

**THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS VI**

présentée par

**Patrice GARNIER**

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

sujet de la thèse :

**REPONSE DES AGREGATS DE TELLURE A UNE  
EXCITATION EN COUCHE EXTERNE OU INTERNE**

soutenue le 10 octobre 1996 devant le jury composé de :

**Mme C. BRECHIGNAC**

**Mr M. BROYER**

**Mr Ph. CAHUZAC**

**Mme L. HELLNER**

Rapporteur

**MR J. TREINER**

Rapporteur



## Remerciements

J'exprime toute ma reconnaissance à Catherine Bréchnac pour m'avoir accueilli dans son groupe et m'avoir fait profiter tout au long de mon séjour au sein du laboratoire de sa pertinence et de son dynamisme.

J'adresse ma profonde gratitude à Philippe Cahuzac qui a toujours montré à mon égard une grande patience et une grande disponibilité et dont les qualités professionnelles et humaines ne peuvent que servir d'exemple.

Durant ces trois années, l'enrichissement au contact des membres du groupe agrégat, aux personnalités aussi diverses qu'attachantes, aura été permanent. De surcroît, le groupe a toujours été empreint de bonne humeur ce qui a rendu le travail d'autant plus agréable, notamment pendant les "campagnes" LURE. Que tous, y compris ceux qui l'ont quitté, reçoivent l'expression de ma sincère affection.

Michel Broyer a assisté à mes premiers pas dans le monde de la physique et c'est un grand plaisir pour moi qu'il ait accepté d'être membre du jury. Je l'en remercie.

Que Lucette Hellner et Jacques Treiner trouvent ici mes plus sincères remerciements car outre leur présence au jury, ils ont accepté la tâche ingrate de rapporteurs.

Le travail de recherche ne pourrait pas aboutir sans l'intervention de tous les ingénieurs, les techniciens et le personnel administratif. Qu'ils soient remerciés pour leur dévouement au bon fonctionnement des expériences et la bonne ambiance qu'ils maintiennent.



# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	5
<b>1 Dispositifs expérimentaux</b> .....	7
<b>1.1 Principaux éléments constitutifs</b> .....	8
1.1.1 Production des agrégats .....	8
1.1.2 Ionisation - observation par spectrométrie de masse .....	10
1.1.2.1 Laser impulsif et spectrométrie par temps de vol .....	10
1.1.2.2 Rayonnement synchrotron - quadropole .....	12
<b>1.2 Expériences réalisées</b> .....	25
1.2.1 Expériences à double temps de vol .....	25
1.2.1.1 Evaporation unimoléculaire .....	25
1.2.1.2 Expériences de photoévaporation .....	29
1.2.2 LURE : Rayonnement synchrotron .....	32
1.2.2.1 Processus élémentaires sur l'agrégat .....	33
1.2.2.2 Distribution d'agrégats neutres .....	34
1.2.2.3 Dispositif expérimental .....	34
1.2.2.4 Méthode utilisée .....	35
<b>références</b> .....	36

<b>2 Stabilité des agrégats de tellure</b> .....	39
<b>2.1 Structure du tellure</b> .....	40
<b>2.2 Cadre théorique</b> .....	42
<b>2.2.1 Le modèle statistique</b> .....	42
2.2.1.1 Le modèle.....	42
2.2.1.2 Mécanisme statistique de l'évaporation.....	42
2.2.1.3 Calculs.....	43
2.2.1.4 Conséquences.....	44
<b>2.2.2 Notion d'ensemble en évaporation</b> .....	46
2.2.2.1 Définition.....	46
2.2.2.2 Propriétés.....	46
2.2.2.3 Allure de la distribution en énergie.....	49
2.2.2.4 Conclusion.....	49
<b>2.2.3 Caractéristique d'un ensemble en évaporation</b> .....	50
2.2.3.1 Taux de fragmentation.....	50
2.2.3.2 Température.....	52
<b>2.2.4 Détermination des énergies de dissociation</b> .....	53
<b>2.3 Energie de dissociation des agrégats de tellure</b> .....	54
<b>2.3.1 Résultats expérimentaux</b> .....	54
<b>2.3.2 Energies de dissociation</b> .....	59
2.3.2.1 Méthode.....	60
<b>2.3.3 Détermination complète des énergies de dissociation</b> .....	66
2.3.3.1 Ensemble en évaporation ?.....	67
2.3.3.2 Photoévaporation.....	70
2.3.3.3 Calcul des énergies de dissociation.....	75
<b>2.3.4 Cohérence des résultats</b> .....	75

2.3.4.1 Cohérence intrinsèque .....	75
2.3.4.2 Cohérence avec la photoévaporation .....	79
2.3.5 Analyse .....	80
<b>2.4 Conclusion</b> .....	<b>84</b>
<b>Références</b> .....	<b>85</b>
<b>3 Photoionisation des agrégats de tellure en couche interne</b> .....	<b>89</b>
<b>3.1 Quelques aperçus de la théorie de la photoionisation</b> .....	<b>91</b>
3.1.1 Description intuitive des phénomènes de photoionisation ...	91
3.1.2 L'atome sans interaction .....	94
3.1.2.1 hamiltonien classique de l'atome .....	94
3.1.2.2 Approximation à particules indépendantes .....	94
3.1.2.3 Approximation de Hartree-Fock .....	96
3.1.2.4 Approximation de la LDA .....	97
3.1.3 Atome soumis à une excitation .....	98
3.1.3.1 Hamiltonien d'interaction de l'atome et d'un champ électromagnétique .....	98
3.1.3.2 Section efficace .....	98
3.1.3.3 Approche perturbative des effets liés aux corrélations électroniques .....	99
3.1.4 Résonances géantes .....	102
3.1.4.1 Signature expérimentale des résonances géantes .....	103
3.1.4.2 Mécanismes généraux .....	104
3.1.5 Phénomènes de relaxation .....	106
3.1.5.1 Effet Auger .....	107

