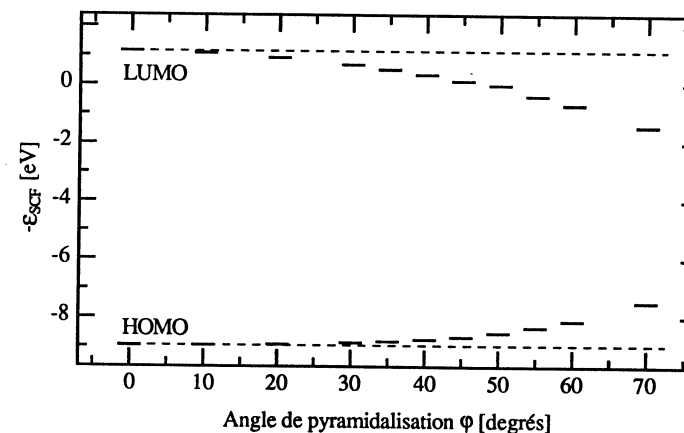


Fig. IV.8-17. Energies des orbitales frontières du tétraméthyléthylène calculées à différents angles de pyramidalisation.

Les orbitales HOMO et LUMO du tétraméthyleéthylène sont obtenues par interaction des orbitales $p_{\pi 1}$ et $p_{\pi 2}$ des deux atomes de carbone formant la double liaison. Leurs énergies sont [259]

$$\epsilon_{\text{HOMO}} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\text{LUMO}} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (\text{IV.8.8})$$

où α et β sont les intégrales coulombique et de résonance, et S le recouvrement des deux orbitales.

Lors de la pyramidalisation, le recouvrement S diminue. β étant négatif, la variation d'énergie résultante est plus importante pour l'orbitale LUMO que pour l'orbitale HOMO (fig. IV.8-19).

S'ajoute à cet effet la réhybridation des orbitales atomiques des carbones de la double liaison (fig. IV.8-18). L'orbitale p_{π} du système plan interagit avec les trois orbitales hybrides sp^2 d'énergie $\epsilon_{sp^2} = \epsilon_s + 2/3(\epsilon_s - \epsilon_p)$ formées par combinaison linéaire de l'orbitale atomique $2s$ et de deux orbitales p . Dans le cas extrême, la réhybridation due à la pyramidalisation amène à la formation de quatre orbitales sp^3 d'énergie $\epsilon_{sp^3} = \epsilon_s + 3/4(\epsilon_s - \epsilon_p)$. Ainsi, l'énergie de l'orbitale p_{π} est sensiblement plus basse dans un alcène pyramidalisé.

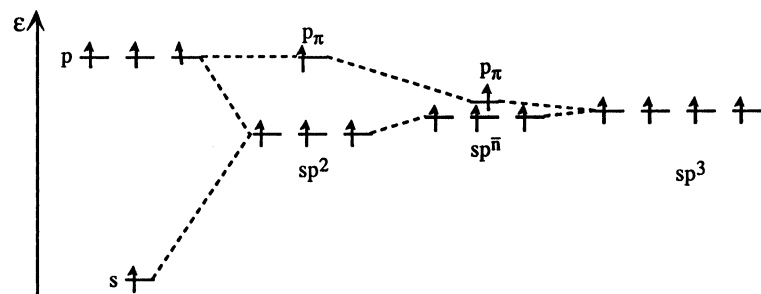


Fig. IV.8-18. Réhybridation des orbitales atomiques du carbone.

Le résultat global est un changement très faible de l'énergie de la HOMO et une stabilisation notoire de l'orbitale vacante de plus basse énergie (fig. IV.8-19).

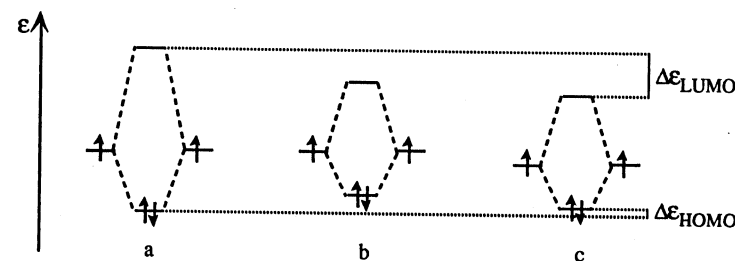


Fig. IV.8-19. Effet de la pyramidalisation sur les orbitales frontières d'un alcène.

a → b : diminution du recouvrement S

b → c : stabilisation des orbitales p_{π} .

L'évolution énergétique des orbitales moléculaires pour le passage de la géométrie plane à la géométrie pyramidale peut être expliqué qualitativement sur le modèle de l'éthylène (fig. IV.8-20).

Le passage à une conformation non plane provoque une diminution du recouvrement σ le long de la double liaison. L'élongation de la double liaison qui l'accompagne a pour effet de déstabiliser toutes les orbitales de représentation irréductible A_1 et de stabiliser les orbitales moléculaires B_2 . On notera l'exception de l'orbitale $2A_1$. Cette dernière est stabilisée par interaction avec l'orbitale $3A_1$ d'énergie voisine. L'orbitale $1A_2$ est déstabilisée, car l'orbitale pseudo- π d'atome de carbone entre en interaction défavorable avec l'orbitale p_x de l'autre atome de carbone. Un effet similaire favorable cette fois-ci stabilise l'orbitale $2A_2$. Pour les orbitales B_1 , l'interaction C-H diminue lorsque les atomes d'hydrogène sortent du plan. La pyramidalisation est donc favorable pour l'orbitale $2B_1$ où cette interaction est négative et défavorable pour l'orbitale $1B_1$ [260].

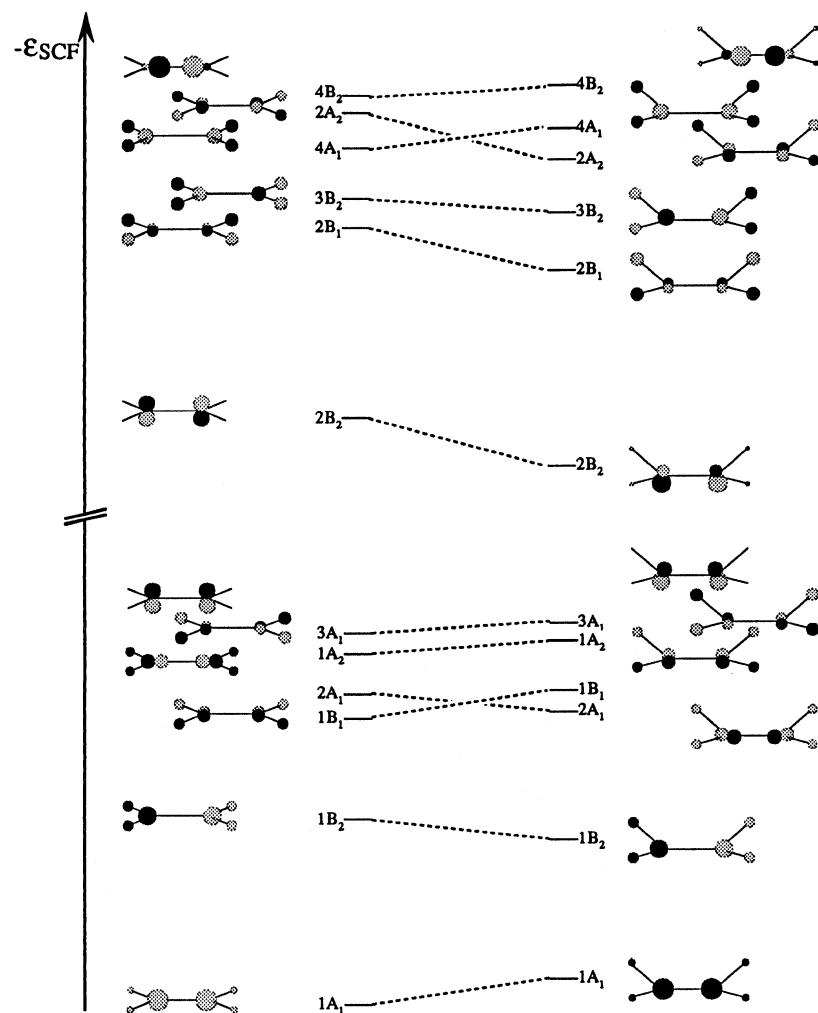


Fig. IV.8-20. Effet de la pyramidalisation sur les orbitales moléculaires de l'éthylène, orbitales obtenues par calcul AM1 avec un angle de pyramidalisation de 0° (gauche) et 20° (droite). Les énergies relatives des orbitales vacantes ne sont pas à la même échelle que celles des orbitales moléculaires occupées. Les représentations irréductibles sont données dans le groupe C_{2v} , avec l'axe y situé le long de la double liaison.

