



HAL
open science

Mesure de dipôle électrique en phase gazeuse ; application aux agrégats et aux biomolécules

Isabelle Compagnon

► **To cite this version:**

Isabelle Compagnon. Mesure de dipôle électrique en phase gazeuse ; application aux agrégats et aux biomolécules. Biophysique [physics.bio-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2003. Français. NNT: . tel-00006704

HAL Id: tel-00006704

<https://theses.hal.science/tel-00006704>

Submitted on 18 Aug 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N^o d'ordre : 73-2003

Année 2003

THÈSE
présentée
devant L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1
pour l'obtention
du DIPLÔME DE DOCTORAT
(arrêté du 25 avril 2002)
présentée et soutenue publiquement le
18 juin 2003
par

COMPAGNON Isabelle

MESURE DE DIPÔLE ÉLECTRIQUE EN PHASE GAZEUSE :
APPLICATION AUX AGRÉGATS ET AUX BIOMOLÉCULES

Jury : M. ALLOUCHE Abdul-Rahman, invité
M. BROYER Michel, président du jury
M. DUGOURD Philippe, directeur de thèse
M. GUET Claude
M. JOUVET Christophe, rapporteur
M. LABASTIE Pierre, rapporteur
M. MONS Michel

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université	M. le Professeur D. DEBOUZIE
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. le Professeur R. GARRONE
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	Mme J. GALLEZOT Maître de Conférences
Secrétaire Général	M. J.P. BONHOTAL

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur J.DOURY
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : Mme le Professeur D. BOISSON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE
Département de Formation à la Recherche et à l'Evaluation Pédagogiques	Directeur : M. le Professeur M. LAVILLE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur M. EGEEA
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. P. THIRIET Maître de Conférences
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Département de 1 ^{er} cycle Sciences	Directeur : M. J.C. DUPLAN Maître de Conférences
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. ODIN
IUT B	Directeur : M. le Professeur G. MAREST
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur D. SERANT

Remerciements

Merci Philippe de m'avoir accueillie dans votre groupe. De personnalités aussi différentes que Driss, Rodolphe et Michel Broyer j'ai beaucoup appris. De vous aussi bien sûr, et je ne peux que me réjouir de l'influence que vous avez eu sur mon travail.

Comme dans *presque tous* les remerciements des thèses passées au LASIM, j'adresse une mention spéciale à Monique et à A.R.Allouche. Mille merci pour m'avoir initiée avec un tel enthousiasme aux joies de la chimie quantique. En toute rigueur, je devrais également lister la plupart des chercheurs et thésards du labo pour les coups de main d'urgence et les dépannages en tous genres . . . j'espère qu'ils se reconnaîtront même si je ne le fais pas.

Malgré l'influence des théoriciens précédemment cités, une expérimentatrice reste une expérimentatrice. Je remercie donc le support technique : en particulier Christian, Jacques et Marc(s) qui veillent quotidiennement à la bonne santé de nos chères manips. Dans cette rubrique, ma mention spéciale va à MarieJo qui fut mon bras armé dans ma lutte désespérée contre l'entropie.

Je remercie ceux qui ont accepté de faire partie de mon jury. Ce fut une joie de leur présenter *l'état de l'art* de notre expérience, et un plaisir d'entendre leurs remarques, leurs suggestions et leurs idées de manips. Un merci supplémentaire à Pierre et Christophe qui, en plus, eurent à rédiger les rapports préliminaires.

Pour finir, je souhaite bon courage et bonne chance aux nouveaux venus dans l'équipe de Philippe. Je dois l'avouer : je suis un peu jalouse de devoir vous céder la place, mais avec le FELIX j'ai de quoi me consoler.

Last but not least : merci Franck d'être là pour le meilleur et pour le pire.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction	5
Chapitre 1 La mesure de dipôle électrique de systèmes en phase gazeuse.....	9
1. Introduction	9
2. Définitions : dipôle, polarisabilité et susceptibilité électriques	10
2.1. Définition des unités de dipôle électrique	10
2.2. Le dipôle permanent	11
2.3. La polarisabilité électronique	11
2.4. Dipôle et susceptibilité électrique.....	12
3. Déflexion d'un jet moléculaire : principe et historique	15
3.1. Expérience de Stern et Gerlach	15
3.2. Premières expériences de déflexion électrique.....	16
3.3. Mesures de dipôle électrique	18
4. Effet du champ électrique sur le jet	19
4.1. Déviation d'une particule neutre dans un champ électrique.....	19
4.2. Mesure d'une polarisabilité	21
4.3. Mesure d'un dipôle rigide	23
4.4. Mesure d'une susceptibilité.....	25
5. Conclusion : intérêt d'une telle mesure	27
6. Bibliographie	28
Chapitre 2 Le montage expérimental	31
1. Vue d'ensemble	31
2. Les sources et la formation du jet	33
2.1. La source à vaporisation laser	33
2.2. La source MALD (matrix assisted laser desorption).....	34
2.3. La double source.....	34
2.4. Fabrication des barreaux.....	35
2.5. Thermalisation du jet.....	36
2.6. Collimation du jet	36
2.7. Mesure de la vitesse du jet.....	37

3. Le déflecteur électrique	39
4. Le spectromètre de masse à temps de vol sensible en position : tri en masse et mesure de la déflexion du jet	42
5. Bibliographie	46
Chapitre 3 Agrégats mixtes covalents-métal.....	47
1. Introduction	47
2. Polarisabilité des fullerènes	48
2.1. Mesure de la polarisabilité de C_{60} et C_{70}	49
2.2. Comparaison avec différentes descriptions théoriques	52
2.3. Evolution de la polarisabilité des fullerènes avec la taille.....	53
3. Susceptibilité et dipôle électrique des molécules M- C_{60}	55
3.1. Formation des molécules de M- C_{60}	55
3.2. Effet du champ électrique à basse température	56
3.3. Effet du champ électrique à haute température	58
3.4. Températures intermédiaires	62
3.5. Conclusion : dynamique d'un atome de métal à la surface d'un fullerène.....	67
4. Transfert de charge dans les M- C_{60}	67
4.1. Les complexes alcalin- C_{60}	67
4.2. Les complexes métal de transition- C_{60}	70
4.3. Conclusion sur la liaison métal- C_{60}	73
5. Structure des systèmes mixtes M_n - C_{60}	74
5.1. Na_nC_{60}	74
5.2. Li_nC_{60}	81
6. Métal-benzène	83
6.1. Dipôle des molécules sandwich Benzène-Métal-Benzène	83
7. Bibliographie	86
Chapitre 4 Nanocristaux d'halogénures d'alcalins	89
1. Introduction : classification des systèmes à un électron en excès	89
2. Résultats expérimentaux sur A_nX_{n-1}	90
2.1. Conditions de production	90
2.2. Effet du champ électrique.....	92
2.3. Mesure des susceptibilités en fonction de la taille	94
3. Etude théorique	96
3.1. Description des Na_nF_{n-1} par le modèle à un électron	96
3.2. Etude Hartree Fock de la taille $A_{18}X_{17}$	98
4. Discussion : rigide/non rigide ?	101
4.1. Fluctuations du dipôle dans le cas particulier de $Na_{14}F_{13}$	102
4.2. Cas général	103
4.3. Conclusion.....	104
5. Bibliographie	105
Chapitre 5 Molécules biologiques	107
1. Introduction	107
2. Les systèmes conjugués PABA et PABA ₂	108

2.1.	La molécule d'acide para-amino benzoïque.....	108
2.2.	Le dimère d'acide para-amino benzoïque	111
3.	La molécule de tryptophane	117
3.1.	Conditions de production	118
3.2.	Effet du champ électrique.....	118
3.3.	Recherche de la géométrie d'équilibre	120
4.	Conformation de polypeptides : exemple de WG_n (n=1 à 5)	123
4.1.	Définitions	123
4.2.	Dipôle d'une séquence peptidique.....	124
4.3.	Conditions de production	125
4.4.	Mesure de susceptibilité	129
5.	Bibliographie	132
	Conclusion	133
	Annexe A Description classique d'une toupie symétrique.....	137
	Annexe B Description quantique d'une toupie asymétrique.....	145
1.	Calcul exact des niveaux de rotation	145
2.	Calcul perturbatif de $-\mu E$	145
3.	Calcul des profils de déviation	146

Introduction

... elle apprit que parmi toutes les vies possibles il faut en choisir une à laquelle s'ancrer, pour pouvoir contempler, sereinement, toutes les autres.

Océan mer, Alessandro Barricco

Les interactions électrostatiques gouvernent une grande variété de phénomènes physiques. Dans cette perspective, la polarisabilité et le dipôle électrique, qui caractérisent de manière globale les propriétés électriques microscopiques d'un système, apparaissent comme des grandeurs fondamentales pour comprendre les propriétés des atomes, des molécules et des agrégats. Elles permettent de comprendre les effets d'interactions interatomiques ou intermoléculaires (les différents types de liaison chimique, les phénomènes de collision, de diffusion) et les effets d'interaction matière/rayonnement (qui conduisent, à l'échelle macroscopique, aux propriétés optiques des milieux). Pour comprendre ces différents effets, il est important de pouvoir mesurer la polarisabilité et le dipôle permanent de ces systèmes. Plus exactement, leurs valeurs intrinsèques, c'est à dire en phase gazeuse, en l'absence de toute interaction avec un solvant ou une matrice. L'expérience développée dans notre groupe au cours des dernières années permet de réaliser de telles mesures en fonction de la température.

La technique de mesure de polarisabilité la plus utilisée est dérivée de la célèbre expérience de Stern & Gerlach. Elle consiste à dévier un jet moléculaire neutre dans un champ

électrique intense et inhomogène. Cette technique a permis de mesurer des polarisabilités atomiques dans les années 1940, puis a trouvé un second souffle depuis 1985 avec les premières expériences d'agrégats et leurs nouvelles méthodes de production et de détection (voir références du chapitre 1). La polarisabilité des agrégats de sodium, potassium et aluminium a ainsi pu être mesurée en fonction de la taille. Bien qu'il soit possible en principe d'utiliser le même montage pour mesurer des dipôles permanents, très peu d'expériences concernant des systèmes polaires ont été réalisées. Ceci s'explique au moins en partie par le fait que, sauf dans quelques cas particuliers, les spectres obtenus étaient trop compliqués à interpréter. D'autres techniques de mesure en phase gazeuse existent. Par exemple, l'observation de l'effet Stark par spectroscopie optique, ou la spectroscopie micro-onde, permettent de déterminer le dipôle permanent de molécules simples. Dans ce cas, les résultats obtenus sont beaucoup plus précis que par déflection. Toutefois, la déflection électrique est la méthode la moins limitée en termes de taille des systèmes qu'il est possible d'étudier et d'ordres de grandeur mesurables. Curieusement, après les expériences de Knight, Milani, de Heer et Bederson dans les années 1985-90, aucun groupe n'a pris la relève. Pourtant la technique était bien maîtrisée pour la mesure de polarisabilité, mais le pas entre mesure de polarisabilité et mesure de dipôle n'a pas été franchi.

Durant la thèse d'Emmanuel Benichou – auquel j'ai succédé – un nouveau montage de déflection électrique a été construit. Il a été le résultat d'une collaboration fructueuse avec le CEA (équipe de Claude Guet) qui a pris en charge la fabrication du déflecteur électrique, cœur de notre montage. Il a permis d'atteindre un premier objectif qui était de mesurer la polarisabilité d'agrégats de Na_n , Li_n et Na_nLi_m . En 1999, une nouvelle source, la source à vaporisation laser, a été construite et une première mesure de dipôle permanent a été réalisée sur la molécule diatomique NaLi.

Depuis mon premier stage dans l'équipe de Philippe Dugourd en 1998, j'ai d'abord assisté, puis participé, à tous ces développements. Toute ma thèse a consisté à développer les mesures de dipôle électrique permanent en phase gazeuse. Nous avons commencé par des systèmes a priori simples, ce qui nous a permis de nous adapter à ce nouveau type de mesure avant de passer à des systèmes plus compliqués. Certains résultats ont été obtenus

avant le début de ma thèse en octobre 2000. Ils sont toutefois présentés afin de rendre compte dans son intégralité de la démarche suivie par le groupe.

Pour initier les mesures de dipôle, nous avons choisi deux types d'agrégats polaires qui nous ont servi de modèles : les systèmes mixtes fullerène-métal et les sels d'halogénure d'alcalin à un électron en excès. Les premiers ont été choisis pour leur apparente simplicité : la structure du C_{60} est parfaitement connue et les complexes C_{60} -Métal ont a priori un fort dipôle. Les agrégats de sel, eux, présentent différentes structures, polaires ou non, en fonction de leur taille. Ils ont été très étudiés, théoriquement et expérimentalement, par les groupes de Pierre Labastie et de Fernand Spiegelman. Nous avons bénéficié de leur expérience dans ce domaine pour interpréter les résultats que nous avons obtenus sur ces systèmes.

Pour développer les mesure de dipôle permanent, nous avons dû développer parallèlement trois aspects complémentaires : la technique expérimentale, les outils d'analyse et l'approche théorique. Une grande partie des développements expérimentaux ont concerné la source. Ils sont résumés dans le Tableau 1. Des outils d'analyse spécifiques ont été développés afin de pouvoir interpréter les spectres de déviation expérimentaux dans le cas d'un dipôle permanent. En particulier, nous avons développé les outils permettant d'étudier des systèmes complexes, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'à présent. Les nombreux calculs ab initio qui ont complété et enrichi les résultats expérimentaux sont issus d'une collaboration étroite avec le groupe de chimie théorique du laboratoire.

Désormais, nous avons une expérience parfaitement fonctionnelle et unique ainsi que des outils permettant la mesure du dipôle permanent d'une grande variété de systèmes. Durant cette mise au point des mesures, nous avons obtenu des résultats nouveaux sur les systèmes que nous avons choisis comme modèles. Ils se sont révélés beaucoup plus riches que nous le pensions, ce qui nous a amenés à suivre de nombreuses pistes qui débouchèrent parfois sur des phénomènes physiques intéressants et parfois sur des impasses. Dans mon manuscrit, j'ai essayé d'adopter la présentation la plus pédagogique possible, avec tout d'abord une introduction sur le dipôle, la description du montage actuel, puis les résultats obtenus sur les agrégats covalent-métal, les agrégats de sels et enfin sur les biomolécules.

Toutefois, cette présentation ne respecte ni la chronologie, ni notre démarche qui fut beaucoup moins directe. Notamment, l'une des grandes difficultés de ma thèse a été l'interprétation de l'effet du dipôle pour une molécule non rigide (ce qui est le cas pour la plupart des grosses molécules). En fait il s'est avéré plus facile de mesurer le dipôle moyen d'une molécule non rigide que le dipôle d'une molécule rigide, ce qui fait de ces mesures de déflexion électrique un outil particulièrement adaptée à l'étude de grosses molécules polaires. Nous avons atteint notre but en surmontant les obstacles pratiques à la mesure d'un dipôle rigide (qui reste cependant une mesure assez difficile à réaliser) et nous avons été bien au delà en développant les mesures de dipôle de molécules non rigides.

Pour finir, nous avons effectué une démarche qui se pratique désormais dans de nombreux groupes : nous avons appliqué le savoir faire de la physique des agrégats à l'étude de biomolécules. Cette nouvelle thématique a été initiée en collaboration avec le groupe de Martin Jarrold et est actuellement en plein développement. Les premiers résultats obtenus sur des polypeptides sont présentés dans le dernier chapitre.

Tableau 1 : développements expérimentaux qui ont conduit au montage actuel

Nature du développement	Apport à l'expérience
Source à vaporisation laser	Souplesse d'utilisation, production de systèmes très variés
Chopper	Mesure et sélection de la vitesse des agrégats présents dans le jet avec une précision de 1,5 %
Source à double barreau	Production de systèmes mixtes en proportions maîtrisées à partir de deux échantillons purs
Buse ajustable en température	Thermalisation du jet de 85 K à 500 K, études de la dynamique des systèmes en fonction de la température
Source MALD (matrix assisted laser desorption)	Mise en jet de molécules « fragiles », en particulier les biomolécules

Chapitre 1

La mesure de dipôle électrique de systèmes en phase gazeuse

1. Introduction

Comme cela est discuté dans l'introduction, mon travail de thèse a consisté à développer les mesures de dipôle électrique permanent à partir de la technique traditionnelle de mesure de polarisabilité par déflexion électrique. Cette technique ainsi que les définitions des différentes composantes du dipôle sont présentées dans ce premier chapitre.

Jusqu'à présent les rares mesures de dipôle en phase gazeuse n'avaient été réalisées que sur des systèmes très simples (essentiellement des molécules diatomiques). Comme on le verra, l'interprétation des spectres expérimentaux se complique lorsqu'il s'agit de systèmes de plus grande taille, ce qui nous a amené à développer des outils d'analyse numérique adaptés. Les outils théoriques permettant de remonter aux valeurs de dipôle sont brièvement présentés à la fin de cette partie et sont développés en annexe.

2. Définitions : dipôle, polarisabilité et susceptibilité électriques

Le moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ d'un système avec une répartition spatiale de charge $\rho(\vec{r})$ est donné par :

$$\vec{\mu} = \iiint_{\infty} \vec{r} \rho(\vec{r}) dv \quad \text{Équation 1}$$

On distingue le moment dipolaire permanent de la molécule et les termes induits par le champ électrique

2.1. Définition des unités de dipôle électrique

L'unité SI de dipôle électrique est le C.m. L'unité couramment utilisée en physique et en chimie est le Debye qui est mieux adapté aux ordres de grandeur rencontrés dans les atomes et les molécules.

Dans l'ensemble esu (electrostatic units) du système d'unité CGS, les unités de charge électrique et de distance sont respectivement le Franklin et le centimètre. Dans ce système d'unités, la charge de l'électron est de l'ordre de 10^{-10} et une distance atomique est de l'ordre de 10^{-8} . Le Debye est défini par :

$$1D = 10^{-18} \text{ esu}$$

soit dans le système SI :

$$1D = 10^{-18} \times \frac{1}{10c} C \times 10^{-2} m = \frac{10^{-21}}{c} C \cdot m$$

$$1D = 3.33564 \times 10^{-30} C \cdot m$$

Deux charges $+e$ et $-e$ distantes de 1 Å comme indiqué sur la Figure 1 forment un dipôle de 4,8 D. L'ordre de grandeur d'un Debye est donc adapté à la description du dipôle permanent des molécules.

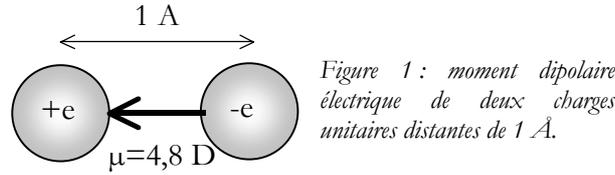


Figure 1 : moment dipolaire électrique de deux charges unitaires distantes de 1 Å.

2.2. Le dipôle permanent

Le dipôle permanent μ_0 est le dipôle de la molécule en l'absence de champ électrique. Il est nul pour une particule non polaire. En particulier, c'est le cas de toutes les molécules qui possèdent plus d'un axe de symétrie. Le dipôle dépend des transferts de charge intramoléculaires et de la géométrie de la molécule.

2.3. La polarisabilité électronique

En présence d'un champ électrique extérieur \vec{E} , la redistribution spatiale du nuage électronique induit un dipôle qui se superpose au dipôle permanent. On a alors :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\alpha} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \beta : \vec{E}^2 + \frac{1}{6} \gamma : \vec{E}^3 + \dots \quad \text{Équation 2}$$

où le tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}$ caractérise le premier ordre du dipôle induit. Dans le cas général d'une particule pour laquelle la redistribution de charge dans un champ électrique n'est pas uniforme, $\vec{\alpha}$ n'est pas une grandeur scalaire mais une matrice 3×3 diagonalisable. La valeur moyenne α de la polarisabilité statique est égale à :

$$\alpha = \frac{1}{3} \text{Tr}(\vec{\alpha}) \quad \text{Équation 3}$$

L'unité SI de polarisabilité - déduite de la définition de α comme le rapport de μ sur E - est le $\text{m}^3 \times 4\pi\epsilon_0$. L'unité couramment utilisée est le Å³.

Le terme dû à l'hyperpolarisabilité β , ainsi que les termes d'ordre supérieur, peuvent être importants dans des champs laser intenses mais sont négligeables dans nos conditions expérimentales (champ électrique statique).

2.4. Dipôle et susceptibilité électrique

- *Définition de la susceptibilité électrique dans un ensemble canonique*

Dans un milieu dilué polaire, l'orientation statistique des dipôles conduit à une polarisation d'orientation. Cette polarisation est décrite par le modèle de Debye [1, 2] et par la théorie de Langevin dans le cas du paramagnétisme [3].

Soit un ensemble de dipôles $\vec{\mu}$ à l'équilibre thermodynamique. H_0 est le hamiltonien du système en l'absence de champ électrique. La fonction de partition de l'ensemble s'écrit :

$$Z_0 = \sum e^{-\beta H_0} \quad \text{Équation 4}$$

Pour des raisons de symétrie, les composantes moyennes du dipôle en l'absence de champ extérieur sont nulles :

$$\langle \mu_x \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum \mu_x e^{-\beta H_0} = 0$$

$$\langle \mu_y \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum \mu_y e^{-\beta H_0} = 0$$

$$\langle \mu_z \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum \mu_z e^{-\beta H_0} = 0$$

et

$$\langle \mu_x^2 \rangle_0 = \langle \mu_y^2 \rangle_0 = \langle \mu_z^2 \rangle_0 = \frac{1}{3} \langle \mu^2 \rangle$$

Lorsqu'un champ électrique statique $\vec{E} = E\vec{u}_z$ est appliqué, la fonction de partition devient :

$$Z_E = \sum e^{-\beta(H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{E})} = \sum e^{-\beta H_0} e^{\beta E \mu_z} \quad \text{Équation 5}$$

par symétrie autour de l'axe du champ, les composantes moyennes du dipôle $\langle \mu_x \rangle_E$ et $\langle \mu_y \rangle_E$ restent nulles. Par contre, la composante moyenne $\langle \mu_z \rangle_E$ devient non nulle car les dipôles s'orientent statistiquement dans l'axe du champ.

$$\langle \mu_z \rangle_E = \frac{1}{Z_E} \sum \mu_z e^{-\beta(H_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{E})} \quad \text{Équation 6}$$

Dans l'approximation d'un champ extérieur faible (le terme $\beta \vec{\mu} \cdot \vec{E}$ est petit devant 1) on peut écrire :

$$\langle \mu_z \rangle_E \approx \frac{\sum \mu_z e^{-\beta H_0} + \beta E \sum \mu_z^2 e^{-\beta H_0}}{\sum e^{-\beta H_0} + \beta E \sum \mu_z e^{-\beta H_0}} = \frac{\langle \mu_z \rangle_0 + \beta E \langle \mu_z^2 \rangle_0}{1 + \beta E \langle \mu_z \rangle_0}$$

$$\langle \mu_z \rangle_E \approx (\langle \mu_z \rangle_0 + \beta E \langle \mu_z^2 \rangle_0) \times (1 - \beta E \langle \mu_z \rangle_0) = \langle \mu_z \rangle_0 + \beta E \langle \mu_z^2 \rangle_0 - \beta E \langle \mu_z \rangle_0^2$$

soit
$$\langle \mu_z \rangle_E - \langle \mu_z \rangle_0 \approx \beta E (\langle \mu_z^2 \rangle_0 - \langle \mu_z \rangle_0^2)$$

avec $\langle \mu_z \rangle_0 = 0$ on obtient :

$$\langle \mu_z \rangle_E \approx \frac{E}{k_B T} \langle \mu_z^2 \rangle_0 \approx \frac{E}{3k_B T} \langle \mu^2 \rangle_0$$

On peut donc définir la susceptibilité électrique linéaire par

$$\chi = \frac{\langle \mu^2 \rangle_0}{3k_B T} \quad \text{Équation 7}$$

Cette formule – appelée formule de Debye [4] – relie la susceptibilité électrique d'un ensemble de dipôles aux fluctuations en l'absence de champ. L'apparition d'un dipôle induit est due à la réorientation des dipôles dans le champ (composante rotationnelle) et

aux fluctuations de la norme du dipôle (composante vibrationnelle). A cela il faut encore ajouter la polarisation électronique. On a alors en présence du champ électrique :

$$\langle \mu_z \rangle_E = \left(\alpha + \frac{\langle \mu^2 \rangle_0}{3k_B T} \right) E \quad \text{Équation 8}$$

- *Définition de la susceptibilité électrique d'une molécule dans nos conditions expérimentales*

On suppose que le jet se thermalise à l'intérieur de la buse par collisions. Les températures de rotation et de vibration de la particule sont alors égales à la température de la buse. Lorsque le jet est dans la zone de champ électrique, il n'y a plus de collision donc plus de thermalisation possible. L'énergie de chaque particule est constante et son hamiltonien contient un terme associé aux vibrations, un terme associé à la rotation et le terme d'interaction du dipôle avec le champ électrique

$$H = H_{vib} + H_{rot} - \vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad \text{Équation 9}$$

On distingue alors deux types de comportements très différents en fonction de la « rigidité » de la molécule. Dans la suite, on considère qu'une molécule est rigide si son dipôle ne dépend que des coordonnées de rotation. C'est à dire qu'on peut séparer le terme de vibration du reste du hamiltonien et ainsi traiter le terme $H_{rot} - \vec{\mu} \cdot \vec{E}$ à énergie constante. Dans ce cas, le dipôle est attaché à la molécule et tourne avec elle. On parle de molécule non rigide si le dipôle dépend non seulement de ses coordonnées de rotation mais aussi de ses coordonnées internes (vibrations de la molécule). Dans ce cas, on ne peut plus séparer les différents termes du hamiltonien et il peut y avoir thermalisation entre les différents degrés de liberté. La vibration – dont la température est pratiquement égale à celle de la buse – sert de réservoir d'énergie. On se ramène donc à l'Équation 8 démontrée dans l'ensemble canonique.

Des exemples de ces deux comportements ainsi que des cas intermédiaires sont présentés dans la suite.

3. Déflexion d'un jet moléculaire : principe et historique

3.1. Expérience de Stern et Gerlach

La technique de déviation d'un jet moléculaire a été développée en 1924 par Stern et Gerlach dans le but de mesurer le moment magnétique de spin de l'atome d'argent [5, 6]. Elle a consisté à appliquer un champ magnétique inhomogène sur un jet atomique finement collimaté (voir Figure 2 ci-dessous).

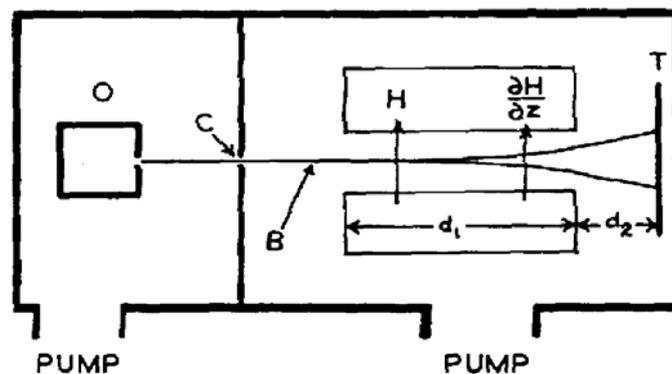


Figure 2 : Schéma d'ensemble de l'expérience de Stern et Gerlach

Dans le champ magnétique $\vec{H} = H_z \vec{u}_z$, un atome de moment magnétique μ a pour énergie

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H_z \quad \text{Équation 10}$$

avec $\mu_z = \pm \mu_B$ (μ_B : magnéton de Bohr) pour l'atome d'argent dans son état fondamental $^2S_{1/2}$ ($L=0, S=1/2$). L'atome subit alors la force

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\mu_z H_z) = \mu_z \vec{\nabla} H_z \quad \text{Équation 11}$$

Sous l'effet du champ, les atomes de spin $-1/2$ sont déviés dans le sens du gradient tandis que les atomes de spin $+1/2$ sont déviés dans le sens contraire. Le jet est donc séparé en deux.

La mesure de la déflexion du jet est donc une mesure directe de la projection du moment magnétique sur l'axe du champ. Cette mesure historique a permis de trancher en faveur d'une description quantique du moment magnétique de spin puisqu'un comportement classique aurait abouti à un étalement continu du jet entre $+\mu_B$ et $-\mu_B$.

3.2. Premières expériences de déflexion électrique

Suite à l'expérience de Stern et Gerlach, la technique de déflexion d'un jet moléculaire a été appliquée à l'étude des propriétés électriques. Le dispositif est similaire au précédent : un jet neutre finement collimaté traverse un champ électrique inhomogène perpendiculaire à l'axe du jet. Comme dans le cas précédent, la force subie par la particule est proportionnelle à son dipôle. La mesure de la déflexion électrique donne donc une mesure directe de la valeur du moment dipolaire électrique total moyen d'une particule (moment permanent plus moment induit) sur l'axe du champ.

Cette technique a été utilisée en 1934 par Sheffers et Stark pour mesurer la polarisabilité des atomes alcalins Li, K et Cs puis de l'atome d'hydrogène [7, 8]. Tous les atomes présents dans le jet ont le même dipôle induit $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$ proportionnel à leur polarisabilité α et subissent une force identique dans la direction du gradient de champ électrique. Le jet est donc globalement dévié d'une quantité proportionnelle à α . Le Tableau 2 présente les valeurs expérimentales obtenues dans cette expérience ainsi que les valeurs les plus récentes mesurées ou calculées pour ces atomes.

Dans cette expérience, l'erreur de mesure (20 à 50 %) est principalement due à la méconnaissance de la composition du jet et de sa distribution de vitesse. En effet, la déviation d'un atome est inversement proportionnelle au carré de sa vitesse. La connaissance précise de la distribution des vitesses dans le jet est donc nécessaire. De plus, si plusieurs espèces sont présentes dans le jet, les déviations dues à chacune se superposent

sur le détecteur. Ceci limite les mesures à des atomes dont les conditions de production sont parfaitement maîtrisées

Tableau 2: Polarisabilité des atomes d'hydrogène et d'alcalins

	H	Li	K	Cs	Na
Sheffers et Stark (\AA^3)	$0,3\pm 0,1$	$12\pm 0,6$	$34\pm 1,7$	$42\pm 2,1$	
Valeurs récentes (\AA^3)	$0,666793^a$	$24,3\pm 0,5^b$	$43,4\pm 0,9^b$	$59,6\pm 1,2^b$	$24.116\pm 10^{-3}^c$

^a Calcul exact

^b E-H gradient balance. Ref [9]

^c Interférométrie. Ref [10]

Suite à une mesure erronée sur les atomes d'alcalins [11], Hall et Zorn introduisent un chopper mécanique afin de mesurer et de sélectionner la vitesse des atomes présents dans le jet [12]. Ils montrent que l'hypothèse d'une distribution maxwellienne des vitesses centrée sur la vitesse la plus probable $\sqrt{2k_B T/m}$ ne prend pas en compte la diffusion des atomes les plus lents du jet, ce qui conduit à sous estimer systématiquement la polarisabilité. Après 1974, toutes les expériences de déflexion électrique intègrent soit un dispositif de mesure de la vitesse, soit un calcul corrigé de sa distribution.

En 1985, Knight et de Heer [13] utilisent pour la première fois un dispositif de sélection en masse (quadrupôle) et mesurent la polarisabilité des agrégats de sodium et de potassium.

En 1989, de Heer et Milani [14, 15] développent un spectromètre de masse à temps de vol sensible en position qui permet de mesurer simultanément l'intensité du jet sur toute sa largeur et de s'affranchir des difficultés expérimentales liées à l'utilisation d'un détecteur (ou d'une fente) mobile.

Ces améliorations successives ont fait de la technique de déflexion électrique une technique bien établie de mesure de polarisabilité. Elle est actuellement utilisée par notre groupe et par le groupe de Kresin [16].

3.3. Mesures de dipôle électrique

Parallèlement au développement de la technique de mesure de polarisabilité, quelques expériences de déflexion de molécules polaires ont eu lieu.

En 1927, Wrede [17] observe l'effet du champ électrique sur un jet de molécules de sels (KI, NaI, CsCl, RbBr). En 1932, Wohlwill [18] estime à 5,6 D le dipôle permanent de la molécule de para-nitroaniline par cette technique. Rapidement, les difficultés d'interprétation de l'étalement du jet (décrites dans le paragraphe 4.3) et le développement de techniques spectroscopique (mesures d'effet Stark applicables en particulier aux molécules diatomiques) ont mis fin aux tentatives de mesure de dipôle par déflexion électrique.

Deux expériences récentes sont cependant à mentionner : la mesure de la polarisabilité de molécules diatomiques hétéronucléaires par Bederson et col. en 1993 [19] et la mesure du dipôle des agrégats de semi-conducteurs Ge_2Te et Ge_2Te_2 par Schäfer et al. en 1996 [20]. Dans le premier cas, l'effet du dipôle est faible devant celui de la polarisabilité et peut être pris en compte par un calcul perturbatif. Dans le deuxième cas, la valeur du dipôle est extraite des profils étalés grâce à une analyse classique du mouvement dans le champ.

En 1999, le dipôle de la molécule de NaLi a été mesuré au LASIM [21, 22]. Ici encore, l'effet du dipôle est faible et peut être pris en compte par un calcul perturbatif.

Durant ma thèse, cette technique a été appliquée pour la première fois à une grande variété de systèmes complexes (agrégats et grosses molécules). Jusqu'à présent, cette expérience était la seule permettant de mesurer le dipôle permanent de molécules complexes en phase gazeuse. Très récemment, un montage basé sur une technique différente a été construit par Imura et al. (voir références 23 et 24) et a donné ses premiers résultats sur les complexes Al-Benzène et Ti-Benzène.

4. Effet du champ électrique sur le jet

4.1. Déviation d'une particule neutre dans un champ électrique

Soit une particule neutre d'énergie $W(0)$ en l'absence de champ. Dans un champ électrique E , son énergie W se développe en série :

$$W(E) = W(0) + \left(\frac{dW}{dE}\right)_0 E + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2W}{dE^2}\right)_0 E^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3W}{dE^3}\right) E^3 + \dots \quad \text{Équation 12}$$

Soit par définition :

$$W = W(0) - \vec{\mu}_0 \cdot \vec{E} - \frac{1}{2} \vec{\alpha} E^2 - \frac{1}{3!} \beta E^3 + \dots \quad \text{Équation 13}$$

Dans nos conditions expérimentales, on peut négliger tous les termes d'ordre supérieur à α et on peut écrire la force instantanée f subie par une particule dans le déflecteur :

$$\vec{f} = -\vec{\nabla} W = (\vec{\mu}_0 + \vec{\alpha} \vec{E}) \frac{\partial E}{\partial z} \vec{u}_z = \vec{\mu} \cdot \frac{\partial E}{\partial z} \vec{u}_z \quad \text{Équation 14}$$

La force instantanée est le produit scalaire du dipôle total par le gradient du champ électrique. Elle est orientée selon l'axe z et varie avec l'angle que fait le dipôle avec le champ. Au cours de la traversée du déflecteur – dont la durée est typiquement de 10^{-4} s, ce qui est très supérieur à une période de rotation de l'ordre de 10^{-9} s – la force moyenne F dépend donc de l'orientation moyenne du dipôle dans le champ.

$$\vec{F} = \langle \vec{f} \rangle = \left\langle \vec{\mu} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial z} \right\rangle \vec{u}_z \quad \text{Équation 15}$$

Il faut noter qu'en l'absence de charges, il est a priori impossible de créer un champ électrique constant sur les axes x et y et inhomogène sur l'axe z . En pratique, ceci est possible dans une région limitée de l'espace avec une bonne approximation. Le détail d'un tel champ est donné dans le chapitre 2.

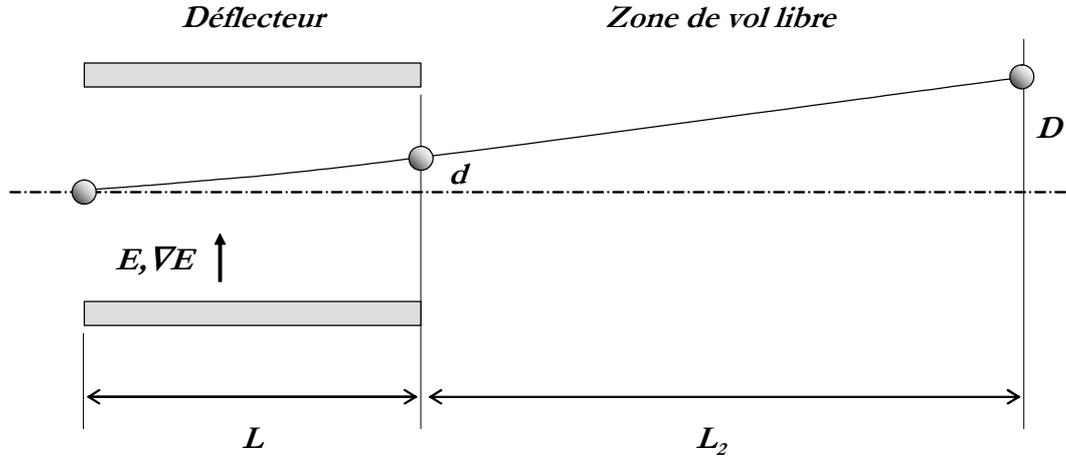


Figure 3 : déviation de la trajectoire d'une particule par le champ électrique

A la sortie du déflecteur, la particule de masse m et de vitesse initiale v est déviée d'une distance d de sa trajectoire dans la direction du champ.

$$d = \left\langle \vec{\mu} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial z} \right\rangle \frac{L^2}{2mv^2} \quad \text{Équation 16}$$

où L est la longueur du déflecteur. Comme indiqué sur la Figure 3, la déviation d n'est pas directement mesurée mais est amplifiée à la sortie du déflecteur dans une zone de vol libre de longueur L_2 . La déviation D qui est mesurée grâce au spectromètre de masse sensible en position est proportionnelle à d :

$$D = \left\langle \vec{\mu} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial z} \right\rangle \times \frac{K}{mv^2} \quad \text{Équation 17}$$

Où $K = L(L/2 + L_2)$ est une constante du montage.

On retrouve donc, dans le cas général d'une particule polaire et/ou polarisable, le résultat fondamental de l'expérience de Stern et Gerlach : la déviation d'une particule neutre dans un champ inhomogène est une mesure de la projection moyenne de son dipôle sur l'axe du champ.

4.2. Mesure d'une polarisabilité

Dans le cas particulier d'un jet de particules polarisables mais non polaires ($\mu_0=0$), on peut en moyenne négliger les composantes asymétriques de la polarisabilité (ceci est vrai y compris pour une molécule diatomique sauf dans le cas où seuls les premiers niveaux rotationnels sont peuplés [9]) et on a en moyenne $\mu=\alpha E$. l'Équation 15 devient alors :

$$\vec{F} = \alpha E \frac{\partial E}{\partial z} \vec{u}_z \quad \text{Équation 18}$$

Cette force est identique pour toutes les particules de l'échantillon car elles ont en moyenne toutes le même dipôle induit. Le jet est donc globalement dévié de sa trajectoire (voir Figure 4) dans la direction et le sens du champ électrique d'une distance D :

$$D = K \frac{\alpha}{mv^2} E \frac{\partial E}{\partial z} \quad \text{Équation 19}$$

Pour déterminer α , on enregistre le profil du jet en l'absence de champ électrique dans le déflecteur, puis le profil du jet dévié en présence du champ électrique. La Figure 5 présente la superposition de ces deux profils : la polarisabilité de la molécule est proportionnelle à la déviation du jet.

Pour s'affranchir de l'erreur sur les constantes K et $\partial E/\partial z$, le montage a tout d'abord été calibré sur l'atome de sodium dont la polarisabilité est connue [10], ce qui permet d'extraire la polarisabilité à partir de l'Équation 19.

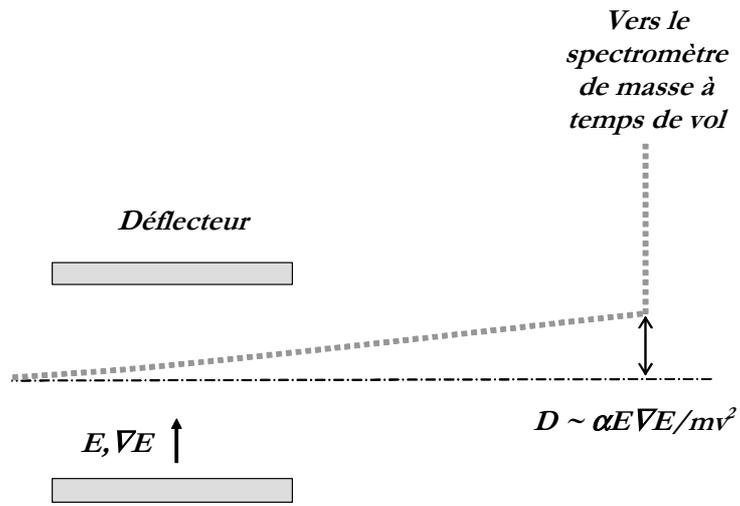


Figure 4 : déviation globale du jet lors de la traversée du déflecteur

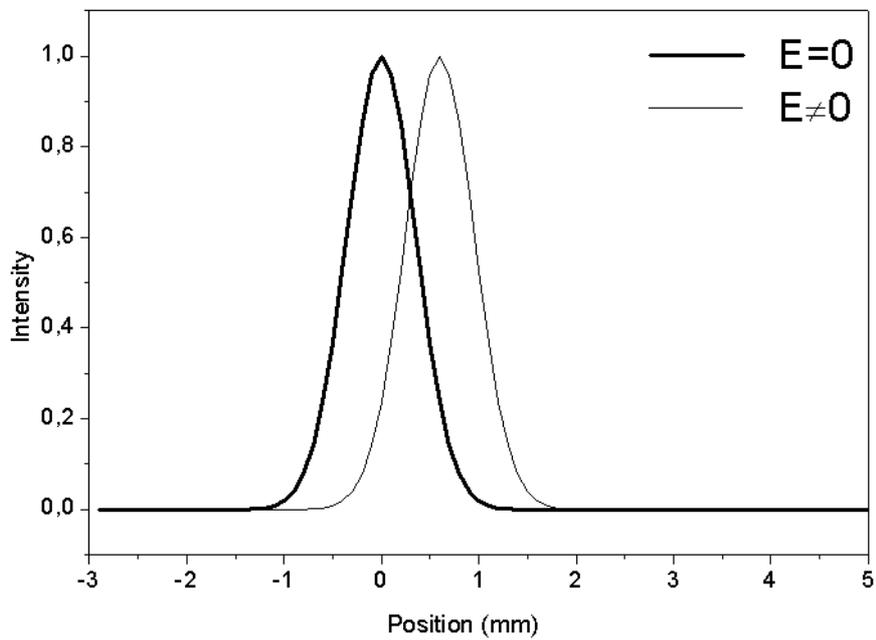


Figure 5 : profil caractéristique d'un jet de particules polarisables avec et sans champ électrique

4.3. Mesure d'un dipôle rigide

Le hamiltonien d'une particule polaire rigide dans le champ électrique s'écrit :

$$H = H_{rot} - \mu E \cos \theta \quad \text{Équation 20}$$

Où H_{rot} est son hamiltonien de rotation en dehors du champ et θ est l'angle entre le dipôle et le champ électrique défini sur la Figure 6. La déviation est proportionnelle à l'orientation moyenne du dipôle sur l'axe du champ durant la traversée du déflecteur :

$$D = \mu \langle \cos \theta \rangle \frac{\partial E}{\partial z} \times \frac{K}{mv^2} \quad \text{Équation 21}$$

Pour calculer la déviation D , il faut résoudre les équations du mouvement du système à l'intérieur du déflecteur ainsi que lors de son entrée dans le champ électrique. Dans une description classique, le mouvement est identique à celui d'une toupie. Le mouvement classique d'une toupie symétrique est donnée dans l'annexe A [25]. Dans le cas d'une molécule asymétrique, les simulations sont réalisées en utilisant un calcul quantique (voir annexe B). La rotation est traitée de manière exacte et l'effet du champ électrique de manière perturbative [26].