3.1.5.2 Shake-off et shake-up.....	108
<b>3.2 Résultats expérimentaux.....</b>	<b>110</b>
3.2.1 Le tellure atomique .....	110
3.2.2 Cadre phénoménologique.....	112
3.2.2.1 Fragmentation .....	113
3.2.2.2 Résultats expérimentaux sur l'iode et le xénon .....	114
3.2.2.3 Composition de la vapeur de tellure .....	120
3.2.3 Excitation au dessus du seuil : $h\nu > PI$ .....	121
3.2.3.1 Agrégats issus de la vapeur.....	121
3.2.3.2 Distribution d'agrégats.....	124
3.2.4 Excitation au dessous du seuil : $h\nu < PI$ .....	128
3.2.4.1 Mécanismes associés.....	129
3.2.4.2 Agrégats issus de la vapeur.....	130
3.2.4.3 Distribution d'agrégats.....	132
<b>3.3 Conclusion.....</b>	<b>135</b>
<b>Références .....</b>	<b>136</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>138</b>



# Introduction

La structure géométrique et les propriétés électroniques d'un élément peuvent être fortement couplées comme en témoignent dans certains cas les différences de conduction entre les formes cristallines et amorphes. Etudier ces propriétés au travers des agrégats semble tout indiqué car ils représentent une passerelle entre le monde des atomes où prennent source les propriétés électroniques et celui des solides qui s'articule forcément autour d'une géométrie.

Nous nous sommes intéressés au tellure, élément du groupe VI bien connu pour leurs structures géométriques originales qui présentent des couplages importants avec les propriétés électroniques comme l'indiquent par exemple les différences entre les gap des semiconducteurs tellure et selenium.

Les expériences présentées ici visent à "dévoiler" l'évolution avec la taille de la structure des agrégats de tellure au travers de leur stabilité vis à vis d'une excitation laser et par le biais de l'excitation, par rayonnement synchrotron, de leur couches internes.

Les dispositifs utilisés pour mener à bien ces expériences sont décrits dans le premier chapitre. Nous présentons dans le deuxième chapitre les résultats des expériences d'évaporation unimoléculaire ainsi qu'une méthode pour déterminer les énergies de dissociation des agrégats de tellure qui renvoient directement à une mesure quantitative de la stabilité. Dans le troisième chapitre, après un rappel théorique sur la photoionisation en couche interne où nous insistons sur les mécanismes de relaxation, nous exposons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur interprétation à la lumière des informations obtenues sur la structure géométrique des agrégats.







# Chapitre 1

## Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées afin de mener à bien nos expériences. Nous décrirons en premier lieu les différents organes indispensables à leur réalisation de façon autonome. Nous nous attacherons à expliquer les principes sur lesquels ils fonctionnent, de citer les caractéristiques techniques importantes vis à vis de l'utilisation que l'on en fait et de mettre en avant les motivations pour lesquelles nous les employons pour l'étude des agrégats.

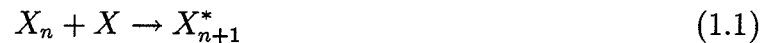
Puis nous assemblerons ces différents éléments afin d'aboutir aux expériences que nous avons réalisées. Nous décrirons sommairement quelques points de la physique des agrégats afin d'exposer et de justifier les différentes méthodes par lesquelles nous pouvons avoir accès à certaines de leur propriétés selon le dispositif adopté.

## 1.1 principaux éléments constitutifs

### 1.1.1 Production des agrégats

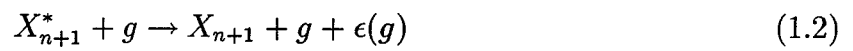
La production d'agrégats neutres s'effectue par condensation gazeuse [1] (fig 1.1). Elle utilise trois étapes :

a) La nucléation de la vapeur atomique par accréation d'un atome sur un édifice en comportant déjà  $n$  :



l'astérisque indique que l'agrégat ainsi formé n'est pas dans un état stable.

b) L'évacuation de l'excès d'énergie par des collisions avec un gaz porteur refroidi à l'azote liquide afin de stabiliser ces édifices :



c) La nucléation s'arrête lorsque le mélange agrégat-gaz porteur traverse une double enceinte de pompage différentiel qui permet d'obtenir un jet libre où les collisions deviennent très rares.

La vapeur atomique de l'élément considéré est obtenue dans un creuset dont la composition est choisie afin d'éviter au maximum les réactions avec l'élément. Les différents creusets utilisés sont en molybdène ou acier inoxydable ou encore en nitrure de bore. Un gradient de température est maintenu entre les parties supérieures et inférieures du creuset afin d'éviter la condensation de l'élément qui obstruerait l'orifice par lequel s'échappe la vapeur. Le gaz porteur est un mélange Helium-Argon (l'Argon étant en quantité très faible) qui s'écoule comme un fluide dans le tube où s'effectue la croissance des agrégats.