IV.8.9. Conclusion

Les résultats théoriques expliquant le déplacement vers le rouge de l'absorption d'un alcène pyramidalisé par rapport à son homologue plan ont pu être vérifiés expérimentalement. Les affinités électroniques et les potentiels d'ionisation mesurés confirment que ce déplacement est essentiellement dû à la stabilisation de l'orbitale vacante de plus basse énergie. Parmi les méthodes de calcul utilisées pour déterminer les niveaux d'énergie de l'anion, la méthode *ab initio* dans la base 6-31G donne les meilleures valeurs absolues. La méthode semi-empirique ZINDO rend compte des énergies relatives de certains états excités seulement.

IV.9. Spectres photoélectroniques de dérivés de la benzylamine

IV.9.1. Introduction

Depuis l'observation d'une extinction de la fluorescence de molécules aromatiques par transfert d'électron (TE) [261,262], beaucoup d'efforts ont été portés à l'étude de la relation existant entre la constante de vitesse d'extinction k_q et la variation d'énergie libre ΔG_{TE} lors de ce processus. Dans la plupart des cas, la représentation de k_q en fonction de ΔG_{TE} suit une "courbe de Rehm-Weller": pour des réactions modérément exergoniques, la constante de vitesse augmente de manière logarithmique jusqu'à une valeur limite donnée par le processus contrôlé par diffusion. Cette courbe ne présente donc pas de région inverse de Marcus [263-265] (fig. IV.9-1).

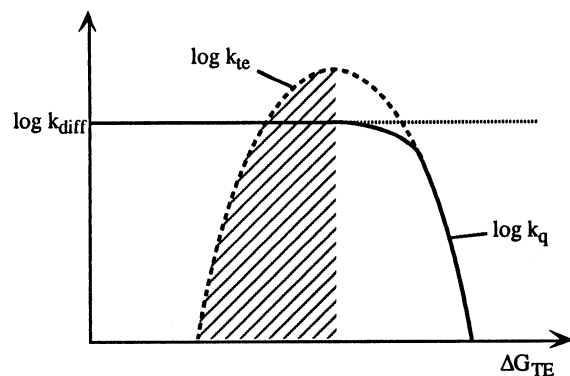


Fig. IV.9-1. Logarithme de la constante de vitesse d'extinction de la fluorescence k_q en fonction de la variation d'énergie libre de la réaction, reflétant le comportement de Rehm-Weller. Le comportement théorique du logarithme de la constante de vitesse d'un transfert d'électron k_{te} en fonction de la variation d'énergie libre de la réaction proposé par Marcus, avec sa région inverse (hachurée) est représenté par la courbe en traits. D'après [266].

La variation d'énergie libre, donnée par l'équation IV.9.1, dépend des potentiels redox du donneur et de l'accepteur, de l'énergie d'excitation de la molécule fluorescente E^* et d'un terme coulombique C [267].

$$\Delta G_{TE} = E(D/D^{o+}) - E(A^o/A) - E^* + C \quad (IV.9.1)$$

Si l'on utilise toujours le même accepteur, on peut tracer une courbe de Rehm-Weller représentant le logarithme de la constante de vitesse k_q en fonction du potentiel d'oxydation du donneur (les autres termes de l'équation IV.9.1 sont alors constants). En pratique, on préfère parfois utiliser le potentiel d'ionisation du donneur, car cette valeur est plus courante dans la littérature et plus simple à déterminer. L'aspect général de la courbe ne change pas [267,268].

En comparant les résultats obtenus pour le transfert d'électron entre divers donneurs et un même accepteur fluorescent, P. Jacques et coauteurs ont obtenu des courbes de Rehm-Weller multiples [267,269,270]. C'est-à-dire qu'on peut séparer les donneurs en quatre types, chaque type donnant une courbe de Rehm-Weller particulière [268]. On distingue les donneurs π (aromatiques et oléfiniques) des donneurs n (amines et "oxygénés", éthers et cétones). L'espacement entre les courbes dépend du terme coulombique.

La détermination des courbes de Rehm-Weller multiples pour le transfert électronique vers le dicyano-9,10 anthracène dans son état excité présente un cas particulier: la benzylamine. Cette molécule ne se range ni sur la courbe des donneurs π , ni sur celle des donneurs n . Son emplacement varie selon la polarité du solvant.

Le but de ce travail est de déterminer dans quelle classe cette molécule doit se trouver, c'est-à-dire si le premier potentiel d'ionisation provient de la partie aromatique ou de la paire non liante de l'azote.

IV.9.2. Résultats et discussion

Les spectres photoélectroniques des composés étudiés sont présentés à la figure IV.9-2 et les valeurs des potentiels d'ionisation reportées à la table IV.9-1.

Un calcul semi-empirique dans la base AM1 aide à l'interprétation des données. Les valeurs calculées des énergies des orbitales sont données en regard des potentiels d'ionisation mesurés à la table IV.9-1. Pour chacune des substances, on prévoit d'abord deux bandes d'ionisation à partir des orbitales du système π ,

puis l'ionisation de la paire non liante de l'azote. Les trois orbitales de plus haute énergie de la benzylamine sont présentées à la figure IV.9-3. Pour les benzylamines substituées, on trouve à plus haute énergie les bandes dues à l'ionisation à partir des paires non liantes de l'oxygène.

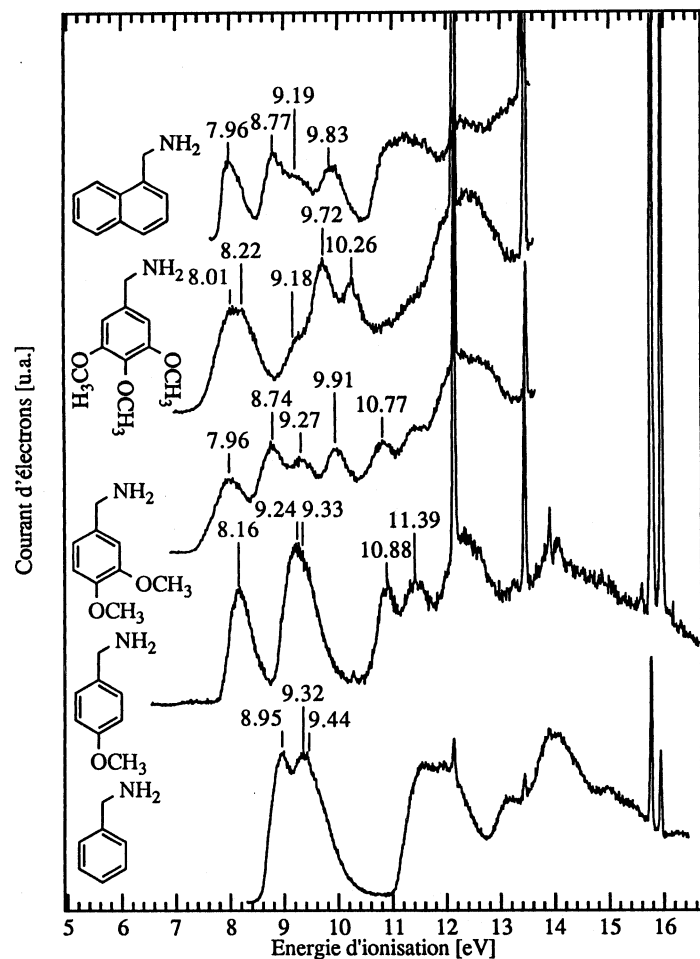


Fig. IV.9-2. Spectres photoélectroniques de la benzylamine et des dérivés étudiés. Tous les spectres sont calibrés sur les lignes de l'argon à 15.759 eV et du xénon à 12.13 eV.

Le spectre de la benzylamine présente deux larges bandes peu résolues. Les trois premiers potentiels d'ionisation sont à rechercher dans cette structure. On interprète l'épaule à droite de la seconde bande comme troisième potentiel. L'ordre d'attribution des valeurs est déterminé à l'aide du calcul.

Composé	IP _{vert.} [eV]	-ε _{SCF} (AM1) [eV]	Assignment
benzylamine	8.94	9.56	π ₂
	9.32	9.78	π ₃
	9.44	10.06	n _N
p-méthoxy benzylamine	8.16	9.00	π ₂
	9.24	9.89	π ₃
	9.33	10.01	n _N
	10.88	11.71	n _O
diméthoxy-3,4 benzylamine	11.39	11.87	n _O
	7.96	8.95	π ₂
	8.74	9.68	π ₃
	9.27	10.04	n _N
triméthoxy-3,4,5 benzylamine	9.91	11.06	n _O
	10.77	11.77	n _O
	8.01	8.99	π ₂
	8.22	9.15	π ₃
naphtylamine	9.18	10.13	n _N
	9.72	10.75	n _O
	10.26	11.45	n _O
	7.96	8.79	π ₃
	8.77	9.36	π ₄
	9.19	10.04	n _N
	9.83	10.74	π ₅

Table IV.9-1. Interprétation des spectres photoélectroniques et comparaison avec les énergies calculées des orbitales à l'aide du théorème de Koopmans. La numérotation des orbitales π se rapporte à celle du benzène pour les benzylamines et à celle du naphthalène pour la naphtylamine.