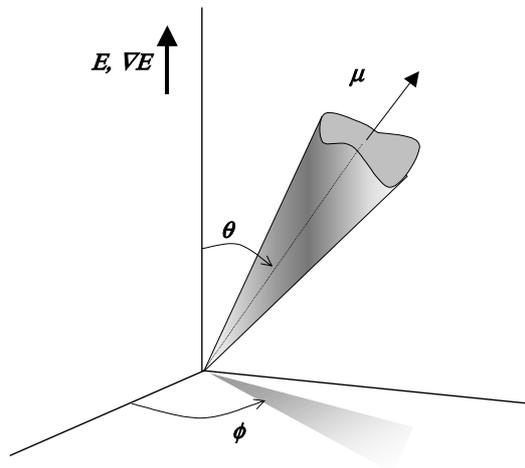


Figure 6 : dipôle dans un champ électrique

Dans les deux cas, pour simuler le profil de déviation du jet, on doit prendre en compte les déviations correspondant à tous les mouvements de rotation possibles. Les niveaux de rotation peuplés dans l'état fondamental dépendent de la température et sont donnés par la statistique de Maxwell-Boltzman.

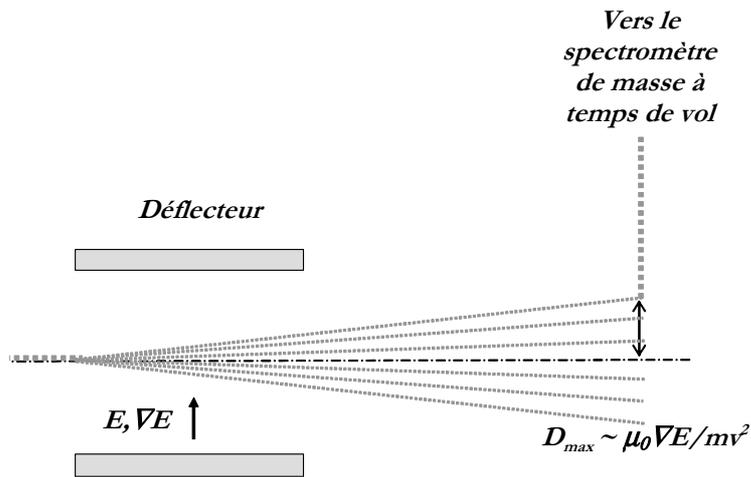


Figure 7 : étalement d'un jet de particules rigides polaires traversant le déflecteur

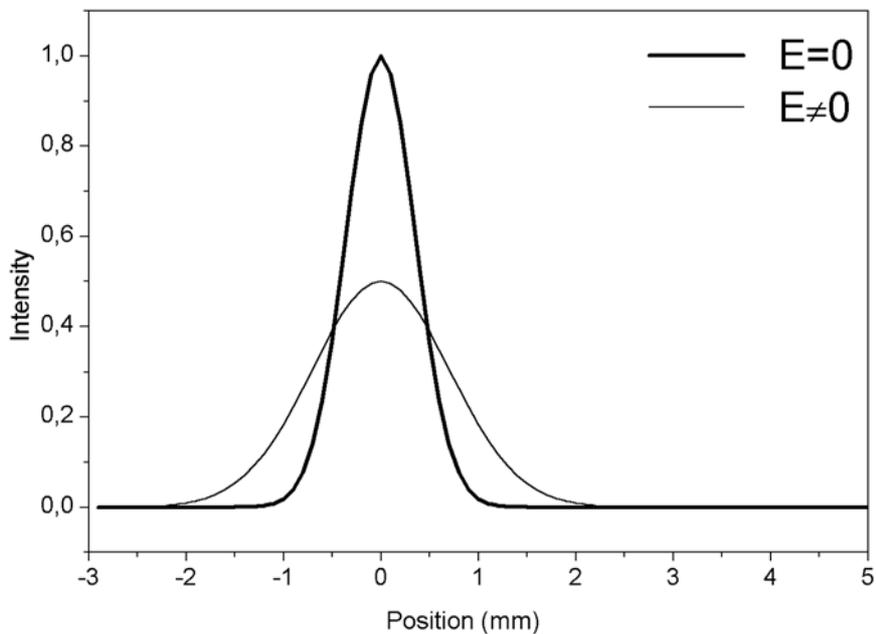


Figure 8 : profil de déviation caractéristique d'un jet de particules rigides polaires

La Figure 8 montre un exemple de profil de déviation attendu pour une molécule polaire. L'étalement du jet à travers le déflecteur observé sur la Figure 7 est dû à la présence de différents mouvements de rotation. Cet étalement se traduit sur le spectre de déviation de la Figure 8 par une diminution de la hauteur du pic, compensée par un élargissement quasi-symétrique. Ce spectre étalé est caractéristique d'un dipôle rigide et est représentatif de la distribution des mouvements de rotation dans le jet.

La technique de déviation d'un jet moléculaire traditionnellement appliquée à la mesure de polarisabilité peut donc être généralisée à la mesure de dipôle permanent. Cependant, l'interprétation des spectres de déviation est beaucoup plus difficile car il faut être capable de simuler entièrement le mouvement de rotation des dipôles dans le champ, ce qui implique notamment de connaître les constantes de rotation de la molécule. La mesure d'un dipôle rigide a donc toujours été accompagnée d'une recherche de la géométrie d'équilibre du système (en général par des calculs *ab initio*).

4.4. Mesure d'une susceptibilité

Lorsque la particule n'est pas rigide – c'est-à-dire lorsque le couplage entre les mouvements de rotation et de vibration ne peut pas être négligé – l'Équation 20 ne peut plus être utilisée. Dans ce cas, le dipôle moyen de la molécule en dehors du déflecteur est nul, mais présente une orientation statistique privilégiée sur l'axe du champ électrique.

$$D = K \frac{E}{mv^2} \chi \frac{\partial E}{\partial z} \quad \text{Équation 22}$$

où la susceptibilité globale χ est la somme de la polarisabilité électronique α et d'un terme relié aux fluctuations du dipôle permanent donné par la formule de Debye (Équation 7).

$$\chi = \alpha + \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3kT} \quad \text{Équation 23}$$

La Figure 9 montre le profil caractéristique du jet : il est globalement dévié sans étalement. L'effet du champ électrique sur un jet de particules polaires non rigides est le même que celui observé pour une particule non polaire et polarisable (paragraphe 4.2). Dans ce cas, le

dipôle se déduit de la mesure de la déviation globale du jet. Une mesure de susceptibilité permet donc de déterminer un dipôle sans connaître les constantes de rotation du système.

Le terme dû aux fluctuations du dipôle peut être très supérieur à la polarisabilité électronique, on peut donc observer de très fortes déviations du jet. Notons que si les fluctuations du dipôle ne dépendent pas de la température, la susceptibilité suit une loi de Curie en $1/T$. Elle peut donc se distinguer expérimentalement de la polarisabilité électronique.

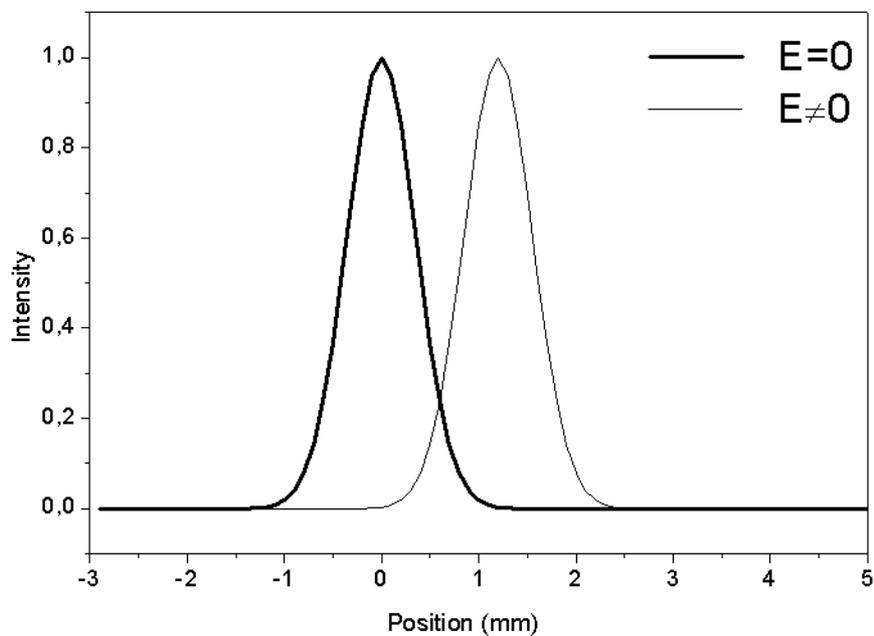


Figure 9 : profil de déviation caractéristique d'un jet de particules polaires non rigides

5. Conclusion : intérêt d'une telle mesure

Les mesures que nous réalisons se font en phase gazeuse. Elles se distinguent donc des mesures en phase solide, en matrice ou en solution par le fait que les valeurs mesurées sont des propriétés intrinsèques du système sans interaction avec son environnement.

La mesure du dipôle moyen permet d'obtenir différentes informations suivant le type de système étudié. Dans le cas d'une petite molécule, la mesure de la polarisabilité ou du dipôle permanent peut permettre de déterminer la géométrie d'équilibre et de tester les calculs (géométriques ou électroniques) réalisés sur cette molécule. Dans le cas d'un système de plus grande taille, on mesure la valeur moyenne du dipôle à une température donnée. On obtient ainsi des informations sur l'espace conformationnel exploré par le système. La mesure de dipôle en fonction de la température est donc un outil performant qui permet de sonder la dynamique interne d'une molécule ou d'un agrégat.

6. Bibliographie

1. P. Debye, Phys. Z. **13**, 97 (1912)
2. J.H. VanVleck, *On dielectric constants and magnetic susceptibilities in the new quantum mechanics. Part 1. A general proof of the Langevin-Debye formula.* Phys. Rev. **29**, 727 (1927)
3. P. Langevin, *Magnétisme et theorie des électrons.* Annales de Chim. et Phys. **8**, 70 (1905)
4. J.H. VanVleck, *On dielectric constants and magnetic susceptibilities in the new quantum mechanics. Part 2. Application to dielectric constants.* Phys. Rev. **30**, 31 (1927)
5. W. Gerlach, *Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld 2.* Ann. Phys. (Leipzig). **76**, 163 (1925)
6. W. Gerlach and O. Stern, *Über die Richtungsquantelung im Magnetfeld.* Ann. Phys. (Leipzig). **74**, 673 (1924)
7. H. Scheffers and J. Stark, Phys. Z. **35**, 625 (1934)
8. H. Scheffers and J. Stark, Phys. Z. **37**, 217 (1936)
9. R.W. Molof, H.L. Schwartz, T.M. Miller, and B. Bederson, *Measurements of electric dipole polarizabilities of the alkali-metal atoms and the metastable noble-gas atoms.* Phys. Rev. A. **10**, 1131 (1974)
10. C.R. Ekstrom, J. Schmiedmayer, M.S. Chapman, T.D. Hammond, and D.E. Pritchard, *Measurements of the electric polarizability of sodium with an atom interferometer.* Phys. Rev. A. **51**, 3883 (1995)
11. G.E. Chamberlain and J. Zorn, *Polarizabilities by the atomic beam electrostatic deflection method.* Phys. Rev. **129**, 677 (1962)
12. W.D. Hall and J.C. Zorn, *Measurement of alkali-metal polarizabilities by deflection of a velocity-selected atomic beam.* Phys. Rev. A. **10**, 1141 (1974)
13. W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. deHeer, and W.A. Sauders, *Polarizability of alkali clusters.* Phys. Rev. B. **31**, 2539 (1985)
14. W.A. de Heer, P. Milani, and A. Châtelain, *Nonjellium-to-Jellium transition in aluminium cluster polarisabilities.* Phys. Rev. Lett. **63**, 2834 (1989)
15. W.A. de Heer and P. Milani, *Large ion volume time-of-flight mass spectrometer with position- and velocity-sensitive detection capabilities for clusters beams.* Rev. Sci. Instrum. **62**, 670 (1991)
16. G. Tikhonov, V. Kasperovich, K. Wong, and V.V. Kresin, *A measurement of the polarizability of sodium clusters.* Phys. Rev. A. **64**, 063202 (2001)

17. E. Wrede, *Über die Ablenkung von Molekularstrahlen elektrischer Dipolmoleküle im inhomogenen elektrischen Feld*. Phys. Z. **44**, 261 (1927)
18. M. Wohlwill, *Messung von elektrischen Dipolmomenten mit einer Molekularstrahlmethode*. Z. Phys. **80**, 67 (1932)
19. V. Tarnovsky, M. Bunimovicz, L. Vuškovic, B. Stumpf, and B. Bederson, *Measurements of the dc electric dipole polarizabilities of the alkali dimer molecules, homonuclear and heteronuclear*. J. Chem. Phys. **98**, 3894 (1993)
20. R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus, and J.A. Becker, *Polarizabilities of isolated semiconductor clusters*. Phys. Rev. Lett. **76**, 471 (1996)
21. E. Benichou, *Polarisabilité statique et moment dipolaire électrique d'agrégats d'alcalins*. 1999, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon1 (non publiée).
22. R. Antoine, D. Rayane, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon, E. Benichou, F.W. Dalby, P. Dugourd, M. Broyer, and C. Guet, *Static dipole polarisability of small mixed sodium-lithium clusters*. J. Chem. Phys. **110**, 5568 (1999)
23. K. Imura, H. Ohoyama, and T. Kasai, *Metal-ligand interaction of Ti-C6H6 complex size-selected by a 2m long electrostatic hexapole field*. Chem; Phys. Lett. **369**, 55 (2003)
24. K. Imura, T. Kawashima, H. Ohoyama, T. Kasai, A. Nakajima, and K. Kaya, *Non-destructive selection of geometrical isomers of the Al(C6H6) cluster by a 2m electrostatic hexapole field*. Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 3593 (2001)
25. P. Dugourd, I. Compagnon, F. Lépine, R. Antoine, D. Rayane, and M. Broyer, *Beam deviation of large polar molecules in static electric fields : theory and experiment*. Chem. Phys. Lett. **336**, 511 (2001)
26. I. Compagnon, F.C. Hagemester, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, R.R. Hudgins, and M.F. Jarrold, *Permanent electric dipole and conformation of unsolvated tryptophan*. J. Am. Chem. Soc. **123**, 8440 (2001)

Chapitre 2

Le montage expérimental

1. Vue d'ensemble

Notre montage expérimental est basé sur la technique traditionnelle de déflexion électrique d'un jet moléculaire [1-4]. Il est couplé aux deux techniques plus récentes évoquées au chapitre précédent : la mesure de la vitesse du jet grâce à un chopper mécanique et la sélection en masse grâce à un spectromètre de masse à temps de vol sensible en position.

La Figure 10 présente une vue d'ensemble du montage. Chacun des éléments est décrit en détail dans les paragraphes suivants.

La première partie du montage a pour rôle de former un jet moléculaire neutre, thermalisé et collimaté. La source d'agrégats ou de molécules est une source pulsée soit à vaporisation soit à désorption laser. Les particules extraites de l'échantillon sont entraînées par une bouffée d'hélium à travers une buse qui a pour rôle de thermaliser le jet (ce n'est pas un jet supersonique). Le jet quitte alors la source en traversant deux écorceurs et deux fentes qui le collimatent finement. La vitesse du jet est à la fois mesurée et sélectionnée à la sortie de la source par le chopper. Le jet traverse alors le déflecteur où règne un champ électrique intense et inhomogène perpendiculaire à sa trajectoire. L'effet du champ électrique sur le jet a été discuté dans le premier chapitre. A la sortie du déflecteur, le jet est dévié de sa trajectoire initiale d'un petit angle. La déviation est alors amplifiée par un mètre de vol libre, ce qui la rend plus facilement mesurable.

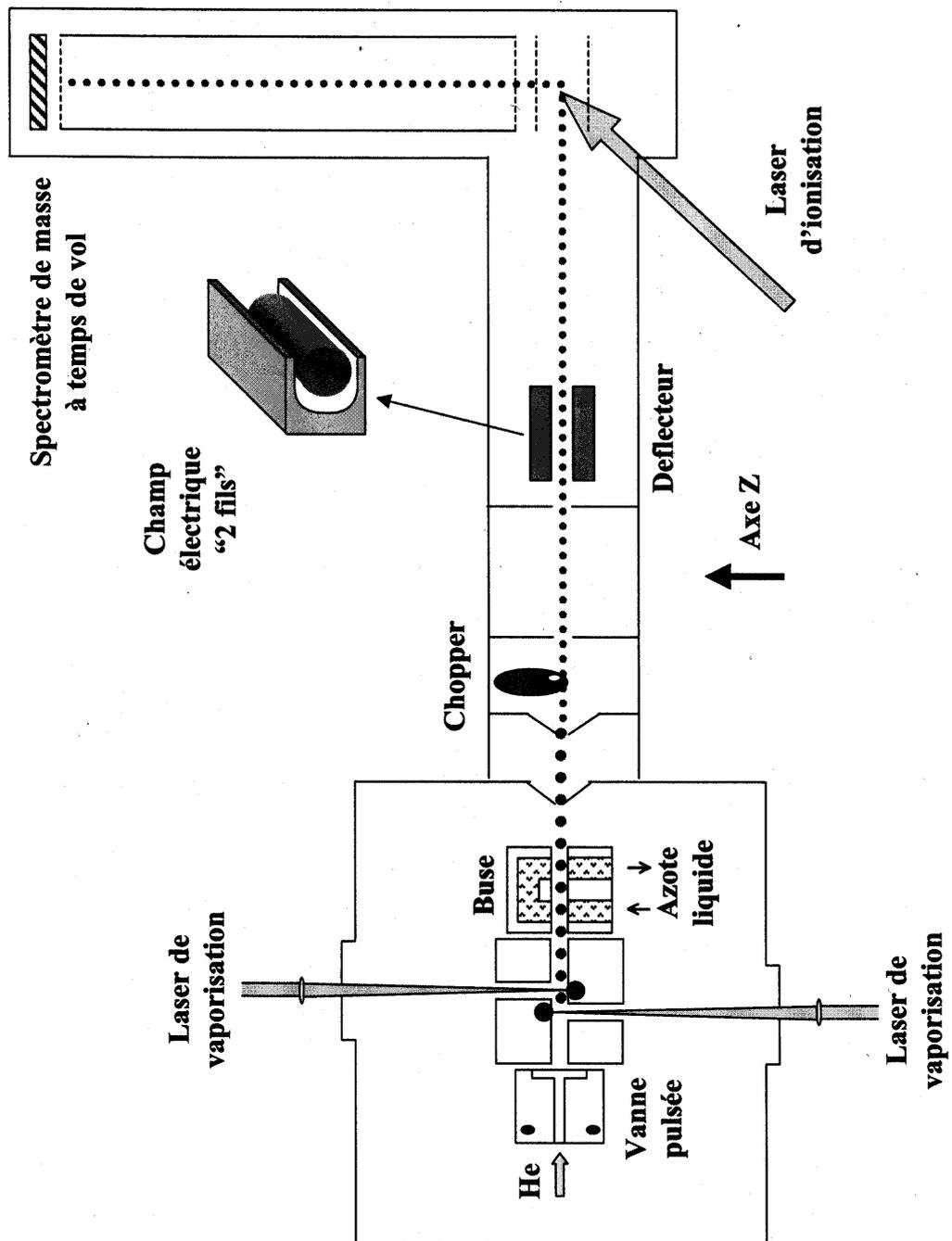


Figure 10 : Schéma du montage expérimental

Ensuite le jet est photoionisé par un laser dans la zone d'extraction d'un spectromètre de masse à temps de vol sensible en position. Les ions ainsi formés sont extraits et accélérés vers des galettes de microcanaux. Ce temps de vol permet à la fois de distinguer les différentes espèces éventuellement présentes dans le jet et de mesurer leur position initiale dans la zone d'extraction. On peut donc mesurer indépendamment pour chaque espèce l'effet induit par le déflecteur sur la trajectoire du jet.

2. Les sources et la formation du jet

Les différentes sources que nous utilisons sont toutes dérivées du même principe de base, la source à vaporisation laser, mais chacune est adaptée à la formation d'un type de système particulier.

2.1. La source à vaporisation laser

Elle a été installée en 1998 en remplacement d'une source thermique. Cette source est pulsée et est plus polyvalente qu'un four, celui-ci étant adapté à la formation d'agrégats d'éléments dont la température de fusion est basse [5].

La Figure 11 présente le schéma de principe d'une telle source [6, 7]. Un échantillon de métal pur est placé sur le bord du canal central de la source dans lequel circule un flux d'hélium (ou éventuellement d'un autre gaz rare) délivré par une vanne pulsée piézoélectrique. Un laser YAG:Nd³⁺ doublé (532 nm) ou triplé (355 nm) est synchronisé sur l'ouverture de la vanne pulsée avec un retard réglable de quelques microsecondes. Son faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon qui a un mouvement de rotation et de translation sur son axe de façon à s'user uniformément. À la surface du barreau se forme un plasma composé d'ions et d'électrons. Très vite, ce plasma se dilue dans le gaz porteur et est entraîné à travers le canal de la source et de la buse. À l'intérieur du canal, la vapeur se refroidit et se condense par collisions avec les atomes du gaz porteur. La distribution de taille des agrégats formés lors de la nucléation dépend des paramètres évoqués précédemment : pression du gaz porteur, durée d'ouverture de la vanne pulsée, délai de vaporisation.

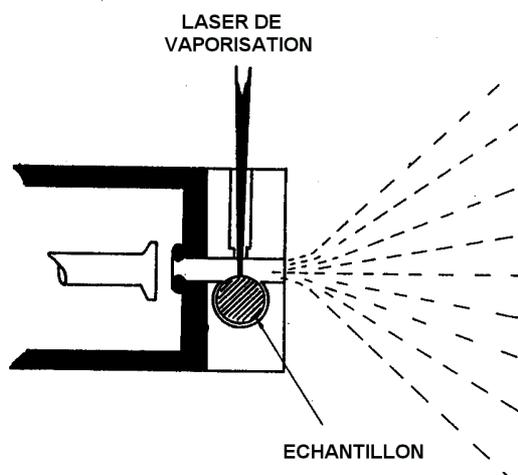


Figure 11 : Principe de la source à vaporisation laser développée par Smalley

2.2. La source MALD (matrix assisted laser desorption)

Cette source utilise le même montage que précédemment et dérive du principe de la source MALDI (matrix assisted laser desorption and ionization) [8, 9] qui est particulièrement adaptée à la mise en jet de molécules. Dans ce type de source, la molécule étudiée est mélangée à une matrice. Comme dans le cas précédent, le faisceau laser est focalisé sur la surface du barreau mais c'est la matrice qui absorbe son énergie et les molécules emprisonnées à la surface sont désorbées sans être endommagées par le tir laser. En utilisant ce type de source, on observe peu de nucléation car les molécules sont très diluées. Nous avons utilisé cette technique adaptée à la production de neutres (source MALD) pour certaines séries de mesures sur les fullerènes et systématiquement pour l'étude de polypeptides.

2.3. La double source

Il s'agit d'une source à deux barreaux utilisant deux lasers synchronisés (voir Figure 12) Elle permet de former des espèces mixtes. La stœchiométrie dépend du délai entre les deux tirs laser et de la puissance des deux lasers. Nous avons utilisé cette source en combinant les techniques de vaporisation laser et MALD pour l'étude des systèmes métal-C₆₀.

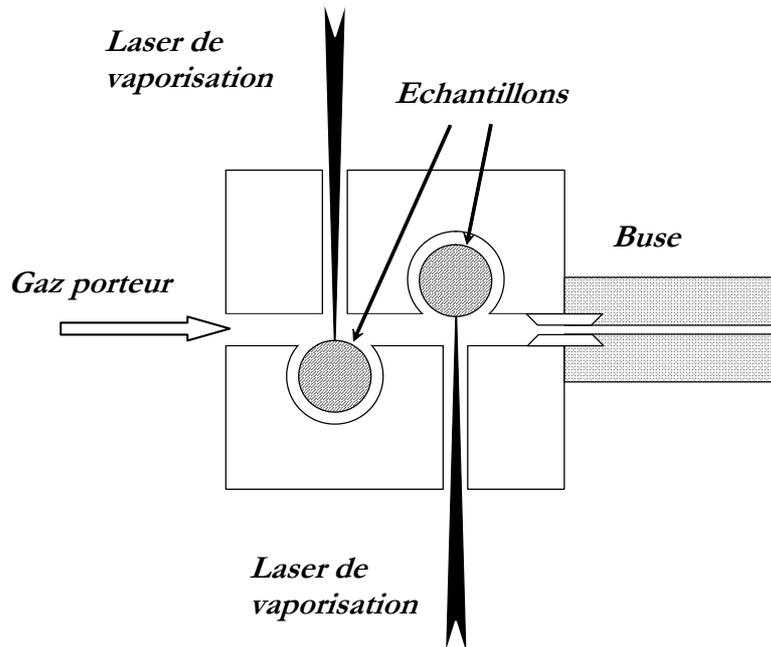


Figure 12 : Source à double barreau

2.4. Fabrication des barreaux

Les échantillons utilisés dans les sources sont des barreaux cylindriques de 1 à 2 cm de long par 0,6 cm de diamètre.

Dans le cas d'échantillons de métaux (source à vaporisation laser classique), le barreau est usiné à partir d'un barreau de métal massif.

Lorsqu'on utilise la source MALDI, les échantillons sont réalisés à partir d'une poudre de la molécule étudiée (1 à 10 mg) diluée dans une matrice dans un rapport massique compris entre 1:10 et 1:50. Les deux sont intimement mélangées puis le mélange est pressé dans un moule cylindrique (voir Figure 13) pour former un barreau compact. Les matrices que nous utilisons sont des acides faibles (acide nicotinique) ou des sucres (cellulose). La cellulose n'est pas une matrice habituelle de la technique MALDI mais est adaptée dans notre cas car nous ne recherchons pas à favoriser la production d'ions mais de neutres.

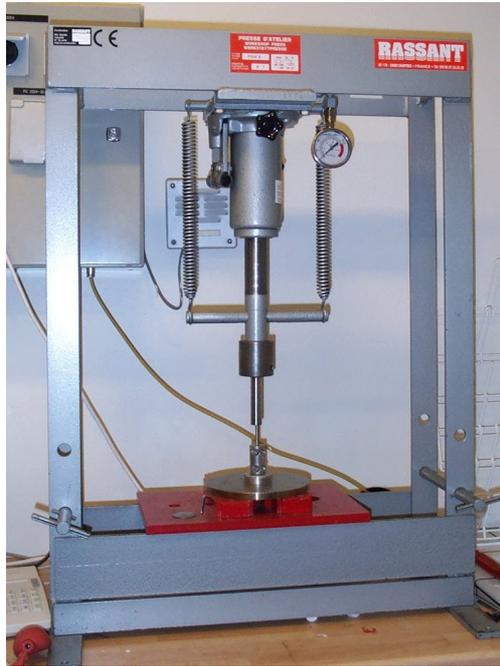


Figure 13 : Presse et moule cylindrique utilisés pour la fabrication des échantillons de la source MALD (matrix assisted laser desorption).

2.5. Thermalisation du jet

Quelle que soit la source, la buse utilisée durant ma thèse a toujours été la même. Il s'agit d'un cylindre creux (voir Figure 10) qui peut être rempli d'azote liquide pour être refroidi, ou qui peut être chauffé grâce au fil chauffant qui l'entoure. Sa température peut ainsi être ajustée entre 80 et 500 K. Le jet n'est pas supersonique et on admet que la température des molécules dans le jet est celle de la buse.

2.6. Collimation du jet

L'ensemble est placé dans une enceinte maintenue à une pression de quelques 10^{-3} mbars par un groupe de pompage roots. A la sortie de la buse, le jet d'agrégats sort de la source en traversant un premier écorceur au delà duquel la pression est de 10^{-5} mbars. Il traverse encore un écorceur et deux fentes de 0,5 mm distantes de 60 cm qui ont pour rôle de le collimater finement sur l'axe du montage.

2.7. Mesure de la vitesse du jet

Depuis l'expérience de Hall et Zorn en 1974 [10], toutes les expériences de déflexion ont été faites soit avec un dispositif de mesure de la vitesse, soit avec une description correcte de sa distribution.

Dans notre montage, la vitesse du jet est mesurée et sélectionnée par un chopper mécanique à la sortie de l'enceinte de la source. Ce chopper est un disque rotatif percé d'une fente et placé sur l'axe du jet de façon à le couper sauf lors du passage de la fente. L'instant de passage de la fente sur l'axe du jet est repéré grâce à une photodiode et est synchronisé sur le reste de l'expérience comme indiqué sur la Figure 14. On peut donc mesurer le temps Δt que l'échantillon de particules sélectionné met à parcourir la distance X entre le chopper et l'entrée du temps de vol où il est ionisé. La bouffée sélectionnée par le chopper a une vitesse v donnée par :

$$v = X / \Delta t \quad \text{Équation 24}$$

Les vitesses que nous mesurons sont de l'ordre de 1000 ms^{-1} pour 1 bar d'hélium dans la vanne pulsée. Cette vitesse diminue quand la pression diminue ou si on utilise un gaz porteur plus lourd (néon ou krypton).

L'ouverture temporelle du chopper – qui est donnée par sa vitesse de rotation et la largeur de la fente – est $dt = 60 \mu\text{s}$. On peut donc ioniser simultanément un échantillon de particules dont le temps de parcours est connu avec une incertitude de $30 \mu\text{s}$. Ceci permet de définir la largeur dv de la distribution de vitesse dans l'échantillon de particules ionisées :

$$dv = dt \times \frac{X}{\Delta t^2} = \frac{dt}{\Delta t} \times v \quad \text{Équation 25}$$

Soit une incertitude de 1,5% pour une vitesse de 1000 ms^{-1} . Théoriquement, on doit aussi prendre en compte la largeur du laser d'ionisation (1 mm environ) dans le calcul de l'incertitude. En pratique elle est seulement de 0,03% et peut être négligée.

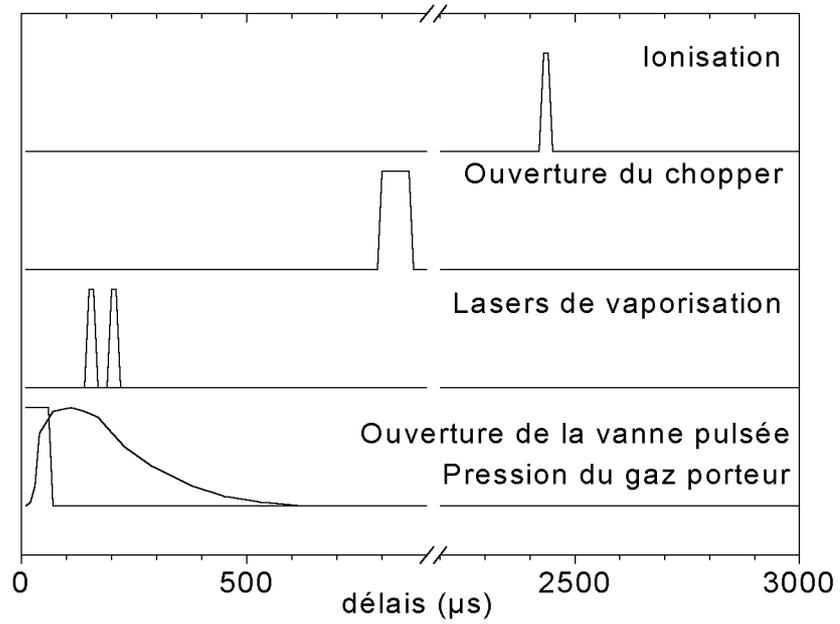


Figure 14 : Schéma des synchronisations

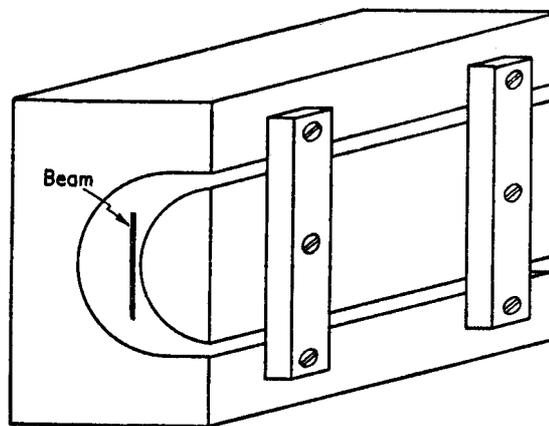


Figure 15 : Montage typique des électrodes du déflecteur

3. Le déflecteur électrique

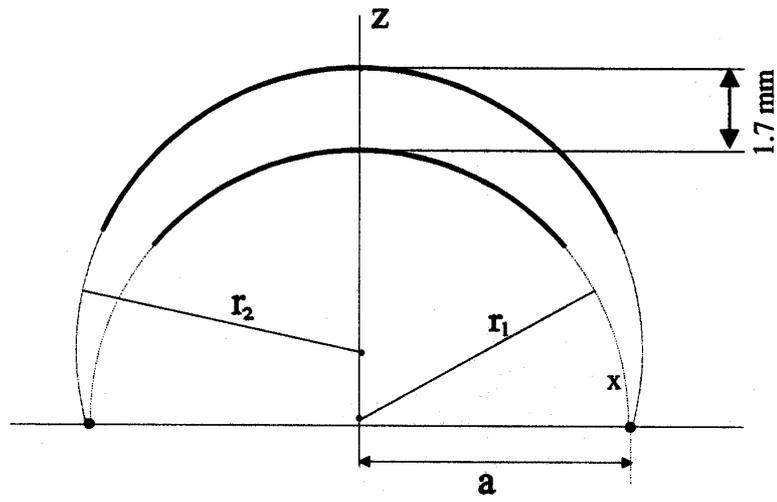
Une fois finement collimaté, le jet traverse le déflecteur. Celui-ci a été conçu de manière à générer un champ électrique intense et un gradient constant perpendiculaires à la trajectoire du jet.

Un tel champ peut être obtenu grâce à deux électrodes à section cylindrique reproduisant les équipotentielles magnétiques d'un champ de type « deux fils » [11] comme indiqué sur la Figure 15.

Notre déflecteur a été conçu en collaboration avec le CEA de Grenoble et construit par le CEA. Le choix de ses caractéristiques est détaillé dans la thèse d'Emmanuel Benichou [12]. Il est très proche de celui utilisé par de Heer et Milani [13]. La Figure 16 montre la géométrie des électrodes (a) et le champ électrique calculé pour une tension de 30 kV (b). Le rectangle en pointillés représente la dimension du jet. Les dimensions des électrodes ont été choisies de façon à fournir une valeur constante de $E \times \nabla E$ sur la largeur du jet.

La Figure 17 montre une photo du déflecteur. Ses deux électrodes (entourées par un cercle) ont une largeur $a=5,67$ mm et sont distantes de $z=1,7$ mm. Elles produisent un champ électrique de $1,63 \times 10^7$ V/m avec un gradient de $2,82 \times 10^9$ V/m² pour une tension de 27 kV. Le champ et le gradient du champ sont dirigés selon l'axe z représenté par une flèche sur la photo. Le déflecteur est placé sous un vide de quelques 10^{-8} mbars et peut être soumis à des tensions allant jusqu'à 30 kV. Sa longueur est de 15 cm.

a)



b)

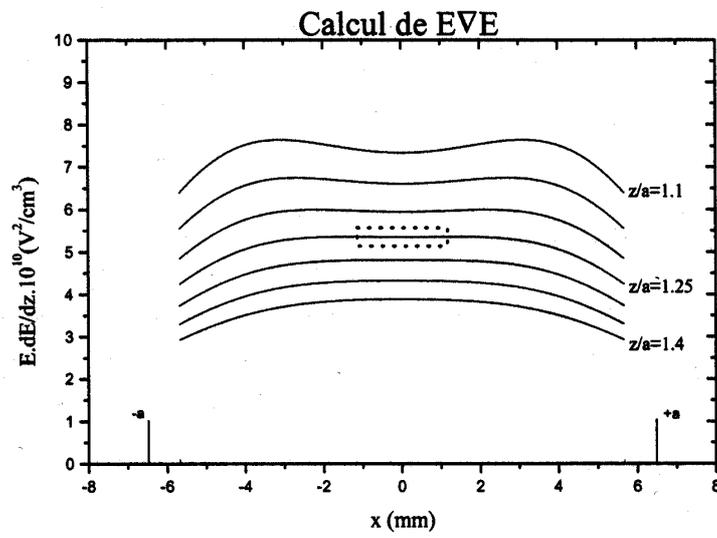


Figure 16 : a) Caractéristiques des électrodes. b) Calcul du champ entre les électrodes pour une différence de potentiel de 30 kV. La dimension du jet est représentée par le rectangle en pointillés.



Figure 17 : Photo du déflecteur. Le cercle indique la zone de champ et la flèche donne la direction de l'axe z

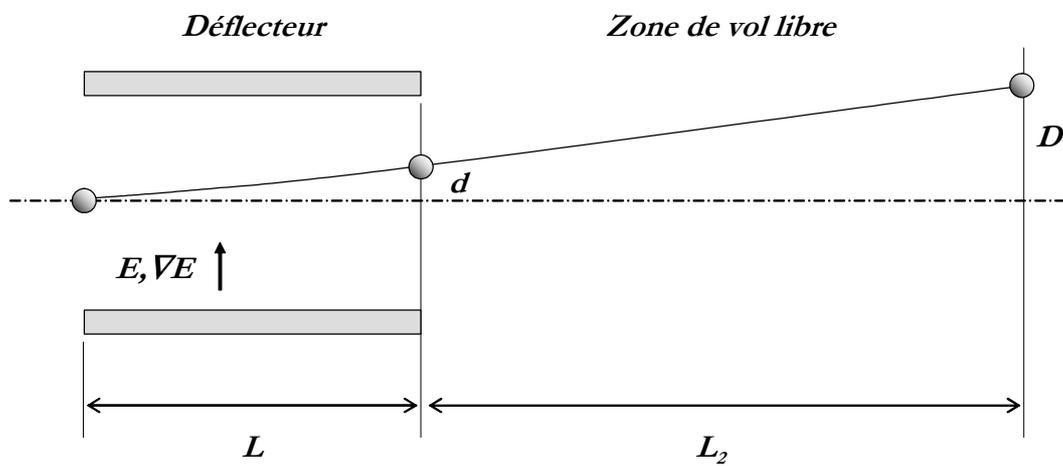


Figure 18 : déviation de la trajectoire d'une particule

4. Le spectromètre de masse à temps de vol sensible en position : tri en masse et mesure de la déflexion du jet

À la sortie du déflecteur, une particule voit sa trajectoire déviée d'un petit angle (soit de quelques centièmes à quelques dixièmes de mm). Cette déviation est amplifiée par 1,025 m de vol libre au bout duquel la particule est ionisée par un faisceau laser non focalisé (Excimer ou YAG) suffisamment large pour éclairer tout le jet.

Les ions sont alors successivement extraits et accélérés par des champs électriques dans un spectromètre de masse à temps de vol monté perpendiculairement à l'axe principal du montage (voir Figure 19). Ils sont détectés par des galettes de microcanaux placées à l'extrémité du temps de vol. Le signal des ions est amplifié et transmis à un PC via une carte d'acquisition. L'ensemble est synchronisé sur le tir du laser d'ionisation grâce à une photodiode, ce qui permet de définir le « temps de vol » d'un ion comme le délai mis pour parcourir la distance entre sa position lors de l'ionisation et le détecteur.

Le spectromètre de masse à temps de vol sensible en position que nous avons utilisé est un appareil développé par de Heer et Milani en 1989 [13]. Il est basé sur le principe du spectromètre de masse à temps de vol introduit par Willey et McLaren [14]. Il permet, à partir du temps d'arrivée d'un ion sur le détecteur, de déduire à la fois sa masse et sa position dans la zone d'ionisation. Pour chaque espèce présente dans le jet, la déviation d induite par le déflecteur se déduit de la mesure de la déviation D dans la zone d'ionisation sachant que :

$$D=d(1+2L_2/L) \qquad \text{Équation 26}$$

Où L et L_2 sont les constantes géométriques définies sur la Figure 18.