Il est très intéressant d'obtenir des distributions d'agrégats de tailles variables. Pour cela nous pouvons agir sur différents paramètres que nous ne contrôlons que de manière qualitative. Nous pouvons augmenter la densité de vapeur afin de rendre l'accréation d'un atome sur un agrégat plus probable. Il suffit pour cela d'augmenter la température du

creuset. Nous pouvons aussi modifier la qualité et la quantité des collisions avec le gaz porteur. Modifier la qualité signifie un meilleur transfert de l'excès d'énergie des agrégats soit en changeant la composition du gaz porteur soit en diminuant sa température. Le nombre de collision peut quant à lui varier avec une modification de la pression du gaz porteur par action directe sur la bouteille ou sur le système de pompage de la source. Il peut aussi varier avec le débit de gaz qui est contrôlé par la géométrie du tube dans lequel s'effectue la croissance. Il serait fastidieux de modifier ses dimensions intrinsèques mais très facile de changer le diamètre du trou de sortie dont le débit dépend.

D'un point de vue pratique c'est en jouant sur tous ces paramètres que l'on peut optimiser la distribution d'agrégats selon les besoins de l'expérience à réaliser.

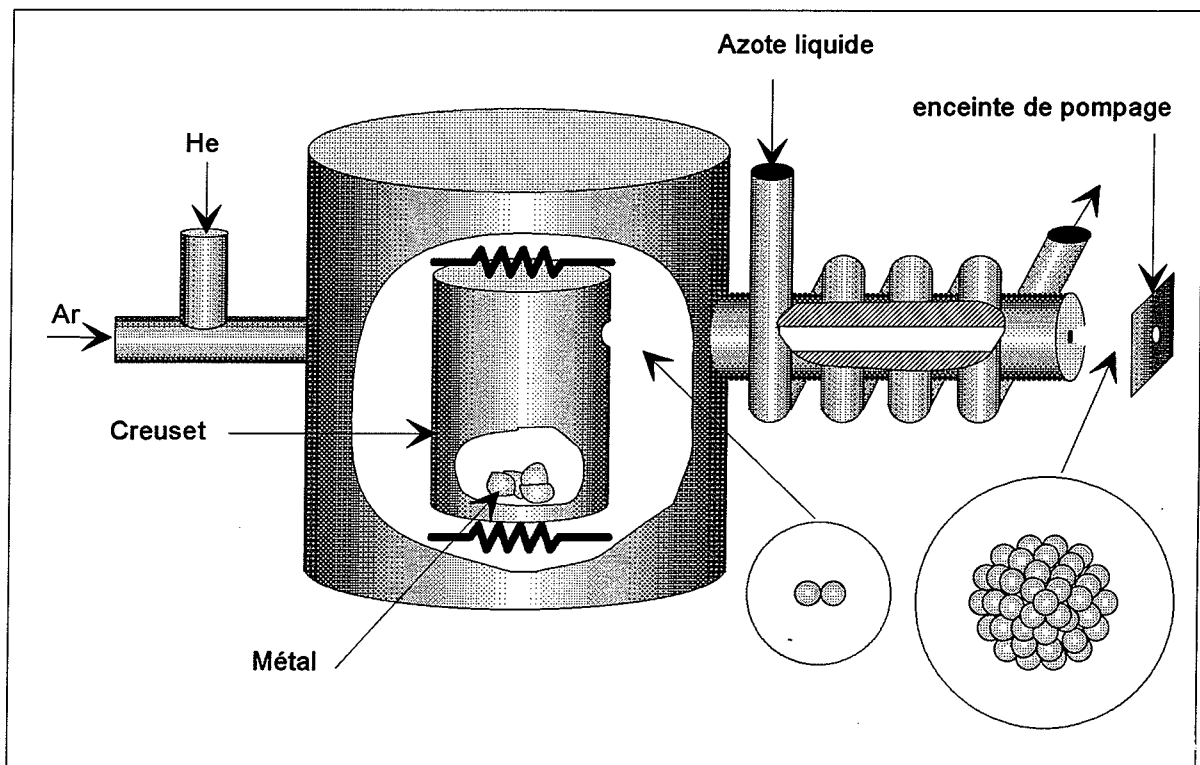


figure 1.1 - Schéma de la source à condensation gazeuse

### 1.1.2 Ionisation-observation par spectrométrie de masse

La distribution d'agrégats est observée par spectrométrie de masse. Cela nécessite une ionisation préalable de ces derniers. Selon le type de spectromètre, quadropole ou spectromètre de masse, deux types d'ionisation ont été utilisés :

- Laser fonctionnant en impulsion : ils délivrent des pulses d'environ 15 nanosecondes. L'énergie des photons dépend du laser utilisé (laser à excimère : 6.42 eV ; YAG 1.165, 2.329, 3.494 ou 4.659 eV)
- Rayonnement synchrotron : le domaine d'énergie est beaucoup plus étendu (150 eV sur notre ligne) mais le flux de photon est délivré de manière continue.

#### 1.1.2.1 Laser impulsionnel et spectrométrie à temps de vol

La spectrométrie de masse à l'aide d'un temps de vol est particulièrement adaptée pour l'analyse de particules préalablement ionisées à l'aide d'un laser pulsé. Elle permet la mesure de la masse d'un agrégat et son identification. Bien que la résolution ne soit pas infinie, il est possible de détecter des masses très élevées.