Le groupe méthoxy ajouté en position para par rapport au groupe amine produit une déstabilisation de l'orbitale moléculaire notée π₃ à la figure IV.9-3. Cet

effet se reconnaît sur le spectre de la p-méthoxy benzylamine qui présente deux structures distinctes à basse énergie: une première bande relativement étroite suivie d'une seconde beaucoup plus large. De nouveau, cette deuxième bande est attribuée à deux ionisations différentes.

L'ajout de groupes méthoxy supplémentaires va permettre d'agir sur l'orbitale π_2 et de la déstabiliser à son tour. Sur le spectre de la diméthoxybenzylamine, on observe maintenant trois maxima en dessous de 9.5 eV. Seule l'orbitale n_N , qui n'est pas trop influencée par les substitutions, est à la même énergie dans les trois substances (vers 9.3 eV). Cette attribution est confortée si l'on compare le spectre de la triméthoxybenzylamine (où les ionisations à partir des 2 orbitales π sont maintenant regroupées sous une bande large) à celui du triméthoxy-1,2,3 benzène [69], la seule différence entre les deux spectres étant l'épaule à 9.28 eV.

La comparaison des spectres de la naphtylamine et du naphthalène [136,271] confirme cette interprétation.

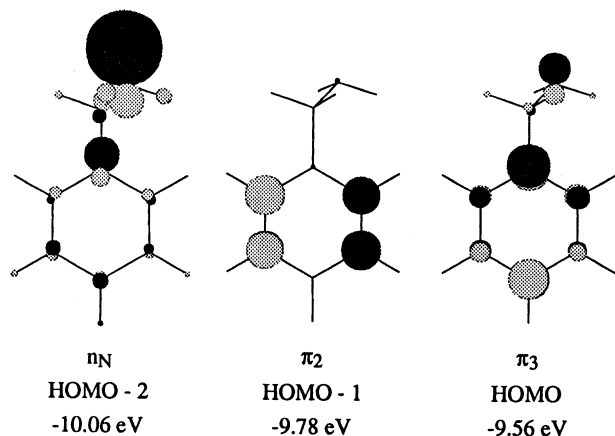


Fig. IV.9-3. Trois orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie de la benzylamine et leur énergie calculée avec les paramètres AM1.

Les résultats présentés ci-dessus tendent à montrer que la première ionisation de la benzylamine est essentiellement de caractère π . On attend donc que cette molécule soit à ranger parmi les donneurs aromatiques. Cependant, le système n'étant pas rigide, toute interaction entre les fragments aromatique et amine n'est pas exclue. Une telle interaction peut être responsable de la difficulté de placer

la benzylamine dans l'une ou l'autre catégorie de donneurs. La contribution non nulle de la paire non liante de l'azote à l'orbitale HOMO lui confie un caractère de donneur de type amine. En outre, cette contribution semble augmenter avec la polarité du solvant [268]. Les trois orbitales moléculaires de plus haute énergie se trouvent dans un domaine de moins d'un électron-volt. A ce titre, il est tout à fait probable qu'un solvant stabilise préférentiellement l'une ou l'autre, changeant alors leur ordre.

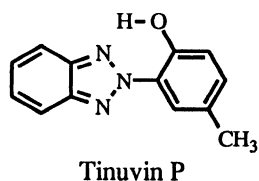
IV.9.3. Conclusion

L'interprétation du spectre photoélectronique de la benzylamine à l'aide de la mesure de plusieurs de ses dérivés montre que la première bande provient de l'ionisation d'une orbitale à caractère essentiellement π . L'ionisation de la paire non liante de l'azote n'est toutefois pas trop éloignée. Lors du transfert d'électrons, la benzylamine se comporte comme un donneur n, parce que l'interaction avec l'accepteur est ainsi plus favorable. On peut la "replacer" sur la courbe de Rehm-Weller des donneurs de ce type en considérant le potentiel d'ionisation vertical de la troisième bande au lieu du potentiel adiabatique de la première [272].

IV.10. Tinuvin P

IV.10.1. Introduction

Les dérivés de l'hydroxy-2 benzophénone et de l'hydroxybenzotriazole (comme la Tinuvin P) forment une importante classe de stabilisants lumière utilisés comme additifs dans des polymères [273]. Une molécule est un bon stabilisant si elle ne subit ni n'engendre de réaction à l'état excité. La présence d'un pont hydrogène intramoléculaire entre le groupe hydroxyle et un groupe accepteur d'électron est considéré comme un élément essentiel de la photostabilité des composés de la famille de la Tinuvin. On admet qu'un transfert de proton réversible est responsable de la dégradation rapide de l'énergie d'excitation [274].



Le mécanisme de transfert interne de proton à l'état excité (ESIPT : Excited-State Intramolecular Proton Transfer) a été l'objet d'une controverse quand le groupe de J. Catalán a proposé l'existence d'un état triplet de la Tinuvin P de basse énergie servant d'extincteur (quencher) des états excités du polymère à protéger [275]. Leur affirmation repose sur un calcul semi-empirique des états excités et sur un spectre d'extinction de la luminescence du premier état triplet de l'anthracène. La bande observée semble toutefois être la seconde harmonique de la fluorescence de l'anthracène plutôt qu'un nouvel état de la Tinuvin P [276].

L'application de la spectroscopie de perte d'énergie doit permettre de déterminer l'énergie de la première transition triplet et par là même de confirmer ou d'infirmer le mécanisme généralement accepté.

IV.10.2. Résultats expérimentaux

Le spectre UV de I en solution présente deux bandes larges centrées à 340 nm (3.65 eV) et 300 nm (4.13 eV) [277] attribuées respectivement aux conformations plane et non plane de la Tinuvin P [278]. Cette interprétation est basée sur l'absence de la bande de plus haute longueur d'onde des spectres de dérivés non plans des benzotriazoles [279,280]. Werner a observé une transition triplet à 60 kcal mol⁻¹ (2.6 eV) par extinction de triplet [274]. La transition triplet de basse énergie publiée par le groupe de Catalán se trouve à 1.51 eV [275].

Le spectre de perte d'énergie à 20 eV d'énergie résiduelle présente deux bandes larges à 3.72 et 4.19 eV correspondant aux deux bandes situées entre 290 et 350 nm sur le spectre UV en solution, suivies de quatre transitions centrées à 5.16, 5.76, 6.20 et 6.67 eV (fig. IV.10-1). La détermination des transitions permises à l'aide du programme ZINDO (interaction de configurations sur la molécule neutre dans sa conformation plane) indique des transitions de type $\pi^* \leftarrow \pi$ à des valeurs correspondant aux énergies expérimentales. Le résultat du calcul est présenté à la figure IV.10-1 en dessus des spectres. Le résultat théorique prédit la présence de la seconde bande 0.7 eV en dessus de la première. L'appel aux différentes conformations n'est par conséquent pas nécessaire.

Les valeurs des énergies des transitions observées à 20 eV d'énergie résiduelle restent inchangées sur les spectres à plus basse énergie résiduelle, si ce n'est de légères différences causées par des variations d'intensité. L'intensité relative des deux premières transitions est inversée à basse énergie résiduelle. Cet effet est dû à la présence de transitions interdites par spin et/ou par dipôle.

On observe une nouvelle bande centrée à 3.0 eV dont l'intensité est maximale pour une énergie résiduelle de 3.4 eV (fig. IV.10-2). Elle est attribuée à la transition $^3(\pi^* \leftarrow \pi)$. Cette valeur est en bon accord avec l'énergie de 2.6 eV publiée par Werner [274].

Dans le domaine d'énergie incidente inférieure à 3 eV, les spectres sont dominés par les transitions vibratoires. On observe encore une résonance: il s'agit de la bande qui se déplace sur les spectres mesurés à 1.5, 2 et 2.5 eV d'énergie résiduelle (fig. IV.10-2). On aperçoit une bande très faible, centrée à 2.2 eV sur le spectre à 0.5 eV d'énergie résiduelle. Cette bande apparaît décalée de 0.5 eV sur le spectre à 1 eV, il s'agit donc d'une autre résonance.

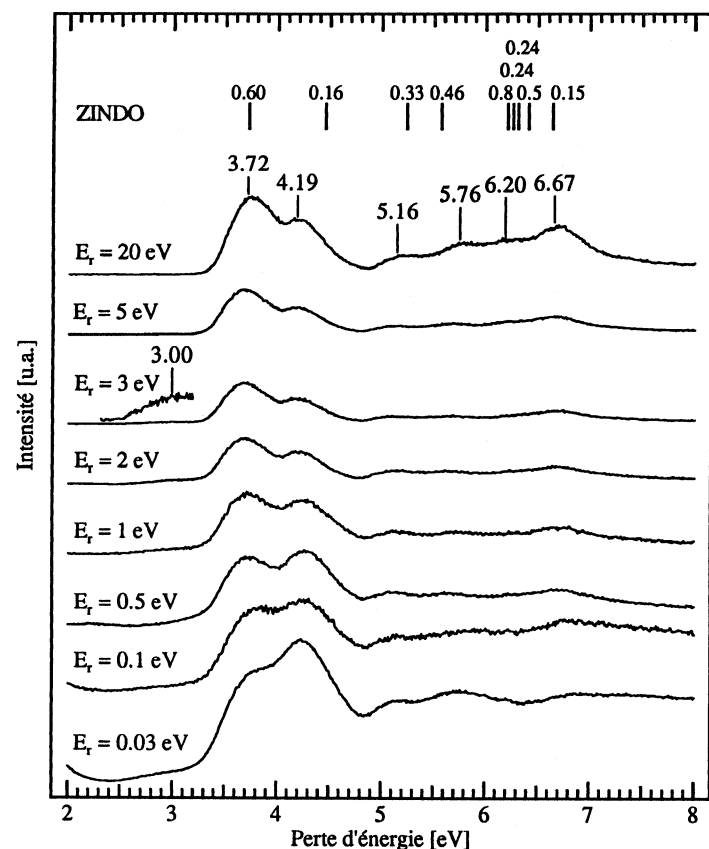


Fig. IV.10-1. Spectres de perte d'énergie de la Tinuvin P et comparaison avec les valeurs déterminées par calcul semi-empirique. Les forces d'oscillateur calculées sont indiquées. Les énergies calculées sont décalées de 0.3 eV vers le haut afin de faire correspondre la première transition avec la valeur expérimentale.