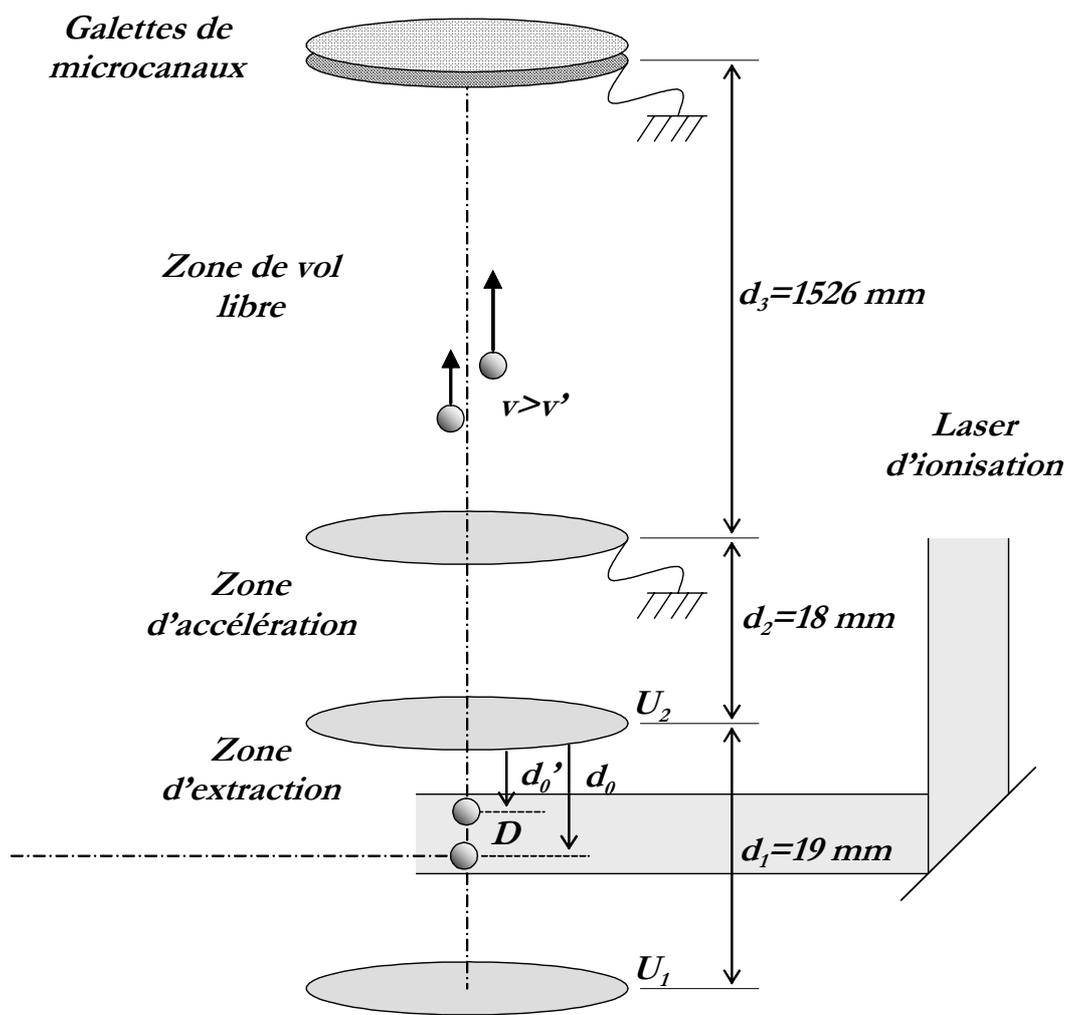


Figure 19 : schéma du spectromètre de masse à temps de vol sensible en position

La Figure 19 présente le schéma du spectromètre de masse à temps de vol sensible en position. Dans les zones d'extraction et d'accélération, il règne à un champ électrique uniforme généré par des grilles sous tension.

Un ion de masse m et de charge $+e$ initialement à la distance d_0 de la grille d'extraction est détecté à l'instant t

$$t = \sqrt{\frac{2m}{e}} \left(\sqrt{\frac{d_0 d_1}{V_1 - V_2}} + \frac{d_2}{V_2} \left(\sqrt{\frac{d_0}{d_1} (V_1 - V_2) + V_2} - \sqrt{\frac{d_0}{d_1} (V_1 - V_2)} \right) + \frac{d_3}{2 \sqrt{\frac{d_0}{d_1} (V_1 - V_2) + V_2}} \right)$$

avec $V_2 = U_2/d_2$ et $V_1 - V_2 = (U_1 - U_2)/d_1$ *Équation 27*

La Figure 20 représente le temps d'arrivée d'un ion (de masse arbitraire $m=e/2$) sur le détecteur en fonction de sa position de départ d_0 dans la zone d'ionisation. Le temps d'arrivée est calculé pour 15 jeux de tensions : $U_2=3500 \text{ V}$ et $U_1-U_2=N \times 100 \text{ V}$ avec $N=1$ (courbe du haut) à $N=15$ (courbe du bas).

Comme on le voit sur la figure, on peut choisir un jeu de tensions tel que le temps d'arrivée dépend peu de d_0 (pour $U_2=3500 \text{ V}$ par exemple, il faut choisir $U_1-U_2=400 \text{ V}$). Le spectromètre est alors focalisé. Les spectres de masse focalisés ainsi obtenus permettent d'analyser la composition du jet.

La mesure de la position initiale d_0 se fait en choisissant U_1 et U_2 telles que le temps d'arrivée t dépende de d_0 . Dans ce cas, des molécules ionisées à des positions différentes auront des énergies cinétiques différentes à la sortie de la zone d'extraction et arriveront à des temps différents sur le détecteur. Les temps d'arrivée tracés pour $U_1-U_2 > 400 \text{ V}$ (bas de la figure) indiquent que la dépendance en d_0 augmente lorsque la différence U_1-U_2 est supérieure à la valeur de focalisation. Ceci se fait au détriment de la résolution en masse, ce qui interdit d'augmenter indéfiniment la différence de tensions. On utilise typiquement $U_1-U_2=1000 \text{ V}$.

Dans la suite, les spectres focalisés sont appelés « spectres de masse » tandis que les spectres défocalisés – qui présentent différents temps d’arrivée pour une même masse – sont appelés « spectres de déviation ». Pour ces derniers, le choix des tensions est toujours un compromis entre une bonne résolution en position et une mauvaise résolution en masse.

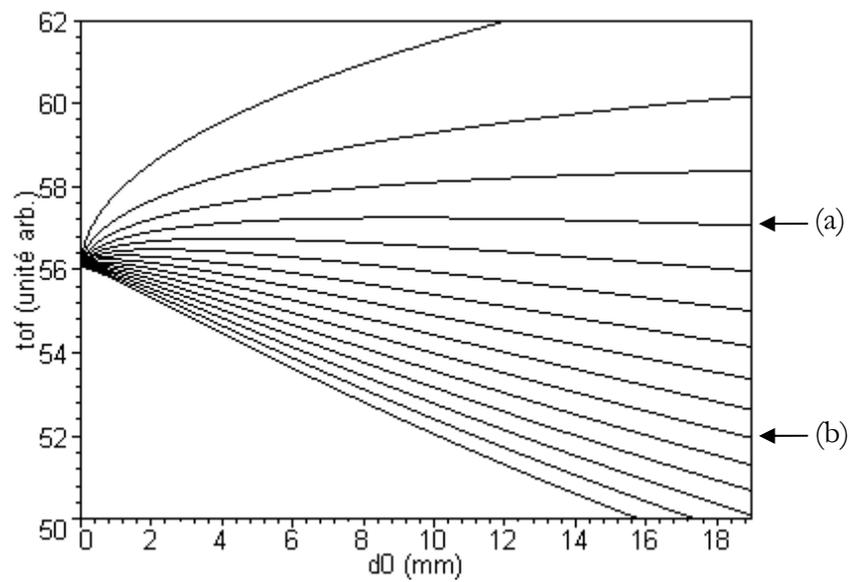


Figure 20 : temps d'arrivée d'un ion sur le détecteur pour une tension $U_2=3500V$ et une différence de tensions U_1-U_2 variant continûment de 100 V (en haut) à 1500 V (en bas). (a) jeu de tensions utilisé pour un spectre de masse focalisé (b) jeu de tensions utilisé pour un spectre de déviation sensible en position.

5. Bibliographie

1. K.F. Smith, *Molecular beams*. Methuen's monographs on physical subjects. 1955, London: Methuen & co.
2. W.A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*. Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993)
3. K.D. Bonin and V.V. Kresin, *electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules and clusters*. 1997, singapore: World Scientific.
4. T.M. Miller and B. Bederson, *Advances in atomic and molecular physics*. Vol. 13. 1977, New York: Academic press.
5. S.J. Riley, E.K. Parks, C.R. Mao, L.G. Pobo, and S. Wexler, *Generation of continuous beam of refractory metal clusters*. J. Phys. Chem. **86**, 3911 (1982)
6. V.E. Bondybey and J.H. English, *Laser excitation spectra and lifetimes of Pb₂ and Sn₂ produced by YAG laser vaporization*. J. Chem. Phys. **75**, 2165 (1982)
7. R.E. Smalley, *Laser studies of metal cluster beams*. Laser Chem. **2**, 167 (1983)
8. M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, and F. Hillenkamp, *Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds*. Int. J. of Mass spectrometry and ion processes. **78**, 53 (1987)
9. M. Karas and F. Hillenkamp, *Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10000 daltons*. Anal. Chem. **60**, 2299 (1988)
10. W.D. Hall and J.C. Zorn, *Measurement of alkali-metal polarizabilities by deflection of a velocity-selected atomic beam*. Phys. Rev. A. **10**, 1141 (1974)
11. N.F. Ramsey, *Molecular beams*. 2 ed. The international series of monographs on physics, ed. N.F. Mott, E.C. Bullard, and D.H. Wilkinson. 1963, London: Oxford university press.
12. E. Benichou, *Polarisabilité statique et moment dipolaire électrique d'agrégats d'alcalins*. 1999, thèse de l'Université Claude Bernard Lyon1 (non publiée).
13. W.A. de Heer, P. Milani, and A. Châtelain, *Nonjellium-to-Jellium transition in aluminium cluster polarisabilities*. Phys. Rev. Lett. **63**, 2834 (1989)
14. W.C. Wiley and I.H. McLaren, *Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution*. Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955)

Chapitre 3

Agrégats mixtes covalents-métal

1. Introduction

Nous avons commencé l'étude du dipôle électrique par un système modèle : une molécule de C_{60} avec un ou plusieurs atomes métalliques sur sa surface. La géométrie de la partie covalente est parfaitement connue et on s'attend à observer de forts dipôles permanents dus à un transfert de charge entre la partie métallique et la partie covalente. Ces études ont permis d'aborder, sur un système simple, l'étude des transferts de charge dans les systèmes covalent-métal. A long terme, cette étude a pour but d'aller vers une meilleure compréhension de la notion de dopage dans des systèmes de taille finie.

Avant d'étudier les complexes, nous avons mesuré la polarisabilité du fullerène nu. Nous avons également observé l'évolution de la polarisabilité avec la taille en réalisant des mesures sur C_{70} et C_{84} . Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.

Nous avons ensuite réalisé une série de mesures de dipôle et de susceptibilité de complexes constitués d'un atome de métal lié à une molécule de C_{60} . Ces mesures ont porté sur la colonne des alcalins et une ligne de métaux de transition et ont été réalisées pour des températures variant entre 75 et 500 K. Deux résultats importants ont été obtenus : le premier concerne concernant l'effet de la température et l'influence de la nature du métal. A haute température, un atome de métal peut glisser sur la surface. Il s'agit d'un exemple où l'on comprend bien le caractère paraélectrique du système. L'étude réalisée sur différents

métaux a montré que l'évolution du dipôle est dominée par l'évolution du potentiel d'ionisation de l'atome de métal.

Nous avons également étudié l'évolution du dipôle de complexes alcalin- C_{60} en fonction du nombre d'atomes de métal. Dans ce cas, la mesure de dipôle est apparue comme une sonde de la géométrie du système.

2. Polarisabilité des fullerènes

Les propriétés physiques et chimiques des fullerènes ont été très étudiées depuis la découverte du C_{60} en 1985 [1], et surtout depuis leur synthèse en quantité macroscopique [2]. Ce sont des molécules de carbone formant une structure fermée à base de pentagones et d'hexagones (voir Figure 21). Ces molécules cages ont une structure électronique particulière avec les électrons délocalisés sur leur surface, ce qui fait de l'étude de l'évolution de leurs propriétés électroniques en fonction de la taille un problème nouveau, tant d'un point de vue expérimental que théorique.

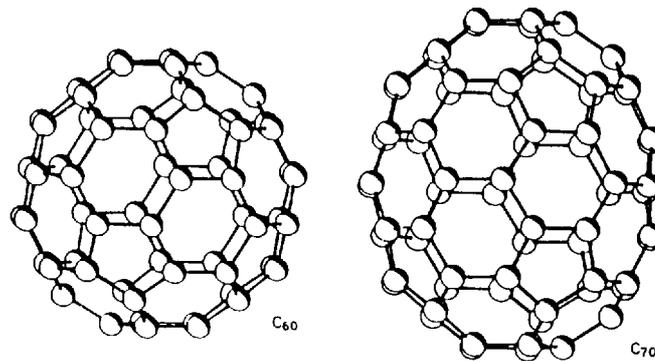


Figure 21 : Les molécules de fullerènes C_{60} et C_{70}

2.1. Mesure de la polarisabilité de C_{60} et C_{70}

La polarisabilité du C_{60} [3] et du C_{70} [4] en phase condensée peut être dérivée de la mesure de la constante diélectrique du fullerite correspondant (cristal moléculaire de fullerène) grâce à la formule de Clausius-Mossotti à condition de connaître parfaitement la structure du cristal et de négliger l'influence des interactions intermoléculaires sur la polarisabilité. Cependant, il n'existait jusqu'à présent aucune mesure directe.

La première mesure directe de polarisabilité statique d'un fullerène en phase libre a été réalisée dans notre groupe en 1999 sur la molécule de C_{60} [5]. Depuis, cette mesure a été confirmée par le groupe de K. D. Bonin [6] et nous avons réalisé la mesure sur la molécule de C_{70} . [7].

L'échantillon de fullerènes utilisé est une poudre composée de 90% de C_{60} et 10% de C_{70} commercialisée par MER Corporation. Cette poudre est pressée sous 10^3 bars dans un moule pour former un barreau cylindrique. Le barreau est désorbé par la troisième harmonique d'un laser YAG : Nd^{3+} (355 nm). Les longueurs d'ondes d'ionisation utilisées sont 193 nm (laser Excimer : ArF) ou 213 nm (5^e harmonique d'un YAG : Nd^{3+}).

Dans une première série de mesures, la poudre de fullerènes a été utilisée pure avec le krypton comme gaz porteur ($v=550$ m/s dans ces conditions). Par la suite, pour obtenir un signal plus stable, plus intense, et un spectre de masse sans fragments on a utilisé la poudre de fullerène diluée dans une matrice d'acide nicotinique dans un rapport massique de 1 pour 20, et on a utilisé une faible puissance de vaporisation en focalisant peu le laser sur la surface du barreau. Le spectre de masse de la Figure 22 est obtenu dans ces conditions avec les tensions de temps de vol $U1=3900$ V et $U2=3500$ V et le néon comme gaz porteur ($v=593$ m/s dans ces conditions). Deux pics apparaissent aux temps correspondant aux masses 720 (C_{60}) et 840 (C_{70}).

La Figure 23 présente les spectres de déviation des deux molécules présentes dans le jet. Ces spectres correspondent aux profils obtenus sans champ électrique (cercles pleins) et avec un champ $E=1,5 \times 10^7$ V/m dans le déflecteur (cercles). Le jet est globalement dévié vers la zone de fort champ électrique dans le déflecteur. La déviation mesurée est très faible – de l'ordre du dixième de millimètre – car le rapport polarisabilité sur masse est très faible

pour ces systèmes. C'est pourquoi il est important d'utiliser un gaz porteur lourd tel que le krypton ou le néon pour abaisser au maximum la vitesse du jet. Cependant l'utilisation de gaz porteurs plus lourd que l'hélium diminue considérablement la quantité de signal et rend les mesures plus difficiles. Les déviations observées sur la Figure 23 sont $d_{C_{60}}=0,190$ mm et $d_{C_{70}}=0,215$ mm, ce qui permet d'obtenir grâce à l'Équation 19 les valeurs de polarisabilité suivantes :

$$\alpha_{C_{60}} = 76,5 \pm 8 \text{ \AA}^3$$

$$\alpha_{C_{70}} = 102 \pm 14 \text{ \AA}^3$$

La même mesure a été réalisée sur la molécule de C_{84} mais malgré les différentes tentatives menées dans différentes conditions de production, la faible quantité de signal n'a pas permis d'obtenir une précision satisfaisante. La valeur obtenue se situe entre 130 et 200 \AA^3 .

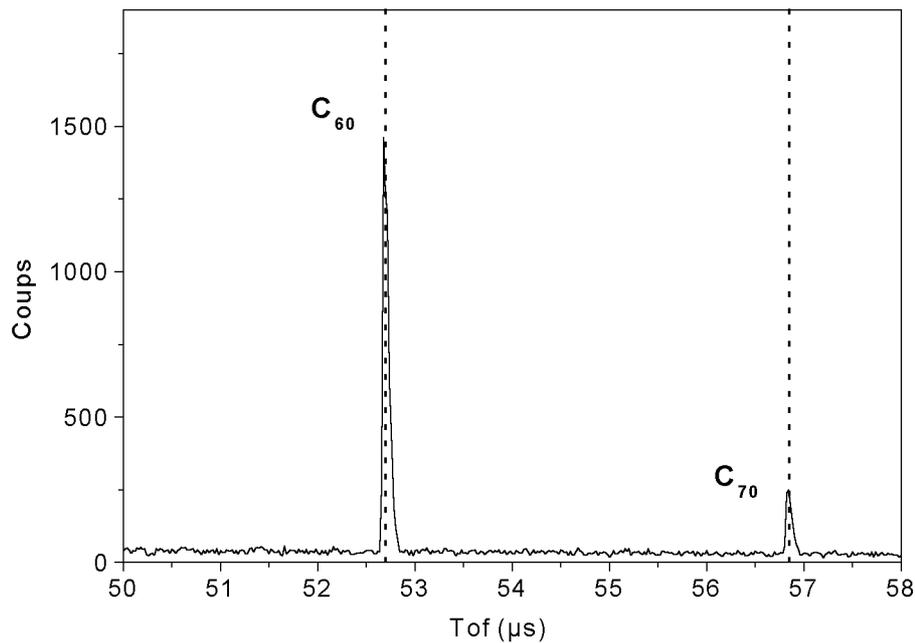


Figure 22 : Spectre de masse de C_{60} et C_{70}

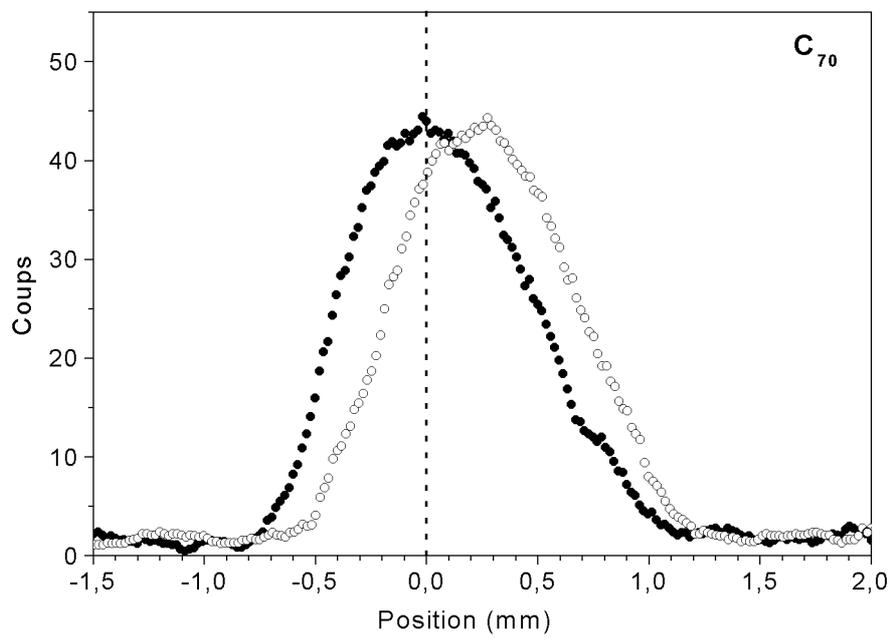
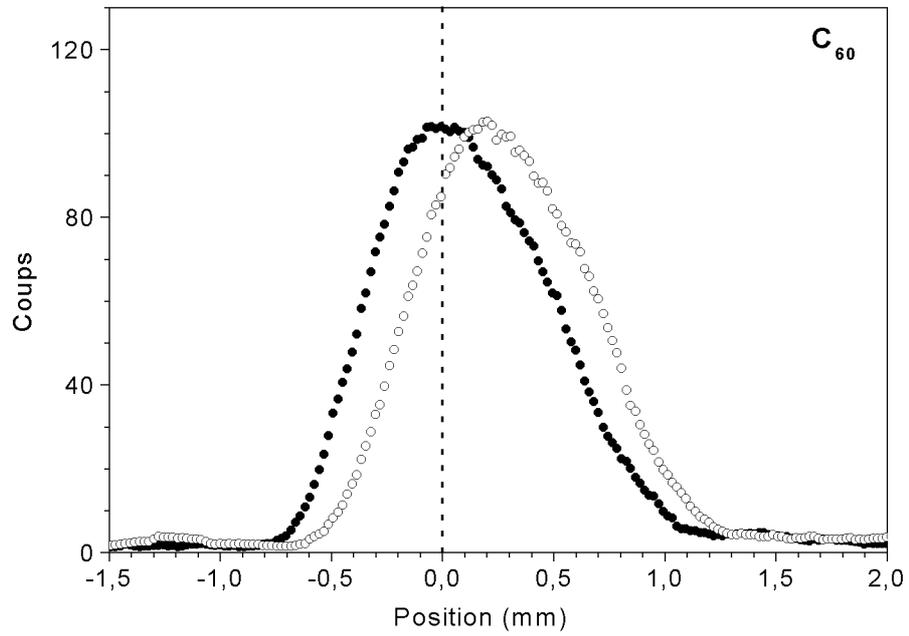


Figure 23 : Profil du jet de C_{60} (en haut) et C_{70} (en bas) sans champ électrique (cercles pleins) et avec un champ électrique de $15 \times 10^6 V/m$ (cercles).

2.2. Comparaison avec différentes descriptions théoriques

De nombreux modèles ont été développés pour calculer la polarisabilité de la molécule de C_{60} . Les résultats de différents calculs réalisés à la fois sur C_{60} et sur C_{70} sont présentés dans le tableau ci-dessous et sont comparés aux mesures.

Tableau 3 : Polarisabilités expérimentales et théorique du C_{60} et du C_{70}

Méthode	$\alpha_{C_{60}}$ (\AA^3)	$\alpha_{C_{70}}$ (\AA^3)	$\alpha_{C_{70}}/\alpha_{C_{60}}$
Nos mesures en phase gazeuse ^a	76,5±8	102±14	1,33±0,03
Mesure optique sur film ^b	79,0	97,0	1,23
Mesure spectroscopique sur film ^c	83,0	103,5	1,25
<i>Théorie</i>			
Hartree-Fock (STO-3G) ^d	45,6	57,0	1,25
Hamiltonien Pariser-Parr-Pople ^e	49,4	63,8	1,29
Atom monopole-dipole interaction ^f	60,8	73,8	1,21
Semi empirique (MNDO/PM3) ^g	63,9	79,0	1,24
Ab initio SCF 6-31++G ^h	75,1	89,8	1,2
Liaisons fortes, réponse linéaire ^a	77,0	91,6	1,19
Bond polarizability model ⁱ	89,2	109,2	1,22
Valence effective Hamiltonian ^k	154,0	214,3	1,39
<i>Modèles</i>			
Modèle additif			1,17
Sphère conductrice			1,22

^a Ref. [5, 7]

^b Ref. [8]

^c Ref. [4]

^d Ref. [9]

^e Ref. [10, 11]

^f Ref. [12]

^g Ref. [13]

^h Ref. [14, 15]

ⁱ Ref. [16]

^k Ref. [17]

Les meilleurs calculs ab initio [14, 15] sont en accord avec la valeur expérimentale pour le C_{60} . En revanche, tous les calculs (ab initio et modèles) ont tendance à sous-estimer l'augmentation de la polarisabilité entre C_{60} et C_{70} .

2.3. Evolution de la polarisabilité des fullerènes avec la taille

L'évolution de la polarisabilité en fonction de la taille du fullerène C_n est comparée sur la Figure 24 aux prévisions de deux modèles simples : le modèle additif et la sphère conductrice. Les deux modèles ont été ajustés sur la valeur expérimentale du C_{60} de façon à ne considérer que leur évolution en fonction de la taille.

Le modèle additif consiste simplement à additionner les polarisabilités de tous les atomes constituant le système : la polarisabilité évolue alors comme n et le rapport $\alpha_{C_{70}}/\alpha_{C_{60}}$ vaut 1,17

Dans le modèle de la sphère conductrice, on suppose que les électrons sont délocalisés sur la surface du fullerène et que la polarisabilité est proportionnelle au volume de la sphère qu'ils délimitent. Pour le C_{60} , le rayon du squelette ionique vaut $r_{C_{60}}=3,51 \text{ \AA}$. Il faut y ajouter la demi épaisseur du nuage électronique (1,5 \AA [3]). On obtient alors la polarisabilité :

$$\alpha_{C_{60}}=(r_{C_{60}}+0.75)^3=77 \text{ \AA}^3$$

Cette valeur est compatible avec la valeur expérimentale. Dans le cas particulier des molécules cages, la variation du rayon est en $n^{1/2}$. Le rayon du squelette ionique du C_{70} se déduit donc de celui du C_{60} par :

$$r_{C_{70}}=r_{C_{60}}\times(7/6)^{1/2}=4,54 \text{ \AA}$$

et sa polarisabilité est estimée à :

$$\alpha_{C_{70}}=(r_{C_{70}}+0.75)^3=94 \text{ \AA}^3$$

On obtient alors un rapport $\alpha_{C_{70}}/\alpha_{C_{60}}=1,22$ dans le modèle de la sphère conductrice. Pour les grandes tailles, l'évolution de la polarisabilité tend vers $n^{3/2}$. Cette évolution est une particularité remarquable des molécules creuses : en effet, pour un sphère pleine (un agrégat métallique par exemple) le modèle additif et le modèle de la sphère conductrice conduisent tout deux à une évolution de la polarisabilité en n .

L'évolution de la polarisabilité donnée par les deux modèles en fonction de la taille est comparée aux valeurs expérimentales sur la Figure 24. Les deux modèles sont dans la barre d'erreur inférieure pour le C_{70} et en dessous de la barre d'erreur pour le C_{84} (mais celle-ci est très grande ce qui ne permet pas de conclure). De plus, dans le cas du C_{70} et du C_{84} , on ne peut pas exclure que des structures présentant des défauts soient présentes dans le jet. De nouvelles mesures sur une plus grande gamme de taille sont nécessaires.

Finalement, bien que les deux modèles semblent sous estimer l'augmentation de la polarisabilité avec la taille, nos mesures sont en faveur du modèle de la sphère conductrice, ce qui suggère que le squelette ionique des fullerènes se comporte comme un conducteur métallique.

La valeur de la polarisabilité du C_{60} que nous avons mesurée est actuellement une valeur de référence.

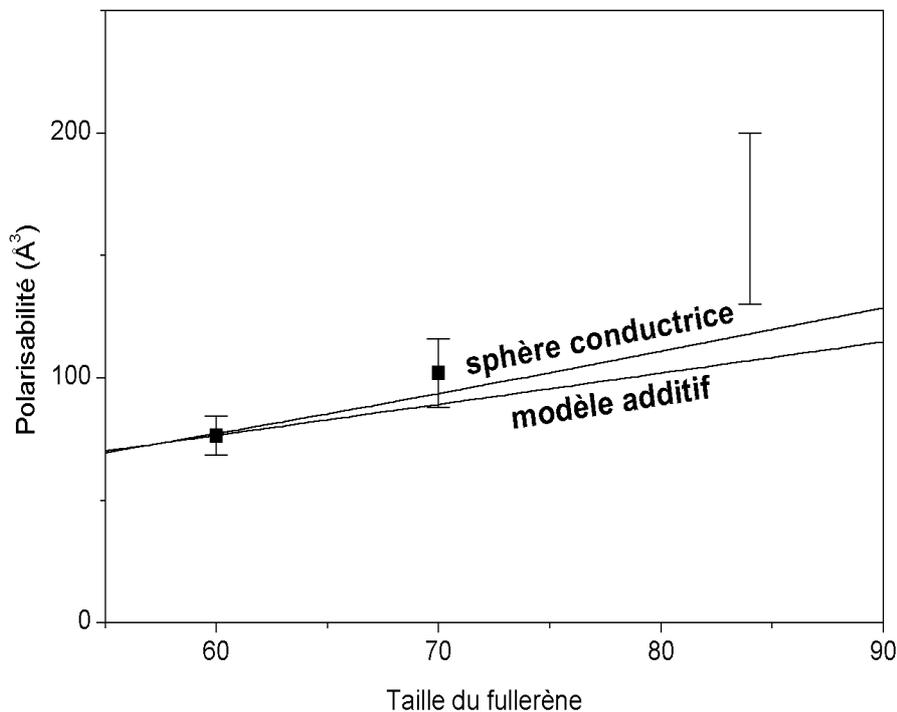


Figure 24 : polarisabilités mesurées pour C_{60} , C_{70} et C_{84} . Les modèles ont été ajustés sur le C_{60}

3. Susceptibilité et dipôle électrique des molécules M-C₆₀

Suite aux études préliminaires sur la molécule de NaLi [18] et à la mesure de la polarisabilité du C₆₀, la première mesure du dipôle permanent d'un complexe moléculaire a eu lieu sur les systèmes M-C₆₀ [19]. Ces molécules possèdent un fort dipôle permanent dû à un transfert de charge entre la molécule de C₆₀ et l'atome de métal. Les expériences réalisées ont montré que l'allure des profils de déviation dépend très fortement de la température. Les spectres obtenus en fonction de la température sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.1. Formation des molécules de M-C₆₀

Dans une première série de mesures, les complexes à base de métaux alcalins ont été obtenus à partir d'un barreau pressé composé de 80% de poudre de sel d'halogénure d'alcalin et de 20% de poudre de C₆₀ purifié à 99,9%). Celui ci est alors désorbé par la troisième harmonique d'un laser YAG : Nd³⁺ (355 nm) dans la source à vaporisation laser. Par la suite et pour les métaux de transition, on a utilisé la source à double barreau dans les conditions décrites au paragraphe 4.2 ci-après. Dans les deux cas, la faible énergie déposée par le laser lors de la désorption du barreau de fullerène permet d'affirmer que le complexe formé n'est pas le M@C₆₀ endohédral [20] mais qu'il s'agit bien de la molécule M-C₆₀ exohédrale.

La Figure 25 représente un spectre de masse de Na_nC₆₀ obtenu avec la source à double barreau. Le premier pic apparaît à la masse 720 et est attribué à la molécule de C₆₀ nue. Les pics qui apparaissent aux masses 721 et 722 sont dus aux isotopes du C₆₀. Les pics suivants sont espacés de 23 uma et correspondent aux agrégats de C₆₀Na_n avec n=1 à 3.

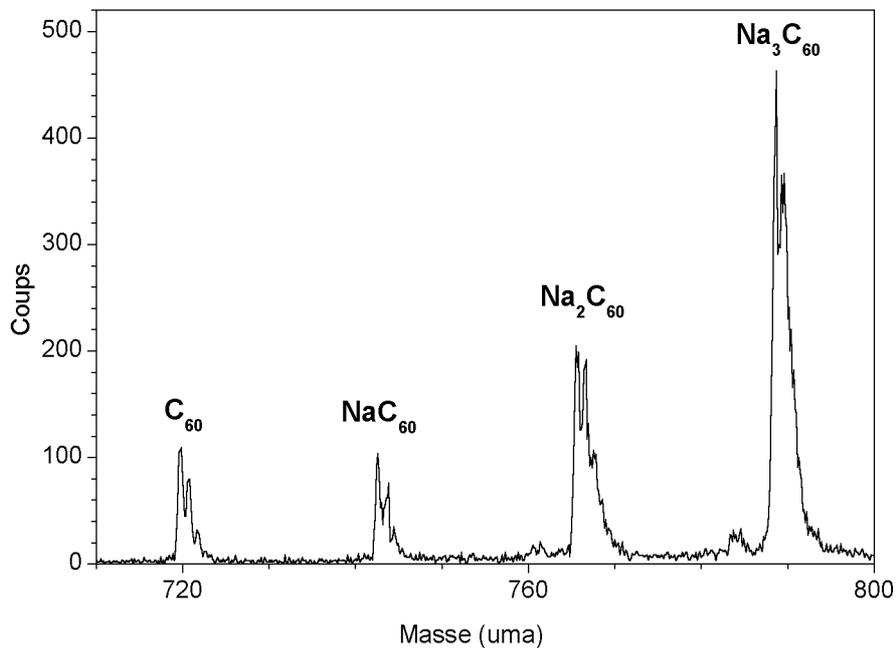


Figure 25 : spectre de masse de $Na_n C_{60}$

3.2. Effet du champ électrique à basse température

La Figure 26 montre des profils de jet obtenus avec et sans champ électrique dans le déflecteur pour la molécule de NaC_{60} à une température de 85 K. Le profil mesuré avec le champ électrique est étalé. Cet étalement symétrique est caractéristique d'un dipôle rigide.

La Figure 27 montre l'évolution du nombre de coups au maximum du pic en fonction du champ électrique appliqué dans le déflecteur. On observe une diminution régulière qui reflète l'élargissement du jet lorsque le champ augmente dans le déflecteur.

Pour déterminer le dipôle de la molécule, on utilise le calcul classique décrit dans l'annexe A. Un exemple de spectre simulé est montré sur la Figure 26. Les spectres de déviations sont simulés pour chaque valeur du champ et on en extrait l'évolution de l'intensité au maximum en fonction du champ électrique (voir Figure 27). La valeur du dipôle est obtenue en ajustant la courbe calculée sur les valeurs expérimentales. Pour cette simulation, on a utilisé les moments d'inertie de la conformation d'équilibre déduite de calculs

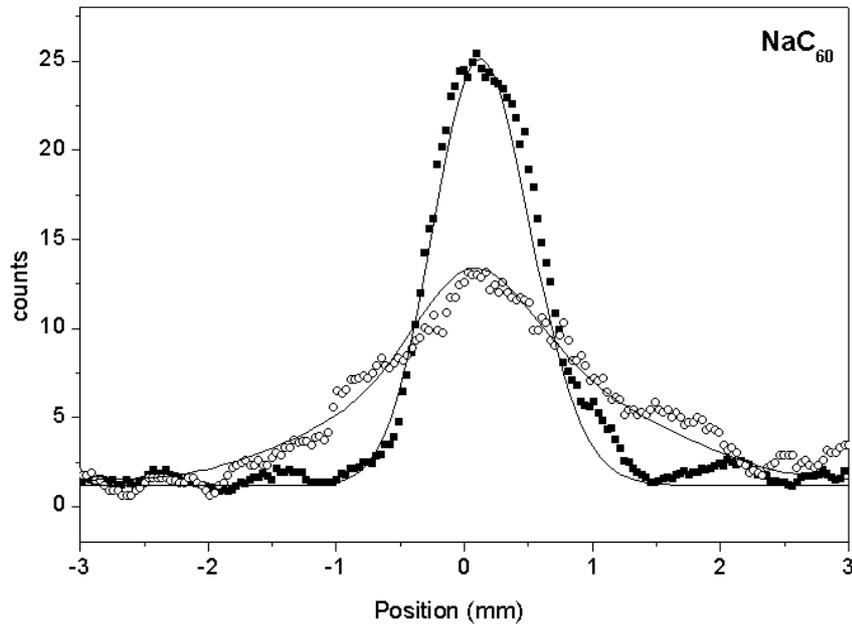


Figure 26 : profils du jet de NaC_{60} mesurés à 85 K sans champ électrique (carrés) et avec un champ de $1,8 \times 10^6 \text{ V/m}$ dans le déflecteur (cercles). Simulation classique des profils avec et sans champ électrique pour un dipôle de 14,8 D (traits pleins).

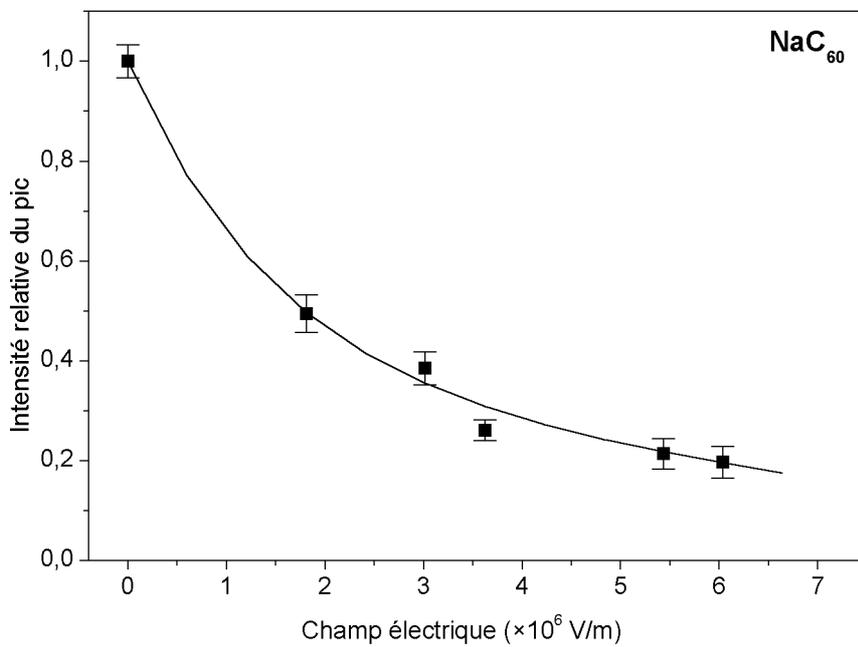


Figure 27 : variation de l'intensité du maximum du pic en fonction du champ électrique appliqué dans le déflecteur (carrés) et simulation de cette variation pour un dipôle de 14,8 D (trait plein)

DFT-B3LYP avec la base SDD. Dans ce calcul, l'atome de sodium est placé au centre d'un hexagone et seule la distance du centre de l'hexagone à l'atome métallique a été optimisée. La distance d'équilibre est de 2,28 Å et $A=B=0.00252 \text{ cm}^{-1}$, $C=0.00281 \text{ cm}^{-1}$. La valeur expérimentale déduite de l'ajustement montré sur la Figure 27 est $\mu=14,8\pm 1,5 \text{ D}$.

3.3. Effet du champ électrique à haute température

La Figure 28 montre les spectres obtenus dans des conditions similaires pour une température de la buse de 300 K. L'effet du champ électrique est totalement différent de celui observé sur la Figure 26. Ce spectre de déviation présente deux pics identiques, ce qui correspond à une déviation globale du jet sans étalement au cours de la traversée du déflecteur.

L'absence d'étalement signifie que toutes les particules du jet subissent la même déviation sous l'effet du champ. On peut fitter le profil dévié en introduisant une susceptibilité électrique χ de 1720 Å^3 identique pour toutes les molécules présentes dans le jet.

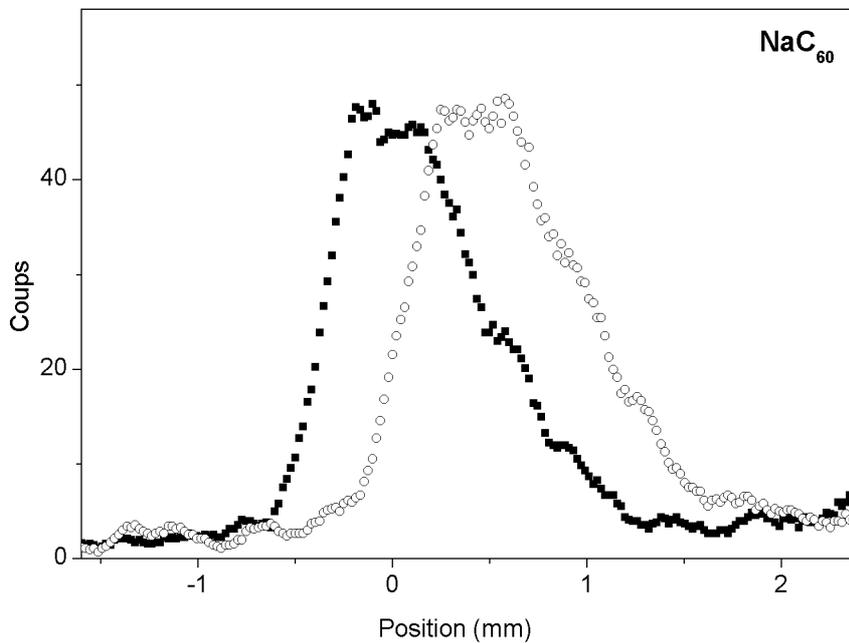


Figure 28 : profils du jet de NaC_{60} obtenus à une température de 300 K avec un champ électrique dans le déflecteur de 0 V/m (carrés) et $12,1 \times 10^6 \text{ V/m}$ (cercles)

Pour interpréter le terme de susceptibilité introduit ci-dessus, il faut renoncer à l'image d'un dipôle rigide traversant le défecteur avec un mouvement de rotation parfaitement défini et supposer que l'atome de sodium n'est pas lié de manière rigide à la molécule de C_{60} mais peut glisser sur sa surface (et la direction du dipôle suit la position de l'atome). On ne peut plus négliger les vibrations du système : on est dans le cas d'une molécule non rigide.

Comme on l'a vu dans le premier chapitre, la susceptibilité du système est donnée par la formule de Debye (Équation 7).

Dans ce cas particulier, on peut retrouver cette formule par un modèle simple dans lequel la norme du dipôle reste constante mais sa direction varie. Ce modèle est similaire au modèle de Langevin pour le paramagnétisme.

L'énergie \mathcal{E} du dipôle dans le champ ne dépend que de l'angle θ défini sur la Figure 29 :

$$\mathcal{E} = -\mu E \cos \theta \quad \text{Équation 28}$$

Les composantes moyennes du dipôle perpendiculaires à l'axe du champ sont nulles par symétrie

$$\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = 0$$

La valeur moyenne dans l'axe du champ est donnée par la fonction de Langevin

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\int \mu \cos \theta e^{\frac{\mu E \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int e^{\frac{\mu E \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta d\varphi} = \mu \left[\coth \left(\frac{\mu E}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu E} \right] \quad \text{Équation 29}$$

Si μE est très petit devant $k_B T$, on obtient la formule de Langevin-Debye :

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\mu^2 E}{3k_B T} \quad \text{Équation 30}$$

Expérimentalement, la tension maximale applicable aux bornes du déflecteur est de 30 kV.

On a donc toujours $\frac{\mu E}{k_B T} \leq 4 \frac{\mu}{T}$ (où μ est exprimé en Debyes et T en Kelvins). Ici on s'attend à observer un dipôle de l'ordre de 10 D, l'approximation est donc vérifiée à température ambiante et pour des températures supérieures.

En considérant la molécule de KC_{60} comme un système modèle au comportement paraélectrique - par analogie au paramagnétisme de Langevin - on met en évidence une susceptibilité électrique vibrationnelle χ proportionnelle au carré de son dipôle permanent.

$$\chi = \frac{\mu^2}{3k_B T} \quad \text{Équation 31}$$

On retrouve bien la formule de Debye dans le cas particulier où μ est constant et ne dépend pas de la température.