#### Principe

Nous avons utilisé un temps de vol conçu sur le principe de Wiley-Mc Laren [2] : il est constitué de trois zones de champs, la dernière étant libre. L'intérêt d'un tel dispositif est de réduire la dispersion en temps de chaque masse à l'extrémité du temps de vol due à la dispersion spatiale et à la dispersion en vitesse des agrégats au moment de l'ionisation. Il est possible de montrer que l'on peut augmenter la résolution pour toutes les tailles en n'agissant que sur la valeur des potentiels appliqués aux deux premières zones. Au premier ordre, le temps de vol de chaque agrégat ne dépend que de la racine carrée du rapport masse sur charge :

$$T \sim \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (1.3)$$



## Schéma du montage

Nous avons en fait utilisé un système avec trois zones d'accélération (fig 1.2) afin d'obtenir une résolution optimale à partir de conditions initiales lors de la photoionisation différentes de celles inscrites dans le cadre du Wiley-Mc Laren. L'interaction avec le laser pulsé a lieu au milieu de la première zone d'accélération.

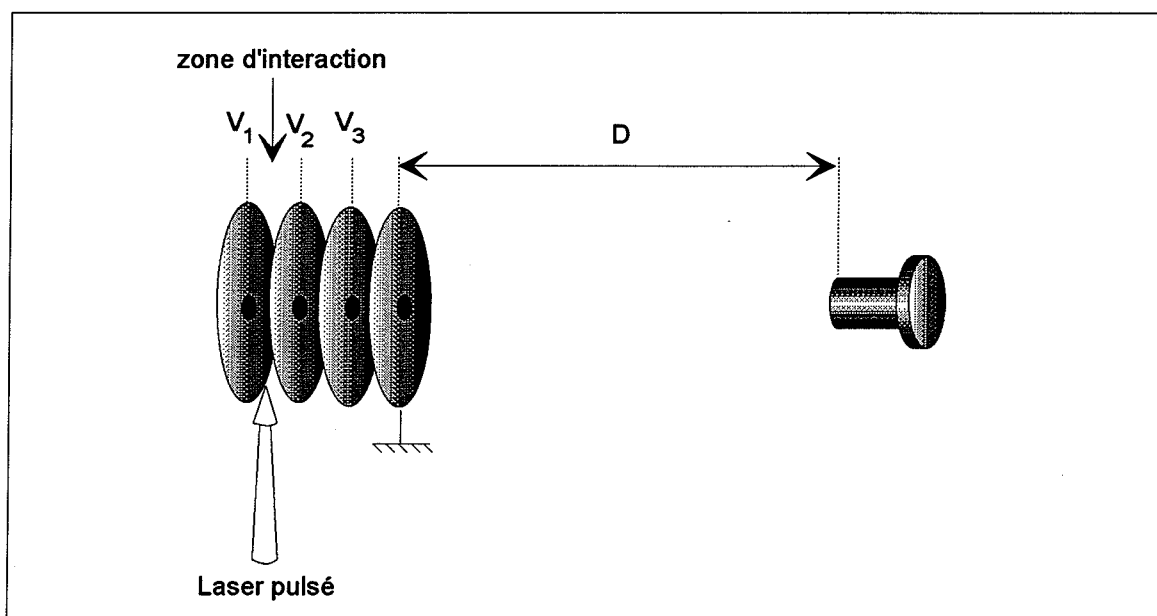


figure 1.2 - Temps de vol basé sur le principe de Wiley-Mc Laren

Le temps de vol du dispositif utilisé est :

$$T = D \sqrt{\frac{m_n}{q(V_1 + V_2)}} \quad (1.4)$$

où  $m_n$  représente la masse de l'agrégat de taille  $n$ ,  $q$  sa charge et  $D$  la longueur du temps de vol. La figure 1-3 représente un spectre de masse d'agrégats de tellure obtenu avec un tel dispositif.

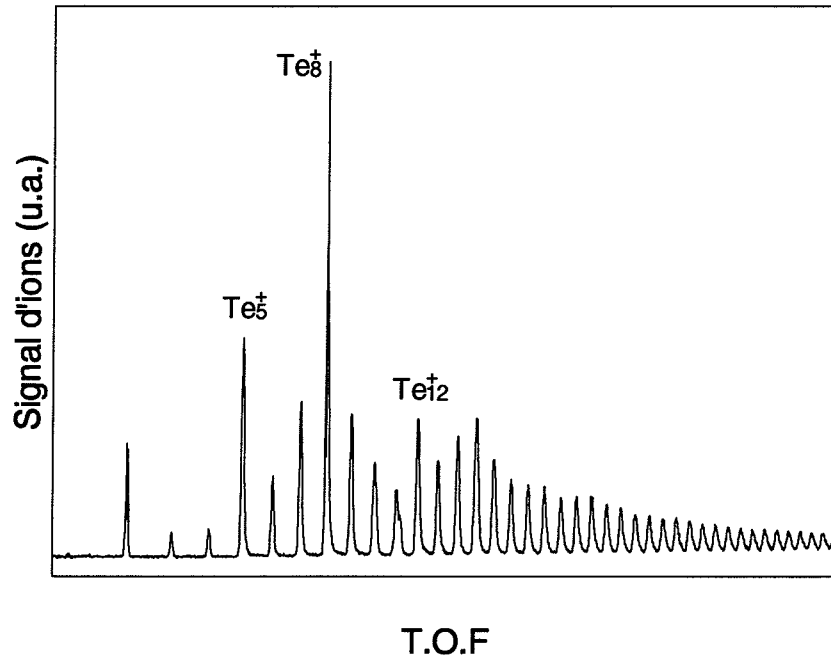


figure 1.3 -Spectre de masse d'agrégats de tellure.