Au vu des spectres obtenus, il est très improbable que la Tinuvin P possède un état triplet en dessous de 3 eV. Un phénomène semblable à celui du fullérène C_{60} , où l'électron est piégé suffisamment longtemps pour empêcher l'observation des transitions de basse énergie n'est pas complètement exclu. Toutefois, une différence notable subsiste, en ce sens que les pics d'excitation vibrationnels sont présents sur les spectres de perte d'énergie de 1.

L'expérience du groupe espagnol n'est pas univoque, il peut s'agir d'une erreur instrumentale. Le calcul semi-empirique seul ne suffit pas à argumenter sur la bande observée. En effet, le programme ZINDO calcule également la première transition triplet vers 1.5 eV. Cependant, les calculs effectués à l'aide de ce programme sur d'autres systèmes dont les énergies des états excités sont bien établies (dérivés de l'aminobenzonitrile par exemple) prédisent souvent une énergie trop basse pour les premiers triplets.

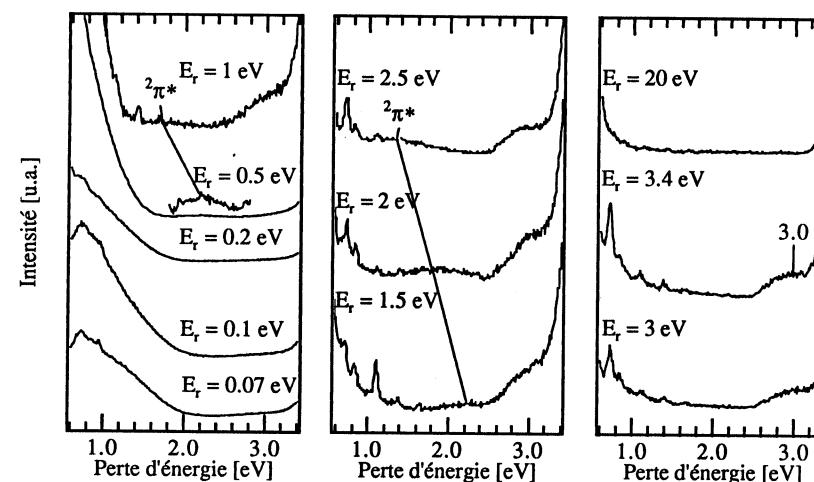


Fig. IV.10-2. Spectres de perte d'énergie de la Tinuvin P à basse perte d'énergie.

IV.10.3. Article

L'article reproduit ci-dessous présente les résultats de l'étude par spectroscopie de perte d'énergie de la Tinuvin P. Sur la base de l'absence de transition triplet d'énergie inférieure à 3 eV, la théorie proposée par Catalàn [275] est écartée au profit du mécanisme traditionnellement reconnu [273].

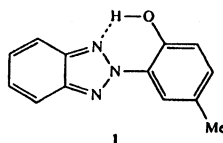
61. Triplet-State Energy of the Photostabilizer Tinuvin P

by Michael Allan, Knut Asmis, Christophe Bulliard, Edwin Haselbach*, and Paul Suppan
Institut de Chimie Physique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg

(25.1.93)

Electron-energy-loss spectroscopy shows that the lowest triplet level of the photostabilizer molecule *Tinuvin P* (= 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole) is at ca. 3.0 eV. *Tinuvin P* acts as a photostable inner filter rather than as a quencher of excited impurity sites.

The mechanism of action of the polymer photostabilizer *Tinuvin P* (2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole; **1**), has been the object of recent controversy [1][2]. Since the original work of Heller and Blattmann [3] some twenty years ago, the photostability of **1** has been attributed to very fast reversible intramolecular proton transfer, the stabilising action towards polymers then being explained by its inner filter affect. Against this generally accepted model, it was suggested recently that this molecule had a very low lying triplet state beyond 800 nm (below 1.5 eV) which would account for its quenching action on the carbonyl groups present in the polymer [1]. This suggestion was supported by some quantum chemical calculations but lacked experimental support.



We have now measured the triplet state energy of *Tinuvin P* by the method of electron-energy-loss spectroscopy [4]. The spectra obtained at 20 eV and 3 eV residual energy are shown in the Figure. The selection rules corresponding to the high-energy spectrum are equivalent to those of light absorption and this spectrum is, therefore, practically the same as the optical absorption spectrum of the molecule.

In the low-residual-energy spectrum, these selection rules are relaxed, and triplet states can be observed as well. The lowest triplet level is found at ca. 3.0 eV, as expected for a molecule of this type. Only the vibrational levels of the ground state can be observed at lower energies, so it must be concluded that calculations which predict a triplet level around 1.5 eV are likely to be mistaken.

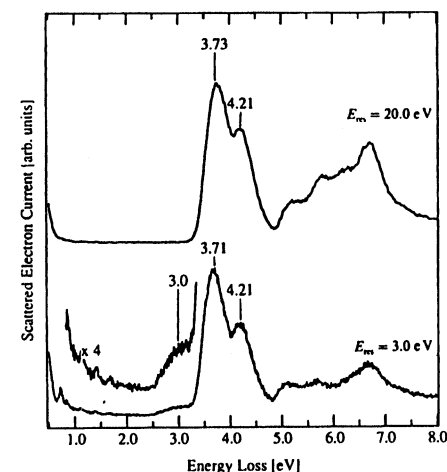


Figure. Electron-energy-loss spectra of Tinuvin P at ca. 3.0 eV and 20 eV residual energy

Since the energy of the lowest triplet state of **1** is now established, it can be concluded that quenching does not play a significant role in the photostabilizing action, and that the original model of Heller and Blattmann remains a valid explanation.

This work is part of project No. 20-34071.92 of the Swiss National Science Foundation. We thank Dr. K. Dietliker (Ciba-Geigy AG, Marly) for a sample of *Tinuvin P*.

REFERENCES

- [1] J. Catalan, F. Fabero, M. Soledad Guisjarro, R. M. Claramunt, M. D. Santa Maria, M. de la Concepcion Foces-Foces, F. H. Cano, J. Elguero, R. Sastre, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 747.
- [2] D. Noulakis, P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, *58*, 393.
- [3] H. J. Heller, H. R. Blattmann, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 145.
- [4] M. Allan, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1989**, *48*, 219.

IV.10.4. Le mécanisme ESIPT

Le mécanisme de transfert intramoléculaire de proton à l'état excité a été proposé pour la première fois par Otterstedt pour expliquer la photostabilité de composés contenant un pont hydrogène intramoléculaire [281]. Pour être stable à la lumière, une molécule doit pouvoir dégrader rapidement l'énergie apportée par le photon. Une conversion interne rapide facilite cette dégradation.

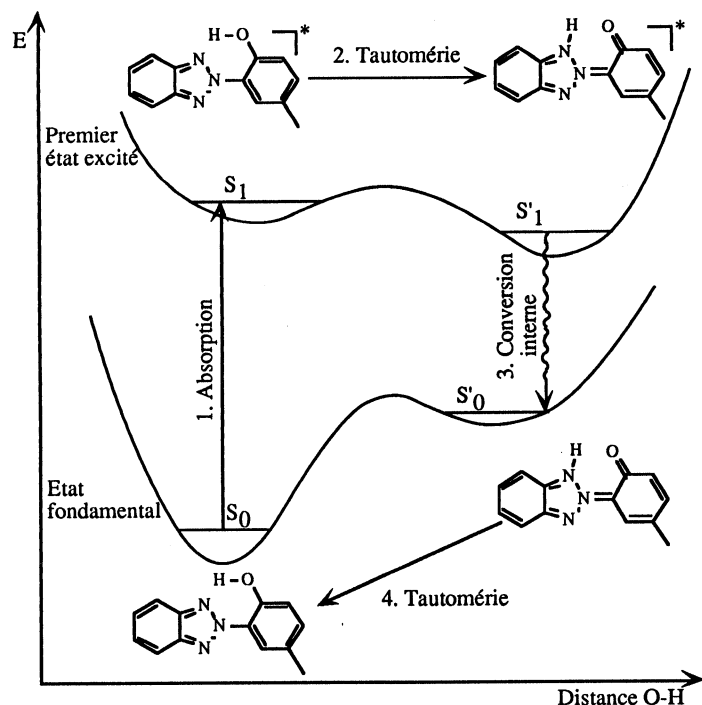


Fig. IV.10-3. Schéma du mécanisme ESIPT appliqué à la Tinuvin P.