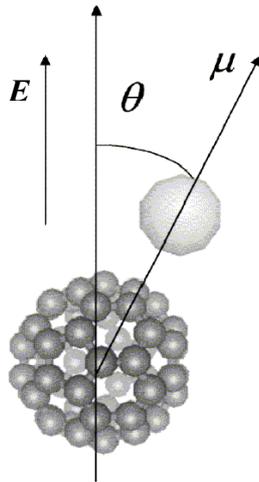


Figure 29 : Orientation du dipôle d'une molécule Métal-C₆₀ dans le champ électrique

La susceptibilité totale mesurée χ est la somme de la polarisabilité électronique α , dont la contribution n'est que de 5% environ, et du terme dû aux mouvements de l'atome de

potassium sur la molécule de C_{60} . La susceptibilité χ dépend de la température selon une loi de Curie (car la norme du dipôle est constante) ce qui la distingue expérimentalement de la polarisabilité électronique.

$$\mathbf{X} = \alpha + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{\mu^2}{3k_B T} \quad \text{Équation 32}$$

La confirmation expérimentale de l'hypothèse de paraélectricité peut être donnée par une étude en température.

Les mesures en fonction de la température sont présentées pour la molécule de KC_{60} [21]. Celle-ci devient rigide à une température plus basse que le $Na-C_{60}$, ce qui permet d'observer l'évolution de la susceptibilité sur une plus grande gamme de température. Le graphique de la Figure 30 représente les valeurs de susceptibilité mesurées pour différentes températures de la buse entre 300 et 483 K (carrés): on observe une augmentation linéaire en $1/T$ compatible avec la loi de Curie (trait plein). On en extrait la valeur expérimentale du dipôle permanent de la molécule de KC_{60} : $\mu_{exp} = 17,7 \pm 0,9$ D

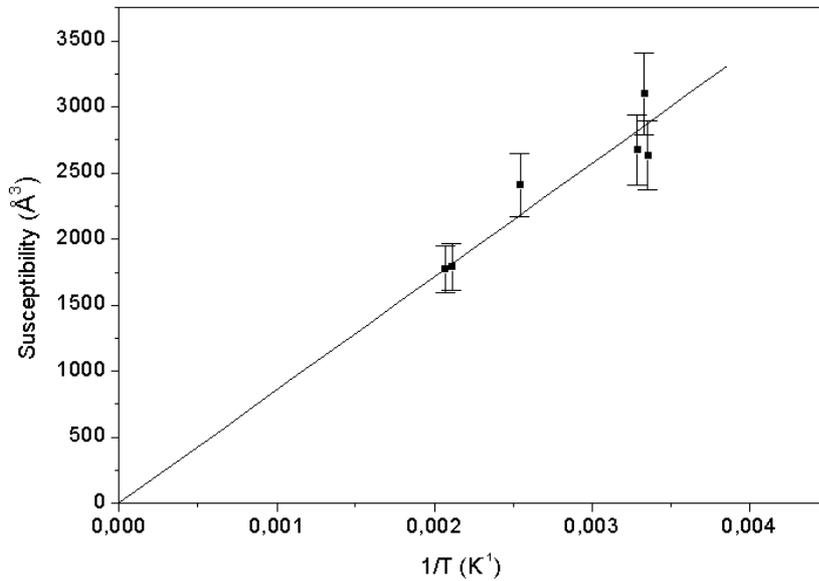


Figure 30 : susceptibilité de la molécule de KC_{60} mesurée en fonction de la température (carrés) et simulation utilisant l'Équation 31 avec $\mu = 17,7$ D (trait plein)

3.4. Températures intermédiaires

On a vu qu'à basse température, la molécule est rigide avec l'atome fixe sur le C_{60} . A haute température, au contraire, il se déplace librement. Entre ces deux extrêmes, on s'attend à observer un comportement intermédiaire où l'atome peut sauter de temps en temps d'un site à l'autre du C_{60} .

La Figure 31 présente les profils de déviation du RbC_{60} observés à différentes températures [22]. À 289 K, on observe la déviation globale du jet due au glissement libre de l'atome de rubidium sur la molécule de C_{60} . À 223 K, le profil dévié devient asymétrique et à la déviation s'ajoute un étalement qui s'accroît encore à 183 K. Ces deux profils représentent des cas intermédiaires entre la déviation globale et l'étalement symétrique du jet. On se trouve dans la situation intermédiaire entre les cas discutés dans le paragraphe 4 du premier chapitre. Dans cette gamme de températures, l'atome n'est pas rigidement lié à un site du C_{60} mais il n'est pas non plus libre de se déplacer sans contrainte sur la surface, c'est à dire que la fréquence de saut d'un site à l'autre a diminué jusqu'à devenir comparable à la fréquence de rotation de la molécule.

Il y a compétition entre la rotation de la molécule et l'alignement statistique de l'atome dans la direction du champ électrique. La rotation de la molécule induit un retard à l'alignement qui est analogue au phénomène de relaxation diélectrique dans un gaz de molécules polaires.

Le phénomène de relaxation diélectrique dans les solides ou les fluides est décrit par une autre théorie de Debye. On considère un ensemble de dipôles soumis à un champ électrique oscillant avec une pulsation ω . Pour un ensemble de dipôles dans un champ électromagnétique de pulsation ω , la réponse à l'excitation est retardée et la susceptibilité du milieu s'écrit [23]

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \cos(\omega t) \phi(t) dt \quad \text{Équation 33}$$

Où $\phi(t)$ est une fonction de retard.

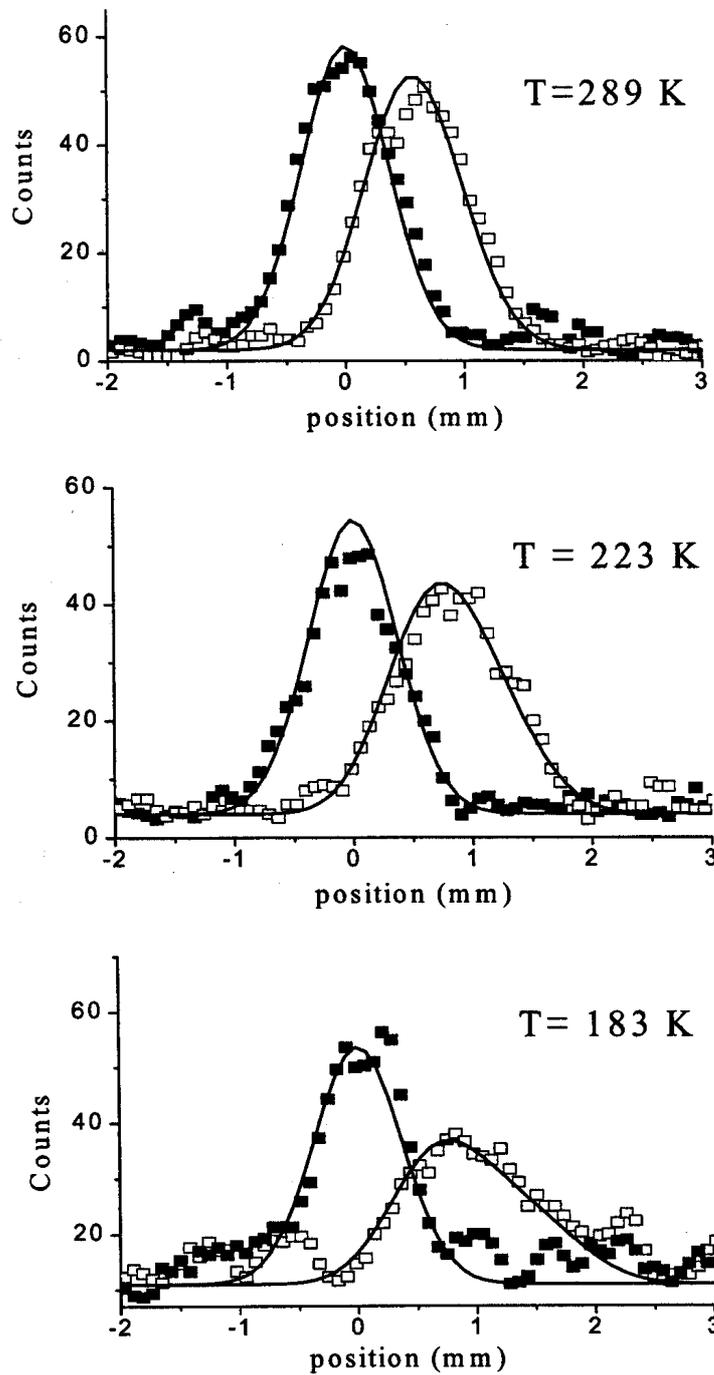


Figure 31 : Profils du jet de RbC₆₀ obtenus pour différentes températures sans champ électrique (carrés pleins), avec un champ de 1.45×10^7 V/m dans le déflecteur (carrés) et simulés grâce à l'Équation 38 (traits pleins) avec $\mu=20,6$ D

Dans la théorie de Debye pour les diélectriques, $\phi(t)$ est reliée à la fonction de corrélation du dipôle. On suppose que cette fonction décroît exponentiellement avec le temps

$$\phi(t) = -\frac{N}{k_B T} \frac{d}{dt} \langle \mu_z(0) \mu_z(t) \rangle = \frac{N}{k_B T} \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} \mu_z(0) \mu_z(t) \quad \text{Équation 34}$$

Où τ est durée de corrélation. Dans un gaz, la perte de corrélation est due aux collisions

Pour transposer ce formalisme au cas d'un dipôle en rotation dans un champ électrique statique, on calcule $\mu_z(0)$ et $\mu_z(t)$ en supposant la molécule rigide. On obtient :

$$\mu_z(0) = \mu \cos(\alpha) \cos(\theta) + \mu \sin(\alpha) \sin(\theta) \times \sin(\Omega_0)$$

$$\mu_z(t) = \mu \cos(\alpha) \cos(\theta) + \mu \sin(\alpha) \sin(\theta) \times \sin(\Omega_0 + \Omega t)$$

où Ω est la vitesse de précession de la molécule (constante du mouvement), α est son inclinaison et θ est l'angle entre Ω et l'axe du champ électrique. Ces angles sont définis sur la Figure 32.

On moyenne ensuite sur toute la surface de la sphère (tous les angles α et Ω_0 possibles) :

$$\langle \mu_z(0) \mu_z(t) \rangle = \frac{\mu_0^2}{3} (\cos(\Omega t) \sin^2(\theta) + \cos^2(\theta)) \quad \text{Équation 35}$$

où μ_0 est le dipôle permanent de la molécule dans sa géométrie d'équilibre.

Lorsque l'atome saute d'un site à l'autre, il y a perte de corrélation. Avec une fréquence de saut de $1/\tau$, on peut écrire la fonction de corrélation :

$$\langle \mu_z(0) \mu_z(t) \rangle = \frac{\mu_0^2}{3} e^{-|t|/\tau} (\cos(\Omega t) \sin^2(\theta) + \cos^2(\theta)) \quad \text{Équation 36}$$

Pour obtenir la fonction de retard, on dérive par rapport au temps en gardant constant le terme de rotation (qui est constant et est séparable du terme de couplage dipôle-champ dans le hamiltonien du système) :

$$\phi(t) = -\frac{\mu_0^2}{3k_B T} \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} (\cos(\Omega t) \sin^2(\theta) + \cos^2(\theta)) \quad \text{Équation 37}$$

En reportant cette fonction dans l'Équation 33 on obtient une forme généralisée de l'Équation 31 en champ électrique statique :

$$\chi(0) = \frac{\mu_0^2}{3k_B T} \times \frac{1 + \cos^2(\theta) \Omega^2 \tau^2}{1 + \Omega^2 \tau^2} \quad \text{Équation 38}$$

Pour obtenir un profil de déviation, on prend en compte toutes les valeurs possibles de Ω . Il reste alors deux paramètres à ajuster sur les profils expérimentaux : le dipôle permanent μ_0 qui est responsable de la déviation et qui ne dépend pas de la température, et le temps de relaxation τ qui est responsable de l'élargissement et qui diminue lorsque la température augmente.

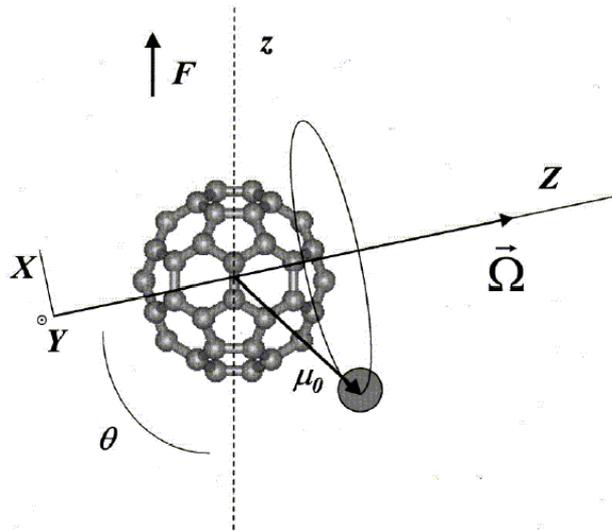


Figure 32 : mouvement de rotation de la molécule de RbC₆₀ dans le champ électrique

Les simulations en trait plein de la Figure 31 ont été obtenus grâce à l'Équation 38 avec un dipôle permanent $\mu_0=20,6$ D et un temps de relaxation ajusté pour chaque température (τ est de l'ordre de la ps). Les valeurs de τ sont reportées sur le graphe de la Figure 33. L'évolution de $\ln(\tau)$ est linéaire avec $1/T$. On peut donc décrire l'évolution de la probabilité de saut $1/\tau$ en fonction de la température par une loi d'Arrhenius :

$$1/\tau = \nu_0 e^{-Ea/kT} \quad \text{Équation 39}$$

Ea est l'énergie d'activation d'un saut. Le fit de la Figure 33 donne une valeur de 0,02 eV. L'énergie d'activation est faible. Ce résultat est en bon accord avec l'énergie d'activation de 0,033 eV récemment calculée pour le sodium par Roques et al. [24]. Ces valeurs sont plus faibles que les valeurs d'énergie d'activation pour la mobilité d'un atome d'alcalin sur un plan de graphite [25].

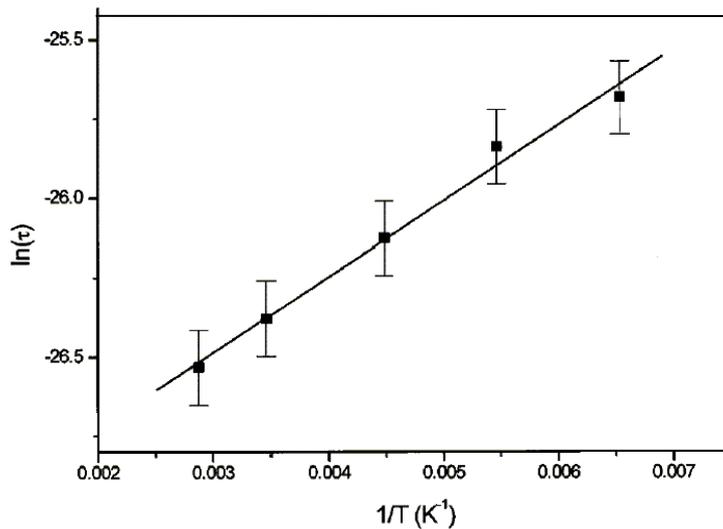


Figure 33 : temps de relaxation ajusté sur les profils de déviation à différentes températures (carrés) et fit par une loi d'Arrhenius (trait plein)

3.5. Conclusion : dynamique d'un atome de métal à la surface d'un fullerène

Les études en température que nous avons réalisées ont montré que si la température est suffisamment élevée, un atome de métal peut glisser librement sur la surface du C_{60} . Bien que le phénomène de diffusion d'un atome de métal sur un plan de graphite soit connu, cette hypothèse n'avait jamais été formulée jusqu'à présent pour les fullerènes. Dans ce cas particulier, en supposant la norme du dipôle constante, nous avons pu redémontrer la formule de Debye pour la susceptibilité électrique.

A basse température, l'atome peut être piégé sur un site du C_{60} , on observe alors un dipôle rigide qui peut être décrit par le mouvement classique d'une toupie symétrique.

Aux températures intermédiaires, l'atome peut s'aligner dans le champ électrique mais le temps de saut est comparable au temps de rotation de la molécule. Dans ce cas nous avons pu généraliser la formule de la susceptibilité dans le cadre de la théorie de la relaxation diélectrique.

Nous avons donc pu observer, et décrire par des modèles adaptés, la dynamique d'un atome de métal à la surface d'une molécule de C_{60} quelle que soit la température, y compris dans des situations « intermédiaires ». Ceci fait de notre expérience un outil particulièrement performant pour l'étude de ce type de systèmes. Les mesures présentées dans la suite s'appuient sur ces trois descriptions.

4. Transfert de charge dans les M- C_{60}

Grâce aux mesures décrites dans le paragraphe précédent, nous avons pu déterminer le dipôle électrique de molécules M- C_{60} à haute et basse température. Une étude systématique a été réalisée sur la colonne des alcalins et sur une ligne de métaux de transition.

4.1. Les complexes alcalin- C_{60}

- *Mesures à température ambiante*

Le Tableau 4 rassemble les valeurs de dipôle mesurées à $T=300$ K pour les différents alcalins en utilisant le modèle de relaxation diélectrique (Équation 38). Les dipôles mesurés

varient de 12,4 à 21,5 D en augmentant avec la taille de l'alcalin. Deux causes expliquent simplement cette augmentation : le rayon de l'alcalin (aussi bien l'atome que le cation) - et par conséquent la distance d'équilibre entre l'atome et le C_{60} - augmente continûment du lithium au césium ; tandis que le potentiel d'ionisation diminue, ce qui favorise le transfert de l'électron de l'atome vers le C_{60} . Dans ces systèmes, le transfert de charge est très important : il varie de 0,81 pour Li à 0,99 pour K, Rb et Cs. Pour ces derniers, l'électron s externe du métal est totalement transféré à la molécule de C_{60} .

Tableau 4 : Dipôle mesuré et théorique des alcalin- C_{60}

	Li- C_{60}	Na- C_{60}	K- C_{60}	Rb- C_{60}	Cs- C_{60}
$\mu_{\text{exp}}^{\text{a}}$	$12,4 \pm 2,0$	$16,3 \pm 1,6$	$21,5 \pm 2,2$	$20,6 \pm 2,1$	$21,5 \pm 2,2$
$\mu_{\text{exp}}^{\text{b}}$		$14,8 \pm 1,5$			
$\mu_{\text{th}}^{\text{d}}$	9,93	13,63	17,93	19,38	20,98

^a Mesure à haute température. Ref [26]

^b Mesure à basse température. Ref [27]

^d Calcul ab initio B3LYP/SDD. Ref [27]

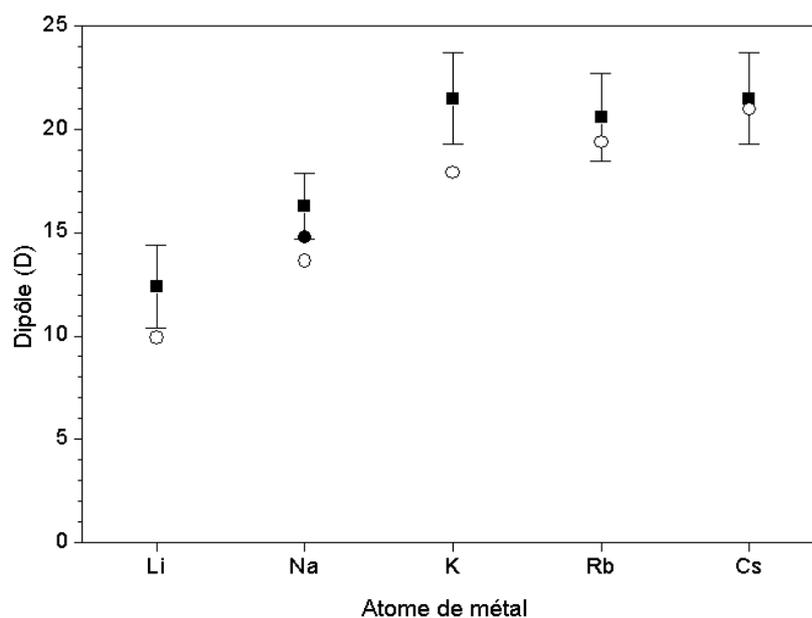


Figure 34 : dipôle des molécules alcalin- C_{60} mesuré à température ambiante (carrés) et à basse température pour NaC_{60} (cercle plein). calculs B3LYP/SDD (cercles)

Dans le cas du KC_{60} , la valeur obtenue à partir du modèle de relaxation diélectrique est supérieure à la valeur obtenue dans le paragraphe 3.3. En effet, on avait alors ignoré le léger étalement du pic dévié, ce qui avait conduit à sous estimer le dipôle.

- *Cobérence des mesures à chaud et à froid*

Dans le cas du sodium, le dipôle a également été mesuré à froid ($T=85\text{ K}$). La valeur obtenue à basse température est inférieure à celle mesurée à température ambiante, les deux sont cependant dans la barre d'erreur. La légère augmentation de dipôle observée lorsque la température augmente est vraisemblablement due à l'apparition du glissement sur la surface qui tend à augmenter la distance moyenne entre l'atome et le C_{60} au cours des sauts d'un site à l'autre. Ceci se traduit par une augmentation de la valeur moyenne du dipôle. Toutefois, les deux valeurs sont très proches et il est raisonnable de comparer les résultats expérimentaux obtenus à 300 K aux calculs *ab initio*.

- *Calculs ab initio*

Les géométries d'équilibre et les dipôles des molécules LiC_{60} , NaC_{60} , KC_{60} , RbC_{60} et CsC_{60} ont été calculées avec le logiciel Gaussian 98. La géométrie a été obtenue par un calcul DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP avec les bases LANL2DZ et SDD en faisant varier la distance entre l'atome de métal et le centre d'un hexagone ou d'un pentagone, la géométrie de C_{60} étant gelée. L'énergie de la géométrie d'équilibre obtenue avec la base LANL2DZ a été recalculée en single point par la méthode Hartree-Fock avec la base LANL2DZ.

Le Tableau 5 rassemble les résultats de ces calculs. On retrouve les structures obtenues par Hamamoto *et al.* [28] : le lithium a sa structure la plus stable sur un pentagone tandis que tous les autres atomes se lient à un hexagone. Bien que les dipôles calculés soient légèrement inférieurs aux valeurs expérimentales, l'évolution en fonction de la taille est très bien reproduite (voir Tableau 4). Comme on le voit sur le Tableau 5, cette augmentation du dipôle est due à la fois à l'augmentation de la distance d'équilibre entre l'atome et le C_{60} , et à l'augmentation du transfert de l'électron assurant la liaison.

Tableau 5 : Energies relatives de la géométrie optimisée sur un pentagone et de la géométrie optimisée sur un hexagone, distance d'équilibre, charge transférée de l'atome vers le C₆₀ et dipôle.

	Calcul	Site hexagonal			ΔE (eV)	Site pentagonal		
		Distance (Å)	Charge (e)	Dipôle (D)		Distance (Å)	Charge (e)	Dipôle (D)
LiC ₆₀	a	1,87	0,71	9,89	-0,017	1,92	0,74	10,23
	b	1,86	0,67	9,77	-0,004	1,92	0,72	9,93
	c		0,78	9,57		1,92	0,81	10,70
NaC ₆₀	a	2,35	0,86	14,35	0,040	2,39	0,86	15,08
	b	2,28	0,90	13,63	0,033	2,32	0,93	14,26
	c		0,90	13,93		2,39	0,90	14,98
KC ₆₀	a	2,79	0,97	18,02	0,039	2,82	0,96	18,70
	b	2,78	0,96	17,93	0,039	2,81	0,96	18,58
	c		0,99	17,71		2,82	0,99	18,53
RbC ₆₀	a	3,01	0,96	19,66	0,039	3,04	0,96	20,38
	b	2,97	0,96	19,38	0,039	2,99	0,96	20,05
	c		0,99	19,40		3,04	0,99	20,28
CsC ₆₀	a	3,25	0,97	21,53	0,035	3,27	0,97	22,10
	b	3,19	0,98	20,98	0,035	3,19	0,97	20,90
	c		0,99	20,90		3,27	0,99	21,90

^a calcul DFT B3LYP/LANL2DZ

^b calcul DFT B3LYP/SDD

^c calcul single point HF LANL2DZ

4.2. Les complexes métal de transition-C₆₀

Les complexes métal de transition-C₆₀ ont été étudiés grâce à la source à double barreau : un barreau pressé de C₆₀ pur à 99,9 % est désorbé par la troisième harmonique d'un YAG : Nd³⁺ (355 nm) peu focalisé pour éviter la fragmentation, tandis que la deuxième harmonique d'un YAG : Nd³⁺ (532 nm) est focalisée sur un barreau de métal massif.

La Figure 35 présente le profil de déviation de la molécule de TiC₆₀ mesuré à différentes températures. Qualitativement, on retrouve le même comportement que pour les alcalins : à basse température l'atome est rigidement lié à la molécule de C₆₀, puis des fluctuations apparaissent lorsque la température augmente jusqu'à permettre à l'atome de glisser librement. Cependant, la gamme de température n'est pas la même. En effet, à température ambiante, le profil est déjà étalé et il faut chauffer le système pour observer une déviation sans étalement. Ceci suggère que l'énergie de liaison métal-C₆₀ et l'énergie de la barrière de

potentiel à franchir pour passer d'un site à l'autre sont plus grandes pour les métaux de transition que pour les alcalins.

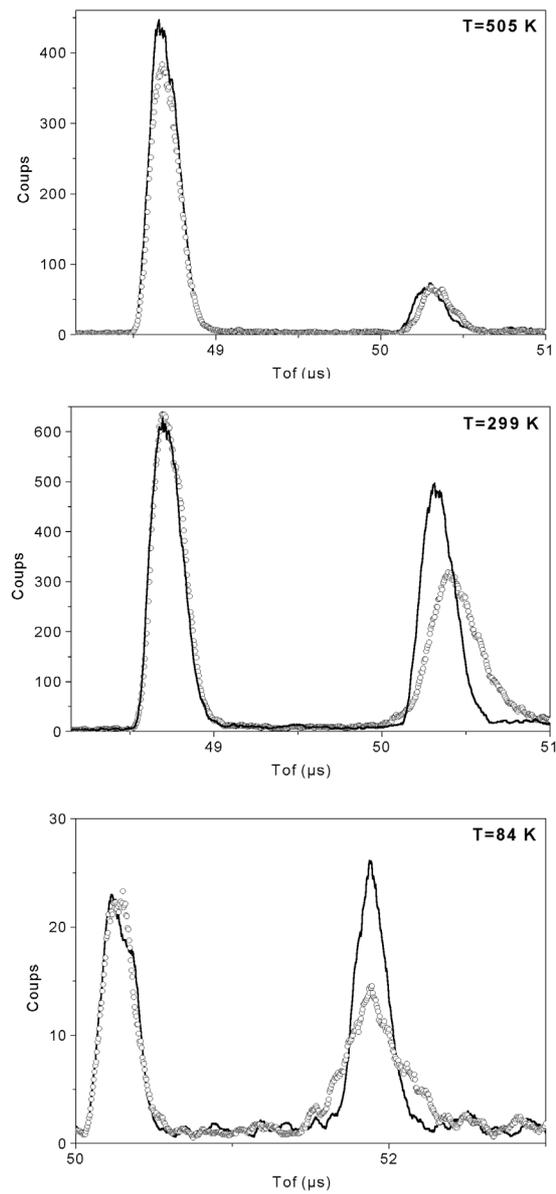


Figure 35 : Profils de déviation de la molécule TiC_{60} sans champ électrique (trait plein) et avec champ électrique (cercles) obtenus à différentes températures.

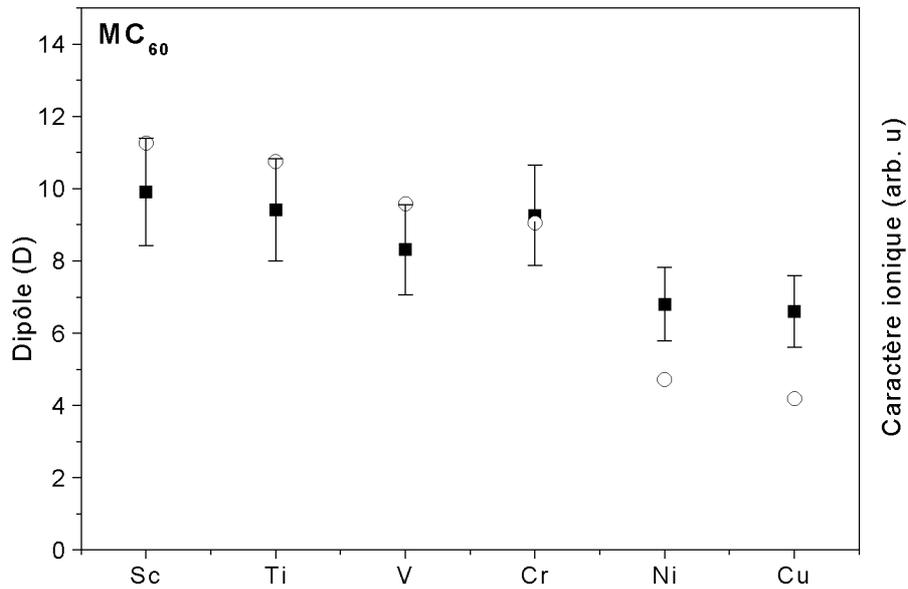


Figure 36 : Dipôle des systèmes métal de transition- C_{60} mesurés à température ambiante (carrés). L'évolution du dipôle est comparée à l'évolution du caractère ionique (cercles). L'échelle du caractère ionique est ajustée arbitrairement pour le chrome.

La Figure 36 présente les valeurs de dipôle des complexes Métal de transition- C_{60} mesurées à température ambiante en utilisant l'Équation 38 [27]. Les valeurs obtenues décroissent de 10 D à 6 D au fur et à mesure que la taille du métal augmente. Elles sont inférieures à celles des systèmes alcalin- C_{60} , ce qui indique que le transfert de charge est plus faible.

Dans le cas du TiC_{60} , la mesure a également été réalisée à 85 K. On a alors obtenu une valeur de $8,1 \pm 1,5$ D compatible avec la mesure à température ambiante.

Sur ces systèmes à couche d ouverte, il est difficile de réaliser les mêmes calculs ab initio que pour les alcalins. En attendant une description théorique plus complète, nous avons comparé l'évolution du dipôle à l'évolution du caractère ionique de Pauling [29] défini par :

$$IC = (IP_{C_{60}} + EA_{C_{60}} - IP_{\text{métal}} - EA_{\text{métal}}) / 18,48 \quad \text{Équation 40}$$

où les potentiels d'ionisation IP et les affinités électronique EA sont exprimées en eV. Le facteur 18,48 est introduit arbitrairement pour faire coïncider la valeur mesurée et la valeur calculée pour le CrC_{60} , afin de pouvoir comparer l'évolution en fonction de la taille sur une

même échelle. Malgré la simplicité d'une telle description pour des liaisons mettant en jeu plusieurs électrons, l'évolution en fonction de la taille est qualitativement bien reproduite. Comme dans le cas des alcalins, l'évolution du dipôle est principalement due à l'évolution du potentiel d'ionisation du métal.

4.3. Conclusion sur la liaison métal- C_{60}

Nous avons mis en évidence que quel que soit le métal considéré, l'atome peut « glisser librement » à la surface du C_{60} si la température est suffisamment haute, c'est à dire que l'atome peut passer d'un site à l'autre de la molécule avec une fréquence de saut très grande devant le mouvement de rotation de l'ensemble. Lorsqu'on refroidit le système, la fréquence de saut diminue et l'atome est progressivement piégé sur un site, jusqu'à former un système complètement rigide lorsque la température est assez basse. Pour le sodium et le titane, la mesure du dipôle a été réalisée à haute et à basse température. Les valeurs obtenues sont compatibles entre elles. Il semble que la valeur moyenne de la norme du dipôle augmente très légèrement lorsque le système n'est pas rigide.

Les calculs *ab initio* réalisés pour les alcalins reproduisent bien les valeurs expérimentales du dipôle ainsi que son évolution avec la taille. Ils confirment que l'augmentation observée résulte la fois de l'augmentation progressive de la distance entre l'atome et le C_{60} et de l'augmentation du transfert de l'électron s de l'alcalin vers le C_{60} . Dans le cas du potassium, du rubidium et du césium, le transfert est complet et le complexe formé – de type $M^+C_{60}^-$ – est purement ionique.

De tels calculs n'ont pas été effectués dans le cas des métaux de transition. Cependant, malgré la complexité de la liaison impliquant des électrons de couche d , l'évolution du dipôle est qualitativement bien reproduite par l'évolution du caractère ionique de Pauling. Plus de calculs *ab initio* sont nécessaires pour donner une description quantitative du transfert de charge dans le cas des métaux de transition.

5. Structure des systèmes mixtes M_n-C_{60}

Grâce à la source à double barreau, nous sommes capable de produire des systèmes mixtes dans des proportions maîtrisées en réglant la pression du gaz porteur et la focalisation des deux lasers de vaporisation/désorption, mais surtout le délai entre les deux tirs laser. Pour former des systèmes mixtes M_n-C_{60} , un premier YAG : Nd^{3+} triplé (355 nm) désorbe un barreau pressé de C_{60} pur à 99,9% et un deuxième YAG : Nd^{3+} doublé (532 nm) vaporise un barreau de métal massif avec un retard ajustable.

5.1. Na_nC_{60}

- *Mesure de susceptibilité à température ambiante*

Sur le spectre de masse de la Figure 37 apparaissent en trait plein des pics distants de 23 unités de masse atomique attribués aux molécules de Na_nC_{60} pour n allant de 0 à 7. Le spectre en trait fin est obtenu en appliquant un champ électrique de $1,51 \times 10^7$ V/m dans le déflecteur. A température ambiante, ce deuxième spectre est dévié par rapport au premier et ne présente aucun étalement. On peut donc mesurer la déviation et en déduire la susceptibilité électrique pour chaque taille.

Les susceptibilités ont été mesurées pour les tailles 1 à 34 [30]. Les résultats sont reportés sur le graphique de la Figure 38. Les valeurs mesurées sont comprises entre 700 et 2500 \AA^3 . Elles diminuent de $n=1$ à $n=3$ puis augmentent pour $n>3$. A cette évolution générale se superposent des paliers pour de $n=7$ à 10 et de $n=13$ à 20.

Ces valeurs de susceptibilité sont plus de dix fois supérieures à la polarisabilité du C_{60} seul, il est donc exclu qu'il s'agisse seulement d'une polarisabilité électronique. Là encore, la susceptibilité mesurée est due à la présence d'un dipôle électrique permanent.

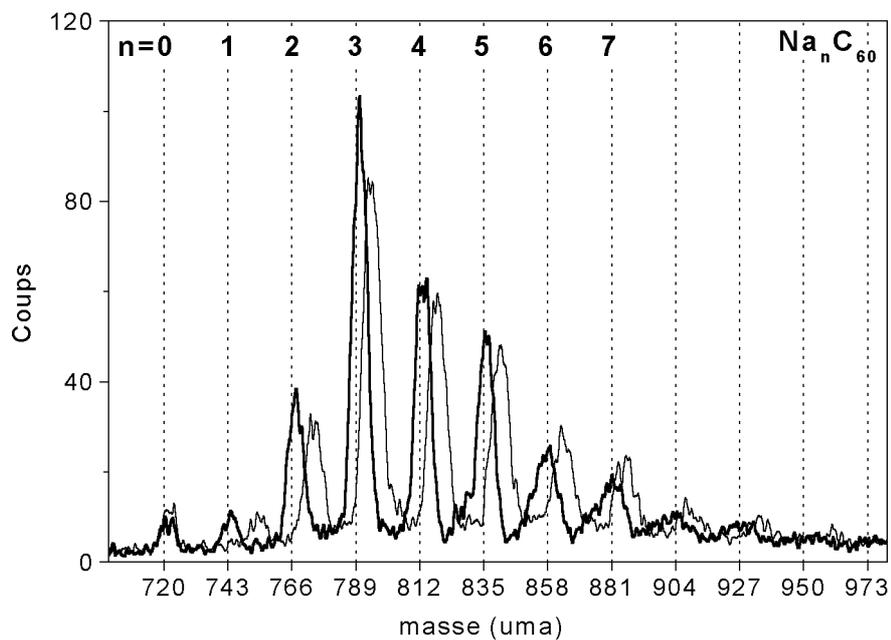


Figure 37 : spectre de masse de la série $\text{Na}_n \text{C}_{60}$ à température ambiante avec $n < 10$ sans champ électrique (trait plein) et spectre obtenu avec un champ électrique de $15,1 \times 10^6 \text{ V/m}$ dans le déflecteur. La longueur d'onde d'ionisation est de 193 nm

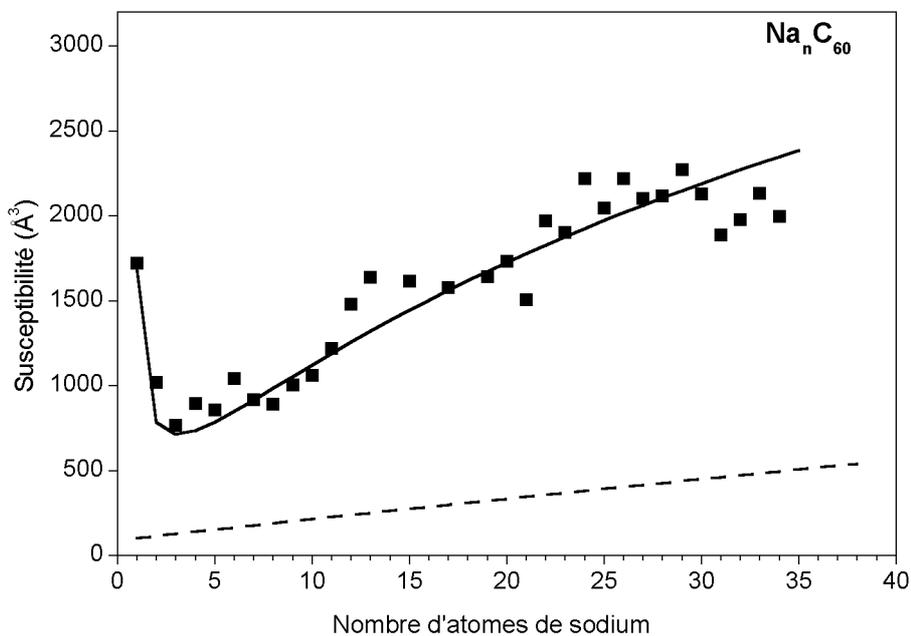


Figure 38 : Susceptibilités mesurées en fonction du nombre d'atomes de sodium (carrés pleins). Modèle de la sphère métallique (tirets) et modèle de la goutte métallique (trait plein)

- *Test des hypothèses de coating et de ségrégation*

On trouve dans la littérature de nombreuses études expérimentales ou théoriques sur les systèmes M_nC_{60} décrivant ces systèmes comme un fullerène recouvert d'une couche métallique [28, 31-39, 40, 41]. Plus récemment sont apparus des arguments expérimentaux en faveur de la formation d'un agrégat à la surface du C_{60} dans le cas du silicium [42, 43], du germanium [43], du niobium [44] et de l'or [32]. Nous avons pour la première fois testé ces deux hypothèses grâce à deux modèles très simples que nous avons comparés à nos données expérimentales.

L'hypothèse de recouvrement, ou « coating » du C_{60} par une couche métallique (Figure 39a) est modélisée par une sphère métallique de rayon r défini par :

$$r^3 = nr_s^3 + R_{C60}^3 \quad \text{Équation 41}$$

où r_s est le rayon de Wigner-Seitz du sodium massif (2,12 Å), R_{C60} le rayon externe du C_{60} (3,78 Å) [39] et n le nombre d'atomes de sodium recouvrant le C_{60} . Dans ce modèle, le système est sphérique et n'a pas de dipôle permanent, sa susceptibilité électrique est donc égale à sa polarisabilité électronique qui se calcule comme la polarisabilité d'une sphère métallique :

$$\chi = \alpha_e = (r + \delta)^3 \quad \text{Équation 42}$$

où le terme δ permet de prendre en compte l'effet du spill-out électronique en dehors du cœur ionique ($\delta = 0,69$ Å pour le sodium [45]). Les valeurs ainsi obtenues sont tracées en tirets sur la Figure 38. Comme indiqué précédemment, elles sont très inférieures aux valeurs mesurées.

L'hypothèse de ségrégation du sodium à la surface (Figure 39b) est modélisée par une goutte métallique sphérique de volume $(4\pi/3)nr_s^3$ liée à la molécule de C_{60} . On suppose qu'un électron est transféré de la goutte vers le C_{60} . Le dipôle d'un tel système est donné par la formule de Rittner [46] :

$$\mu_0 = e \left\{ r - \frac{(\alpha_{C_{60}} + \alpha_{Na})r^4 + 4r\alpha_{Na}\alpha_{C_{60}}}{r^6 - 4\alpha_{Na}\alpha_{C_{60}}} \right\} \quad \text{Équation 43}$$

où r est la distance (définie sur la Figure 39b) entre les centres de la gouttelette et du C_{60} , et $\alpha_{C_{60}}$ et α_{Na} sont les polarisabilités de la molécule de C_{60} et de l'agrégat de sodium. Cette dernière est donnée par la polarisabilité d'une sphère métallique contenant $N-1$ électrons délocalisés :

$$\alpha_{Na} = ((N-1)^{1/3} + \delta)^3 \quad \text{Équation 44}$$

À température ambiante l'ensemble a un comportement paraélectrique, on obtient donc sa susceptibilité grâce à la formule de Debye. On introduit un angle de mouillage de la goutte pour reproduire un contact mettant en jeu plusieurs atomes de sodium à la surface du C_{60} , ce qui a pour effet de diminuer la distance r . Le meilleur fit des valeurs expérimentales est obtenu pour un angle de mouillage de 145° et est tracé en trait plein sur la Figure 38. Grâce à ce modèle on obtient un très bon accord avec les valeurs expérimentales.

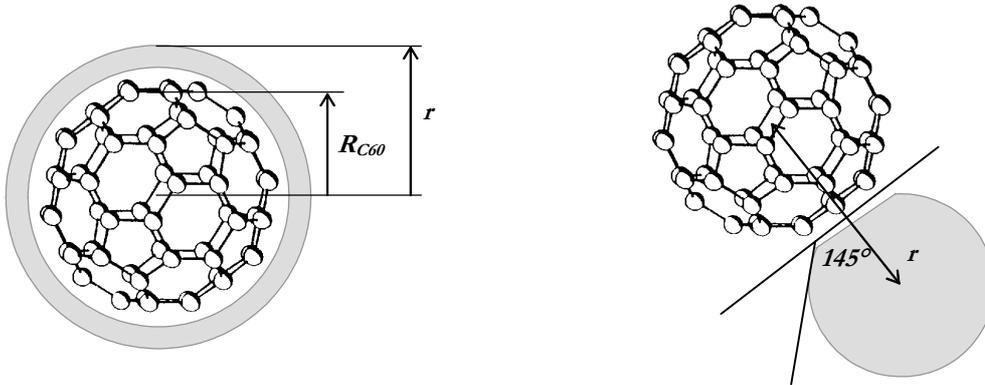


Figure 39 : (a) modèle du coating (b) modèle de la goutte métallique

Nos mesures montrent que les molécules Na_nC_{60} possèdent un dipôle électrique, ce qui est en faveur de l'hypothèse de la formation d'un agrégat métallique lié au C_{60} . Cependant, les approximations utilisées dans les deux modèles supposent un grand nombre d'atomes de métal. Pour les petites tailles, il est beaucoup plus difficile de conclure. Par exemple, les études de Kaya *et al.* prévoient le recouvrement progressif de toute la surface du C_{60} par la formation de trimères de sodium [31, 32], la formation d'une première couche nécessitant une quinzaine d'atomes.