### 1.1.2.2 Rayonnement synchrotron - quadrupole

#### Obtention du rayonnement synchrotron

- Généralités [3]

Toute particule chargée se déplaçant sur une orbite circulaire émet sous l'influence de la force centripète résultante un rayonnement électromagnétique appelé rayonnement synchrotron (fig 1.2). Lorsque cette dernière se déplace à une vitesse relativiste, l'expression de la puissance émise par celle-ci lors d'une révolution s'écrit (en unité SI) :

$$P = \frac{e^2 c \gamma^4}{6\pi \epsilon_0 \rho^2} \quad (1.5)$$

avec

$$\gamma = \frac{E^4}{m_0 c^2} \quad (1.6)$$

où  $e$  représente la charge de la particule,  $E$  son énergie,  $m_0$  sa masse au repos et  $\rho$  le rayon de courbure.

La puissance rayonnée est d'autant plus grande que le rayon de courbure et la masse de la particule sont petits et que l'énergie fournie à cette dernière est grande. De ce fait seuls les électrons ou les positons permettent d'obtenir un rayonnement synchrotron exploitable. Le spectre émis est continu, s'étendant de l'infrarouge aux rayons- $\gamma$ , en passant par le visible, le VUV, les RX mous et durs. Le rayonnement émis est très directionnel dû au caractère relativiste des particules émettant le rayonnement. Il est concentré autour de la tangente à l'orbite des particules. On peut aussi signaler que le rayonnement est polarisé linéairement dans le plan de l'orbite et elliptiquement hors de ce plan.

- L'anneau de stockage SUPER-ACO

Cet anneau d'une circonférence de 72 m, se compose de huit sections tubulaires droites (octogone) dans lesquelles règne un vide de  $10^{-10}$  Torr (fig 1.3). Chaque section comprend un aimant de déviation afin de maintenir les particules sur une trajectoire fermée. Les particules utilisées à SUPER-ACO sont des positons. Ils n'interagissent pratiquement pas avec les ions résiduels à l'intérieur de l'anneau minimisant de ce fait les pertes de courant machine. Des positons d'une énergie de 800 MeV sont injectés dans l'anneau par paquets successifs à l'aide d'un accélérateur linéaire, le LINAC. La période de révolution pour ces positons est de 240 ns. Deux modes de fonctionnement sont utilisés : l'un à 24 paquets et l'autre à 2 paquets.

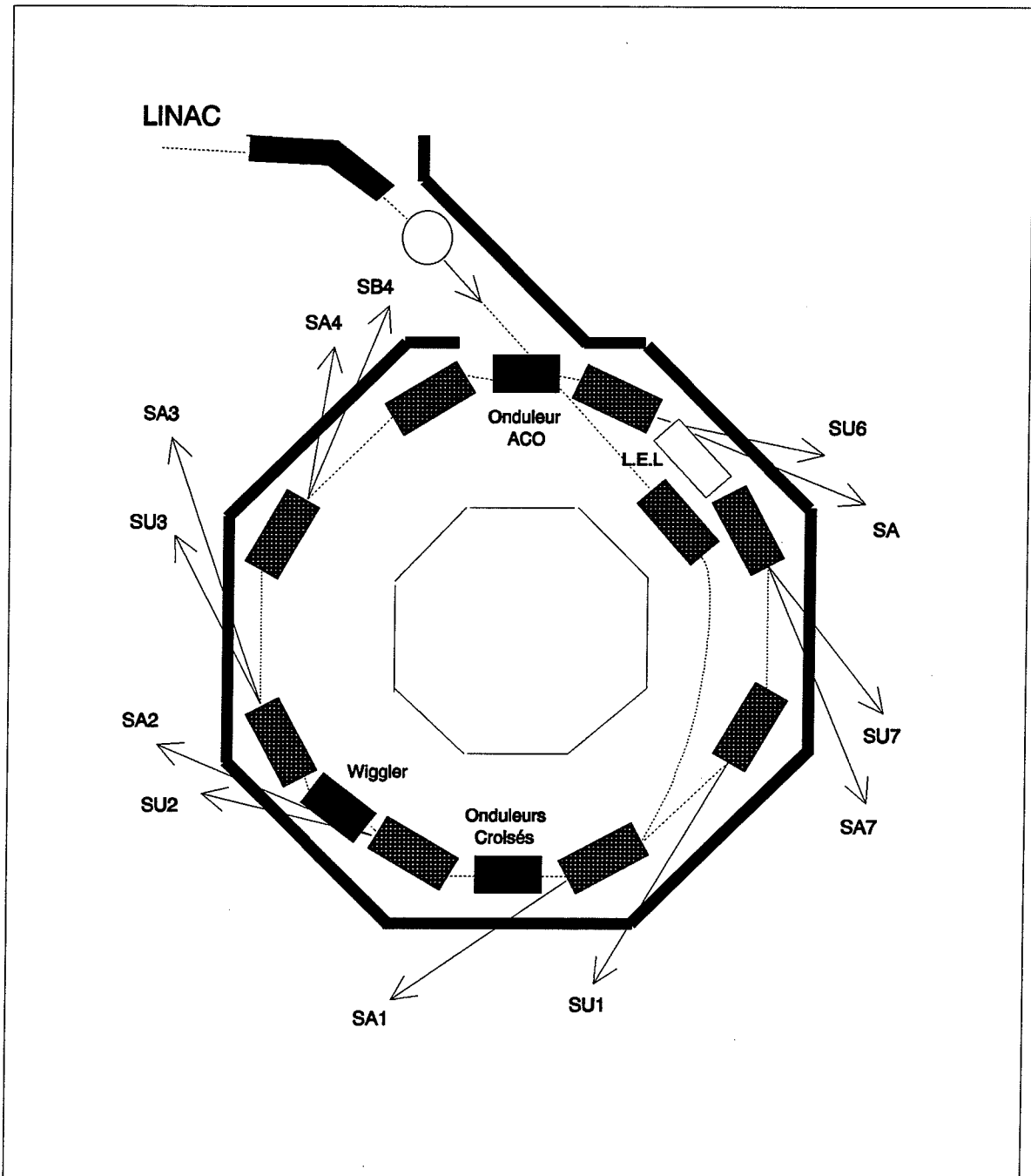


figure 1.4 - L'anneau de stockage SUPER-ACO

L'ensemble des caractéristiques est regroupé dans le tableau ci-dessous :