Dans les stabilisants lumière chélatés tels que la Tinuvin P, la tautomérie céto-énolique est déplacée vers la forme cétonique à l'état excité et vers la forme énolique à l'état fondamental. Ce processus réversible assure de retrouver la

molécule de départ à la fin du cycle, condition essentielle pour être un bon stabilisant.

Le mécanisme, schématisé à la figure IV.10-3, se déroule en quatre étapes :

1. Excitation de la molécule de l'état fondamental S_0 vers son premier état excité S_1 .
2. Conversion rapide vers le premier état excité du tautomère cétonique S'_1 . Ce pas est facilité par le nombre important de modes de vibration accessibles et par la rotation de la liaison reliant les groupes benzotriazo et hydroxytoluène [280].
3. Dégradation non radiative vers l'état S'_0 .
4. Conversion vers le tautomère énolique dans son état fondamental S_0 .

L'argumentation de ce mécanisme est basée sur le déplacement vers le rouge des premières bandes d'absorption et d'émission des composés chélatés, ainsi que sur l'extinction de la fluorescence pour ces molécules. Les processus radiatifs sont inhibés par les conversions internes beaucoup plus rapides. La vitesse de la reconversion prêche en faveur d'un mécanisme impliquant uniquement des états singulets, plutôt qu'un processus mettant en jeu des états triplets. Les croisements intersystème amenant aux états triplet sont plus lents que les conversions internes [281].

IV.10.5. Conclusion

La mesure de la Tinuvin P par spectroscopie de perte d'énergie renforce la théorie généralement acceptée selon laquelle la grande stabilité de ce composé à la lumière est due à un pont hydrogène intramoléculaire permettant une désexcitation très rapide par conversion interne.

V. CONCLUSION

Les diverses techniques de spectroscopie d'impact d'électrons appliquées dans cette thèse ont permis de mieux comprendre certaines propriétés de composés chimiques, plusieurs d'entre eux étant déjà utilisés pour des applications technologiques ou synthétiques.

Les améliorations techniques apportées au spectromètre d'attachement dissociatif confèrent à cet appareil une sensibilité et une précision beaucoup plus grandes. Il est ainsi possible de mesurer des signaux de faible intensité avec une relativement haute résolution.

Les projets d'attachement dissociatif réalisés dans le cadre de ce travail offrent une confirmation des règles de symétrie liées à la fragmentation à basse énergie (éthers de composés insaturés, toluènes dihalogénés mixtes). On a montré certains mécanismes complexes de dissociation (éther de méthyle et de vinyle) et vérifié la relation inversement proportionnelle entre durée de vie et énergie de résonance (composés dihalogénés saturés). Enfin, une explication a été proposée au rapport entre les niveaux d'énergies de certaines résonances et des états excités de la molécule neutre.

Deux mécanismes fondamentaux de la photochimie ont pu être confirmés par l'étude expérimentale et théorique de la conformation et des états électroniques des composés impliqués (aminobenzonitriles substitués et Tinuvin P). L'étude d'une classe de composés aux applications potentielles multiples, les fullérènes, apporte une confirmation du caractère de "métal moléculaire" de ces espèces.

REFERENCES

- 1 *Electron-Molecules Interactions and Their Applications*; L.G. Christophorou, Ed.; Orlando: 1984; Vol. 1 et 2.
- 2 H.S.W. Massey, *Atmospheric Physics and Chemistry*; Academic Press: New York, 1984; Vol. 1.
- 3 *Electron-Molecule Collisions*; I. Shimamura and K. Takayanagi, Ed.; Plenum Press: New York, 1984.
- 4 N.F. Lane, *Rev. Mod. Phys.* **1980**, 52, 29 - 119.
- 5 M.A. Morrison, *Aust. J. Phys.* **1983**, 36, 239 - 286.
- 6 L.G. Christophorou and S.R. Hunter, in *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*; L.G. Christophorou, Ed.; Academic Press: Orlando, 1984; Vol. 2; pp 317 - 422.
- 7 V.J. Boaler, in *Irradiation Effects on Polymers*; D.W. Clegg and A.A. Collyer, Ed.; Elsevier Applied Science: London, 1991.
- 8 in *Chemische Rundschau*, N° 47, 22. November 1991
- 9 R.A. Dressler, Thèse, Université de Fribourg (CH), 1985.
- 10 M. Allan, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1989**, 48, 219.
- 11 E.W. McDaniel, *Atomic Collisions: electron and photon projectiles*; Wiley-Interscience: 1989.
- 12 *Resonances in electron-molecule scattering, van der Waals complexes, and reactive chemical dynamics*; D.G. Truhlar, Ed.; American Chemical Society: Washington D.C., 1984.
- 13 K.D. Jordan and P.D. Burrow, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 341.
- 14 K.D. Jordan and P.D. Burrow, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 557.
- 15 G.J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* **1973**, 45, 378 - 422.
- 16 G. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* **1973**, 45, 423 - 486.
- 17 J. Simons and K.D. Jordan, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 535 - 555.
- 18 L.G. Christophorou, D.L. McCorkle and A.A. Christodoulide, in *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*; L.G. Christophorou, Ed.; Academic Press: Orlando, 1984; Vol. 1; pp 477 - 617.
- 19 J.M. Blatt and V.F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*; Wiley: New York, 1952.
- 20 U. Fano, *Phys. Rev.* **1961**, 124, 1866.
- 21 U. Fano and J.W. Cooper, *Phys. Rev.* **1965**, 137, A1364.
- 22 T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104 - 113.
- 23 L.G. Christophorou, *Atomic and Molecular Radiation Physics*; Wiley Interscience: New York, 1971.

- 24 R.I. Hall and F.H. Read, in *Electron-Molecule Collisions*; I. Shimamura and K. Takayanagi, Ed.; Plenum Press: New York, 1984; pp 351 - 426.
- 25 M.B. Robin, *Higher excited states of polyatomic molecules*; Academic Press: New York, 1974; Vol. I.
- 26 M.B. Robin, *Higher excited states of polyatomic molecules*; Academic Press: New York, 1975; Vol. II.
- 27 M.B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*; Harcourt Brace Jovanovich: Orlando, 1985; Vol. III.
- 28 D. Teillet-Billy, Thèse, Université de Paris-Sud (F), 1985.
- 29 Y. Pariat, Thèse, Université de Fribourg (CH), 1991.
- 30 D. Teillet-Billy and J.-P. Gauyacq, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1984, 17, 1041 - 4058.
- 31 M. Tronc, F. Fiquet-Fayard, C. Schermann and R.I. Hall, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1977, 10, 305.
- 32 G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*; Litton Educational publishing: 1966; Vol. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules.
- 33 S.D. Worley, *Chem. Rev.* 1971, 71, 295 - 314.
- 34 H. Bock and P.D. Mollère, *J. Chem. Educ.* 1974, 51, 506 - 514.
- 35 J.H.D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*; 2e ed.; Butterworth & Co: London, 1984.
- 36 D. Chen and G.A. Gallup, *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 8893 - 8901.
- 37 M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902 - 3909.
- 38 M. Frisch, M. Head-Gordon, G.W. Trucks, J.B. Foresman, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J.S. Binkley, C. Gonzalez, D.J. Defrees, D.J. Fox, R.A. Whiteside, R. Seeger, C.F. Melius, J. Baker, R.L. Martin, L.R. Kahn, J.J.P. Stewart, S. Topiol and J.A. Pople, *Gaussian 90 Revision 1*, Gaussian, Inc. 1990, Pittsburgh PA
- 39 A. Schmelzer and E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* 1971, 54, 1299, Version modernisée par T. Bally, S. Matzinger et B. Albrecht.
- 40 B. Albrecht, Thèse, Fribourg, 1989.
- 41 W.D. Edwards and M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* 1987, 72, 347.
- 42 A.D. Bacon and M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* 1979, 53, 21.
- 43 G. Csanak, D.C. Cartwright, S.K. Srivastava and S. Trajmar, in *Electron-Molecule Interactions and their Applications*; L.G. Christophorou, Ed.; Academic Press: Orlando, 1984; Vol. 1.
- 44 A.L. Hughes and V. Rojansky, *Phys. Rev.* 1929, 41, 39 - 48.
- 45 C.E. Kuyatt and J.A. Simpson, *Rev. Sci. Instrum.* 1967, 38, 103 - 111.
- 46 A. Stamatovic and G.J. Schulz, *Rev. Sci. Instrum.* 1968, 39, 1752 - 1753.