- *Modèle empirique développé à Toulouse*

Pour mieux comprendre ces systèmes et trancher entre les hypothèses de ségrégation et de coating, il faudrait être capable d'effectuer une recherche exhaustive de toutes les géométries sur un intervalle de tailles suffisamment grand. Une telle exploration est impossible à partir de calcul *ab initio* mais a pu être réalisée grâce à un modèle semi-empirique développé par le groupe de Calvo et Spiegelman [24].

Dans ce modèle, la géométrie d'un complexe Na_nC_{60} de charge Q est définie par les coordonnées des $n+60$ atomes qui le composent :

$$R = \{r_p, r'_j\}, r_i \in \text{Na}_n, r'_j \in \text{C}_{60} \quad \text{Équation 45}$$

L'énergie potentielle du système s'écrit :

$$V(R) = V_{\text{Na}_n} + V_{\text{C}_{60}} + V_{\text{inter}} + V_{\text{cont}} \quad \text{Équation 46}$$

V_{Na_n} est l'énergie des atomes de sodium (calcul de liaisons fortes). $V_{\text{C}_{60}}$ est l'énergie de la molécule de C_{60} qui est supposée rigide à des températures inférieures à 300 K. V_{inter} décrit les interactions covalentes entre les atomes de carbone et de sodium (ajusté sur un calcul *ab initio* de la molécule Na-C). V_{cont} est l'énergie de répulsion coulombienne du système, elle est calculée en répartissant la charge totale Q sur chacun des atome et chacune des liaisons C=C.

Le modèle possède au total 15 paramètres. Ils ont été ajustés sur différentes propriétés de NaC_{60} et Na_2C_{60} déterminées par des calculs ab initio. Les structures d'équilibre sont obtenues en laissant les atomes de sodium explorer toute la surface du C_{60} .

Les simulations réalisées jusqu'à 30 atomes de sodium font apparaître une transition mouillage/ségrégation pour $n=7$. La Figure 40 montre les structures obtenues pour $n=4, 7, 8, 12$ et 20 . Comme on peut le voir sur les structures a) et b), les six premiers atomes se placent le plus loin possible les uns des autres pour minimiser la répulsion coulombienne. Lorsqu'on ajoute un septième atome (structure b), la création d'une liaison Na-Na devient favorable. Au-delà de sept atomes (c, d et e), la gouttelette croît et capture occasionnellement un des atomes isolés.

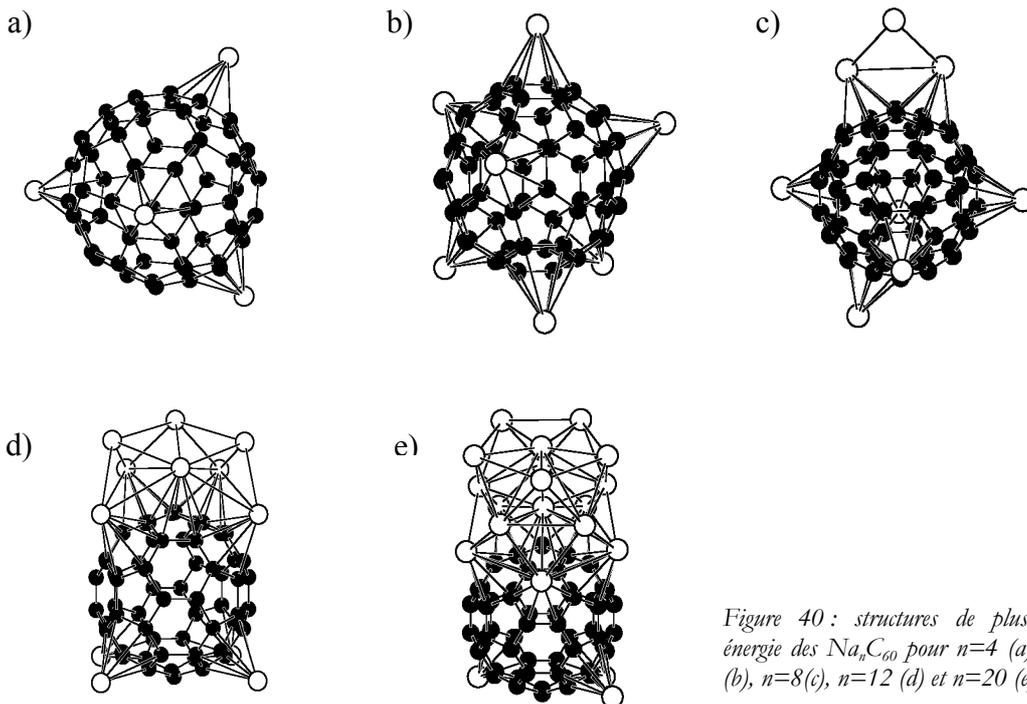


Figure 40 : structures de plus basse énergie des Na_nC_{60} pour $n=4$ (a), $n=7$ (b), $n=8$ (c), $n=12$ (d) et $n=20$ (e).

Pour interpréter nos expériences de déflexion électrique, l'effet d'un champ électrique extérieur de $2,55 \times 10^8$ V/m a été ajouté au modèle. Dans ce cas, la répulsion coulombienne entre en compétition avec l'alignement des atomes de sodium dans l'axe du champ. La Figure 41 montre la structure obtenue dans ces conditions pour Na_2C_{60} : en l'absence de champ, cette structure est parfaitement symétrique mais le champ électrique a pour effet de rapprocher les deux atomes.

A partir du dipôle des structures calculées en présence du champ électrique, et grâce à la formule de Debye, on peut déterminer leur susceptibilité électrique. Ces susceptibilités calculées à 300 K sont présentées sur la Figure 42. Le modèle prévoit une chute de la susceptibilité entre un et deux atomes de sodium puis une augmentation régulière jusqu'à trente atomes, ce qui reproduit qualitativement le comportement observé expérimentalement. Cependant, les valeurs calculées sous-estiment les valeurs expérimentales d'un facteur quatre environ.

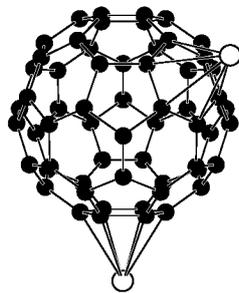


Figure 41 : structure de Na_2C_{60} en présence d'un champ électrique de $2,55 \times 10^8$ V/m

Ce modèle empirique semble rassembler les hypothèses contradictoires de coating et de ségrégation en prévoyant une transition autour de huit atomes. Il explique la majorité des résultats expérimentaux obtenus sur ces systèmes et permet d'en avoir une vision d'ensemble.

Pour obtenir un accord quantitatif entre les susceptibilités mesurées et calculées, il est sans doute indispensable de prendre en compte la non rigidité du système. En particulier, il faut que les atomes isolés puissent bouger et que la gouttelette puisse se déformer. Par exemple,

dans le cas d'un dimère, les deux atomes sont opposés à $T=0$ et le dipôle permanent est nul. Par contre, à température finie et même en l'absence de champ électrique, les deux atomes peuvent bouger et le dipôle carré moyen n'est plus nul, ce qui apporte une contribution à la susceptibilité.

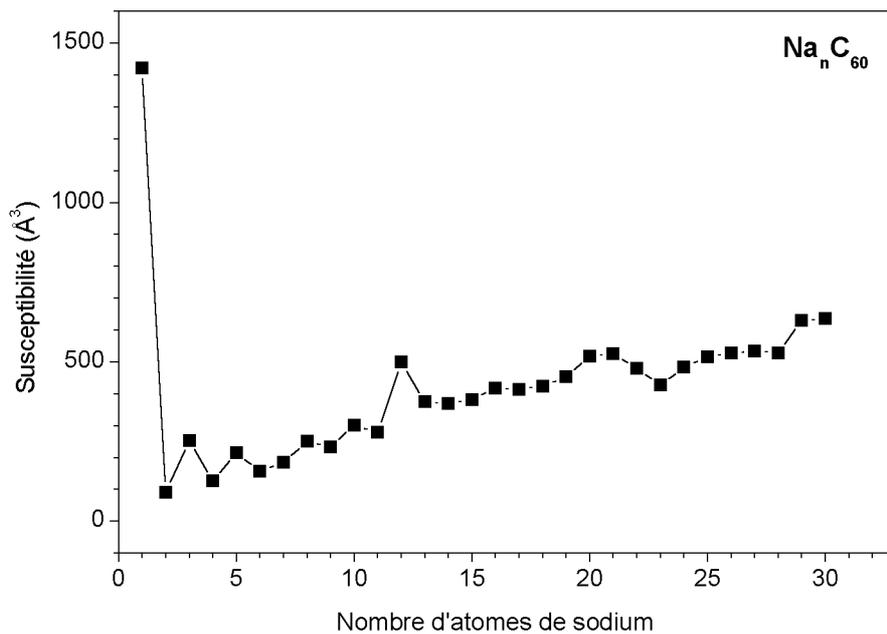


Figure 42 : susceptibilités calculées à 300 K à partir de la formule de Debye

5.2. $\text{Li}_n \text{C}_{60}$

La susceptibilité électrique des systèmes $\text{Li}_n \text{C}_{60}$ a été mesurée en fonction du nombre d'atomes de lithium dans les mêmes conditions que pour le sodium. Les valeurs obtenues sont reportées sur le graphique de la Figure 43 : elles varient entre 500 et 5500 Å^3 et augmentent globalement avec le nombre d'atomes de lithium. Comme dans le cas du sodium, les susceptibilités mesurées sont très supérieures à la polarisabilité électronique du C_{60} et mettent en évidence des structures possédant un dipôle permanent. Cependant, les effets de taille sont ici extrêmement marqués (un pic à $n=6$, un palier à $n=14$, puis de fortes

oscillations). Ils ne peuvent pas s'expliquer par une image classique simple mais plus vraisemblablement par des fermetures de couches électroniques et/ou géométriques.

Comme dans le cas du sodium, il est difficile de donner une description théorique de ce système car il faut à la fois trouver les structures d'équilibre et être capable de tenir compte des mouvements des atomes à la surface du C_{60} à température finie. Aucune approche théorique n'est actuellement disponible mais les effets de taille qui sont très marqués permettront de tester sans ambiguïté la validité de futurs calculs.

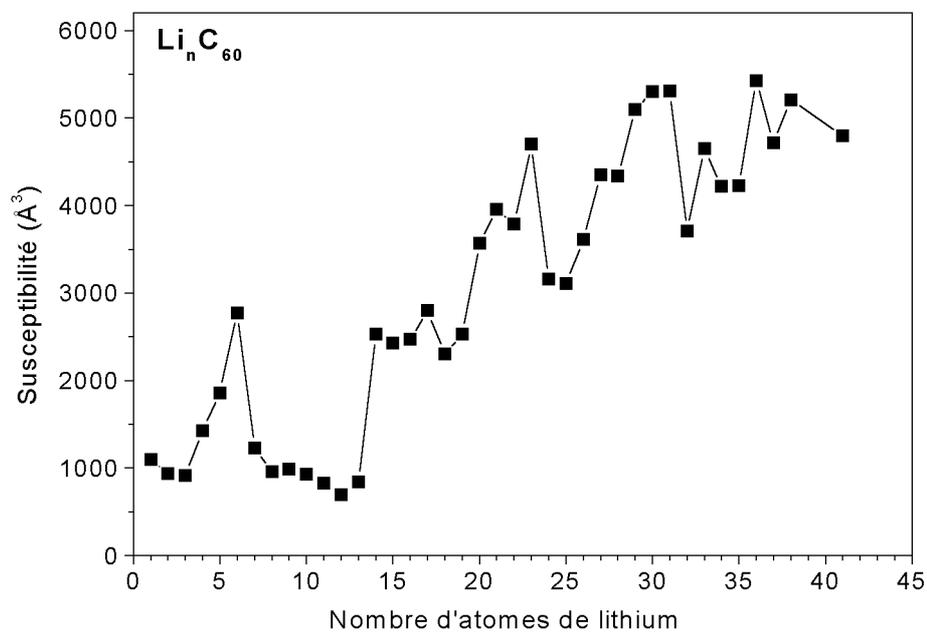


Figure 43 : Susceptibilités mesurées en fonction du nombre d'atomes de lithium (■)

6. Métal-benzène

Les systèmes mixtes métal-benzène ont été étudiés en parallèle avec les métal- C_{60} . Leur petite taille limite a priori à un seul le nombre de sites sur lesquels l'atome de métal peut se placer. On s'attend à avoir un système rigide (en effet le saut d'un côté à l'autre du benzène semble improbable). D'autre part, la petite taille du système laisse espérer qu'il sera possible de réaliser des calculs *ab initio* y compris pour les métaux de transition, ce qui était impossible dans le cas du C_{60} . En fait, la présence d'électrons sur des couches *d* ouvertes rend les calculs difficiles. En particulier, plusieurs états électroniques ont des énergies similaires.

Les complexes métal-benzène sont produits à partir de la source à vaporisation laser avec un barreau de métal massif. Le benzène est ajouté par une microfuite dans le circuit du gaz porteur. Les mesures réalisées sur les molécules benzène-métal-benzène sont présentées dans cette partie.

6.1. Dipôle des molécules sandwich Benzène-Métal-Benzène

Les travaux de Kaya *et al.* [47] mettent en évidence deux types de structures pour les complexes M_nBz_{n+1} : les structures « sandwich » pour $M=Sc, Ti, V$ et les structures « rice-ball » pour $M=Fe, Co$ et Ni . Dans le cas des molécules MBz_2 , la structure sandwich est symétrique tandis que la structure rice-ball est asymétrique (voir figure Figure 44).

Les mesures de déviation réalisées sur les molécules MBz_2 ont permis de retrouver qualitativement ces structures. En effet, on s'attend à observer un dipôle nul pour une structure sandwich et un dipôle non nul pour la structure rice-ball.

La Figure 45 (en haut) montre le spectre de déviation de la molécule de $Co(C_6H_6)_2$ à température ambiante. Il présente l'étalement caractéristique d'une molécule polaire. Cette structure polaire est attribuée à un complexe de type « rice-ball ». La Figure 45 (en bas) montre le profil de déviation de la molécule de $Nb(C_6H_6)_2$ à température ambiante. Il est légèrement dévié (effet de la polarisabilité) mais sans aucun étalement. Ce spectre est celui d'une molécule non polaire avec une structure de type « sandwich ».

Ces mesures ont permis de classer les complexes MBz_2 en deux catégories – sandwich ou rice-ball – en fonction du métal. La classification obtenue est en accord avec les travaux de Kaya *et al.* Dans le cas des structures asymétriques, la composante du dipôle sur l'axe principal de la molécule a été mesurée. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6.

Pour ces petits complexes rigides, le dipôle permet de sonder directement la symétrie d'une manière qualitative. Associé à des calculs de structure, il fournit une donnée quantitative qui en fait un outil plus efficace que la réactivité chimique pour déterminer la géométrie d'équilibre.

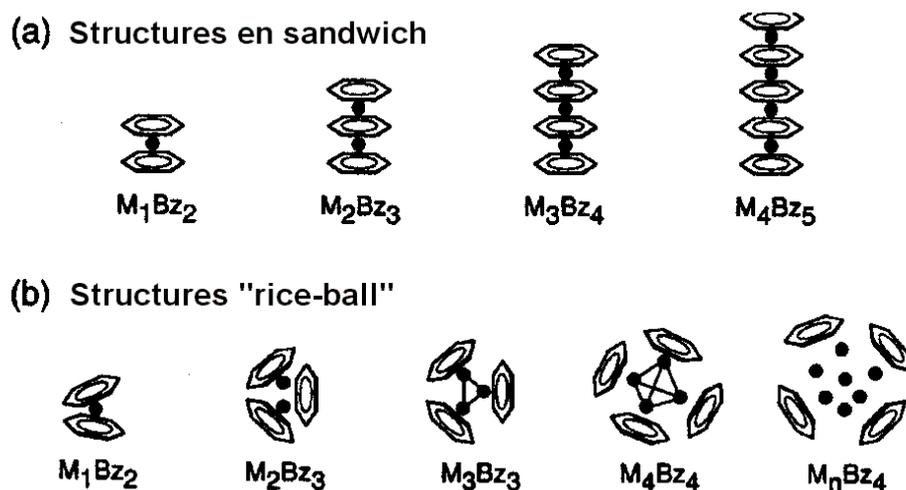


Figure 44 : structures proposées par Kaya *et al.* pour (a) Sc, Ti et V (b) Fe, Co et Ni

Tableau 6 : structure adoptée par les complexes MBz_2 en fonction du métal. La composante du dipôle sur l'axe principal de la molécule est donnée en Debye.

Metal	μ_A exp
<i>Asymmetric structures</i>	
Ni	1.3 ± 0.3
Co	0.7 ± 0.3
<i>Symmetric structures</i>	
Sc, V, Nb, Ta, Ti, Zr	< 0.2

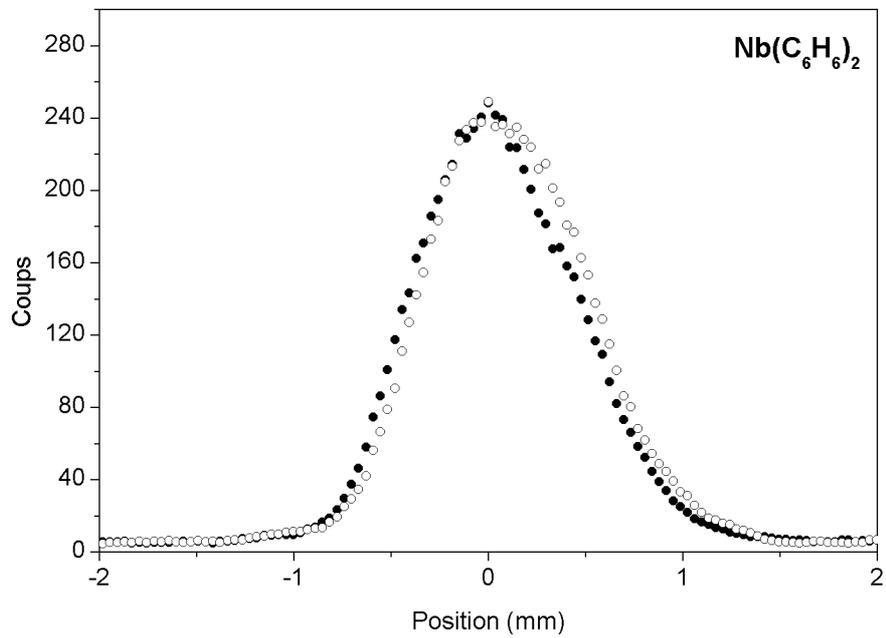
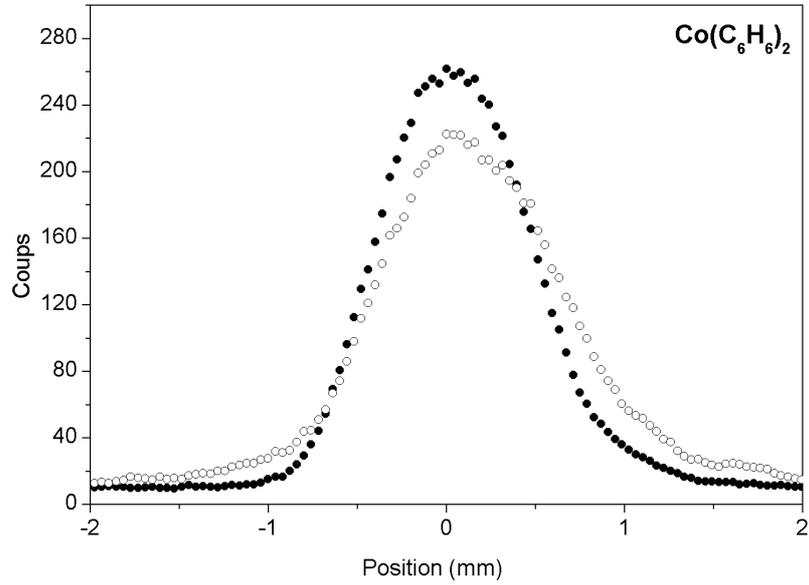


Figure 45 : profils de déviations obtenus sans champ électrique (cercles pleins) et avec un champ électrique de $15,1 \times 10^6$ V/m pour un jet de CoBz_2 (à gauche) et un jet de NbBz_2 (à droite)

7. Bibliographie

1. H.W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature. **318**, 162 (1985)
2. W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, *The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule*. Chem. Phys. Lett. **170**, 167 (1990)
3. K.D. Bonin and V.V. Kresin, *electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules and clusters*. 1997, singapore: World Scientific.
4. E. Sohmen, J. Fink, and W. Krätschmer, *Electron energy-loss spectroscopy studies of C₆₀ and C₇₀ fullerite*. Z. Phys. B. **86**, 87 (1992)
5. R. Antoine, P. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon and C. Guet *Direct measurement of the electric polarizability of isolated C₆₀ molecules*. J. Chem. Phys. **110**, 9771 (1999)
6. A. Ballard, K. Bonin, and J. Louderback, *Absolute measurement of the optical polarizability of C₆₀*. J. Chem. Phys. **113**, 5732 (2000)
7. I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, J. Lermé, and D. Rayane, *Electric polarizability of isolated C₇₀ molecules*. Phys. Rev. A. **64**, 025201:1 (2001)
8. S.L. Ren, K.A. Wang, P. Zhou, Y.Wang, A.M. Rao, M.S. Meier, J.P. Selegue, and P.C. Eklund, *Dielectric function of solid C₇₀ films*. Appl. Phys. Lett. **61**, 124 (1992)
9. J. Baker, P.W. Fowler, P. Lazzeretti, M. Malagoli, and R. Zanasi, *Structure and properties of C₇₀*. Chem. Phys. Lett. **184**, 182 (1991)
10. A. Ruiz, J. Bréton, and J.M. GomezLlrente, *Electronic structure and polarizabilities of icosahedral fullerenes: a Pariser-Parr-Pople approach*. J. Chem. Phys. **114**, 1272 (2001)
11. F. Willaime and L.M. Falicov, *Spin-density wave, charge density wave, and polarizability of C₆₀ in the Pariser-Parr-Pople model*. J. Chem. Phys. **98**, 6369 (1993)
12. B. Shanker and J. Applequist, *Polarizabilities of fullerenes C₂₀ through C₂₄₀ from atom monopole-dipole interaction theory*. J. Phys. Chem. **98**, 6486 (1994)
13. N. Matsuzawa and D.A. Dixon, *Semimpirical calculation of the polarizability and second-order hyperpolarizability of C₆₀, C₇₀ and model aromatic compounds*. J. Phys. Chem. **96**, 6241 (1992)
14. K. Ruud, D. Jonsson, and P.R. Taylor, *The dispersion of the polarizability of C₆₀: a confirmation of recent experimental results through theoretical calculations*. J. Chem. Phys. **114**, 4331 (2001)

15. D. Jonsson, P. Norman, K. Ruud, H. Ågren, and T. Helgaker, *Electric and magnetic properties of fullerenes*. J. Chem. Phys. **109**, 572 (1998)
16. S. Guha, J. Menéndez, J.B. Page, and G.B. Adam, *Empirical bond polarizability model for fullerenes*. Phys. Rev. B. **53**, 13106 (1996)
17. Z. Shuai and J.L. Brédas, *Electronic structure and nonlinear optical properties of the fullerenes C_{60} and C_{70} : a valence-effective-Hamiltonian study*. Phys. Rev. B. **46**, 16135 (1992)
18. E. Benichou, *Polarisabilité statique et moment dipolaire électrique d'agrégats d'alcalins*. 1999, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon1 (non publiée).
19. M. Broyer, R. Antoine, E. Benichou, I. Compagnon, P. Dugourd, and D. Rayane, *Structure of nano-objects through polarizability and dipole measurements*. C. R. Physique. **3**, 301 (2002)
20. E.E.B. Campbell, R. Tellmann, N. Krawez, and I.V. Hertel, *Production and *in situ* characterization of endohedral alkali-fullerenes films*. J. Phys. Chem. Solids. **58**, 1763 (1997)
21. D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon, and M. Broyer, *Polarizability of KC_{60} : evidence for potassium skating on the C_{60} surface*. Phys. Rev. Lett. **84**, 1962 (2000)
22. P. Dugourd, R. Antoine, D. Rayane, E. Benichou, and M. Broyer, *Thermal fluctuations of a metal atom on a C_{60} surface*. Phys. Rev. A. **62**, 011201(R) (2000)
23. D.A. McQuarrie, *Statistical mechanics*. 1976, New York: Harper & Row.
24. J. Roques, F. Calvo, F. Spiegelman, and C. Mijoule, *Wetting to non-wetting transition in sodium-coated C_{60}* . Phys. Rev. Lett. **90**, 075505 (2003)
25. L. Lou, L. Österlund, and B. Hellsing, *Electronic structure and kinetics of K on graphite*. J. Chem. Phys. **112**, 4788 (2000)
26. R. Antoine, D. Rayane, E. Benichou, P. Dugourd, and M. Broyer, *Electric dipole moment and charge transfer in alkali- C_{60} molecules*. Eur. Phys. J. D. **12**, 147 (2000)
27. D. Rayane, A.R. Allouche, R. Antoine, I. Compagnon, M. Broyer, and P. Dugourd, *Susceptibility and electric dipole in metal C_{60} compounds*. Eur. Phys. J.D. **24**, 9 (2003)
28. N. Hamamoto, J. Jitsukawa, and C. Satoko, *Electronic and geometric properties of alkali- C_{60} molecules*. Eur. Phys. J. D. **19**, 211 (2002)
29. L. Pauling, *The nature of chemical bond*. 3 ed. 1960, USA: Cornell University.
30. P. Dugourd, R. Antoine, D. Rayane, I. Compagnon, and M. Broyer, *Enhanced electric polarizability in metal C_{60} compounds: Formation of a metal droplet on C_{60}* . J. Chem. Phys. **114**, 1970 (2001)
31. B. Palpant, A. Otake, F. Hayakawa, Y. Negishi, G.H. Lee, A. Nakajima, and K. Kaya, *Photoelectron spectroscopy of sodium-coated C_{60} and C_{70} cluster anions*. Phys. Rev. B. **60**, 4509 (1999)
32. B. Palpant, et al., *Electronic and geometric properties of exohedral sodium- and gold-fullerenes*. J. Chem. Phys. **114**, 8459 (2001)

33. S. Franck, N. Malinowski, F. Tast, M. Heinebrodt, I.M.L. Billas, and T.P. Martin, *Optical response of cesium coated C_{60}* . Z. Phys. D. **40**, 250 (1997)
34. T.P. Martin, N. Malinowski, U. Zimmermann, N. Näher, and H. Schaber, *Metal coated fullerene molecules and clusters*. J. Chem. Phys. **99**, 4910 (1993)
35. M. Springborg, S. Satpathy, N. Malinowski, U. Zimmermann, and T.P. Martin, *Electronic shell structure and relative abundances of cesium-coated C_{60}* . Phys. Rev. Lett. **77**, 1127 (1996)
36. M.R. Pederson, D.V. Porezag, D.C. Patton, and E. Kaxiras, *Metal-coated fullerenes: electronic, geometrical and vibrational properties of $C_{60}M_{62}$ ($M=Ti$ and V)*. Chem. Phys. Lett. **303**, 373 (1999)
37. D. Östling and A. Rosén, *Electronic structure and optical properties of bare and Li, Na, K and Ca coated C_{60} molecule*. Chem. Phys. Lett. **281**, 352 (1997)
38. P. Mierzynski and K. Pomorski, *Shell structure of cesium layer covering the C_{60} fullerene core*. Eur. Phys. J. D. **21**, 311 (2002)
39. A. Rubio, J.A. Alonso, J.M. López, and M.J. Stott, *Collective electronic excitations in metal-coated C_{60}* . Phys. Rev. B. **49**, 17397 (1994)
40. Z. Slanina, C. Miyajima, X. Zhao, L. Adamowicz, and E. Osawa, *Computations of metal-covered C_{60} and C_{70}* . Com. Mat. Sci. **18**, 308 (2000)
41. H. Tanaka, S. Osawa, J. Onoe, and K. Takeuchi, *Formation process of Si-coated C_{60}* . J. Phys. Chem. **103**, 5939 (1999)
42. M. Pellarin, C. Ray, J. Lerme, J.L. Vialle, M. Broyer, and P. Melinon, *Gas phase study of silicon- C_{60} complexes: surface coating and polymerization*. J. Chem. Phys. **112**, 8436 (2000)
43. M. Ohara, Y. Nakamura, Y. Negishi, K. Miyajima, A. Nakajima, and K. Kaya, *Behavior of silicon and germanium clusters on a C_{60} fullerene*. J. Phys. Chem. A. **106**, 4498 (2002)
44. J.L. Fye and M.F. Jarrold, *Ion mobility studies of metal-coated fullerenes*. Int J. of Mass Spect. **187**, 507 (1999)
45. W.A. deHeer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*. Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993)
46. E.S. Rittner, *Binding energy and dipole moment of alkali halide molecules*. J. Chem. Phys. **19**, 1030 (1951)
47. A. Nakajima and K. Kaya, *A novel network structure of organometallic clusters in the gas phase*. J. Phys. Chem. A. **104**, 176 (2000)

Chapitre 4

Nanocristaux d'halogénures d'alcalins

1. Introduction : classification des systèmes à un électron en excès

Nous avons étudié un autre système modèle : les sels d'halogénures d'alcalins. Un des intérêts de ces agrégats est d'avoir une structure ionique avec de forts transferts de charge internes, et pour lesquels on peut s'attendre à observer de forts dipôles. Pour la stœchiométrie particulière A_nX_{n-1} que nous avons étudiée, les géométries sont connues et les propriétés de ces agrégats sont bien décrites par un modèle à un électron.

Les agrégats A_nX_{n-1} forment des structures qui peuvent être décrites en première approximation comme des systèmes ioniques ($A_n^+ + X_{n-1}^-$) avec un électron en excès. Ils tendent à adopter des structures cristallines cubiques semblables à des portions de solides. Des mesures de spectrométrie de masse, de potentiel d'ionisation et de spectroscopie optique ont permis de les classer en différentes catégories en fonction de la localisation de l'électron en excès [1-4].

- Lorsque $2n=i \times j \times k$ (i, j, k entiers), la structure adoptée est un parallélépipède avec un atome d'halogène manquant. L'électron se localise dans la lacune (défaut de type F-center).

- Si $2n-1=i \times j \times k$, la structure cubique est sans défaut. L'électron est très délocalisé et faiblement lié (surface state).
- Pour les autres valeurs de n , des structures non cubiques peuvent apparaître et l'électron peut se localiser sur un cation de sodium ou sur une arête manquante (edge state).

Tout comme les potentiels d'ionisation, on peut supposer que la polarisabilité électronique est directement corrélée à la localisation et à l'énergie de liaison de l'électron en excès. De plus, les structures cristallines ont un dipôle dû à l'agencement des ions. Ce dipôle se superpose alors à l'effet de l'électron en excès.

Les mesures réalisées sur les sels $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$, $\text{Cs}_n\text{Br}_{n-1}$ et $\text{Cs}_n\text{Cl}_{n-1}$ ($n < 32$) sont présentées dans le paragraphe suivant. Dans le paragraphe 3, les résultats expérimentaux sont comparés aux prédictions d'un modèle à un électron applicable aux NaF, puis une étude ab initio de la taille $n=18$ pour différents sels est présentée. Les mesures ne peuvent être interprétées qu'en introduisant une susceptibilité électrique comme dans le cas d'agrégats non rigides. Ce résultat étonnant est discuté dans la dernière partie de ce chapitre.

2. Résultats expérimentaux sur A_nX_{n-1}

2.1. Conditions de production

Les agrégats d'halogénures d'alcalins sont formés à partir d'un barreau pressé du sel correspondant (Acros Organics, pureté > 99%). Le barreau est vaporisé par la troisième harmonique d'un YAG : Nd^{3+} (355 nm). Les agrégats ainsi formés sont entraînés par une bouffée d'hélium à travers la buse dont la température a pu être ajustée de 77 à 500 K.

Avec une ionisation à 266 nm (4^e harmonique d'un YAG : Nd^{3+}), on observe une série de pics très intenses correspondant à la famille des sels à un électron en excès $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$. A cette longueur d'onde, les tailles $n=4$ à 18 et $n=20$ sont ionisées avec un seul photon [4, 5]. D'autres séries de pics moins intenses sont également visibles : ils correspondent aux familles d'agrégats plus riches en métaux ($\text{Na}_n\text{F}_{n-2}$, $\text{Na}_n\text{F}_{n-3}$ etc.). L'intensité de ces pics est

faible à température ambiante mais augmente lorsque la température décroît. La Figure 46 représente un spectre de masse de NaF obtenu dans ces conditions. Les pics principaux appartiennent à la famille $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ et sont attribués aux tailles $n=8$ à 15. On voit également deux pics appartenant à la famille $\text{Na}_n\text{F}_{n-2}$.

Avec une ionisation à 532 nm (2^e harmonique d'un YAG : Nd^{3+}), on peut observer 4 pics intenses attribués aux espèces Na_2F , Na_4F_3 , $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$ et $\text{Na}_{19}\text{F}_{18}$. Seul le $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$ est toujours ionisé à un seul photon à cette longueur d'onde, les trois autres sont ionisés à deux photons [3, 5]. Le spectre de masse de la Figure 47 a été obtenu dans ces conditions. Le pic le plus intense correspond à la taille $n=14$.

Des expériences ont été tentées avec une longueur d'onde d'ionisation de 193 nm mais les agrégats ont tendance à se fragmenter durant l'ionisation, ce qui rend les spectres de masse inexploitable.

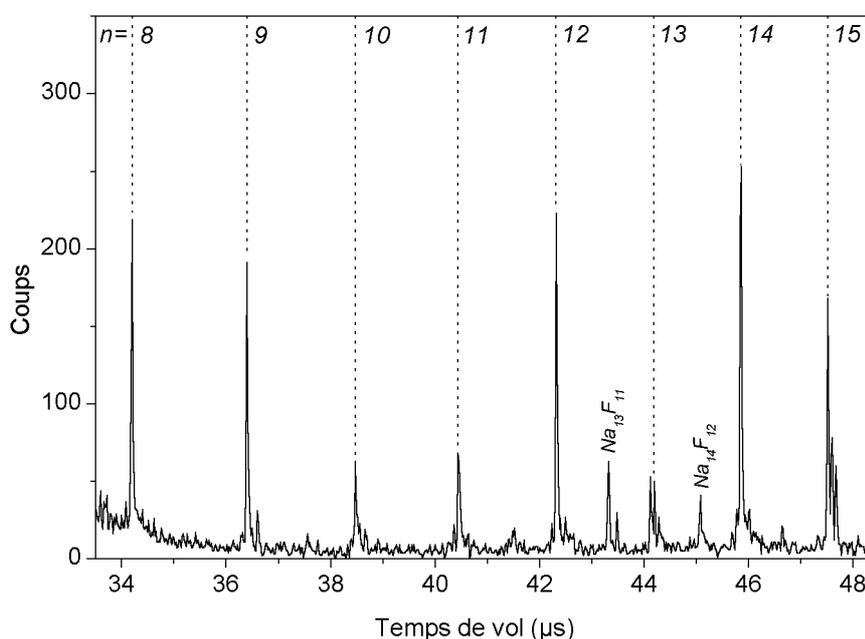


Figure 46 : spectre de masse de NaF obtenu avec la quatrième harmonique d'un YAG : Nd^{3+} (266 nm). Les pointillés indiquent les agrégats de la famille $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$

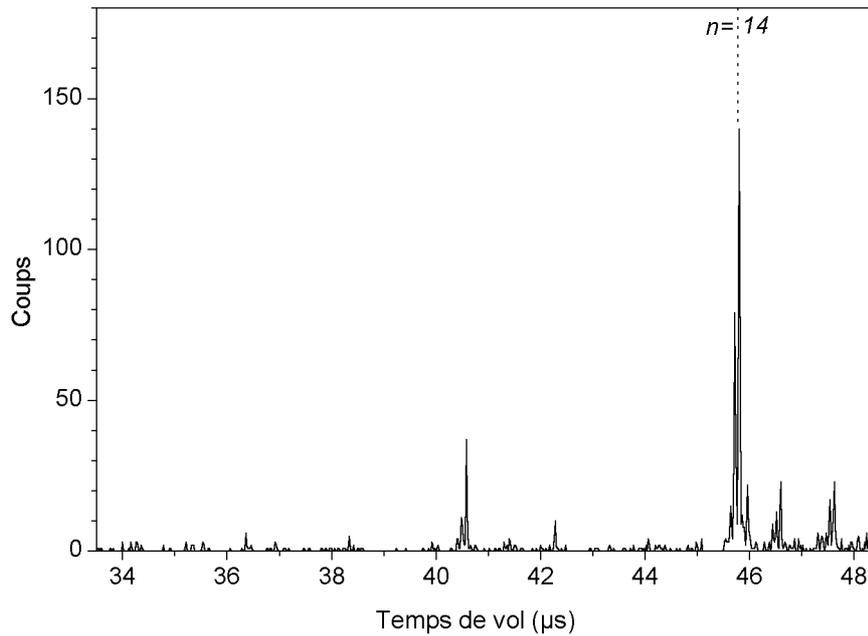


Figure 47 : spectre de masse de NaF obtenu avec la deuxième harmonique d'un YAG : Nd^{3+} YAG : Nd^{3+} YAG : Nd^{3+} : Nd^{3+} (532 nm). Le pic le plus intense est attribué à l'agrégat $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$.

2.2. Effet du champ électrique

La Figure 48 représente les profils de déviation de l'agrégat de Na_9F_8 mesurés sans champ électrique et avec un champ de 12×10^6 V/m dans le déflecteur. Sur le spectre de déviation, les pics de Na_9F_8 et Na_{10}F_7 qui ont des masses très proches (359 et 363 uma respectivement) sont mal résolus : le pic de Na_{10}F_7 apparaît dans la partie droite du pic de Na_9F_8 . En présence du champ électrique, le jet est globalement dévié dans le sens du gradient. La déviation du maximum du pic est mesurée pour différentes valeurs du champ électrique E et est tracée en fonction de E^2 sur la Figure 49. La déviation est proportionnelle au carré du champ électrique.

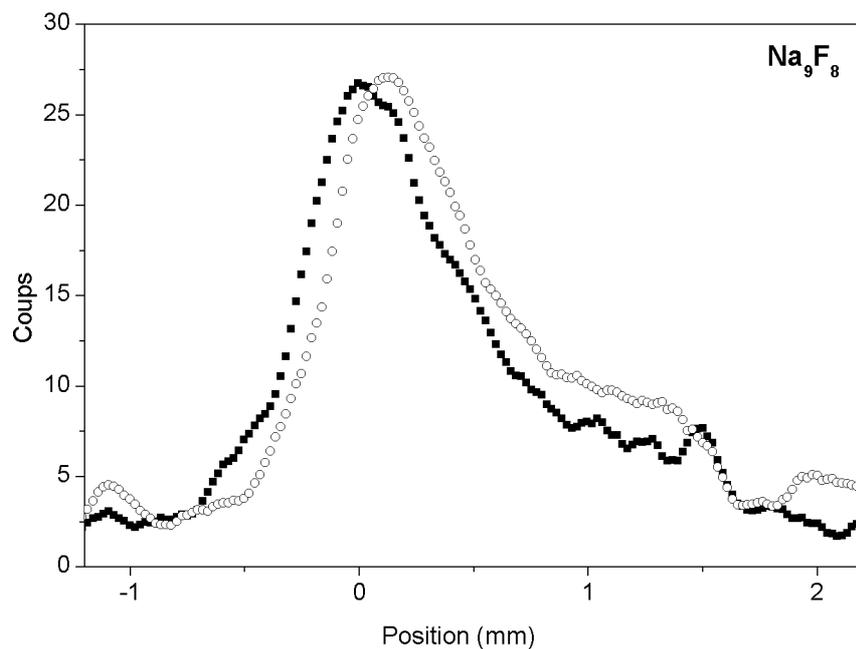


Figure 48 : profils de Na_9F_8 obtenus sans champ électrique (carrés pleins) et avec un champ électrique de $12 \times 10^6 \text{ V/m}$ dans le déflecteur (cercles)

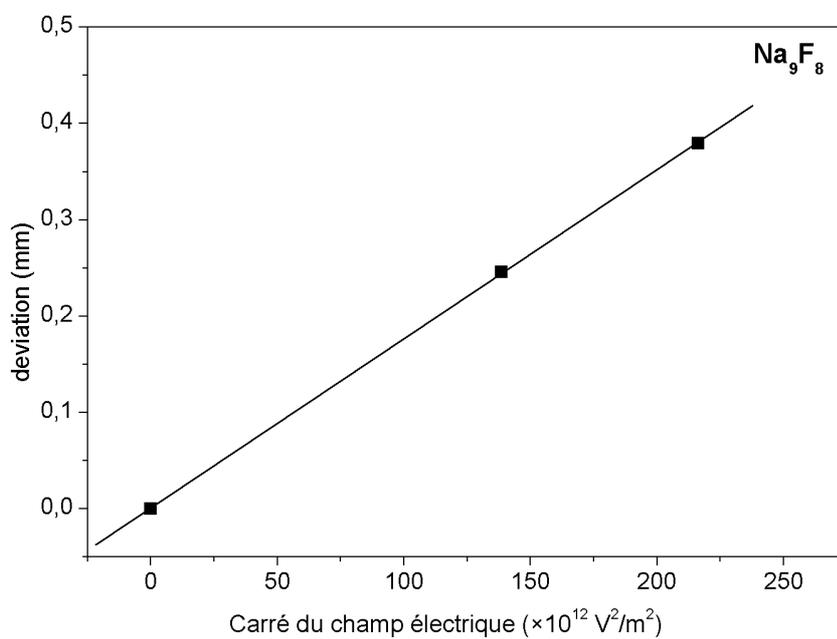


Figure 49 : déviation du jet en fonction du carré du champ électrique (carrés pleins) et fit linéaire des points expérimentaux (trait plein)

L'effet du champ est identique pour toutes les tailles observées. Dans le cas de $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$, $\text{Na}_{18}\text{F}_{17}$ et $\text{Na}_{19}\text{F}_{18}$, un léger étalement du profil se superpose à la déviation.