Energie des positons	$E=800$ MeV
Rayon de courbure magnétique	$\rho=1.7$ m
Nombre de paquets	$N = 2$ ou $24$
Taille du paquet (mode 2 paquets)	$137*320 \mu m^2$
Taille du paquet (mode 24 paquets)	$170*230 \mu m^2$
Durée de vie (mode 2 paquets)	$\tau = 3$ h
Durée de vie (mode 24 paquets)	$\tau = 5$ h
Fréquence de révolution	$f=1.162$ MHz (240 ns)

- La ligne de lumière SA31 [4]

On désigne par ligne de lumière l'ensemble du système situé entre l'anneau et l'enceinte expérimentale (fig 1.5). Nous nous limiterons seulement à une description sommaire du système optique et plus particulièrement du monochromateur (fig 1.6). Il possède deux fonctions principales :

- une fonction de diffraction de la lumière afin de séparer spatialement les différentes longueurs d'onde
- une fonction de refocalisation, afin d'obtenir un flux maximum à la sortie du monochromateur ce qui caractérise sa transmission.

Habituellement ces deux fonctions sont assurées par un même élément optique: un réseau torique. Le monochromateur installé sur la ligne SA31 est constitué de deux éléments optiques différents. La diffraction se faisant à l'aide d'un réseau plan alors que la refocalisation est assurée par un miroir torique. Le défilement des différentes longueurs d'onde est obtenu par la rotation de ce réseau plan autour de son axe selon la loi :