- 47 A. Stamatovic and G.J. Schulz, *Rev. Sci. Instrum.* 1970, 41, 423 - 427.
- 48 D. Roy, *Rev. Sci. Instrum.* 1972, 43, 535 - 541.
- 49 A.R. Johnston and P.D. Burrow, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1982, 25, 119 - 133.
- 50 W. Paul and H. Steinwedel, *Z. Naturforsch.* 1953, 80, 448.
- 51 D.R. Denison, *J. Vac. Technol.* 1971, 8, 266.
- 52 P.E. Miller and M.B. Denton, *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 617 - 622.
- 53 G. Lawson and J.F.J. Todd, *Chem. in Britain* 1972, 8, 373 - 379.
- 54 Balzers AG., Das Funktionsprinzip des Quadrupol-Massenspektrometers,
- 55 Balzers AG., Mesures de pressions partielles dans la technique du vide,
- 56 P.D. Burrow, A. Modelli and K.D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* 1986, 132, 441 - 447.
- 57 R. Dressler and M. Allan, *Chem. Phys. Lett.* 1985, 92, 449 - 455.
- 58 D.A. Dahl and J.E. Delmore, *SIMION 4.0*, Idaho National Engineering Laboratory 1988, Idaho Falls
- 59 E. Harting and F.H. Read, *Electrostatic Lenses*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1976.
- 60 M. Allan, *LENS*, Université de Fribourg, Fribourg
- 61 M. Allan, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1985, 18, 4511 - 4517.
- 62 L. Sanche and G.J. Schulz, *Phys. Rev. A* 1972, 6, 69.
- 63 S. Trajmar and D.C. Cartwright, in *Electron-Molecule Interactions and their Applications*; L.G. Christophorou, Ed.; Academic Press: Orlando, 1984; Vol. 1.
- 64 M. Allan, *J. Chem. Educ.* 1987, 64, 418 - 424.
- 65 W.-C. Tam and S.F. Wong, *Rev. Sci. Instrum.* 1979, 50, 302.
- 66 F. Pichou, A. Huetz, G. Joyez, M. Landau and J. Mazeau, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1976, 9, 933.
- 67 R. Dressler, L. Neuhaus and M. Allan, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1983, 31, 181 - 189.
- 68 H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer and D. Seebach, *Chem. Ber.* 1974, 107, 1869 - 1881.
- 69 M. Marty, Travail de Diplôme, Institut de Chimie Physique de l'Université de Fribourg, 1991.
- 70 A.A. Planckaert, J. Doucet and C. Sandorfy, *J. Chem. Phys.* 1974, 60, 4846 - 4853.
- 71 H. Friege and M. Klessinger, *J. Chem. Research (S)* 1977, 208 - 209.
- 72 K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki and S. Iwata, *Handbook of Hel Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*; Japan Scientific Societies Press: Tokio, 1980.

- 73 S. Inagaki, T. Okajima, K. Yamamura, H. Miyake, K. Nakasuji and I. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1990**, *63*, 2099 - 2100.
- 74 N.L. Owen and N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 634 - 645.
- 75 D.J. McAdoo, J.C. Traeger, C.E. Hudson and L.L. Griffin, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1524 - 1530.
- 76 G. Frenking, N. Heinrich, J. Schmidt and H. Schwarz, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1597 - 1601.
- 77 F.R. Cruickshank and S.W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2487 - 2492.
- 78 S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin and W.G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 361.
- 79 Y. Pariat and M. Allan, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **1991**, *103*, 181 - 192.
- 80 J.H. Kiefer, S.S. Sidhu, S.S. Kumaran and E.A. Irdam, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*, 32.
- 81 K.M. Ervin, J. Ho and W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 5974 - 5992.
- 82 J.B. Pedley, R.D. Naylor and S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*; Second edition ed.; Chapman and Hall: London, **1986**.
- 83 L. Blatt and K.D. McCulloch, *Int. J. Chem. Kinet.* **1976**, *8*, 491.
- 84 G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 484 - 487.
- 85 R. Dressler and M. Allan, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 4510 - 4518.
- 86 J. Chandrasekhar, R.A. Kahn and P. von Ragué Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *85*, 493 - 495.
- 87 S.M. Burnett, A.E. Stevens, C.S. Feigerle and W.C. Lineberger, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *100*, 124.
- 88 W. Lindiger, D.L. Albritton, F.C. Fehsenfeld and E.E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3228 - 3242.
- 89 Y. Ben Taarit, M.C.R. Symons and A.T. Tench, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, *71*, 1149 - 1151.
- 90 G.C. Goode and K.R. Jennings, *Adv. Mass Spectrom.* **1974**, *6*, 797 - 803.
- 91 K. Matsuura and H. Muto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *97*, 8842 - 8844.
- 92 G.D. Dahlke and S.R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5566 - 5573.
- 93 M. Irie, K. Hayashi, S. Okamura and H. Yoshida, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 476 - 481.
- 94 P.C.H. Einchinger and J.H. Bowie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1763 - 1768.
- 95 W.H. Watanabe and L.E. Conlon, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2828.

- 96 F. Turecek and F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2528 - 2531.
- 97 J. Diekmann, J.B. Thomson and C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2283.
- 98 A. Wagner, M.P. Heitz and C. Mioskowski, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3141 - 3144.
- 99 G. Bringmann and S. Schneider, *Synthesis* **1983**, *2*, 139 - 141.
- 100 *Organic Synthesis*; John Wiley: New York, **1946**; Vol. 23, pp 45 - 47.
- 101 R. Dressler, M. Allan and E. Haselbach, *Chimia* **1985**, *39*, 385 - 389.
- 102 J. Blagg, S.G. Davies, N.J. Holman, C.A. Laughton and B.E. Mobbs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1581 - 1589.
- 103 J.E. Baldwin, G.A. Höfle and O.W. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7125.
- 104 D.A. Evans, G.C. Andrews and B. Buckwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5560.
- 105 G. Distefano, A. Modelli, M. Guerra, D. Jones and S. Rossini, *J. Mol. Struct.* **1988**, *174*, 177 - 182.
- 106 P.C.E. Eichinger, J.H. Bowie and T. Blumenthal, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5078 - 5082.
- 107 A. Modelli, D. Jones, F.P. Colonna and G. Distefano, *Chem. Phys.* **1983**, *77*, 153 - 158.
- 108 X. Martin, J. Marquet and J.M. Lluch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, *87*, 90.
- 109 U. Azzena, T. Denurra and G. Melloni, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1444 - 1448.
- 110 V. Aviyente, M. Elam, N. Ohmichi and C. Lifshitz, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6548 - 6553.
- 111 A. Maercker, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1987**, *26*, 972 - 989.
- 112 P. Maslak and R.D. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, .
- 113 N.J. Bunce, P. Pillon, L.O. Ruzo and D.J. Sturch, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3023.
- 114 J. Casado, I. Gallardo and M. Moreno, *J. Electroanal. Chem* **1987**, *219*, 197 - 208.
- 115 J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10595 - 10602.
- 116 D.D. Clarke and C.A. Coulson, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 169-171.
- 117 K.L. Stricklett, S.C. Chu and P.D. Burrow, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 279-284.
- 118 K.D. Jordan, J.A. Michejda and P.D. Burrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7189 - 7191.

- 119 D.M. Pearl, P.D. Burrow, J.J. Nash, H. Morrison and K.D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9876 - 9877.
- 120 M. Ishikawa and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8864 - 8870.
- 121 L.G. Christophorou, R.N. Compton, G.S. Hurst and P.W. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 536 - 547.
- 122 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 64 th ed.; R.C. Weast, Ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, **1983** - **1984**.
- 123 T. Ichimura and Y. Muri, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*(1), 288 - 292.
- 124 C.P. Andrieux, J.M. Saveant and D. Zann, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *8*, 107.
- 125 B.T. Luke, G.H. Loew and A.D. McLean, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3396 - 3400.
- 126 P.D. Burrow, A. Modelli, N.S. Chiu and K.D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 2699 - 2701.
- 127 S.C. Chu and P.D. Burrow, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172*, 17 - 22.
- 128 E.C.M. Chen, K. Albyn, L. Dussack and W.E. Wentworth, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6827 - 6832.
- 129 M. Guerra, D. Jones, G. Distefano, F. Scagnolari and A. Modelli, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 484 - 490.
- 130 A. Modelli, F. Scagnolari, G. Distefano, M. Guerra and D. Jones, *Chem. Phys.* **1990**, *145*, 89 - 99.
- 131 A. Modelli, F. Scagnolari, G. Distefano, D. Jones and M. Guerra, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2061 - 2070.
- 132 A. Benitez, J.H. Moore and J.A. Tossell, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 6691 - 6698.
- 133 A. Modelli, A. Foffani, F. Scagnolari and D. Jones, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 269 - 275.
- 134 R. Dressler, M. Allan and M. Tronc, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1987**, *20*, 393 - 402.
- 135 V.I. Khvostenko, A.S. Vorob'yov and O.G. Khvostenko, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1990**, *23*, 1975 - 1977.
- 136 Ch. Bulliard, Travail de diplôme, Institut de Chimie Physique de l'Université de Fribourg, **1989**.
- 137 O. Schafer, Thèse, Université de Fribourg (CH), **1992**.
- 138 W.M. Flicker, O.A. Mosher and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1315 - 1321.
- 139 M.V. Muftakhof, V.A. Mazunov and V.I. Khvostenko, *Traduction de Khim. Geterotsik. Soedin.* **1990**, *2*, 240 - 241.
- 140 E.H. Van Veen, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *41*, 535 - 539.
- 141 Ch. Bulliard, Résultats non publiés,