Cette déviation systématique du profil est étonnante car on s'attend à observer des structures polaires pour certaines tailles. On se trouve vraisemblablement devant un nouveaux cas où le dipôle est non rigide et se manifeste sous la forme d'une susceptibilité. Dans la suite de ce chapitre, on a mesuré les susceptibilités correspondant à ces déviations. L'origine des fluctuations du dipôle dans ces systèmes qui sont a priori rigides est discutée dans le paragraphe 4.

2.3. Mesure des susceptibilités en fonction de la taille

Les susceptibilités de $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$, $\text{Cs}_n\text{Br}_{n-1}$ et $\text{Cs}_n\text{Cl}_{n-1}$ ont été mesurées à température ambiante pour des tailles variant entre $n=2$ et $n=32$ [6]. Les mesures ont été faites avec une longueur d'onde d'ionisation de 532 nm pour les tailles $n=2, 4$ afin d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit et pour la taille 19 qui n'apparaît qu'à cette longueur d'onde. Le reste des mesures a été fait à 266 nm (et aux deux longueurs d'onde pour la taille $n=14$). Les résultats sont reportés sur la Figure 50. Les incertitudes sur la calibration et sur la vitesse du jet conduisent à une incertitude totale de 10 %.

Dans les trois cas, l'évolution de la susceptibilité avec la taille de l'agrégat présente les mêmes caractéristiques. Les susceptibilités mesurées varient entre 100 et 4000 \AA^3 . Les effets de taille sont extrêmement marqués avec des pics pour les tailles 9, 14 et 18 ainsi que pour la taille 19 (qui a été mesurée seulement sur NaF) et les tailles 23 et 30 (qui ont été mesurées seulement sur CsBr). Ces tailles ont une susceptibilité supérieure aux autres d'un ordre de grandeur environ. L'évolution avec la taille est très différente de l'évolution observée pour les potentiels d'ionisation. En particulier, les tailles ayant une forte susceptibilité n'appartiennent pas à une famille particulière du point de vue de la localisation de l'électron en excès. La susceptibilité de ces agrégats n'est donc pas directement reliée à la classification utilisée pour les propriétés optiques.

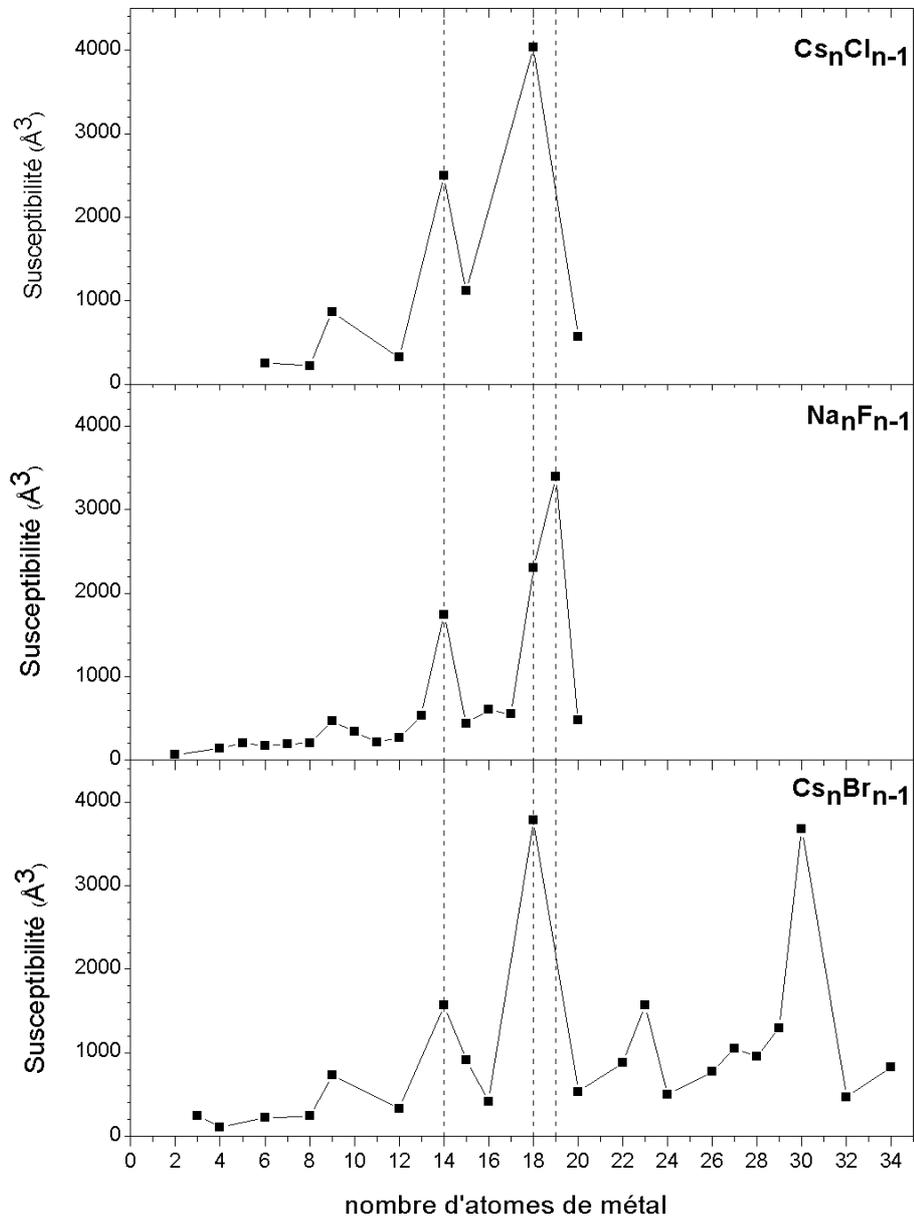


Figure 50 : susceptibilités des agrégats de $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$, $\text{Cs}_n\text{Br}_{n-1}$ et $\text{Cs}_n\text{Cl}_{n-1}$ mesurées en fonction de la taille.

3. Etude théorique

3.1. Description des $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ par le modèle à un électron

Le modèle à un électron présenté dans cette partie a été développé par le groupe de Fernand Spiegelman à Toulouse.

Les agrégats $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ sont décrits comme des systèmes ioniques de n ions Na^+ et $n-1$ ions F^- qui constituent un cœur ionique $(\text{Na}_n\text{F}_{n-1})^+$ en interaction avec un électron en excès. Le hamiltonien de ce système comporte un terme h_{el} qui décrit l'interaction électron-cœur et un terme classique pour tenir compte des interactions ion-ion dans le cœur.

$$H = h_{el} + \sum_m^{Na} \sum_p^F \left(A e^{-R_{mp}/\rho} - \frac{1}{R_{mp}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'}^{Na} \frac{1}{R_{mm'}} + \frac{1}{2} \sum_{p \neq p'}^F \frac{1}{R_{pp'}} \quad \text{Équation 47}$$

La première somme décrit la répulsion entre ions et la deuxième décrit les interactions de Coulomb. Le hamiltonien de l'électron dans le champ des ions s'écrit :

$$h_{el} = -\frac{\Delta}{2} + \sum_m^{Na} \left(W_m^{Na} + W_m^{pol, Na} - \frac{1}{r_m} \right) + \sum_p^F \left(W_p^{pol F} \frac{1}{r_p} \right) \quad \text{Équation 48}$$

Où W_m^{Na} est le pseudopotentiel de valence électron- Na^+ et $W^{pol, Na}$ et $W^{pol, F}$ sont les opérateurs de polarisation de cœur.

Les polarisabilités et les dipôles permanents des agrégats $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ ont été calculés pour les tailles $n=2$ à $n=23$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7. Les polarisabilités calculées sont de l'ordre de la centaine d'Å³ et ne reproduisent ni les effets de taille ni l'ordre de grandeur des valeurs mesurées. Par contre, on remarque que certaines structures ont un fort dipôle (plus de 10 D). Ce fort dipôle est dû à l'alternance de plans chargés positivement et négativement constituant le réseau cristallin. Les tailles qui ont un fort dipôle sont celles pour lesquelles on a mesuré une forte susceptibilité (tailles 14, 18 et 19). Les susceptibilités prenant en compte ces dipôles ont été calculées à 300 K grâce à l'équation de Debye et sont comparées aux susceptibilités expérimentales sur le graphe de la Figure 51. Dans ce cas, les effets de taille et l'ordre de grandeur sont bien reproduits.

Tableau 7 : polarisabilité et dipôle permanent calculés pour les structures de plus basse énergie

n	μ Th. (D)	a Th. (\AA^3)
2	1,23	69
3	4,48	49
4	4,34	83
5	5,22	48
6	5,39	72
7	5,42	53
8	5,18	27
9	6,36	66
10	6,75	59
13	4,89	63
14 (O_h)	0	1009
14 (C_{3v})	12,58	156
17	7,71	48
18	12,90	79
19	13,20	83
23 (C_s)	19,21	172
23 (D_{4h})	0	2983

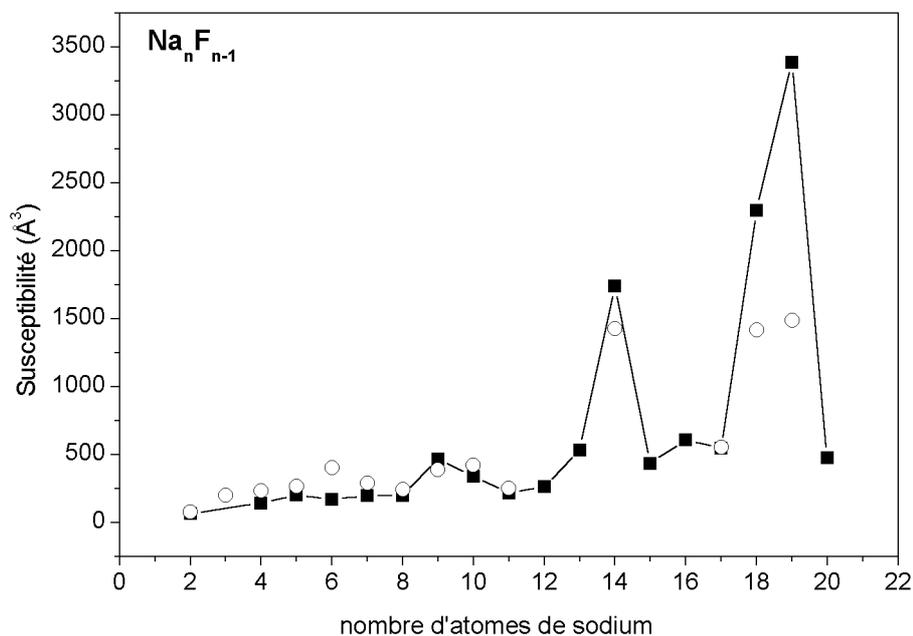


Figure 51 : susceptibilité expérimentales (carrés pleins) et susceptibilités calculées à température ambiante à partir de l'équation de Debye (cercles).

Cet accord quantitatif montre que la susceptibilité est due à une orientation du dipôle dans le champ électrique et confirme les géométries identifiées précédemment.

Ce modèle décrit bien la délocalisation de l'électron mais il n'est pas parfaitement adapté à la description du squelette ionique : l'accord expérience théorie pour le dipôle n'est pas parfait.

3.2. Etude Hartree Fock de la taille $A_{18}X_{17}$

La susceptibilité de la taille $n=18$ a été mesurée pour les espèces NaF, NaCl, NaBr, KBr, RbCl, RbI, CsCl et CsBr [7]. Cette taille a été choisie pour cette étude systématique car elle apparaît en abondance dans les spectres de masse et présente une forte déviation.

La structure de ces agrégats est un parallélépipède $4 \times 3 \times 3$ avec un atome d'halogène manquant sur un des coins. L'électron en excès est localisé dans la lacune [1, 4]. Comme on le voit sur la Figure 52, la structure de base $4 \times 3 \times 3$ porte un dipôle permanent dû à l'empilement de couches chargées. Ce dipôle dépend du paramètre r du réseau ($\mu=2re$ en première approximation).

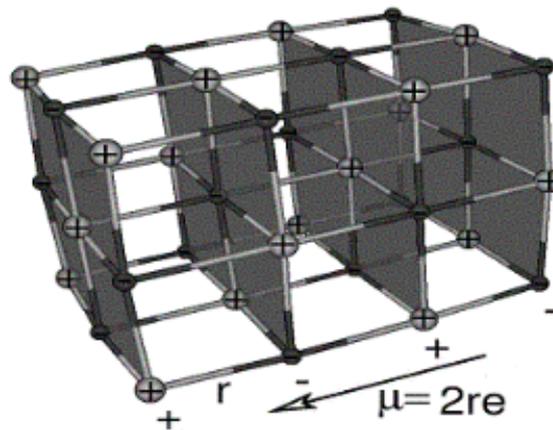


Figure 52 : dipôle structural de $A_{18}X_{18}$ (parallélépipède $4 \times 3 \times 3$)

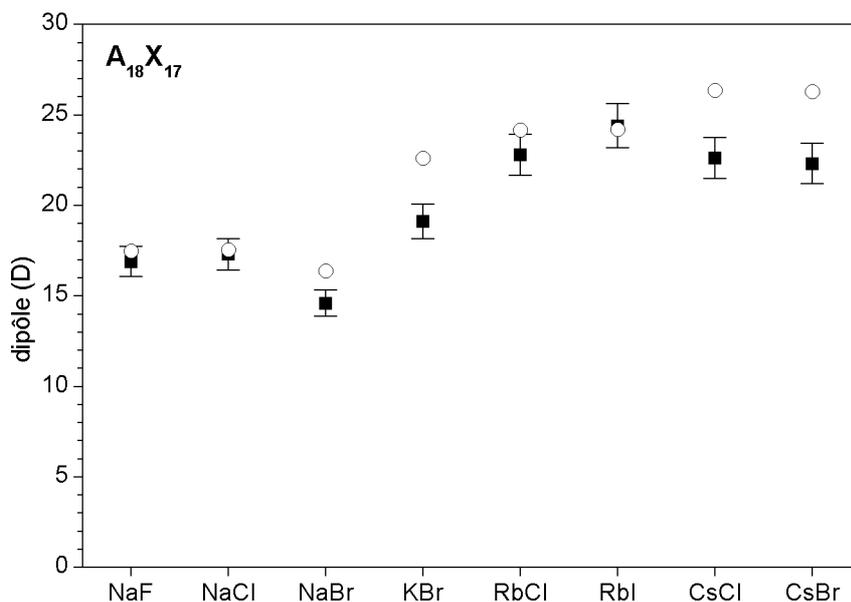


Figure 53 : dipôles mesurés (carrés pleins) et calculés (cercles) des différents agrégats $A_{18}X_{17}$

La Figure 53 rassemble les valeurs de dipôle déduites des mesures de susceptibilité à température ambiante : ils varient entre 14,6 et 24,4 D.

Les structures parallélépipédiques des $M_{18}X_{18}$ ($4 \times 3 \times 3$) ont tout d'abord été optimisées avec un modèle de Born Mayer. Ces structures ont été utilisées comme géométries de départ en enlevant un atome d'halogène d'un coin. Elles ont ensuite été réoptimisées grâce à un calcul HF/LANL2DZ. Les dipôles des structures de plus basse énergie ont été évalués avec la base LANL2DZ ainsi qu'avec une base LANL2DZ+ (calcul single point). La base LANL2DZ+ a été fabriquée en ajoutant une orbitale d aux alcalins et une orbitale d et une f aux halogènes de façon à reproduire les dipôles des molécules diatomiques [8]. Le Tableau 8 rassemble les valeurs moyennes du paramètre de réseau r (calculées en considérant toutes les paires de plus proches voisins) pour les géométries d'équilibre et compare les dipôles expérimentaux aux dipôles calculés par les différentes méthodes.

Tableau 8 : dipôles permanents déduits des mesures de susceptibilité à T=300 K

	r_{moy}^b (Å ³)	μ_{exp} (D)	μ^a (D)	μ^b (D)	μ^c (D)
NaF	2.22	16,9±1,7	8.37	17.56	17.48
NaCl	2.80	17,3±1,7	13.50	18.16	17.54
NaBr	3.02	14,6±1,5	13.32	17.23	16.38
KBr	3.40	19,1±2,0	19.32	24.11	22.59
RbCl	3.37	22,8±2,3	18.74	25.46	24.16
RbI	3.86	24,4±2,5	20.98	26.18	24.18
CsCl	3.60	22,6±2,3	20.08	27.91	26.35
CsBr	3.81	22,3±2,2	20.60	28.58	26.27

Les valeurs expérimentales sont extraites des mesures de susceptibilité à T=300 K

^a modèle de Born Mayer pour M₁₈X₁₈

^b optimisation HF/LANL2DZ pour M₁₈X₁₇

^c calcul single point HF/LANL2DZ+ pour M₁₈X₁₇

Si on calcule le dipôle à partir de l'approximation $\mu=2re$ avec les distances calculées (HF/LANL2DZ), on aboutit à des valeurs trop élevées car on ne tient pas compte de la polarisation des ions qui tend à diminuer le dipôle.

Dans le modèle de Born Mayer, on tient compte de l'effet géométrique et de l'effet de polarisation du cœur mais pas de l'atome d'halogène remplacé par un électron. Excepté pour NaF, le dipôle calculé pour la structure M₁₈X₁₈ reproduit bien l'ordre d grandeur des dipôles mesurés. Ceci signifie que le dipôle est principalement dû à l'alternance des plans formant le cristal et que le défaut (F-center) ne fait que l'augmenter un peu.

Les calculs HF/LANL2DZ sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les résultats obtenus avec la base étendue LANL2DZ+ sont présentés sur la Figure 53. L'accord est encore amélioré. Les plus grosses différences expérience/théorie sont observées pour CsCl et CsBr.

Ces résultats expérimentaux fournissent une série de valeurs pour une large gamme de sels, elles pourront être utilisée pour tester de futurs calculs sur ces systèmes.

4. Discussion : rigide/non rigide ?

En se plaçant dans le cadre de la théorie de Debye, on peut interpréter les spectres de déviation et obtenir un bon accord entre les mesures expérimentales et les prévisions théoriques. De plus, comme on peut le voir sur la Figure 54, la susceptibilité de $\text{Na}_{18}\text{F}_{17}$ qui a été mesurée en fonction de la température augmente quasi linéairement avec $1/T$. Ceci constitue une deuxième évidence expérimentale de la validité de cette hypothèse dans le cas des agrégats d'halogénures d'alcalins. En effet, si $\langle \mu^2 \rangle$ ne dépend pas de la température (cela semble une hypothèse raisonnable dans le cas du dipôle structural du $\text{Na}_{18}\text{F}_{17}$), la susceptibilité suit une loi de Curie.

L'utilisation de l'équation de Debye implique que la molécule est non rigide et qu'il peut y avoir orientation du dipôle dans le champ électrique. On doit s'interroger sur la validité de cette hypothèse pour ces systèmes.

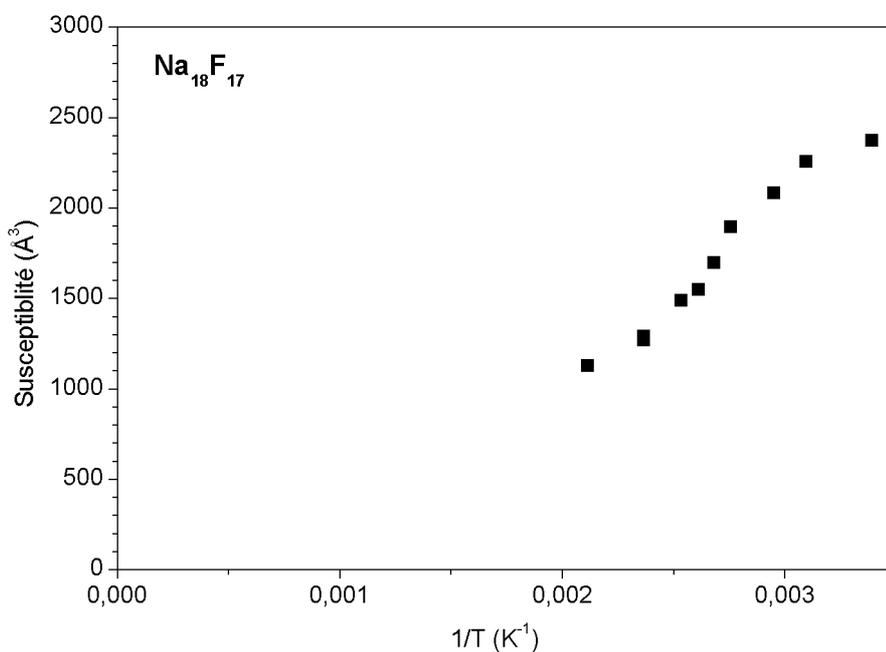


Figure 54 : variation de la susceptibilité de $\text{Na}_{18}\text{F}_{17}$ en fonction de l'inverse de la température

4.1. Fluctuations du dipôle dans le cas particulier de $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$

Pour cette taille, la structure adoptée est un cube de dimensions $3 \times 3 \times 3$ (voir Figure 55). Dans sa conformation O_h parfaitement symétrique, le dipôle est nul. Cependant, la structure peut adopter une conformation C_{3v} étirée selon une diagonale du cube. Cette déformation est due à une distorsion Jahn-Teller [9]. Dans ce cas, l'électron en excès se localise sur un des 8 atomes de sodium placés aux coins du cube ce qui conduit à un dipôle 12,58 D (voir Tableau 7). En l'absence de champ électrique, la conformation O_h a une énergie supérieure à la conformation C_{3v} de 0.02 eV. Cette faible différence d'énergie entre les deux structures autorise de fortes variations du dipôle à température ambiante. Ces variations sont liées à la déformation du système : dans ce cas, il est clair qu'on ne peut pas séparer les termes de vibration, des termes de rotation et de couplage avec le champ électrique dans le hamiltonien. Il n'est donc pas surprenant d'observer une déviation caractéristique d'une molécule « non rigide » comme cela est discuté dans le premier chapitre.

La Figure 56 montre l'évolution de la susceptibilité en fonction de l'inverse de la température. Elle augmente mais n'est pas proportionnelle à $1/T$. Ceci signifie que la valeur moyenne de μ^2 n'est pas une constante. La coexistence de plusieurs isomères dans des proportions qui dépendent de la température pourrait expliquer les variations de μ^2 .

Finalement, on comprend au moins partiellement pourquoi on peut appliquer la formule de Debye dans ce cas particulier, même si on ne sait pas reproduire les mesures en température de la Figure 56.

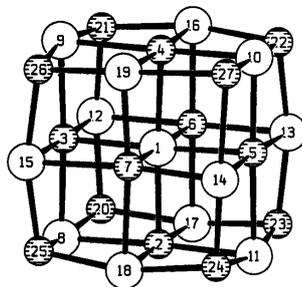


Figure 55 : structure cubique de $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$

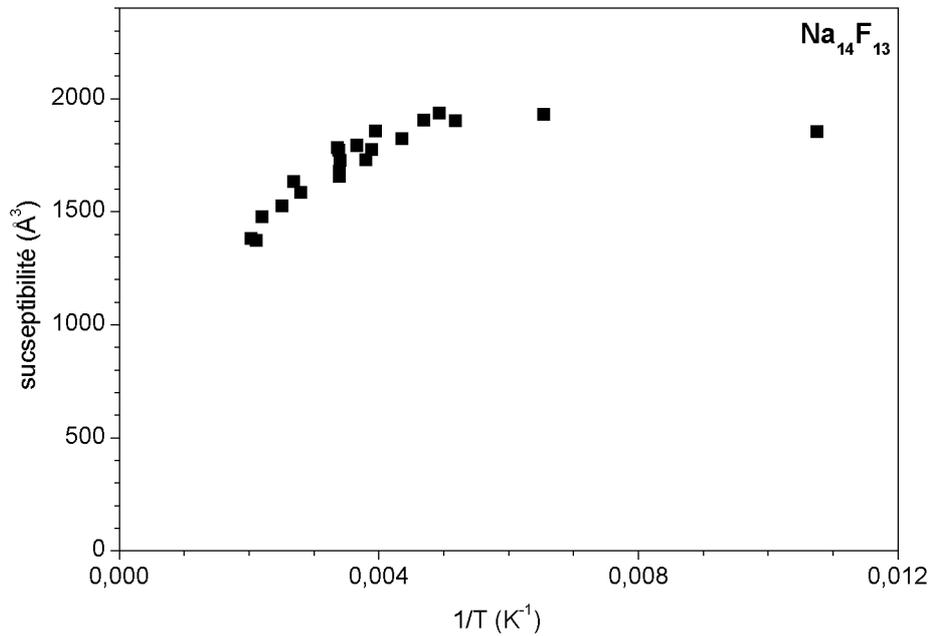


Figure 56 : variation de la susceptibilité de $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$ en fonction de l'inverse de la température

4.2. Cas général

L'explication avancée pour $\text{Na}_{14}\text{F}_{13}$ n'est pas valable pour les autres tailles. Une autre possibilité pourrait être que le défaut se déplace dans le cristal avec une vitesse assez grande devant sa vitesse de rotation. Cette hypothèse a été examinée dans le cas des agrégats Na_4F_3 et Na_5F_4 . La structure de base de ces deux agrégats est un cube $2 \times 2 \times 2$ avec une lacune ou une queue de sodium (avec quatre sites équivalents). Les énergies de barrière pour que le défaut migre d'un site à l'autre ont été évaluées à 0,33 eV et 0,26 eV respectivement. Avec des fréquences de vibration de l'ordre de 10^{12} Hz, la fréquence de saut du défaut est de 10^7 Hz à température ambiante. Cette fréquence doit être comparée à la fréquence de rotation de la molécule, qui est typiquement de 10^9 Hz. Ici, on ne peut donc pas envisager une migration du défaut assez rapide pour expliquer l'alignement statistique du dipôle dans le champ électrique[10 , 11].

Dans le cas des tailles $n=18$ et $n=19$, le dipôle permanent est principalement dû à l'agencement des ions formant la structure cristalline. Comme on vient de le discuter, la

non rigidité ne semble pas être due à la migration du défaut. Dans ce cas, il faut envisager que les déformations du squelette ionique dues à la vibration permettent au dipôle de s'aligner statistiquement dans l'axe du champ. Des simulations de mécanique moléculaire tenant compte des couplages rotation-vibration [6] ont été effectuées. Ces simulations sont encore préliminaires et les résultats ne peuvent pas être directement comparés aux mesures. Cependant, elles mettent en évidence une variation de la susceptibilité avec la température, ce qui est qualitativement en accord avec la définition de la susceptibilité dans le cadre du modèle de Debye.

4.3. Conclusion

Contrairement aux potentiels d'ionisation, la susceptibilité n'est pas une propriété directement corrélée à la localisation de l'électron en excès. En effet, elle ne dépend pas seulement de la polarisabilité électronique mais aussi du dipôle permanent de l'agrégat qui est dû principalement à l'arrangement géométrique des ions. Le modèle à un électron en excès a été amélioré pour reproduire correctement la polarisabilité et le dipôle. Les calculs réalisés sur NaF mènent à des valeurs de susceptibilité en accord avec les mesures, ce qui confirme les géométries obtenues grâce à ce modèle. Bien que de tels calculs n'aient pas été réalisés sur pour les systèmes CsBr ou CsCl, la similarité des résultats expérimentaux laisse penser que la description donnée pour les NaF peut s'appliquer aux autres espèces. Les mêmes géométries se retrouvent donc dans les différentes espèces, quelque soit la structure cristalline du solide.

Le résultat le plus inattendu de cette étude est la mise en évidence de fluctuations du dipôle dans les sels d'halogénures d'alcalin. Dans ces structures cristallines a priori rigides, l'origine de ces fluctuations est loin d'être évidente. Pour l'expliquer, on peut invoquer des déformations de la structure cristalline qui mènent à des couplages rotation-vibration. Toutefois, aucune explication théorique claire ne permet encore de justifier l'utilisation de la formule de Debye. En particulier, il paraît difficile de marquer la limite entre molécule rigide et molécule non rigide. Pour cela, il serait intéressant de réaliser des mesures à basse température.

5. Bibliographie

1. E.C. Honea, M.L. Homer, and R.L. Whetten, *Electron binding and stability of excess-electron alkali halide clusters: localization and surface state*. Phys. Rev. B. **47**, 7480 (1993)
2. G. Durand, J. Giraud-Girard, D. Maynaud, F. Spiegelmann, and F. Calvo, *One-electron pseudopotential study of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ clusters ($2 < n < 29$). I. Electronic and structural properties of the ground state*. J. Chem. Phys. **110**, 7871 (1999)
3. G. Durand, F. Spiegelmann, P. Poncharal, P. Labastie, J.-M. L'Hermite, and M. Sence, *One-electron pseudopotential study of $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ clusters ($2 < n < 29$). II. Absorption spectra, spectral signature, and classification*. J. Chem. Phys. **110**, 7884 (1999)
4. E.C. Honea, M.L. Homer, P. Labastie, and R.L. Whetten, *Localization of an excess electron in sodium halide clusters*. Phys. Rev. Lett. **63**, 394 (1989)
5. P. Labastie, J.-M. L'Hermite, P. Poncharal, and M. Sence, *Two-photon ionization of alkali-halide clusters spectroscopy of excess-electron excited states*. J. Chem. Phys. **103**, 6362 (1995)
6. D. Rayane, et al., *Electric dipole moments and polarizabilities of single excess electron sodium fluoride clusters : experiment and theory*. J. Chem. Phys. **116**, 10730 (2002)
7. D. Rayane, A.R. Allouche, I. Compagnon, R. Antoine, M. Aubert-Frécon, M. Broyer, and P. Dugourd, *Structural electric dipole in small ionic nanocrystals*. Chem. Phys. Lett. **367**, 278 (2003)
8. P. Brumer and M. Karplus, *Perturbation theory and ionic models for alkali halide systems. I. Diatomics*. J. Chem. Phys. **58**, 3903 (1973)
9. C. Ochsenfeld and R. Ahlrichs, *Excess-electron alkali halide clusters $\text{K}_{n+1}\text{Cl}_n$ and $\text{Li}_{n+1}\text{F}_n$: a theoretical study*. J. Chem. Phys. **101**, 5977 (1994)
10. D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon, and M. Broyer, *Polarizability of KC_{60} : evidence for potassium skating on the C_{60} surface*. Phys. Rev. Lett. **84**, 1962 (2000)
11. F.K. Fatemi, A.J. Dally, and L.A. Bloomfield, *Electronic excitation and thermal effects in alkali-halide cluster anions*. Phys. Rev. Lett. **84**, 51 (2000)

Chapitre 5

Molécules biologiques

1. Introduction

La mesure de dipôle en phase gazeuse a trouvé dans le domaine des biomolécules un vaste et prometteur champ d'applications. En effet, les expériences en phase gazeuse enrichissent les études traditionnelles en solution ou en phase cristalline d'une description des propriétés intrinsèques de ces molécules, et permettent de faire la part des effets dus à leur environnement. Parmi les quatre grandes classes de molécules du vivant (protéines, glucides, lipides et nucléotides), nous avons choisi d'appliquer la technique de mesure de dipôle à la classe des protéines. Les protéines sont des structures complexes constituées d'une longue chaîne d'acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques fortement polaires (cf. paragraphe 4.1).

Dans le cas d'un acide aminé simple (et pour des températures suffisamment basses), le comportement dans le champ électrique est celui d'une molécule rigide. La mesure de dipôle accompagnée d'une recherche de minima permet alors de déterminer la structure d'équilibre de la molécule.

Dans une séquence d'acides aminés, les dipôles élémentaires s'additionnent. Le dipôle total dépend fortement de la géométrie du polypeptide. Ainsi, la mesure du dipôle total est une sonde directe de la conformation du polypeptide.

Les mesures portant sur des molécules biologiques ont débuté en juin 2000. Les premières mesures (présentés dans les paragraphes 2 et 3) portent sur des acides aminés. Les mesures réalisées ensuite sur des petits polypeptides sont présentées dans la dernière partie. Ces études préliminaires ont montré la faisabilité des mesures de dipôle sur des molécules biologiques. Cette technique pourra désormais être appliquée à des molécules de plus en plus complexes.

2. Les systèmes conjugués PABA et PABA₂

2.1. La molécule d'acide para-amino benzoïque

L'acide para-aminobenzoïque (p-ABA) est un acide aminé artificiel de formule $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$. Comme on le voit sur la Figure 57, la fonction acide et la fonction amine ne sont pas portées par le même atome de carbone (contrairement aux acides aminés de type α). C'est une molécule polaire de type push-pull [1]. Ce type de molécule possède un groupe donneur d'électrons et un groupe accepteur connectés par un système π conjugué qui est ici un cycle benzène. Ces molécules sont très utilisées pour leurs propriétés optiques non linéaires qui font intervenir les termes d'hyperpolarisabilité dans le développement multipolaire du dipôle.

L'intérêt de la mesure de dipôle que nous avons réalisée sur cette molécule [2] est d'obtenir une valeur expérimentale pour le premier terme du développement multipolaire, et ainsi de sonder la répartition interne des charges qui est à l'origine de leurs propriétés optiques et électroniques particulières. Pour certaines molécules push-pull, il existe des mesures en solution [1]. Le dipôle mesuré dépend fortement du solvant. Il n'existe en revanche aucune mesure de dipôle en phase gazeuse pour des molécules de ce type.

Une autre motivation de ce travail était de tester la validité de nos simulations sur une molécule rigide fortement polaire assez simple.

Les molécules de p-ABA ont été mises en jet grâce à la source MALD à partir d'un barreau pressé de p-ABA pur à 99% (SIGMA) mélangé à une matrice de cellulose dans un rapport massique de 1:10. Les molécules sont ionisées à deux photons par la quatrième harmonique

d'un YAG : Nd³⁺ (266 nm). Dans ces conditions on obtient le spectre de masse de la Figure 58 où apparaissent le pic principal de la molécule et son isotope aux masses 137 et 138, ainsi que deux fragments aux masses 120 et 93. Les fragments sont dus à la perte de OH ou COO lors du processus d'ionisation. Toutes les mesures concernant la molécule de p-ABA ont été faites dans des conditions de production telles que le dimère n'apparaît pas dans le spectre de masse.

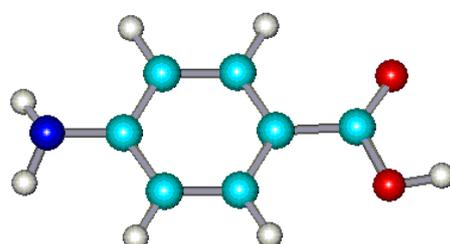


Figure 57 : la molécule de p-ABA

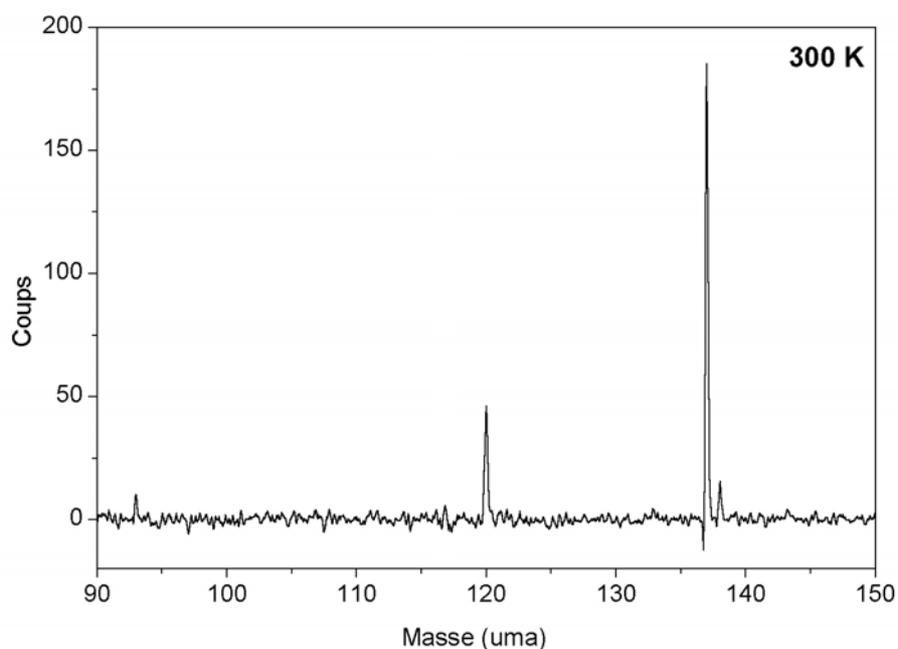


Figure 58 : Spectre de masse du jet de p-ABA ionisé à 266 nm

Le spectre de déviation de la molécule de p-ABA (spectre de la Figure 59) a été observé à température ambiante. Le champ électrique induit un étalement symétrique caractéristique d'une molécule polaire rigide. Nous nous attendions à ce comportement car c'est une molécule conjuguée, ce qui interdit la rotation des groupements acide et amine. Comme on le verra au paragraphe suivant, ce n'est pas le cas du tryptophane pour lequel les mesures doivent être réalisées à basse température, ce qui complique les expériences.

La géométrie de plus basse énergie a été recherchée par un calcul Hartree Fock MP2/6-31G*. La structure obtenue est légèrement non planaire (la fonction amine sort du plan du benzène) et possède un dipôle total de 3,29 D avec une composante μ_a de 2,79 D, orientée de l'acide vers la fonction amine sur l'axe principal de la molécule. Elle est légèrement asymétrique avec $A=0,13 \text{ cm}^{-1}$, $B=0,026 \text{ cm}^{-1}$ et $C=0,022 \text{ cm}^{-1}$. Le profil en trait plein de la Figure 59 a été simulé avec les constantes de rotation calculées et en ajustant la valeur de μ_a . L'asymétrie est faible, ce qui a permis d'utiliser la simulation classique avec $A=0,13 \text{ cm}^{-1}$, $B=C=0,024 \text{ cm}^{-1}$. On a pris soin de vérifier la validité de cette approximation par le calcul quantique asymétrique mais celui-ci n'a pu être réalisé que pour des petites valeurs de champ électrique. On obtient alors pour μ_a une valeur expérimentale de 2,80 D qui est en excellent accord avec la valeur prévue par le calcul MP2/6-31G*. Cette structure avait été proposée par des calculs DFT-B3LYP/6-31G* [3] prédisant un dipôle total de 3,92 D.

La mesure du dipôle de la molécule de p-ABA permet d'affirmer que la structure présente dans le jet à température ambiante est la géométrie d'équilibre, ce qui est en accord avec la structure observée par spectroscopie REMPI en jet supersonique [4]. Cette mesure a également permis de tester la description du transfert de charge dans un système π conjugué donnée par différentes méthodes de calcul : le dipôle mesuré est très bien reproduit par un calcul MP2/6-31G* alors qu'il est surestimé par la méthode DFT.

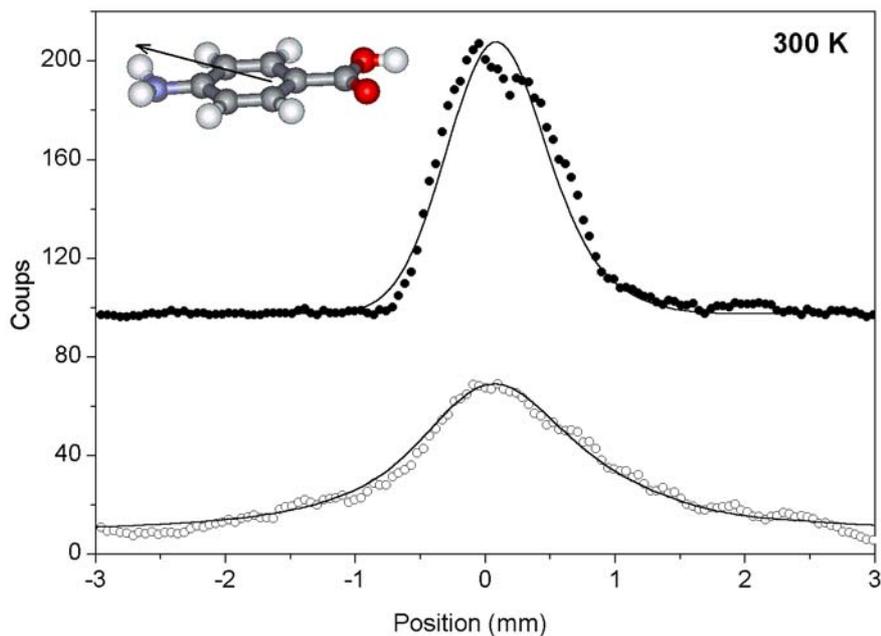


Figure 59 : Profils de déviation de la molécule de *p*-ABA mesurés avec un champ de $1,81 \times 10^6$ V/m (cercles pleins) et sans champ électrique dans le déflecteur (cercles). Profils simulés pour la géométrie de plus basse énergie issue du calcul MP2/6-31G* avec $\mu_a = 2.80$ D sur l'axe principal de la molécule (trait plein). En insert : la molécule de *p*-ABA (la flèche indique la direction du dipôle).

2.2. Le dimère d'acide para-amino benzoïque

A partir d'un échantillon de *p*-ABA pur en matrice, on peut facilement produire le dimère en augmentant la pression du gaz porteur et l'intensité du laser de désorption. Le spectre de masse de la Figure 60 présente deux pics principaux de même intensité aux masses 137 et 274 qui correspondent respectivement au monomère et au dimère. Ce spectre a été obtenu avec une ionisation à 266 nm (quatrième harmonique d'un YAG : Nd³⁺). Dans ces conditions, une étude simultanée des profils de déviation des deux pics révèle que le monomère provient à la fois de la source et de la dissociation du dimère lors de la photoionisation.

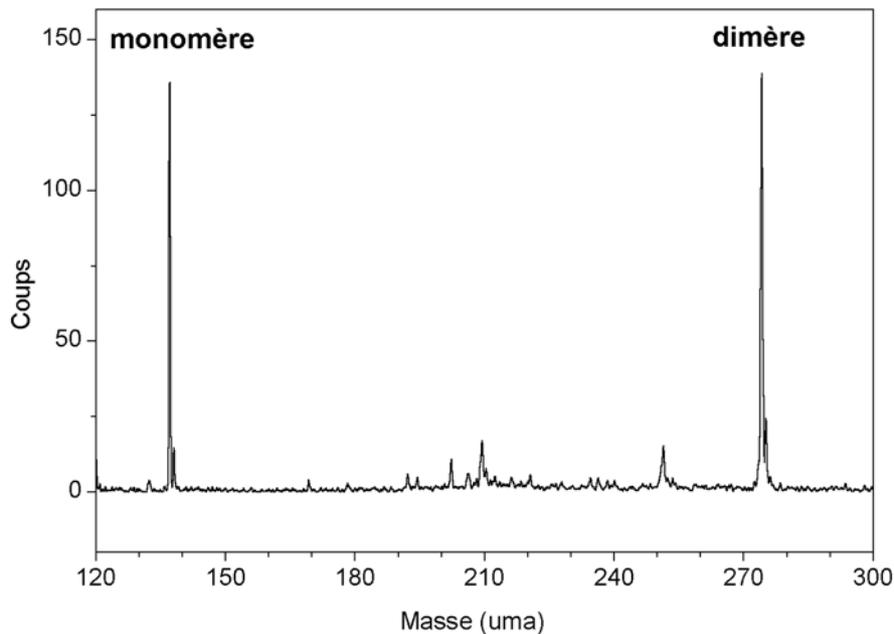


Figure 60 : Spectre de masse du jet de p-ABA contenant la molécule et son dimère

Le dimère p-ABA₂ est un complexe moléculaire symétrique lié par deux liaisons hydrogène entre les deux fonctions acides [4] (voir Figure 63(a)). Son énergie de liaison est de 0,5 eV, sa polarisabilité de 22 Å³ (calcul HF/6-31G*) et son dipôle permanent est nul.