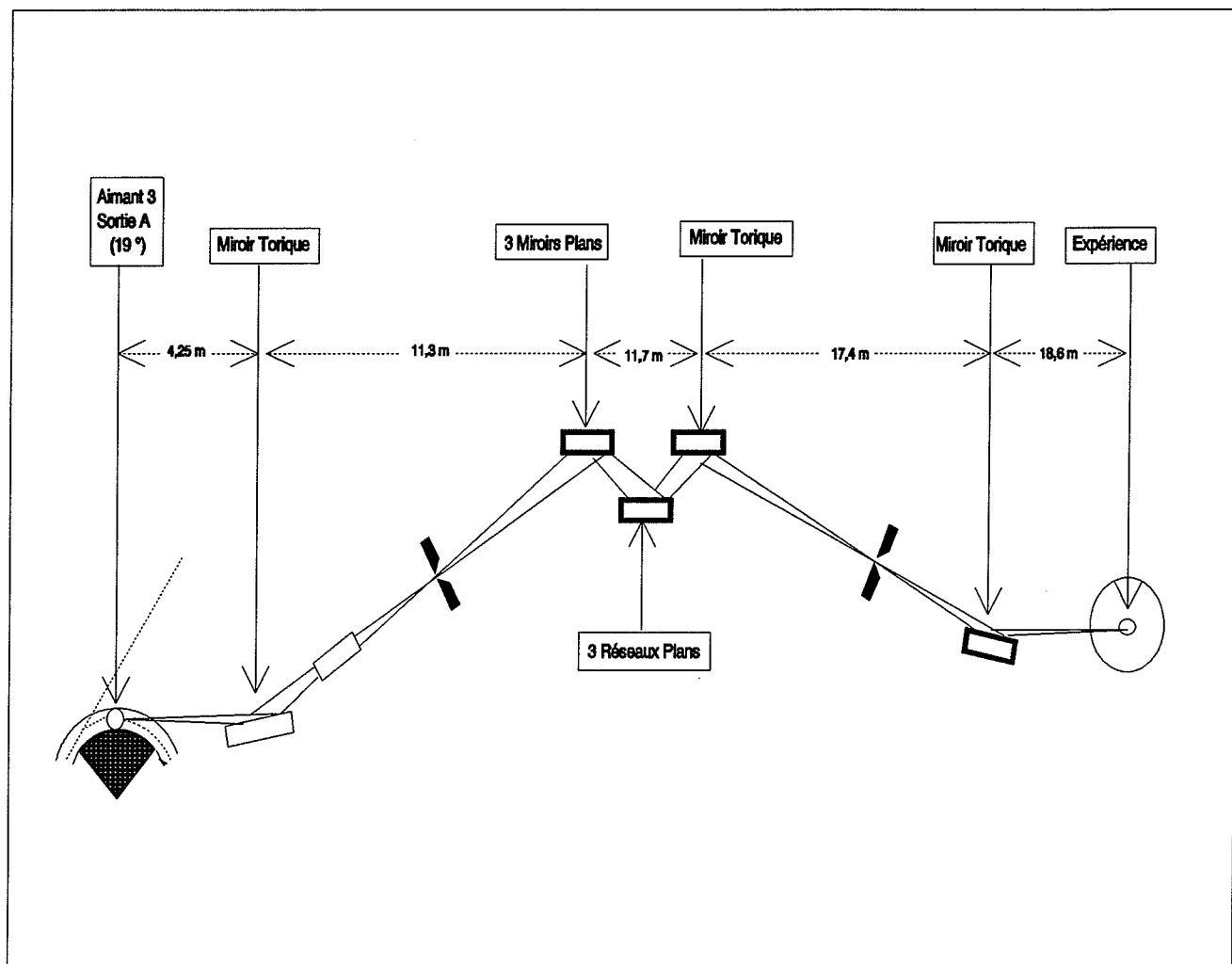


figure 1.5 - La ligne de lumière SA31

$$\sin \omega = k \frac{N\lambda}{2 \cos \alpha_0} \quad (1.7)$$

avec  $\omega$  représentant l'angle de rotation du réseau,  $\alpha_0$  l'angle d'incidence sur le réseau,  $N$  le nombre de traits par mm du réseau et  $k$  l'ordre.

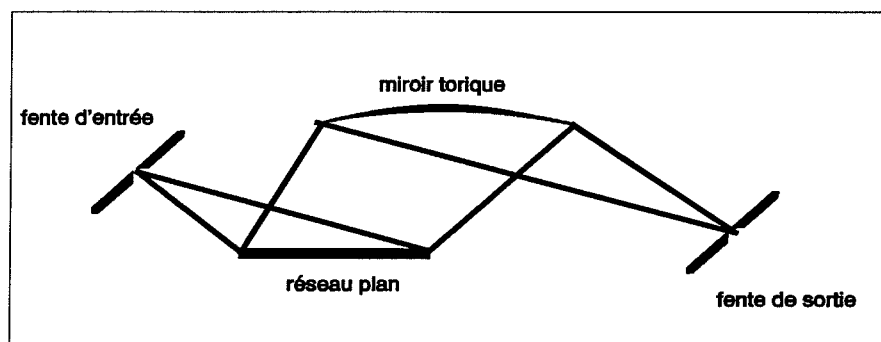


figure 1.6 - Schéma du monochromateur

Ce monochromateur devant fournir des photons dont l'énergie est comprise entre 15 et 300 eV, il est en fait constitué de trois réseaux comprenant chacun un nombre de traits différents et placés à trois angles d'incidence différents ( $84^\circ$ ,  $80^\circ$  et  $77^\circ$ ). Chacun est couplé à un miroir plan nécessaire à la conservation d'un même chemin optique entre les fentes quel que soit le réseau utilisé (fig 1.6). Chaque réseau est destiné à fournir des photons dans une gamme d'énergie déterminée. Les caractéristiques des différents réseaux sont précisées dans le tableau ci-dessous.

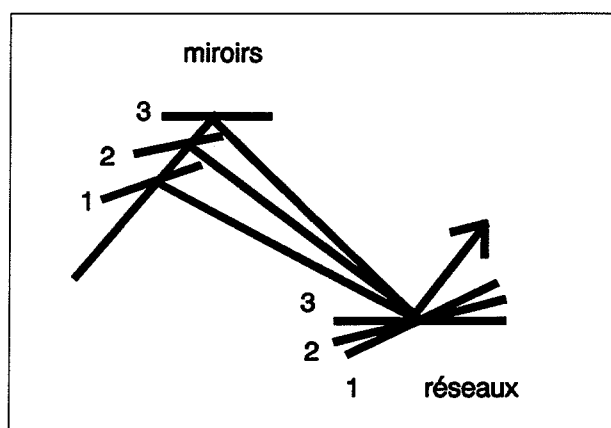


figure 1.7 - Disposition des miroirs plans pour conserver un même chemin optique tout en ayant un angle d'incidence différent sur les réseaux.

	réseau 1800 tr/mm	réseau 900 tr/mm	réseau 600 tr/mm
élément réfléchissant	Nickel	Platine	Platine
angle d'incidence	84°	80°	77°
zone spectrale (eV)	300-150	150-25	75-10



### Quadrupole

Un quadrupole [5,6] est formé de quatre barres cylindriques parallèles placées aux coins d'un carré de longueur  $2r_0$ . Les deux paires de barres sont alimentées par des tensions opposées  $\pm U \pm V \cos \omega t$  comme indiquées sur la figure ci-dessous qui créent un champ bi-mentionnel le long de l'axe Oz dont l'expression du potentiel (fig 1.10) est :

$$\Phi(x, y, t) = (\pm U \pm V \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad (1.8)$$