- 142 T. Braun, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 602 - 603.
- 143 H.W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113 - 133.
- 144 M. Braga, S. Larsson, A. Rosén and A. Volosov, *Astron. Astrophys.* **1991**, *245*, 232 - 238.
- 145 R. Curl and R. Smalley, *Pour la Science* **1991**, *170*, 46 - 57.
- 146 H.W. Kroto, A.W. Allaf and S.P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213 - 1235.
- 147 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162 - 163.
- 148 E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* **1970**, *25*, 854 - 863 (Chem. Abstr. (1971), 74:75698v).
- 149 W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354 - 358.
- 150 L.P.F. Chibante, A. Thess, J.M. Alford, M.D. Diener and R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8696 - 8700.
- 151 C.L. Fields, J.R. Pitts, M.J. Hale, C. Bingham, A. Lewandowski and D.E. King, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8701 - 8702.
- 152 Y. Saito, N. Suzuki, H. Shinohara, T. Hayashi and M. Tomita, *Ultramicroscopy* **1992**, *41*, 1 - 9.
- 153 C.S. Yannoni, P.P. Bernier, D.S. Bethune, G. Meijer and J.R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3190 - 3192.
- 154 Q. Jiang, H. Xia, Z. Zhang and D. Tian, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 93 - 96.
- 155 D.L. Lichtenberg, M.E. Jatcko, K.W. Nebesny, C.D. Ray, D.R. Huffman and L.D. Lamb, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *206*, 673 - 677.
- 156 R.E. Haufler, L.-S. Wang, L.P.F. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, A. Chai and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *179*, 449 - 454.
- 157 R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 127 - 133.
- 158 R.R. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243 - 249.
- 159 S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J. P. Hare, T. J. Dennis and H. W. Kroto, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *160*, 451.
- 160 M.R. Savina, L.L. Lohr and A.H. Francis, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 200 - 206.
- 161 N. Trouiller and J.L. Martins, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1991**, *46*, 1754.
- 162 S. Larsson, A. Volosov and A. Rosén, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 501 - 504.
- 163 F. Negri, G. Orlandi and F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 31 - 37.
- 164 K. Yabana and G.F. Bertsch, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 32 - 37.

- 165 F. Negri, G. Orlandi and F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2909 - 2913.
- 166 A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1189 - 1192.
- 167 S.H. Friedman, D.L. DeCamp, R.P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl and G.L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6506 - 6509.
- 168 J.W. Keller and M.A. Coplan, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *193*, 89 - 92.
- 169 P.J. Fallon and P.L. Hansen, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **1991**, *119*, 133 - 134.
- 170 R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka, Y. Saito and H. Shinohara, *Jap. J. Applied Phys.* **1991**, *30*, L1817 - L1818.
- 171 A. Lucas, G. Gensterblum, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, J. P. Vigneron, Ph. Lambin and W. Krätschmer, *Physical Review B* **1992**, *45*, 13694.
- 172 E. Sohmen, J. Fink and W. Krätschmer, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **1992**, *86*, 87 - 92.
- 173 A.W. Burose, T. Dresch and A.M.G. Ding, *Z. Phys. D - Atoms, molecules and clusters* **1993**, *26*, S294.
- 174 S. Wang, S. Trajmar and M.A. Khakoo, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **1993**, *26*, 3639 - 3651.
- 175 R. Abouaf, J. Pommier and S. Cvejanovic, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 503 - 508.
- 176 Ch. Bulliard, M. Allan and S. Leach, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 434 - 438.
- 177 M. Lezius, P. Scheier and T.D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 232.
- 178 M. Allan, *Chem. Phys.* **1984**, *84*, 311.
- 179 J. Fulara, M. Jakobi and J.P. Maier, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 227 - 234.
- 180 E. Lippert, W. Lüder and H. Boos, in *Advances in Molecular Spectroscopy*; A. Mangini, Ed.; Pergamon Press: Oxford, **1962**; pp 433.
- 181 W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969 - 986.
- 182 W. Rettig, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1986**, *25*, 971.
- 183 K.A. Al-Hassan, U.K.A. Klein and A. Suwaiyan, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 581 - 587.
- 184 C. Cazeau-Dubroca, S.A. Lyazidi, P. Cambou, A. Peirigua, Ph. Cazeau and M. Pesquer, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2347 - 2358.
- 185 W. Baumann, H. Bischof, J.-C. Fröhling, C. Brittinger, W. Rettig and K. Rotkiewicz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, *64*, 49 - 72.
- 186 W. Schuddeboom, S.A. Jonker, J.M. Warman, U. Leinhos, W. Kühnle and K.A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10809 - 10819.
- 187 U. Leinhos, W. Kühnle and K.A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2013 - 2021.

- 188 Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarz, D.A. Cowley and W. Baumann, *Nouv. J. Chim.* **1979**, *3*, 443 - 454.
- 189 K.A. Al-Hassan, T. Azumi and W. Rettig, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *206*, 25 - 29.
- 190 T. Kobayashi, M. Futakami and O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 63 - 66.
- 191 R. Howell, A.C. Jones, A.G. Taylor and D. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 282 - 290.
- 192 R. Howell, H. Petek, D. Phillips and K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 249 - 253.
- 193 K. Rotkiewicz, K.H. Grellmann and Z.R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *19*, 315.
- 194 R. Sen, D. Majumdar, S.P. Bhattacharyya and S.N. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7491 - 7498.
- 195 G. Köhler, G. Grabner and K. Rotkiewicz, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 275 - 290.
- 196 T. Kobayashi, M. Futakami and O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 450 - 454.
- 197 K. Rotkiewicz and W. Rubaszewska, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 444 - 448.
- 198 K. Rotkiewicz and W. Rubaszewska, *J. Luminescence* **1982**, *27*, 221 - 230.
- 199 W. Rettig and R. Gleiter, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4676 - 4680.
- 200 W. Rettig and F. Marschner, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 425 - 431.
- 201 T. Okada, N. Mataga and W. Baumann, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 760 - 762.
- 202 P. Suppan, *J. Luminescence* **1985**, *33*, 29 - 32.
- 203 P. Suppan, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 160 - 161.
- 204 N. Ghoneim and P. Suppan, *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1739 - 1743.
- 205 H. Bischof, W. Baumann and N. Detzer, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *116*, 180 - 185.
- 206 J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484.
- 207 J. Herbich, K. Rotkiewicz, J. Waluk, B. Andresen and E.W. Thulstrup, *Chem. Phys.* **1989**, *138*, 105 - 113.
- 208 K.A. Zachariasse, T. v.d.HAAR, A. Hebecker, U. Leinhos and W. Kühnle, *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1745 - 1750.
- 209 J. Lipinski, H. Chojnacki, Z.R. Grabowski and K. Rotkiewicz, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 449 - 453.
- 210 O.S. Khalil, R.H. Hofeldt and S.P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *17*, 479 - 481.

- 211 M.C.C. de Lange, D.T. Leeson, K.A.B. van Kuijk, A.H. Huizer and C.A.G.O. Varma, *Chem. Phys.* **1993**, *174*, 425 - 440.
- 212 R.J. Visser, P.C.M. Weisenborn, J. Konijnenberg, B.H. Huizer and C.A.G.O. Varma, *J. Photochemistry* **1986**, *32*, 217 - 233.
- 213 E.M. Kosower and H. Dodiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 924.
- 214 D. Pilloud, P. Suppan and L. Van Haelst, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 130 - 133.
- 215 G. Wirtz, Travail de diplôme, Institut de Chimie Physique de l'Université de Fribourg, **1993**.
- 216 H. Ahlbrecht, E.O. Düber, J. Epszajn and R.M.K. Marcinkowski, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1157 - 1165.
- 217 J.P. Maier and D.W. Turner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 521 - 531.
- 218 C.N.R. Rao, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1561 - 1566.
- 219 D.H. Aue, H.M. Webb and M.T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4136 - 4137.
- 220 H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle and H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193 - 196.
- 221 J.P. LaFemina, C.B. Duke and W. Rettig, *Chem. Phys.* **1990**, *147*, 343 - 349.
- 222 J.P. LaFemina, C.B. Duke and A. Paton, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2151 - 2157.
- 223 C. Cauletti, G. Cerichelli, F. Grandinetti, L. Luchetti and M. Speranza, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2751 - 2753.
- 224 A. Heine, R. Herbst-Irmer and D. Stalke, *Accepté par Acta Cryst. B* **1993**, .
- 225 M. Takahashi, I. Watanabe and S. Ikeda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1985**, *37*, 275 - 290.
- 226 C. Cauletti, M.L. Di Vona, P. Gargano, F. Grandinetti, C. Galli and C. Lillocci, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, *2*, 667 - 670.
- 227 G. Spanka and P. Rademacher, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 592 - 596.
- 228 J. Herbich, F. Pérez Salgado, R.P.H. Rettschnick, Z.R. Grabowski and H. Wójtowicz, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3491 - 3497.
- 229 B.M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.* **1952**, *71*, 1159 - 1167.
- 230 K.R. Asmis, Travail de diplôme, Institut de Chimie Physique de l'Université de Fribourg, **1992**.
- 231 U. Meier, Travail de diplôme, Institut de Chimie Physique de l'Université de Fribourg, **1993**.
- 232 W.T. Borden, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1095 - 1109.
- 233 K.N. Houk, N.G. Rondan and F.K. Brown, *Isr. J. Chem.* **1983**, *23*, 3 - 9.