Le spectre de déviation de la Figure 61 a été obtenu à température ambiante : la déviation mesurée correspond à une susceptibilité de l'ordre de 100 Å³. Cet effet est très supérieur à l'effet de la polarisabilité électronique calculée (22 Å³). La susceptibilité totale du système est la somme de la polarisabilité électronique α_e et d'un terme dû aux fluctuations du dipôle :

$$\chi = \alpha_e + \frac{\langle \mu^2 \rangle}{3k_B T} \quad \text{Équation 49}$$

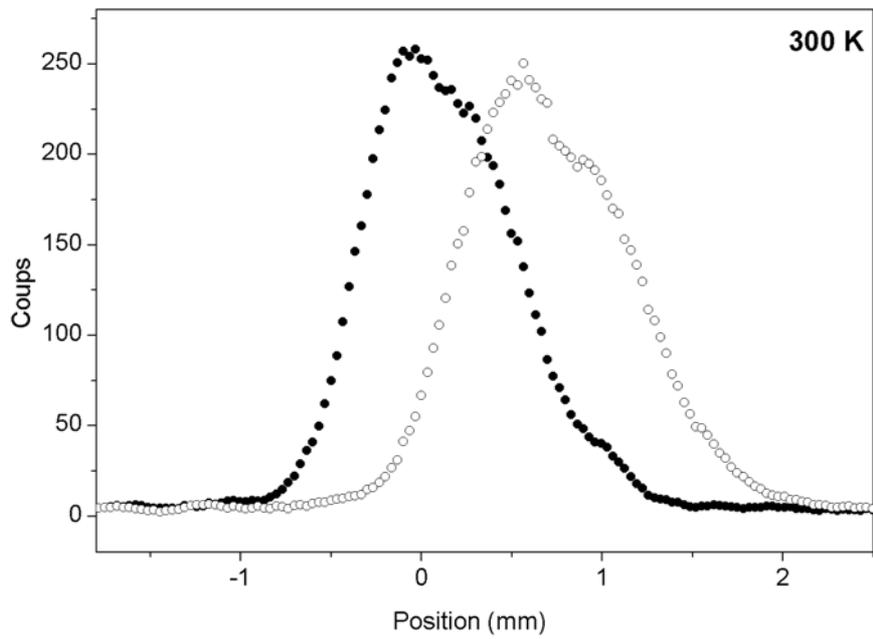


Figure 61 : profil du jet de $p\text{-ABA}_2$ à température ambiante avec un champ électrique de $17,1 \times 10^6 \text{ V/m}$ (cercles) ou nul (cercles pleins) dans le déflecteur.

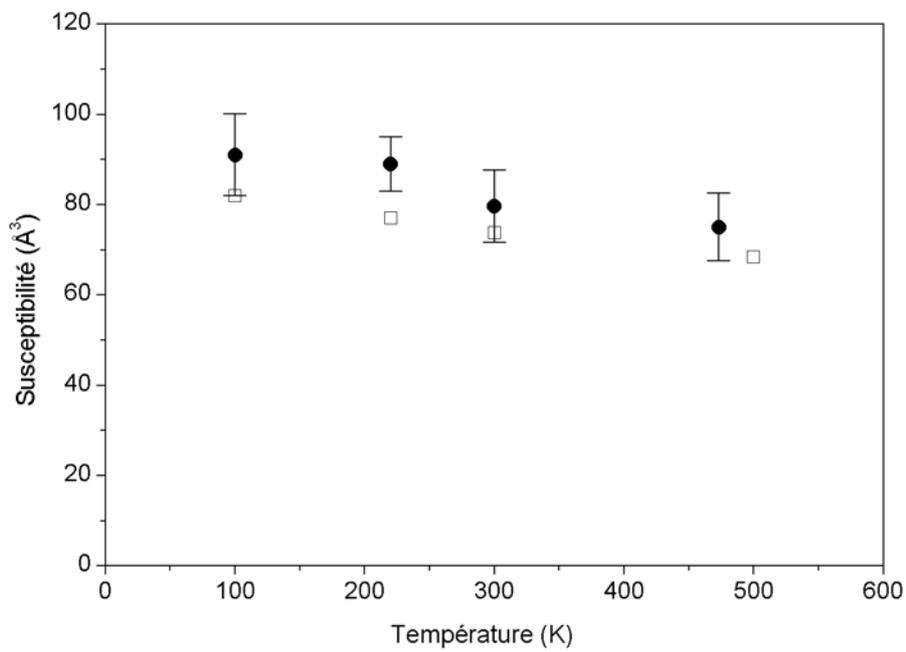


Figure 62 : Susceptibilité de $p\text{-ABA}_2$ mesurée (cercles pleins) et calculée (carrés) en fonction de la température.

Les valeurs de susceptibilité mesurées en fonction de la température sont reportées en cercles pleins sur la Figure 62. Le comportement observé est très différent des cas rencontrés auparavant : au lieu d'augmenter linéairement comme l'inverse de la température, la susceptibilité est quasiment constante. Ceci est possible si le terme $\langle \mu^2 \rangle$ est proportionnel à la température, ce qui peut être qualitativement expliqué par des oscillations harmoniques.

En développant le dipôle au premier ordre sur les différentes coordonnées du complexe, on obtient :

$$\mu = \sum_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \quad \text{Équation 50}$$

Dans le cas d'oscillations harmoniques non couplées, on peut écrire la valeur moyenne du carré du dipôle comme :

$$\langle \mu^2 \rangle_T = \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_j} \right)_0 \langle Q_i Q_j \rangle_T = \sum_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0^2 \langle Q_i^2 \rangle_T \quad \text{Équation 51}$$

Pour chaque coordonnée, dans une approximation harmonique, le terme $\langle Q_i^2 \rangle_T$ est proportionnel à la température. La valeur moyenne de μ^2 est alors proportionnelle à T, ce qui compense le terme en 1/T dans l'Équation 49.

Les susceptibilités mesurées ont pu être reproduites quantitativement par une série de simulations Monte Carlo à différentes températures [5]. La Figure 63(a) représente la structure d'équilibre qui a servi de base aux simulations et les Figure 63 (b) et (c) représentent des structures fortement polaires obtenues hors équilibre.

Les dipôles moyens calculés ont été réinjectés dans l'Équation 49 et les valeurs obtenues (représentées en carrés sur le graphe de la Figure 62) sont en bon accord avec les points expérimentaux.

Comme on le voit sur la Figure 64, le dipôle expérimental et le dipôle calculé augmentent quasiment proportionnellement avec la température, ce qui valide le modèle simple de vibrations harmoniques donné par l'Équation 51.

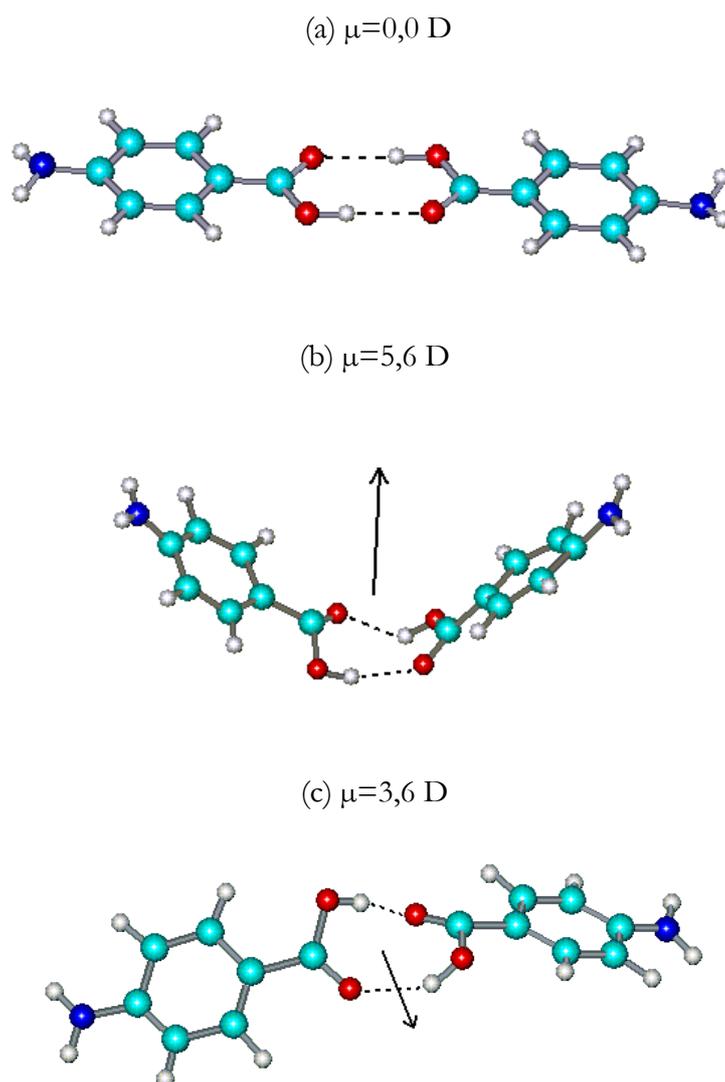


Figure 63 : (a) géométrie d'équilibre du complexe. (b) et (c) structures polaires hors équilibre

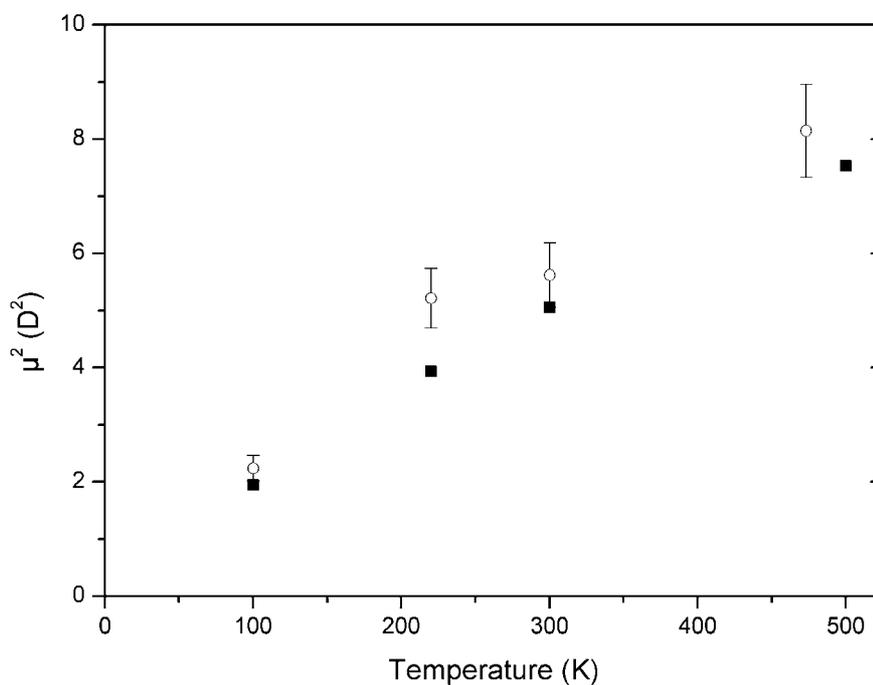


Figure 64 : dipôle mesuré (cercles) et calculé (carrés pleins) du complexe *p*-ABA₂ en fonction de la températures.

Cependant, la simulation Monte Carlo prédit des effets plus fins qui reflètent probablement l'existence de termes anharmoniques dans les vibrations. Ces effets anharmoniques se manifestent par une légère diminution de la susceptibilité lorsque la température augmente et reproduisent parfaitement le comportement expérimental. Ce très bon accord sur un effet fin valide les simulations effectuées.

L'étude de ce complexe a été particulièrement enrichissante. D'une part, nous avons pour la première fois observé un dipôle purement induit par vibration et nous avons montré que la dynamique de cet agrégat moléculaire est étonnamment simple puisqu'elle peut se réduire à un mouvement de vibration quasi harmonique. D'autre part, nous avons montré que la mesure de dipôle peut apporter des données nouvelles dans un domaine aussi étudié que la dynamique des liaisons hydrogène.

3. La molécule de tryptophane

La molécule de tryptophane est un acide aminé naturel de type α , ce qui signifie que la fonction amine et la fonction acide sont portées par le même atome de carbone (noté α sur la Figure 65). Sa chaîne latérale (résidu lié au carbone α) est un noyau chromophore indole. Le début de la bande d'absorption du tryptophane se situe à 286 nm [6]. À température ambiante, cette bande est très large et domine les processus d'absorption de rayonnement UV dans les protéines, en particulier les processus impliqués dans la photosynthèse et la fluorescence. On peut obtenir un excellent signal avec une ionisation à 266 nm (quatrième harmonique d'un YAG :Nd³⁺), ce qui fait du tryptophane l'acide aminé le plus étudié en phase gazeuse et un très bon chromophore qui peut être utilisé comme marqueur dans les protéines. C'est pourquoi nous avons démarré notre thématique de molécules biologiques par la mesure du dipôle du tryptophane.

Depuis 1985, de nombreuses études spectroscopiques en jet supersonique [6, 7, 8] ou en gouttelettes d'hélium [9] ont révélé la coexistence de différents isomères. La mesure de dipôle que nous avons réalisée [10] a permis de déterminer la conformation de l'isomère le plus stable.

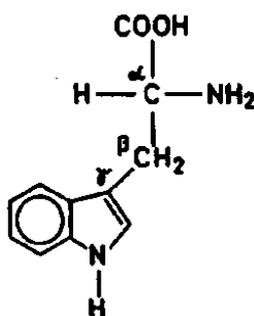


Figure 65 : Forme neutre de la molécule de tryptophane en représentation plane

3.1. Conditions de production

Le jet de tryptophane a été produit grâce à la source MALD à partir d'un échantillon de tryptophane pur (SIGMA) mélangé à une matrice d'acide nicotinique dans un rapport massique de 1:10. Le spectre de masse de la Figure 66 a été obtenu en ionisant à deux photons les molécules avec la quatrième harmonique d'un YAG :Nd³⁺ (266 nm). Le pic principal apparaît à la masse 204 et est attribué à la molécule de tryptophane. Des pics secondaires correspondant aux 20% de fragmentation qui ont lieu durant l'ionisation apparaissent aux masses 117 et 131.

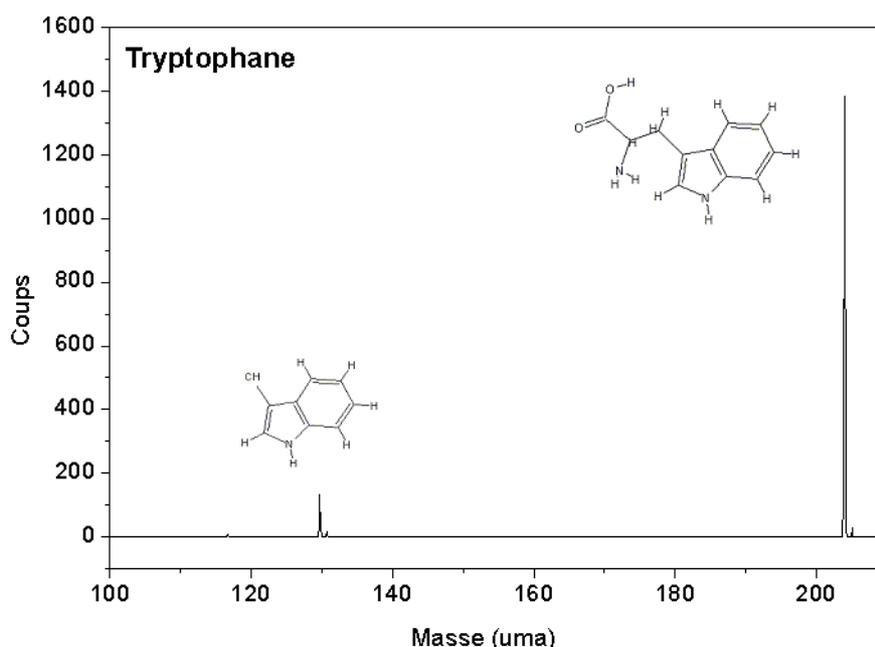


Figure 66 : Spectre de masse du jet de tryptophane ionisé à 266 nm.

3.2. Effet du champ électrique

Le spectre de déviation de la Figure 67 a été obtenu à température ambiante. Le champ électrique induit à la fois un décalage du maximum et un étalement asymétrique du pic caractéristiques d'une molécule partiellement flexible. Un tel spectre ne peut pas être

directement interprété : pour réaliser une mesure quantitative, il est nécessaire de refroidir la molécule afin de la rendre complètement rigide.

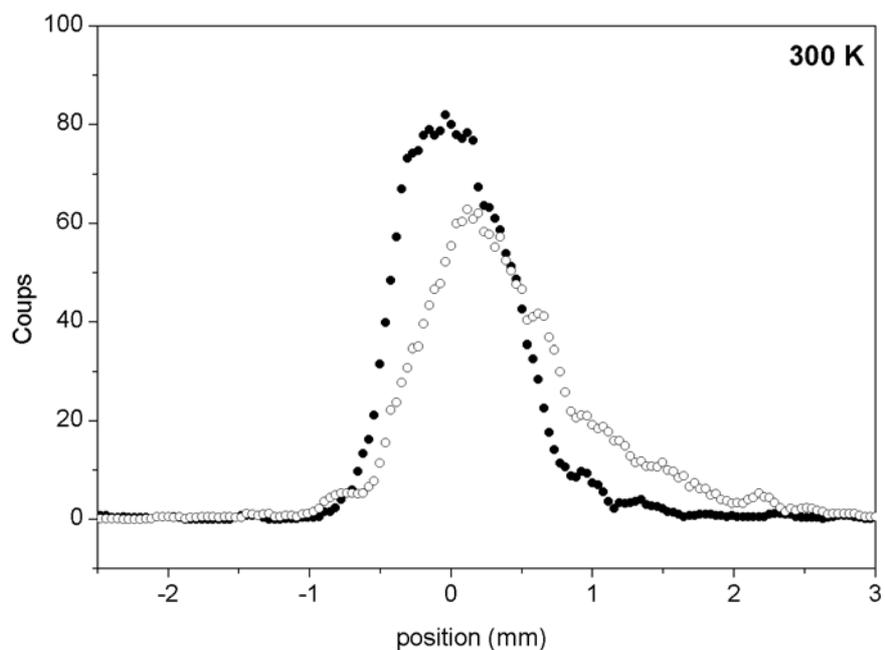


Figure 67 : Spectre de déviation de la molécule de tryptophane obtenu à température ambiante sans champ électrique (cercles pleins) et avec un champ électrique de $12,0 \times 10^6$ V/m (cercles) dans le déflecteur.

Les profils de la Figure 68 ont été obtenus en refroidissant le jet à l'azote liquide. Dans ce cas, la hauteur du pic diminue alors que le champ électrique augmente et l'étalement observé est symétrique. La molécule est alors complètement rigide et on peut comparer directement ces profils expérimentaux à ceux attendus pour les structures de plus basse énergie issues de calculs ab initio.

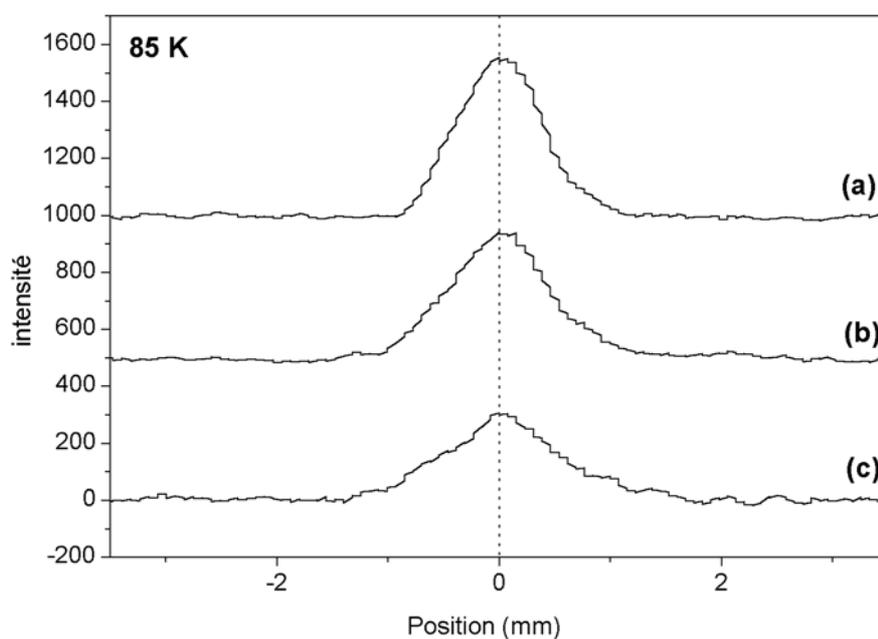


Figure 68 : Spectre de déviation de la molécule de tryptophane obtenu à l'azote liquide (85 K) avec un champ électrique de 0 V/m (a) $1,9 \times 10^6 \text{ V/m}$ (b) et $6,2 \times 10^6 \text{ V/m}$ (c) dans le déflecteur.

3.3. Recherche de la géométrie d'équilibre

Les conformations du tryptophane diffèrent par l'orientation de la fonction acide et de la fonction amine par rapport au cycle indole. Une première recherche de conformations a été menée grâce à la méthode semi empirique AM1. Les 20 structures les plus stables ont été réoptimisées par la méthode de la fonctionnelle de la densité avec la fonctionnelle Becke3-Lee-Yang-Parr [11, 12] et la base 6-31G* (B3LYP-DFT/6-31G*). La géométrie des six structures les plus stables a été reoptimisée, et les composantes du dipôle permanent ont été calculées par un calcul Hartree-Fock avec les corrections Møller-Plesset au deuxième ordre dans la même base (MP2/6-31G*). Les énergies relatives, ainsi que les composantes des constantes de rotation et du dipôle sont reportées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Energies relatives, constantes de rotation et dipôles sur les axes principaux de la molécule pour les six conformations de plus basse énergie.

Conf.	Energies relatives (kcal/mol)		Dipôle (Debye) et Constantes de rotation (cm ⁻¹)						
	DFT 6-31G*	MP2 6-31G*	A	B	C	Dipôle total			
I	0,000	0,000	-3,37	0,0409	-2,12	0,0134	-0,29	0,0118	3,99
II	2,205	1,258	0,60	0,0389	3,00	0,0141	-0,48	0,0122	3,10
III	2,398	1,330	0,65	0,0333	0,96	0,0165	-0,21	0,0130	1,18
IV	1,150	1,605	0,88	0,0324	7,27	0,0162	0,96	0,0126	7,38
V	1,124	2,139	5,63	0,0431	-4,64	0,0112	2,47	0,0096	7,70
VI	1,756	2,561	6,44	0,0454	1,30	0,0112	2,69	0,0095	7,10

La Figure 69 rassemble les géométries des trois conformations de plus basse énergie issues de ce calcul. Ces trois conformations sont en accord avec les structures les plus stables (notées 1a, 2a et 2b) obtenues par le groupe de J. P. Simons [8] par un calcul MP2/6-311G. Ces conformations sont stabilisées par la présence d'une ou deux liaisons hydrogène entre les fonctions acide et amine, ainsi que d'une interaction favorable entre la fonction amine et le cycle indole dans le cas de la conformation I.

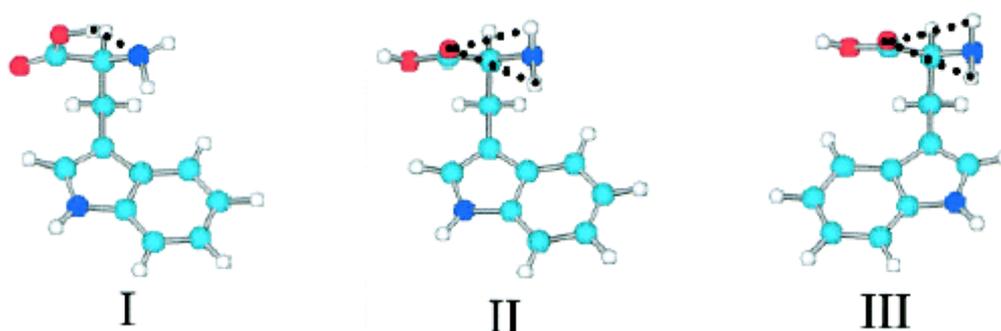


Figure 69 : Géométrie des trois conformations de plus basse énergies issues du calcul MP2/6-31G*

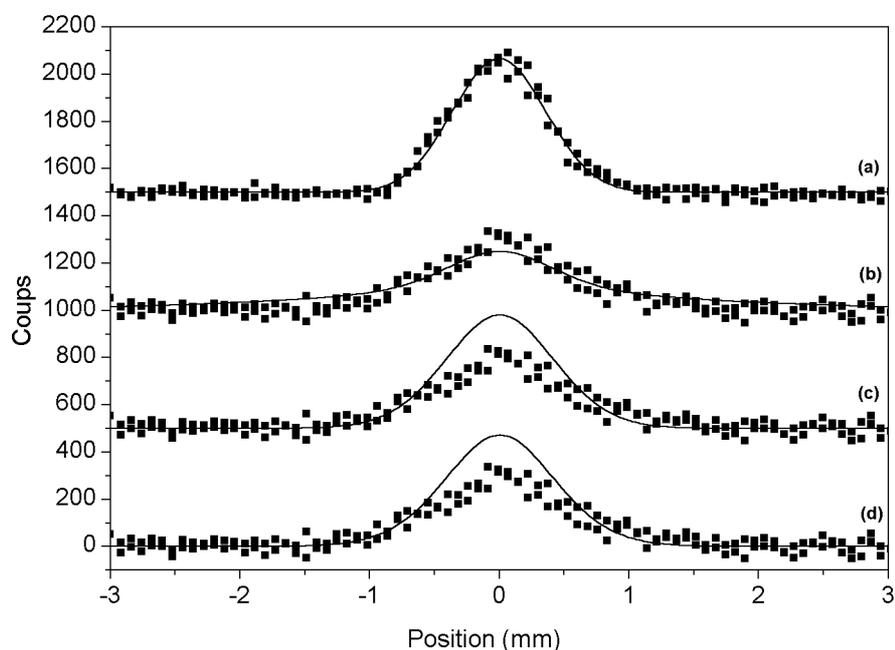


Figure 70 : Profils expérimentaux sans champ électrique (a-carrés pleins) et avec un champ électrique de $6,7 \times 10^6$ V/m dans le déflecteur (b, c, d-carrés pleins) et profils simulés pour les conformations I, II et III (b, c, d-trait plein)

Les profils théoriques ont été simulés (en utilisant le calcul quantique décrit dans l'annexe B) pour les conformations I à VI avec les données du Tableau 9 par un calcul exact des niveaux de rotation de rotors rigides asymétriques tenant compte de tous les niveaux de rotation accessibles. Les profils simulés pour les conformations I à III sont représentés sur la Figure 70.

Seul le profil simulé pour la conformation I est en accord avec le profil expérimental. Ce bon accord indique que le conformère présent dans le jet à 85 K est le conformère I et que si les autres structures sont présentes, elles n'apparaissent qu'en très petite quantité. Le Tableau 10 présente les populations des différents conformères à la température de l'expérience (85 K) obtenues à partir des énergies issues du calcul MP2. D'après ce tableau, on s'attend en effet à observer seulement l'isomère I à cette température.

Tableau 10 : Populations des différents isomères dans le jet (à 85 K) calculées à partir des énergies MP2

Conformation	I	II	III	IV	V	VI
Population ‰	998,96	0,58	0,38	0,07	3×10^{-3}	3×10^{-4}

Dans notre montage expérimental, la thermalisation du jet est lente et fait disparaître les conformations de plus haute énergie présentes initialement. Contrairement aux expériences en jet supersonique, le jet thermalisé ne contient plus que des molécules dans leur géométrie d'équilibre si la température est suffisamment basse. La mesure de dipôle en phase gazeuse a permis de définir la géométrie d'équilibre.

4. Conformation de polypeptides : exemple de WG_n (n=1 à 5)

4.1. Définitions

- *La liaison peptidique*

Deux acides aminés peuvent se lier entre eux par une liaison peptidique : il s'agit d'une liaison amide substituée entre la fonction acide (COOH) de l'un et la fonction amine (NH₂) de l'autre avec évaporation d'une molécule d'eau comme indiqué sur la *Figure 71*. Ce type de liaison permet de créer de longues chaînes d'acides aminés (ou polypeptides), ce qui aboutit à la formation des protéines.

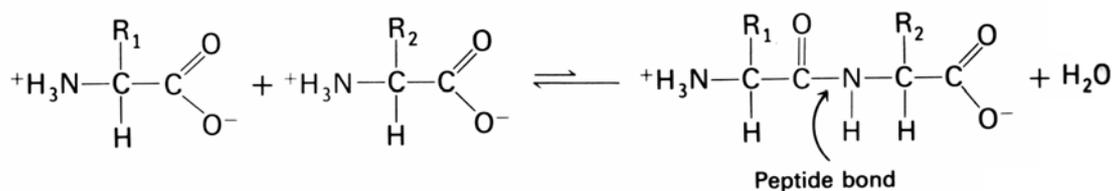


Figure 71 : la liaison peptidique

- *Forme neutre et forme zwitterionique*

Les acides aminés possèdent deux formes particulières : la forme neutre et la forme zwitterionique, cette dernière étant présente en solution. Dans les deux cas, la charge électrique globale de la molécule est nulle mais le zwitterion (également appelé « forme dipolaire ») possède un très fort dipôle dû au transfert d'un proton de la fonction acide vers la fonction amine. Ces deux formes sont représentées sur la *Figure 72*.

Une séquence peptidique commence par la fonction amine de son premier acide aminé et se termine par la fonction acide du dernier. Un polypeptide peut donc également posséder une forme zwitterionique.

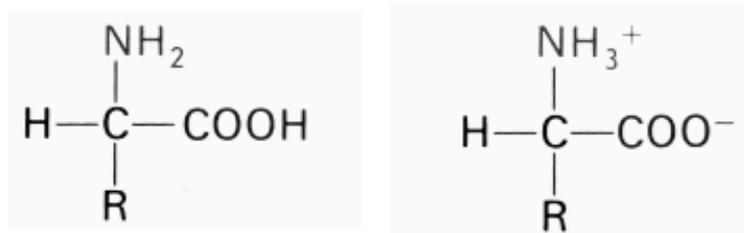


Figure 72 : forme neutre (à gauche) et forme zwitterionique (à droite) d'un acide aminé

4.2. Dipôle d'une séquence peptidique

La liaison peptidique porte un dipôle de 3,5 D [13]. Le dipôle total d'un polypeptide est donc la somme vectorielle des dipôles élémentaires portés par les liaisons peptidiques et les résidus. Dans une structure organisée telle que l'hélice α , les dipôles élémentaires s'alignent pour former un macrodipôle [14] tandis que dans le cas d'une structure désorganisée les dipôles ont tendance à s'annuler entre eux. Le dipôle permanent reflète donc directement la structure adoptée par une séquence peptidique.

Les WG_n que nous avons étudiés sont des petites chaînes peptidiques constituées de 1 à 5 molécules de glycine (le plus simple des acides aminés : son radical ne comporte qu'un atome d'hydrogène) et d'une molécule de tryptophane en début de séquence en guise de chromophore.

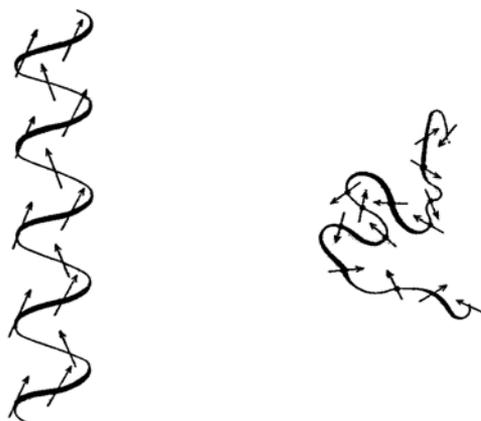


Figure 73 : Répartition des dipôles élémentaire dans une hélice α (à gauche) et dans une structure de type « random coil » (à droite)

4.3. Conditions de production

Le tryptophane est commercialisé pur à 99% par SIGMA, les WG et WG_2 par BACHEM biochimie SARL et les WG_3 , WG_4 et WG_5 ont été synthétisés par le groupe de M. F. Jarrold. Les échantillons ont été préparés en diluant chaque peptide dans une matrice de cellulose dans un rapport massique de 1:3. Grâce à la présence du tryptophane, tous ces peptides peuvent être ionisés à deux photons par un YAG : Nd^{3+} quadruplé (266 nm). Le spectre de masse de WG obtenu dans ces conditions est présenté sur la Figure 74. Le pic principal apparaît à la masse de la molécule parent (masse 261). On retrouve aux masses 130, 131 et 117 les fragments observés dans le cas du tryptophane. D'autres fragments contenant le noyau indole apparaissent également aux masses 216 (perte de $COOH$) et 246 (perte de NH_2). L'attribution de ces pics est faite sur la figure.

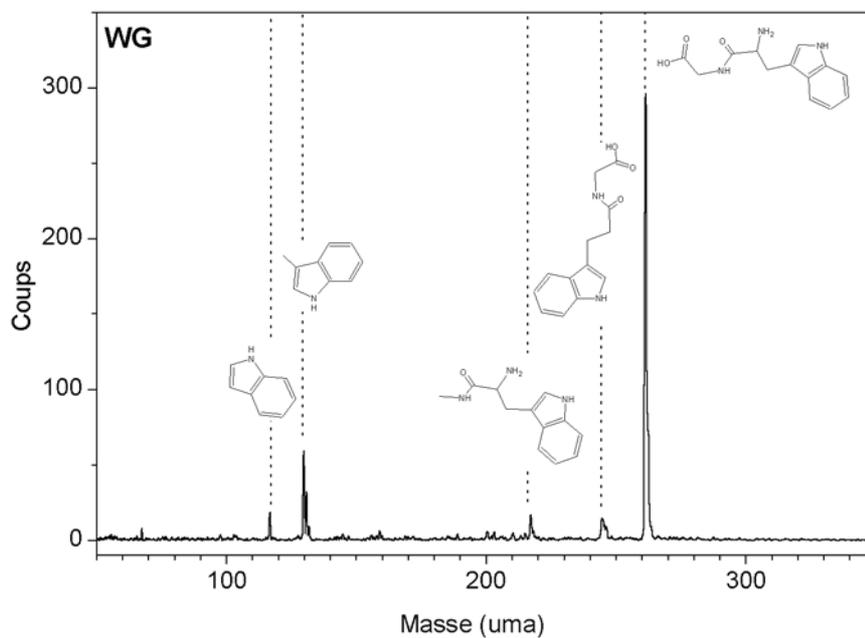


Figure 74 : spectre de masse de WG ionisé à 266 nm.

Les spectres de masse de tous les peptides que nous avons étudié sont rassemblés sur la Figure 75. De nombreux fragments apparaissent au fur et à mesure que la taille du peptide augmente, en particulier pour les espèces WG₃, WG₄ et WG₅ qui ont été utilisées sans purification. Cependant, le pic correspondant à la masse parent est toujours le plus intense.

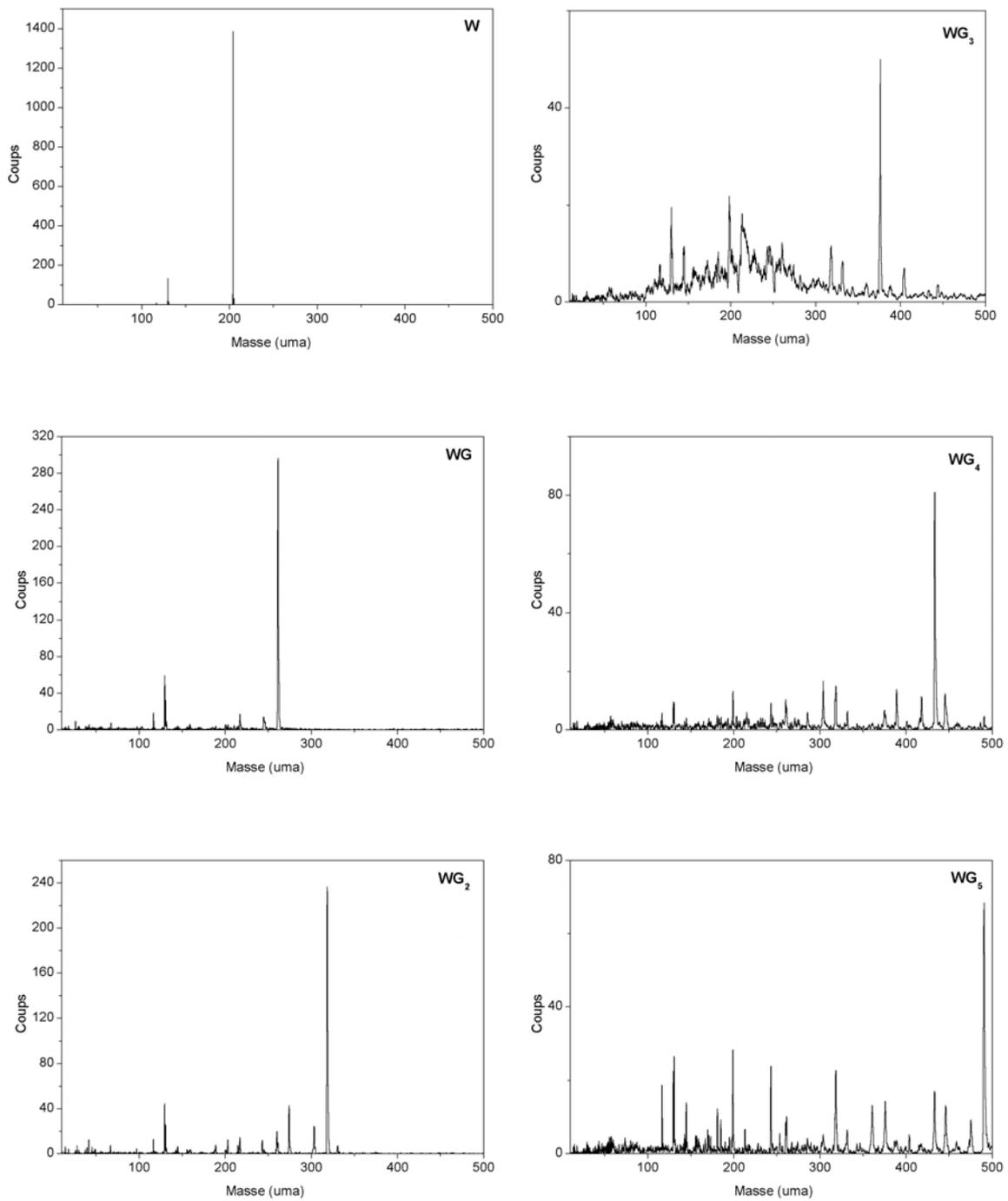


Figure 75 : spectre de masse des WG_n ($n=0$ à 5) obtenus avec une ionisation à 266 nm

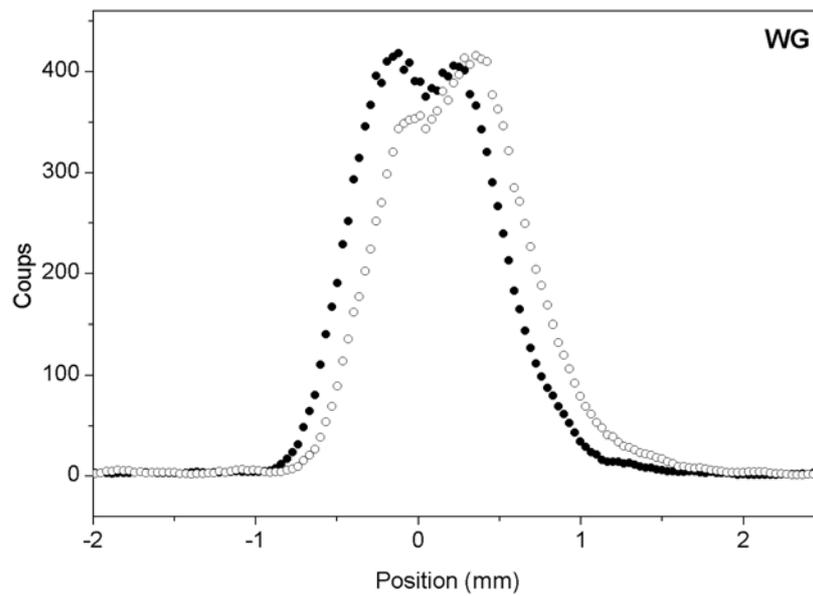
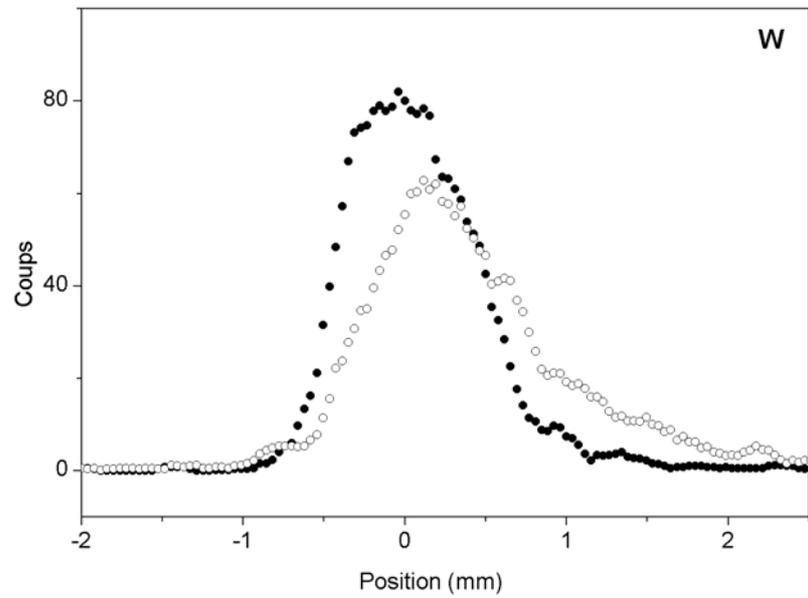


Figure 76 : profils du jet de tryptophane (en haut) et de WG (en bas) obtenus à température ambiante sans champ électrique dans le déflecteur (cercles pleins) et avec un champ de $12 \times 10^6 \text{ V/m}$ (cercles).