- 234 N.G. Rondan, M.N. Paddon-Row, P. Caramella and K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2436 - 2438.
- 235 R.W. Strozier, P. Caramella and K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1340 - 1343.
- 236 W.F. Maier and P. v.Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1891 - 1900.
- 237 S.W. Staley, A.E. Howard and J.T. Strnad, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9753 - 9757.
- 238 A. Beck, R. Gompper, K. Polborn and H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1424 - 1427.
- 239 H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. v.R.Schleyer, J.A. Pople and J.S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1210 - 1213.
- 240 K.B. Wiberg, D.R. Artis and C. Bonneville, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7969 - 7979.
- 241 D.A. Hrovat and W.T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4710 - 4718.
- 242 J.G. Radziszewski, T.-K. Yin, F. Miyake, G.E. Renzoni, W.T. Borden and J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3544 - 3545.
- 243 V.S. Mastryukov, E.Y. Archipova, M. Traetteberg and A. Almenningen, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 238 - 243.
- 244 J.M. Smith, D.A. Hrovat, W.T. Borden, M. Allan, K.R. Asmis, Ch. Bulliard, E. Haselbach and U.C. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3816 - 3817.
- 245 G.E. Renzoni, T.-K. Yin, F. Miyake and W.T. Borden, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1581 - 1584.
- 246 T.-K. Yin, J.G. Radziszewski, G.E. Renzoni, J.W. Downing, J. Michl and W.T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 820 - 822.
- 247 J.J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*; Academic Press: New York, **1981**; Vol. 44.
- 248 G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner and J.P. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2213 - 2232.
- 249 D.M. Mintz and A. Kupperman, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3499 - 3513.
- 250 W.M. Flicker, O.A. Mosher and A. Kupperman, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 56 - 60.
- 251 K.D. Jordan and P.D. Burrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6882 - 6883.
- 252 D.A. Smith, C.W. Ulmer and M.J. Gilbert, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 640 - 650.
- 253 Allan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6418 - 6419.
- 254 A.J. Merer and R.S. Mulliken, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 639 - 656.
- 255 M. Allan, P.A. Snyder and M.B. Robin, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4900 - 4903.

- 256 W.V. Volland, E.R. Davidson and W.T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 533 - 537.
- 257 R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1676 - 1685.
- 258 R.C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2837 - 2842.
- 259 P.W. Atkins, *Physical Chemistry*; 4th ed. ed.; Oxford University Press: Oxford, **1990**.
- 260 Y. Jean and F. Volatron, *Les Orbitales Moléculaires en Chimie*; McGraw-Hill: Paris, **1991**.
- 261 D. Rehm and A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.
- 262 D. Rehm and A. Weller, *Israel J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- 263 P. Suppan, *Topics in Current Chemistry* **1992**, *163*, 95 - 130.
- 264 R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- 265 R.A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21.
- 266 G. Grampp, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 724 - 726.
- 267 P. Jacques, E. Haselbach, A. Henseler, D. Pilloud and P. Suppan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3811 - 3813.
- 268 D. Pilloud, Thèse, Fribourg, Suisse, **1993**.
- 269 P. Jacques, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *142*, 96.
- 270 P. Jacques, *J. Photochem. Photobiol., A. Chem.* **1991**, *56*, 159.
- 271 W. Kaim, H. Tesmann and H. Bock, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3221 - 3234.
- 272 D. Burget, Thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, **1992**.
- 273 H.J. Heller and H.R. Blattman, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 145 - 163.
- 274 T. Werner, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 320 - 325.
- 275 J. Catalàn, F. Fabero, M.S. Guijarro, R.M. Claramunt, M.D. Santa Maria, M.d.C. Foces-Foces, F.H. Cano, J. Elguero and R. Sastre, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 747 - 759.
- 276 D. Noukakis and P. Suppan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, *58*, 393 - 396.
- 277 H. Heller, *Eur. Polym. J. Suppl.* **1969**, *105*.
- 278 K.P. Ghiggino, A.D. Scully and I.H. Leaver, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5089 - 5093.
- 279 G. Wössner, G. Goeller, J. Riecker, H. Hoier, J.J. Stezowski, E. Daltrozzi, M. Neurieter and H.E.A. Kramer, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3629 - 3636.
- 280 G. Goeller, J. Riecker, A. Maier, J.J. Sterowski, E. Daltrozzi, M. Neurieter, H. Port, M. Wiechman and H.E.A. Kramer, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1452 - 1458.
- 281 J.-E.A. Otterstedt, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5716 - 5725.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Paul-Hervé Chassot et ses apprentis Samuel Gasser et Raphaël Waeber de l'atelier d'électronique. C'est à "Popol" et aux siens que je dois le développement technique et la réalisation de la nouvelle électronique de contrôle du spectromètre.

Je remercie sincèrement Emile "Milon" Brosi pour son ingéniosité à proposer des solutions exemplaires aux problèmes mécaniques posés par le développement de l'appareil. Mes remerciements vont également à tous les membres de l'atelier mécanique, en particulier aux apprentis Olivier et Pablo pour la réalisation des pièces.

Un immense merci à Alexandre Robatel pour son infinie patience à mettre au point la synthèse du composé deutéré, ainsi que pour toutes les purifications et analyses effectuées.

Merci à Yvan Pariat et Olivier Schafer, mes prédécesseurs dans ce groupe, qui ont su m'introduire à l'utilisation des divers appareils.

Une bonne partie des projets présentés ici ont été réalisés en collaboration avec les diplomants Maurus Marty, Knut Asmis, Urs Meier, Sarah El houar et Gabriele Wirtz. Qu'ils soient remerciés.

Merci aux professeurs de l'institut, MM. Thomas Bally, Werner Hug et Paul Suppan, pour leur promptitude à répondre aux questions les plus diverses.

J'adresse un merci tout particulier à Verena Schwalm, notre secrétaire qui veille sur tous.

Merci beaucoup à tous les artisans de la bonne ambiance dont j'ai pu profiter dans cet institut: Arthur, Christina, Daniel, Denis, Dominique, Eric, Fred, Jean-Nicolas "Pixu", Knut, Kuno, Leo, Markus, Nagwa, Olivier, Patrice, Paul-Hervé, Pavel, Philippe, Raphaël, Samuel, Stephan, Verena, Weilin, Yvan, Zhendong.

Merci encore à Eric et à Michael pour la lecture attentive du manuscrit et pour leurs suggestions.

CURRICULUM VITAE

Prénom, Nom: Christophe Bulliard
Date de naissance: 25 juin 1966
Fils de: Gérard et Sabine (-Gachoud)
Originaire de: Arconciel (FR)
Etat civil: Célibataire
Formation: 1972 - 1978 Ecole primaire à Fribourg (Schoenberg).
1978 - 1981 Prégymnase au Collège St-Michel de Fribourg.
1981 - 1985 Gymnase au Collège St-Michel de Fribourg.
1985 Baccalauréat et maturité fédérale de type C (scientifique)
1985 - 1989 Etudes de Chimie à l'Université de Fribourg.
1989 Diplôme de Chimie de l'Université de Fribourg.
Branche principale: chimie physique
Branche secondaire: chimie inorganique.
1990 - 1993 Elaboration d'une thèse de doctorat à l'Institut de Chimie Physique de l'Université de Fribourg, sous la direction de Mr. le Professeur M. Allan et de Mr. le Professeur E. Haselbach.
1990 - 1993 Collaborateur scientifique du Fonds National Suisse de la recherche scientifique et assistant à mi-temps dans le même Institut.

Liste des publications:

"Electron energy-loss spectra of fullerene C₆₀ in the gas phase", Ch. Bulliard and M. Allan, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 209(5,6), 434 - 437.

"Synthesis and spectroscopy of Tricyclo[3.3.3.0(3,7)] undec3(7)-ene: Confirmation of computational predictions regarding the effect of pyramidalization on alkene ionization energies and electron affinities", J.M. Smith, D.A. Hrovat, W.T. Borden, M. Allan, K.R. Asmis, Ch. Bulliard, E. Haselbach and U.C. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3816 - 3817.

"Triplet-State Energy of the Photostabilizer Tinuvin P", M. Allan, K. Asmis, Ch. Bulliard, E. Haselbach and P. Suppan, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 993- 994

La publication d'autres résultats présentés dans cette thèse est projetée.