4.4. Mesure de susceptibilité

Comme on l'a vu dans le paragraphe 3, la molécule de tryptophane n'est que partiellement rigide à température ambiante. Les profils de déviations obtenus à température ambiante pour le tryptophane et le WG sont comparés sur la Figure 76. Contrairement au tryptophane, le profil de WG en présence du champ électrique est globalement décalé et ne subit aucun étalement : une seule molécule de glycine suffit donc à rendre la séquence complètement flexible à température ambiante. Ceci permet donc de mesurer le dipôle moyen à température ambiante de ces peptides par le biais d'une mesure de susceptibilité.

Les susceptibilités totales mesurées à température ambiante en fonction du nombre de glycines sont reportées sur le graphe de la Figure 79. Les dipôles correspondant sont reportés dans le Tableau 11.

La susceptibilité - et donc la valeur moyenne du carré du dipôle - augmentent régulièrement avec la taille. Ce comportement est proche de celui d'une marche aléatoire dans laquelle la valeur moyenne du carré du dipôle total augmente proportionnellement au nombre de dipôles élémentaires. Cette évolution est en faveur de structures repliées aléatoirement de type « random coil ».

L'hypothèse d'une structure de type « random-coil » a été confirmée par une série de simulations de type Monte-Carlo. Dans ces simulations, l'énergie est calculée avec un champ de forces et le dipôle de chaque conformation est obtenu en ajoutant vectoriellement les dipôles portés par l'indole, les fonctions acide et amine et chaque liaison peptidique. Le calcul Monte-Carlo permet de déterminer $\langle \mu^2 \rangle$ en fonction de la température. La polarisabilité pour chaque taille est calculée avec un modèle additif.

Les susceptibilités issues de ces simulations sont comparées aux mesures sur la Figure 78 : les valeurs expérimentales ainsi que l'évolution en fonction de la taille sont très bien reproduites. Plusieurs structures en « random-coil » extraites au hasard de la simulation pour WG₅ sont présentées sur la Figure 77. Ces molécules sont très flexibles et explorent un large espace conformationnel.

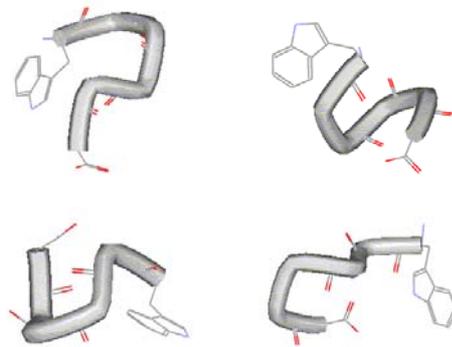


Figure 77 : quatre structures de WG_5 en random-coils extraites de la simulation.

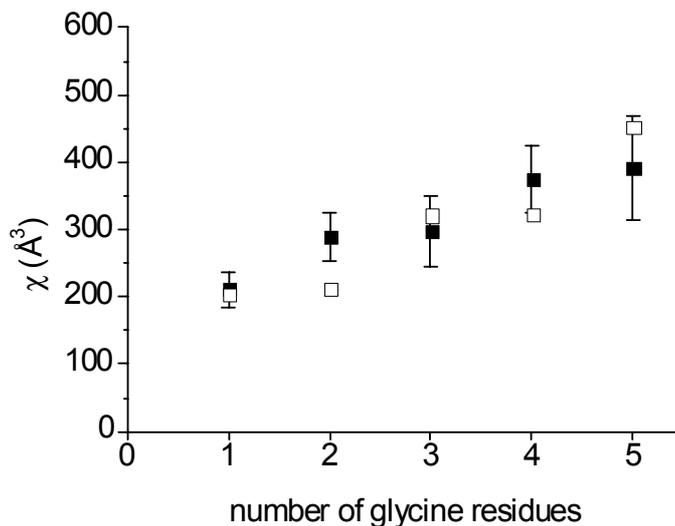


Figure 78 : Susceptibilités mesurées à 300 K (carrés pleins) et valeurs issues des simulations Monte Carlo (carrés).

Tableau 11 : polarisabilité électronique évaluées par un modèle additif, susceptibilités totales mesurées et dipôles déduits de la formule de Debye à température ambiante.

Molécule	Masse (<i>uma</i>)	α_e (Å^3)	χ_{exp} (Å^3)	$\sqrt{\langle \mu^2 \rangle}$ (D)
WG	261	28,4	214 ± 27	$4,7 \pm 0,3$
WG_2	318	33,5	289 ± 37	$5,5 \pm 0,4$
WG_3	375	38,6	289 ± 37	$5,5 \pm 0,4$
WG_4	432	43,7	375 ± 50	$6,3 \pm 0,4$
WG_5	489	48,8	391 ± 77	$6,4 \pm 0,7$

A titre d'exemple, pour fixer des ordres de grandeur, les susceptibilités expérimentales sont comparées aux susceptibilités attendues pour des hélices et des zwitterions sur la Figure 79. Les susceptibilités mesurées sont très inférieures aux susceptibilités calculées pour ces deux types de structures. Ceci signifie que les systèmes WG_n neutres en phase gazeuse ne sont ni des hélices ni des zwitterions mais des structures à faible dipôle. Cette figure montre la sensibilité du dipôle pour déterminer la structure d'un polypeptide ou d'une protéine en phase gazeuse. Des expériences sont en cours sur des polypeptides pour lesquels on s'attend à observer des structures organisées.

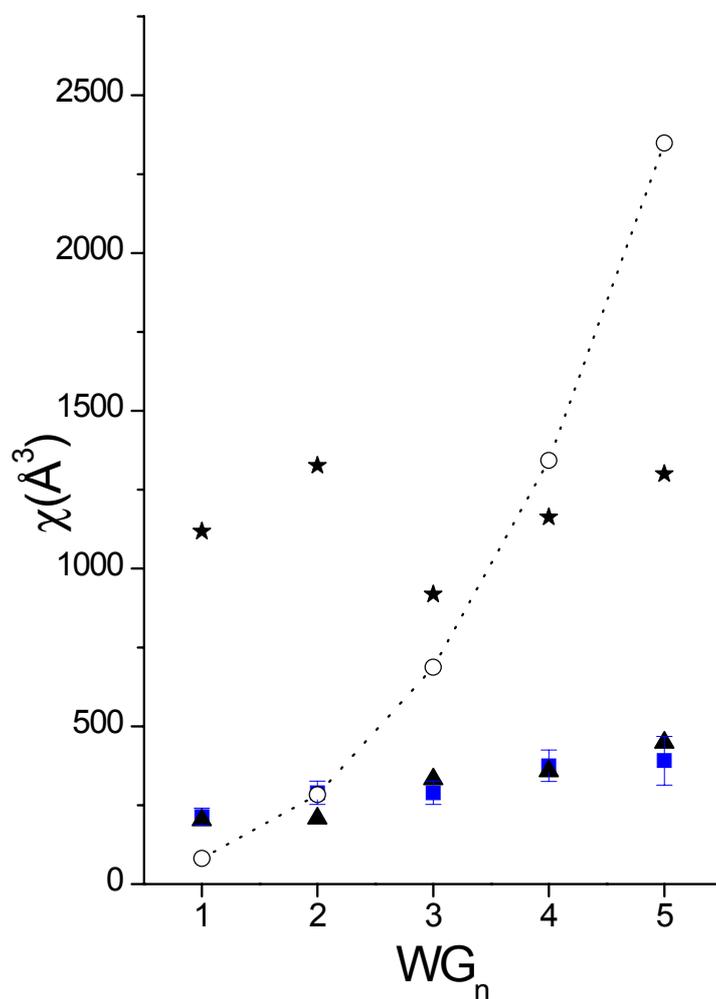


Figure 79 : susceptibilités mesurées à 300 K en fonction du nombre de résidus glycine (carrés pleins), valeurs calculées pour des structures en hélices (cercles) et pour des structures zwitterioniques (étoiles)

5. Bibliographie

1. J.L. Oudar, *Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds*. J. Chem. Phys. **67**, 446 (1977)
2. I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, and P. Dugourd, *Permanent electric dipole of gas phase p-amino benzoic acid*. J. Phys. Chem A. **107**, 3036 (2003)
3. M.E. Vaschetto, B.A. Retamal, and A.P. Monkman, *Density functional studies of aniline and substituted anilines*. (1998)
4. G. Meijer, M.S. deVries, H.E. Hunziker, and H.R. Wendt, *Laser desorption jet-cooling spectroscopy of para-amino benzoic acid monomer, dimer and clusters*. J. Chem. Phys. **92**, 7625 (1990)
5. I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, and P. Dugourd, *Vibration induced electric dipole in a weakly bound molecular complex*. Phys. Rev. Lett. **89**, 253001:1 (2002)
6. T.R. Rizzo, Y.D. Park, L. Peteanu, and D.H. Levy, *Electronic spectrum of the amino acid tryptophan cooled in a supersonic molecular beam*. J. Chem. Phys. **83**, 4819 (1985)
7. F. Puizzi, I. Dimicoli, M. Mons, B. Tardivel, and Q. Zhao, *A simple laser vaporization source for thermally fragile molecules coupled to a supersonic expansion; application to the spectroscopy of tryptophan*. Chem. Phys. Lett. **320**, 282 (2000)
8. L.C. Snoek, R.T. Kroemer, M.R. Hockridge, and J.P. Simons, *Conformational landscapes of aromatic amino acids in the gas phase: infrared and ultraviolet ion dip spectroscopy of tryptophane*. Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 1819 (2001)
9. A. Lindinger, J.P. Toennies, and A.F. Vilesov, *High resolution vibronic spectra of the amino acid tryptophan and tyrosin in 0.38 cold helium droplets*. J. Chem. Phys. **110**, 1429 (1999)
10. I. Compagnon, F.C. Hagemester, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, R.R. Hudgins, and M.F. Jarrold, *Permanent electric dipole and conformation of unsolvated tryptophan*. J. Am. Chem. Soc. **123**, 8440 (2001)
11. A.D. Becke, *(B3) Fonction d'échange hybride Becke à trois paramètres*. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993)
12. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *(LYP) Fonction de corrélation Lee-Yang-Parr*. Phys. Rev. B. **37**, 785 (1988)
13. W.G.J. Hol, *The role of the alpha-helix dipole in protein function and structure*. Prog. Biophys. molec. Biol. **45**, 149 (1985)
14. A. Wada, *The alpha-helix as an electric macro-dipole*. Adv. Biophys. **9**, 1 (1976)

Conclusion

Il sonnait sous mes pas comme une boîte à biscuits Huntley & Palmer en fer blanc vide poussée à coup de pied le long d'un caniveau ; il était loin d'être aussi robuste de construction, et plutôt moins joli de forme, mais je lui avais consacré assez de rude labeur pour en faire l'objet de mon affection. Nul ami influent n'aurait pu m'être aussi utile. Il m'avait donné une occasion de me révéler un peu – de découvrir de quoi j'étais capable. Non, je n'aime pas le travail. J'aimerais autant fainéanter et rêver à tout ce que l'on peut faire de beau. Je n'aime pas le travail – personne ne l'aime – mais j'aime ce qu'il y a dans le travail – l'occasion de se découvrir. Votre propre réalité – pour vous-même, pas pour les autres – ce qu'aucun autre ne pourra jamais savoir de vous.

Au cœur des ténèbres, Joseph Conrad

Pendant ces trois années, nous avons donc étendu la technique de mesure de polarisabilité par déflexion d'un jet moléculaire à la mesure de dipôle permanent. Dès les premiers tests, nous avons observé deux types de réponses très différentes au champ électrique selon que le système étudié est rigide ou non.

Si la molécule est rigide, le dipôle est attaché à la molécule. On observe alors un étalement du jet représentatif de la distribution des mouvements de rotation. Pour extraire la valeur du dipôle, il faut simuler cet étalement en calculant la déviation pour tous les mouvements de rotation possibles. Les simulations se font soit dans le cadre d'un calcul classique applicable à des molécules à symétrie cylindrique (qui offre également une bonne

approximation dans le cas de molécules faiblement asymétriques) soit dans le cadre d'un calcul quantique applicable à des molécules asymétriques.

Dans le cas d'une molécule non rigide, le couplage avec les vibrations est assez important pour autoriser le dipôle à s'aligner statistiquement dans le champ électrique malgré le mouvement de rotation de la molécule. On peut interpréter les déviations observées grâce à la formule de Debye (pour la polarisation des milieux dilués). La validité de cette formule a été discutée dans le cas général mais nous n'avons pas su la démontrer ni interpréter en détail les phénomènes physiques en jeu pour chaque système particulier.

Dans le cas particulier des systèmes métal-fullerène nous avons observé ces deux situations, respectivement à basse et haute température, ainsi que la situation intermédiaire où rotation et alignement statistique du dipôle sont en compétition. Nous avons apporté un modèle décrivant le comportement intermédiaire, ce qui n'a pas été possible en général.

Finalement, le cas des molécules non rigides est plus simple à exploiter que le cas des molécules rigides. Actuellement, nous n'avons pas d'outil permettant de simuler le mouvement classique d'une molécule rigide très asymétrique. De plus, il faut connaître ses constantes de rotation, ce qui implique de réaliser une recherche de géométrie. Une telle mesure se heurte donc très rapidement à des difficultés d'interprétation lorsque la taille du système augmente. On peut cependant noter que si la taille d'un système augmente, il tend également à devenir flexible ; et que les systèmes que nous avons étudiés se sont révélés beaucoup plus souvent non-rigides que nous le pensions a priori.

Nous avons choisi les systèmes mixtes covalents-métal et les agrégats d'halogénures d'alcalins comme systèmes modèles. Les mesures réalisées sur ces systèmes ont montré la faisabilité des mesures de dipôle et ont apporté des résultats originaux.

Les premières mesures réalisées sur des biomolécules ont montré que la mesure de susceptibilité est un outil particulièrement pertinent pour l'étude de tels systèmes qui sont souvent très flexibles. Cette thématique est destinée à se développer dans l'équipe pendant les années à venir.

Pendant la durée de ma thèse, nous avons rencontré différentes limites expérimentales, ce qui a motivé de récents développements techniques.

L'utilisation d'un spectromètre de masse à temps de vol sensible en position impose un compromis entre résolution en masse et résolution en position. En couplant un spectromètre de masse à temps de vol traditionnel à un détecteur sensible en position, on pourra mesurer des déviations tout en bénéficiant de la résolution maximum du spectromètre de masse

Une nouvelle source équipée d'un compresseur à hélium permettra de réaliser des études à des températures plus basses (de l'ordre de 30 K au lieu des 85 K actuellement accessibles). Dans ces conditions, il sera possible de « geler » des molécules afin de les rendre rigides, ou d'observer des transitions entre différentes conformations sur une plus grande gamme de température.

Certaines études n'ont pas pu être réalisées car les longueurs d'ondes d'ionisation n'étaient pas adaptées. En particulier, les essais sur les molécules de phénylalanine et de para-nitro-aniline n'ont pas abouti car l'intensité du signal était trop faible. Pour résoudre ce problème, nous avons acheté un laser accordable OPO qui permettra d'ioniser une plus grande gamme de molécules. On peut notamment espérer de nouveaux résultats sur les biomolécules en adaptant la longueur d'onde d'ionisation à la molécule étudiée.

Avec toutes ces améliorations, nous pensons pouvoir aborder de nouveaux problèmes, comme par exemple la conformation de protéines en fonction de la composition ou de la température.

Annexe A
Description classique
d'une toupie symétrique



23 March 2001

**CHEMICAL
PHYSICS
LETTERS**

Chemical Physics Letters 336 (2001) 511–517

www.elsevier.nl/locate/cplett

Beam deviation of large polar molecules in static electric fields: theory and experiment

Philippe Dugourd^{*}, Isabelle Compagnon, Franck Lepine, Rodolphe Antoine,
Driss Rayane, Michel Broyer

*Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (UMR no. 5579), CNRS et Université Lyon I, bat. Alfred Kastler,
43 Bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex, France*

Received 15 December 2000; in final form 19 January 2001

Abstract

A classical approach to calculate the energy and the orientation of symmetric top and linear molecules in high electric fields is proposed. This calculation is particularly well adapted to large molecules. It is used to simulate the deviation of a molecular beam in an inhomogeneous electric field. We give an example of experimental and calculated profiles of deviation for a transition metal-fullerene compound TiC_{60} . This is the first direct measurement of the permanent dipole of a large rigid molecule in the gas phase. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The permanent dipole is one of the fundamental characteristics of a molecule. It plays a significant role in the interaction between molecules, and between a molecule and an electric field. The permanent dipole gives also direct information on the nature of the bonds in the molecule and on the conformation of the molecule. Very early in the history of molecular beams, following Stern and Gerlach [1] experiments, researchers have been interested in the study of polar molecules in static electric fields. In 1927, E. Wrede [2] has reported the deviation of alkali-halide molecules in an inhomogeneous electric field. This technique has been used more recently to measure

the permanent dipole of other systems [3–9]. The main difficulty to interpret these experiments is that the interaction of the permanent dipole with the electric field is not separable from the rotational motion of the molecule. The energy of interaction depends on the orientation of the molecule in the electric field. This energy changes while the molecule rotates. Moreover, the electric field may induce an alteration of the rotational motion of the molecule.

Numerous works have been devoted to the study of this interaction. In low electric fields, the modification in the energy of the rotational level can be interpreted with quantum mechanic perturbation theory (first and second-order stark effect [10]). The high resolution available in the microwave spectroscopy has allowed an accurate study of the stark effect [10]. In the past years, strong electric fields have been used to produce molecular beams with aligned molecules, for example, for collision experiments [11] or for

^{*} Corresponding author.

E-mail address: dugourd@hplasm2.univ-lyon1.fr (P. Dugourd).

spectroscopy measurement on pendular states [12–14]. For these experiments, the perturbation theory cannot be used. Exact quantum calculations have been developed to determine the energy and the alignment parameters of linear molecules in high electric fields [15]. Non-perturbative approaches are also necessary to interpret beam deviation experiments in strong electric fields [16].

The strong relation between permanent dipole measurement and rotational motion, certainly explains that, up to date, most of the experimental results have been obtained for dimers or simple model molecules. Due to the large density of rotational levels, permanent dipole is not a property that can be easily studied in heavy or large molecules. In particular, it is not possible to obtain the value of the permanent dipole from a spectroscopic study of the rotational levels in a static field. This technique gives a direct measurement but is restricted to molecules for which the rotational structure is resolved and clearly identified. The deviation of molecules in an inhomogeneous electric field seems to be applicable to a wider range of molecules.

The aim of this Letter is to demonstrate the possibility of measuring the electric dipole moment of large molecules in the gas phase and to propose a method to compute deviations in high electric fields for large molecules. Due to the high density of energy levels in large molecules and the experimental constraint of performing simulations at finite temperatures, a classical calculation is valid and better adapted than the methods proposed in previous quantum calculations [15–18]. This calculation is described in Sections 2 and 3. The comparison of experimental and calculated profiles for the TiC_{60} symmetric top molecule is given in Section 4. This comparison demonstrates the possibility of measuring the dipole moment of large molecules in the gas phase.

2. Theory

We are considering a rigid polar symmetrical top rotor in a static electric field F . The Lagrangian of this system is similar to the Lagrangian of a symmetrical body in a gravitational field when one

point on the symmetry axis is fixed in space [19,20]. Eqs. (1)–(11) are similar to those for a heavy symmetrical body, the potential due to the gravitational field being replaced by the potential due to the electric field. In the following, the Z axis corresponds to the direction of the electric field and of its gradient. The permanent dipole of the molecule μ is on the symmetry axis of the molecule which is chosen as the z -axis of the coordinate system fixed on the molecule. The value of the two equal momenta of inertia of the molecule is I_1 , the value of the third momentum of inertia is I_3 . The Lagrangian of the system is then given by:

$$L = T - V \quad (1)$$

with

$$T = \frac{I_1}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta) + \frac{I_3}{2} (\dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \theta)^2, \quad (2)$$

$$V = -\mu F \cos \theta, \quad (3)$$

where θ, φ, ψ are the Euler angles, θ giving the inclination of the z axis from the direction Z of the electric field. Coordinates of translation are not written for simplicity.

The conjugate momenta are:

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I_1 \dot{\theta}, \quad (4)$$

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = (I_1 \sin^2 \theta + I_3 \cos^2 \theta) \dot{\varphi} + I_3 \dot{\psi} \cos \theta = I_1 b, \quad (5)$$

$$p_\psi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} = I_3 (\dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \theta) = I_1 a, \quad (6)$$

where a and b are constants because φ and ψ are cyclic coordinates of the motion ($\dot{p}_\varphi = \partial L / \partial \varphi = 0$, $\dot{p}_\psi = \partial L / \partial \psi = 0$).

Combination of Eqs. (2)–(6), yields to:

$$E = T + V = \frac{I_1}{2} \dot{\theta}^2 + \frac{I_1}{2} \frac{(b - a \cos \theta)^2}{\sin^2 \theta} + \frac{1}{2} \frac{I_1^2}{I_3} a^2 - \mu F \cos \theta. \quad (7)$$

It is convenient to change the variable and to define new constants:

$$u \equiv -\cos(\theta), \tag{8}$$

$$\beta \equiv 2\left(\frac{E}{I_1} - \frac{1}{2} \frac{I_1}{I_3} a^2\right), \quad \alpha \equiv \frac{2\mu F}{I_1}. \tag{9}$$

Using these definitions and rearranging terms, Eq. (7) becomes:

$$\left(\frac{du}{dt}\right)^2 = (\beta - \alpha u)(1 - u^2) - (b + \alpha u)^2 = g(u) \tag{10}$$

which gives:

$$dt = \frac{du}{\sqrt{g(u)}}. \tag{11}$$

When $\alpha \neq 0$, $g(u)$ has three real roots which are named u_1, u_2, u_3 ($-1 \leq u_1 \leq u_2 \leq 1 \leq u_3$) [20]. $g(u)$ is positive between u_1 and u_2 . u_3 does not correspond to a real angle. If $\alpha = 0$, the two roots are u_1, u_2 ($-1 \leq u_1 \leq u_2 \leq 1$).

This equation allows one to determine the trajectories of the motion in a static field F . u varies between u_1 and u_2 which corresponds to a motion of θ between $\theta_1 = \arccos(-u_1)$ and $\theta_2 = \arccos(-u_2)$. The variation of θ is periodic. Note that the trajectory of the motion is not periodic. The half-period of variation for θ is calculated using Eq. (11):

$$\frac{T}{2} = \int_{u_1}^{u_2} \frac{du}{\sqrt{g(u)}}. \tag{12}$$

In the next paragraphs, \oint corresponds to an integral from u_1 to u_2 .

2.1. Adiabatic invariance

In a time dependent potential, the energy of the system is not a constant of the motion. However, if the variation of the potential is slow, adiabatic invariants can be used to determine the energy of the system. In beam deflection experiments, the potential seen by the particle changes while it enters and exits the electric field region produced by the deviator. The characteristic time of this change depends on the geometry of the deflector and on the velocity of the particle. It is typically in the order of 10^{-5} s, which is several order of magnitude lower than the characteristic times of the rotational motion of a molecule. The adiabatic approximation is fully justified to solve this prob-

lem. The three adiabatic invariants of the system are [19,20]:

$$I_\phi = \oint p_\phi d\phi, \quad I_\psi = \oint p_\psi d\psi, \quad I_\theta = \oint p_\theta d\theta. \tag{13}$$

The two first relations show that p_ϕ and p_ψ are constant even with a time-dependent potential. Using Eqs. (4), (10) and (13), one obtains:

$$\begin{aligned} I_\theta &= \frac{I_1}{2\pi} \oint \frac{1}{1-u^2} \left(\frac{du}{dt}\right) du \\ &= \frac{I_1}{2\pi} \oint \frac{\sqrt{g(u)}}{1-u^2} du. \end{aligned} \tag{14}$$

This integral is a function of E , p_ϕ, p_ψ and F . The energy E of a molecule in the electric field as a function of its energy E_0 without electric field is obtained by resolving the following equation:

$$I_\theta = I_\theta^0, \tag{15}$$

where I_θ^0 is calculated for E_0 , p_ϕ, p_ψ , and $F = 0$.

2.2. Force

Once the energy of the system E and the polynomial function g have been determined by resolving Eq. (15), the average force on the molecule, in the electric field, is given by:

$$f = \mu \langle \cos(\theta) \rangle \nabla F, \tag{16}$$

where $\langle \cos(\theta) \rangle$ is the time-averaged value of $\cos(\theta)$ calculated on a half-period of the motion:

$$\langle \cos \theta \rangle = -\langle u \rangle = \frac{\oint (-u du) / (\sqrt{g(u)})}{\oint (du) / (\sqrt{g(u)})}. \tag{17}$$

For $\alpha \neq 0$ (μ and $F \neq 0$), it is convenient to express Eq. (17), in terms of elliptic integrals. Standard forms for these integrals are obtained by effecting a new change of variable:

$$u = u_1 + (u_2 - u_1) \sin^2 \chi \text{ and } k^2 = \frac{u_2 - u_1}{u_3 - u_1}, \tag{18}$$

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= \\ &= - \left(u_3 + (u_1 - u_3) \frac{\int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \chi} d\chi}{\int_0^{\pi/2} d\chi / (\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \chi})} \right), \end{aligned} \tag{19}$$

where u_1, u_2 and u_3 are the roots of g (Eq. (10)). For very low electric fields, it is possible to use an approximate formula for the force. In the low electric field limit ($(\mu F/kT) \ll 1$), the force is proportional to the first-order of the electric field:

$$f = \langle \cos \theta \rangle_0 \mu \nabla F, \quad (20)$$

where $\langle \cos \theta \rangle_0$ is calculated for $F = 0$. The integration of Eq. (17) for $F = 0$ gives

$$\langle \cos \theta \rangle_0 = -\frac{(u_1 + u_2)}{2}. \quad (21)$$

This corresponds to a force due to the initial orientation of the molecule. There is no significant change in the rotational motion due to the field. In this case, the profile of deviation (see below) is symmetrical with respect to the initial beam axis. On the other hand, a very strong electric field ($(\mu F/kT) \gg 1$) would induce an orientation of the molecule in the direction of the field. The profile of deviation would be strongly asymmetrical.

2.3. Linear molecule

Equations for linear molecules can be obtained from the above equations by replacing p_ψ by 0 and I_3 by ∞ . For linear molecules and $F = 0$, $u_1 + u_2 = 0$. The force given by Eq. (20) is zero. In the low electric field limit, the force is proportional to the second-order of the electric field. For low rotational energies and strong electric fields, orientation can also occur.

3. Application to deviation experiments

A description of the experimental set up that we are using for beam deviation experiments is given in [6]. A schematic is shown in Fig. 1. Briefly, the molecular beam is first collimated by two slits (0.5 mm aperture), it goes through the deviator and there is a free flight before the ionization. After ionization, the molecules are accelerated in a position sensitive time of flight and detected. The mass of the molecule and the profile of the beam on the z -axis are obtained from the arrival time at the detector [21]. The deviation of a given molecule in the Z direction is given by:

$$\Delta Z = \frac{Kf}{Mv^2}, \quad (22)$$

where M is the mass of the molecule, v its velocity and K a geometrical factor. f is given by Eq. (16). For our experimental set up, $K = 0.165 \text{ m}^2$. The electric field and the gradient of the electric field in the deviator are $F = 1.63 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ and $\nabla F = 2.82 \times 10^9 \text{ V m}^{-2}$ for a voltage of 27000 V. The voltage can be adjusted from 0 to 30000 V. The velocity is selected with a mechanical chopper. Experiments are not done on a single molecule but on an ensemble of molecules which are randomly oriented and which rotational energy E_0 depends on the temperature of the source. For a temperature T , the calculation has to be done for every possible p_θ, p_ϕ, p_ψ and θ for symmetric top molecules (p_θ, p_ϕ and θ for linear molecules). The weight of a configuration is proportional to

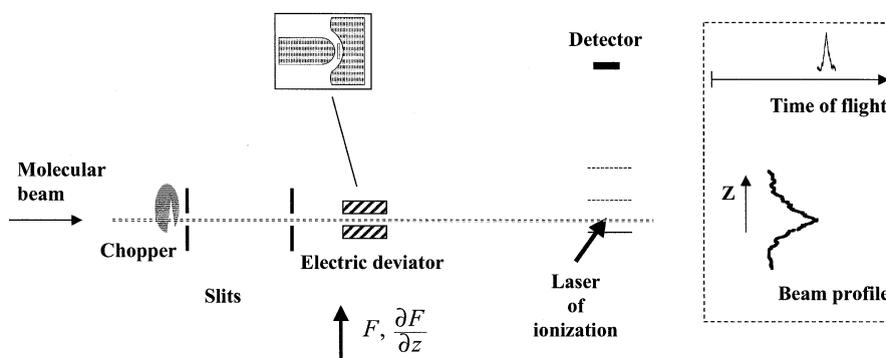


Fig. 1. Schematic of the set up used for molecular beam deviation experiments. The geometry of the deviator is shown in insert. The profile of deviation on the z -axis is obtained from the arrival time at the detector (inset).

$\exp(-E_0/kT)$. The initial energy E_0 of a configuration is calculated using Eq. (2). The profile of deviation is then given by:

$$I(Z) = \frac{\int \int \int \int \delta(Z - (K\mu \nabla F(\cos(\theta)))/(Mv^2)) \exp(-E_0/kT) dp_\theta dp_\phi dp_\psi d\theta}{\int \int \int \int \exp(-E_0/kT) dp_\theta dp_\phi dp_\psi d\theta}, \quad (23)$$

where δ is the Dirac δ -function. For the simulation of experimental profiles, this function has to be convoluted with a function which takes into account the resolution of the apparatus and the initial width of the molecular beam.

4. Results

Fig. 2 shows experimental profiles of deviation for TiC_{60} molecules. The TiC_{60} molecular beam is produced with a two rods laser vaporization source. The third harmonic of a Nd^{3+} : YAG laser desorbs C_{60} molecules from a pure C_{60} rod (99.9%) and the second harmonic of a Nd^{3+} : YAG laser is used to vaporize a titanium rod. Molecules are entrained by a helium pulse and thermalized in a 5 cm long nozzle. An ArF laser (193 nm) is used for the ionization. Experimental data in Fig. 2 were obtained with a nozzle temperature $T = 85$ K and a velocity $v = 920$ m s^{-1} . In Fig. 2, the experimental profiles that are obtained at $V = 4$ kV and $V = 8$ kV across the deviator are strongly broadened. The broadening at $V = 4$ kV is symmetrical. At $V = 8$ kV, the maximum of the peak is slightly shifted toward the region of low electric field in the deviator ($Z < 0$).

Profiles of deviation were systematically recorded as a function of the voltage across the deviator. In Fig. 3, we have plotted the variation of the intensity of the signal at the maximum of the peak as a function of the voltage in the deviator. A regular decrease of the signal is observed as the voltage increases. To determine the value of the permanent dipole, we fit this curve.

The structure of lowest energy for TiC_{60} is obtained with the titanium atom located on the center of an hexagon [22]. This corresponds to a symmetric top molecule (symmetry C_{3v}). The distance of the adatom to the hexagon was optimized

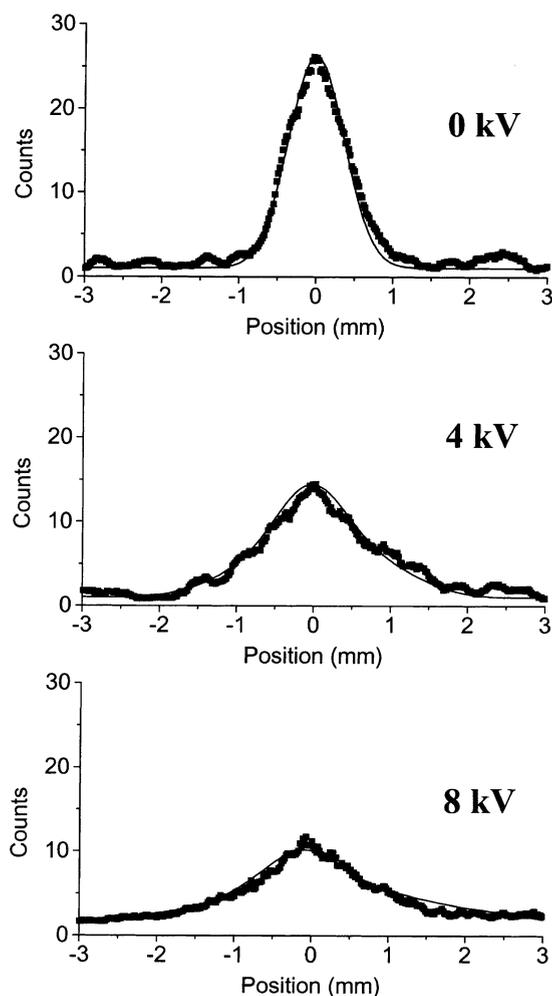


Fig. 2. Experimental (symbols) and calculated (full line) profiles of deviation for TiC_{60} at different values of the electric field in the deviator. The calculated profiles were obtained with $\mu = 8.1$ D. They have been convoluted with a gaussian function to take into account the initial width of the beam.

with a ZINDO calculation. Calculated rotational constants are $A = B = 2.5 \times 10^{-3}$ cm^{-1} and $B = 2.9 \times 10^{-3}$ cm^{-1} . Profiles of deviation for the experimental conditions and for different values of the dipole were calculated using Eqs. (23) and (17). Curves similar to the one shown in Fig. 3 were deduced from these profiles and compared to the experimental curve. A least square fit on the experimental data leads to $\mu = 8.1$ D. Results are shown in Fig. 3. A good agreement is obtained.

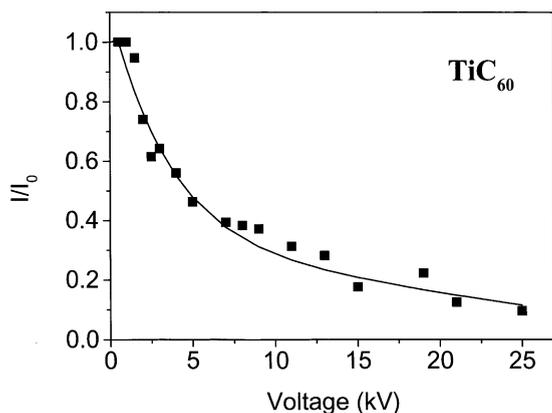


Fig. 3. Variation of the intensity at the maximum of the profile of TiC_{60} as a function of the voltage in the deviator. Symbols correspond to experimental data and the full line to calculated values for $\mu = 8.1$ D.

The first source of uncertainty on this value is coming from the determination of the relative intensity at the maximum of the experimental profiles as a function of the voltage. The precision on the relative intensity depends on the stability of the signal and on the signal to noise ratio. This uncertainty is close to 10%. The precision on the measurement is also limited by other factors, in particular the velocity measurement and the calibration of the experiment. The precision on the velocity is $\sim 1.5\%$. The precision on the calibration is estimated to 5%. Taking into account these values, the precision on the value of the permanent dipole is estimated to ± 1.5 D.

Calculated profiles of deviation for $V = 0, 4$ and 8 kV are shown in Fig. 2. The shape of the peaks is very well reproduced by the calculation. In particular, at $V = 8$ kV, the calculated and experimental spectra are not exactly symmetrical, a small shift of the maximum toward the negative direction is observed on both spectra. The small asymmetry of the profile is due to a modification of the rotational motion by the electric field¹. At 8 kV and above, the first-order approximation (Eq. (20)) is not valid. Figs. 2 and 3 clearly demonstrate

¹ There is roughly the same amount of molecules deviated toward both directions. The profile on the positive direction is more spread than in the negative direction.

the possibility of measuring permanent dipoles of large rigid molecules.

5. Conclusion

A classical treatment using adiabatic method has been developed to compute the energy and the alignment parameters of rigid symmetric top and linear molecules in high electric fields. This model is applied to the simulation of beam deviation in inhomogeneous electric fields. It gives the essential theoretical basis to interpret beam deviation experiments for large rigid molecules. This method has been used to measure the dipole of the TiC_{60} molecule. To our knowledge, this is the largest rigid isolated molecule for which the dipole has been measured.

References

- [1] K.F. Smith, *Molecular Beams*, Methue & Co, London, 1955.
- [2] E. Wrede, *Z. Phys.* 44 (1927) 261.
- [3] P.R. Brooks, E.M. Jones, K. Smith, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 3073.
- [4] A. Lübbert, G. Rotzoll, F. Günther, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 5174.
- [5] K.H. Kramer, R.B. Bernstein, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 200.
- [6] R. Antoine, D. Rayane, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon, E. Benichou, F.W. Dalby, P. Dugourd, M. Broyer, C. Guet, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 5568.
- [7] R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus, J.A. Becker, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 471.
- [8] T.L. Story, A.J. Hebert, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 855.
- [9] D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A.R. Allouche, M. Aubert-Frécon, M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1962.
- [10] C.H. Townes, A.L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [11] H.J. Loesch, A. Remscheid, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 4779.
- [12] P.A. Block, E.J. Bohac, R.E. Miller, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1303.
- [13] A. Durand, J.C. Loison, J. Vigué, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 477.
- [14] B. Friedrich, D. Herschbach, *Nature* 353 (1991) 412.
- [15] J.M. Rost, J.C. Griffin, B. Friedrich, D.R. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1299.
- [16] E. Benichou, A.R. Allouche, R. Antoine, M. Aubert-Frécon, M. Bourgoïn, M. Broyer, P. Dugourd, G. Hadinger, D. Rayane, *Eur. Phys. J. D* 10 (2000) 233.
- [17] H.K. Hughes, *Phys. Rev.* 72 (1947) 614.
- [18] J.H. Shirley, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2896.
- [19] L. Landau, E. Lifchitz, *Physique théorique, Tome 1 Mécanique*, Editions Mir, Moscou, 1966.
- [20] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1980.
- [21] K.D. Bonin, V.V. Kresin, *Electric-dipole polarizabilities of atoms molecules and clusters*, World Scientific, Singapore, 1997.
- [22] J.R. Rogers, D.S. Marynick, *Chem. Phys. Lett.* 205 (1993) 197.

Annexe B

Description quantique d'une toupie asymétrique

Pour calculer l'orientation moyenne d'une molécule asymétrique rigide en rotation dans un champ électrique, il faut résoudre le hamiltonien suivant :

$$H = H_{rot} - \vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad \text{Équation 1}$$

Le premier terme de ce hamiltonien décrit la rotation de la molécule en l'absence de champ extérieur, le deuxième terme décrit le couplage du dipôle permanent μ (μ_a , μ_b et μ_c sont les composantes du dipôle sur les axes principaux de la molécule) avec le champ électrique E .

Pour cela, on calcule d'abord de façon exacte les niveaux de rotation, puis on traite le couplage avec le champ de manière perturbative.

1. Calcul exact des niveaux de rotation

On calcule les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde de la molécule asymétrique sur la base des états $|JKM\rangle$ en diagonalisant la matrice H_{rot} . Pour une toupie asymétrique, J et M restent de bons nombres quantiques, par contre K n'est plus un bon nombre quantique.

2. Calcul perturbatif de $-\mu E$

Dans le cas de molécules peu asymétriques, la levée de dégénérescence entre les niveaux $\pm K$ est faible. Le champ électrique couple ces deux états. On calcule ce couplage en

diagonalisant les matrices 2×2 correspondant aux deux états issus de $|J + KM\rangle$ et $|J - KM\rangle$. L'effet du champ électrique au premier ordre est obtenu en prenant la valeur moyenne de $\cos\theta$ sur les états obtenus par cette diagonalisation. L'orientation moyenne au premier ordre de la molécule ne dépend que de μ_a (composante du dipôle sur l'axe quasi dégénéré de la molécule)

Pour le calcul au second ordre, on détermine les fonctions d'onde perturbées au premier ordre grâce à un calcul perturbatif à partir des fonctions d'ondes obtenues suite aux diagonalisations de H_{rot} et des matrices 2×2 . L'orientation moyenne au second ordre se calcule en utilisant ces fonctions d'onde pour le calcul de $\cos\theta$ moyen.

Dans le cas de molécules très asymétriques, il n'y a pas d'effet au premier ordre mais seulement au second.

3. Calcul des profils de déviation

La principale difficulté de ce calcul est de suivre les niveaux d'énergie de manière adiabatique lors de l'entrée dans le champ électrique. Pour cela, une diagonalisation à un champ donné ne suffit pas. De plus, J et K ne sont plus de bons nombres quantiques lorsqu'on considère le couplage avec le champ électrique. On a rapidement de grandes matrices à diagonaliser et de nombreux termes à calculer dans le calcul perturbatif. Dans la pratique, les calculs au second ordre sont réalisés avec $J_{max} = 50$, ce qui correspond à une température de 10 K environ. A température ambiante, on calcule uniquement l'effet au premier ordre (la validité de ce calcul a été vérifiée avec un calcul au second ordre et également un calcul exact pour des petites valeurs de J).

Comme dans la description classique, on crée ensuite un profil de déviation en calculant les déviations pour l'ensemble des niveaux de rotation et en prenant en compte leur poids statistique en fonction de la température.

Titre

Mesure de dipôle électrique en phase gazeuse : application aux agrégats et aux biomolécules.

Résumé

Cette thèse décrit la mesure du dipôle électrique permanent de molécules et de complexes moléculaires en phase gazeuse. Le dipôle électrique caractérise la distribution de charge dans l'état fondamental de la molécule, il dépend des transferts de charge internes et de la géométrie du système. Les mesures sont réalisées grâce à une source de vaporisation/désorption laser couplée à un montage de déflexion de jet moléculaire dans un champ électrique intense et inhomogène (similaire à l'expérience de Stern & Gerlach). Trois familles de systèmes ont ainsi été étudiées : des agrégats mixtes fullerènes-métal, des agrégats d'halogénures d'alcalins à un électron en excès et des polypeptides.

Mots-clés

dipôle électrique, polarisabilité, expérience de Stern et Gerlach, jet moléculaire, agrégats, acides aminés.

Title

Electric dipole measurements : application to gas phase clusters and biomolecules.

Summary

This manuscript discusses permanent electric dipole measurements of gas phase molecules and molecular complexes. The permanent electric dipole characterizes the distribution of charges in the ground state of the molecule; it depends on the internal charge transfers and on the geometric structure of the system. Measurements were performed with a molecular beam deflection setup (analogue to the Stern & Gerlach experiment) coupled with a laser vaporization/desorption source. We have studied three categories of systems: fullerene-metal clusters, one excess electron alkali halide clusters and polypeptides.

Key words

electric dipole, polarizability, Stern and Gerlach experiment, molecular beam, clusters, amino acids.

Adresse du laboratoire

Unité Mixte de Recherche (UMR 5579) CNRS / UCB Lyon I
Domaine Scientifique de la Doua - Université Claude Bernard Lyon I
Bâtiment Alfred Kastler
43, bd du 11 Novembre 1918
69622 VILLEURBANNE
FRANCE