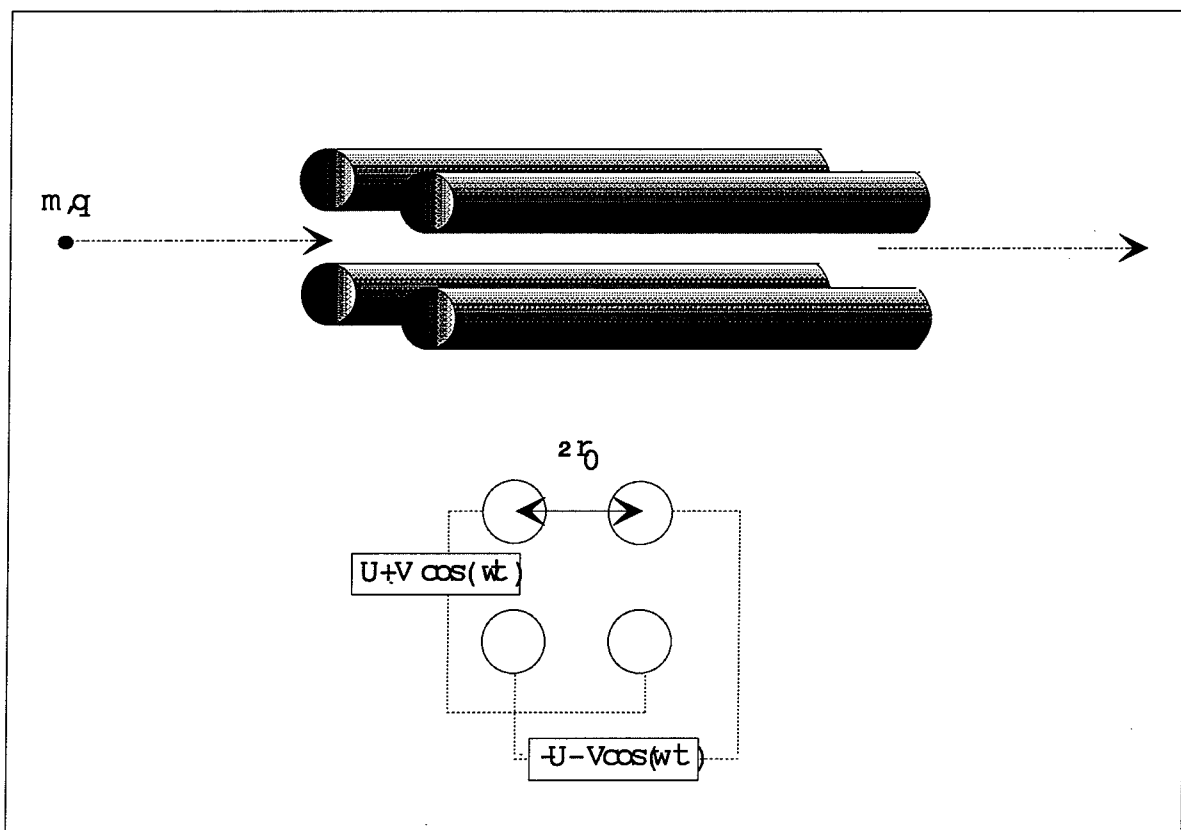


figure 1.8 - Schéma d'un quadrupole

Nous pouvons établir les équations du mouvement que l'on peut transformer sous la forme dite de Mathieu en effectuant le changement de variable :

$$\phi = \frac{\omega}{2}t\alpha = \frac{8eU}{m\omega^2 r_0^2}\beta = \frac{4eV}{m\omega^2 r_0^2} \quad (1.9)$$

$$\frac{d^2\zeta}{d\phi^2} + (\alpha + 2\beta \cos 2\phi)\zeta = 0 ; \quad \zeta = x, y \quad (1.10)$$

la vitesse axiale de tous les ions étant constante et indépendante des tensions appliquées. On peut démontrer que les valeurs  $\alpha$  et  $\beta$  pour lesquelles les deux équations (1.9) ne divergent pas définissent une région de stabilité indépendante des conditions initiales (fig 1.9).

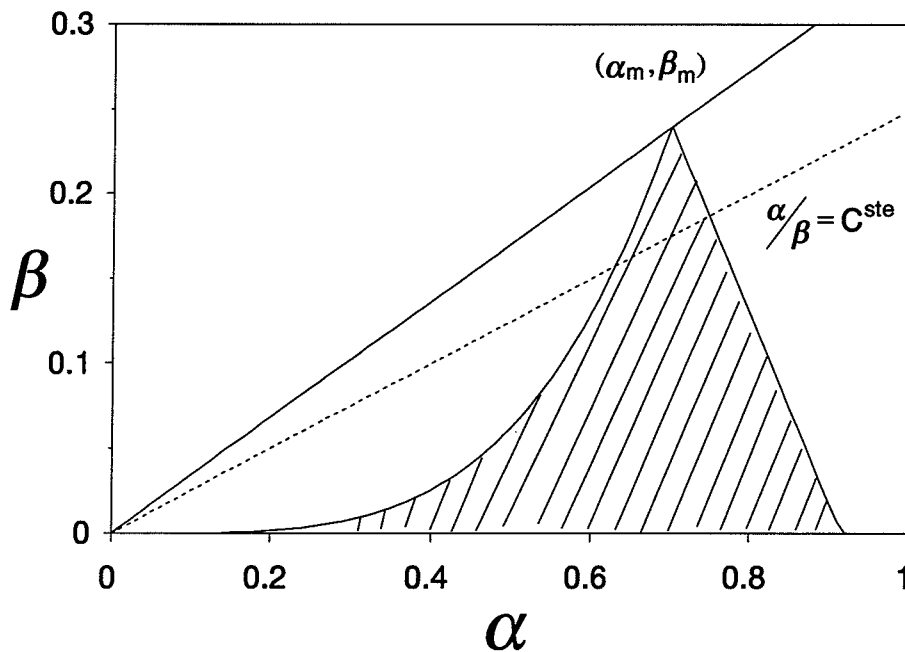


figure 1.9 - Région de stabilité définie selon la valeur des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ .

L'intersection de la région de stabilité avec le faisceau de droites  $\frac{\alpha}{\beta} = K_{max}$  avec  $K_{max} = C^{ste}$  nous fournit un ensemble de valeurs  $(\alpha, \beta)$  pour lesquelles la trajectoire des ions sera stable. Cet ensemble se réduit à un couple de valeur unique  $(\alpha_m, \beta_m)$  pour la droite qui passe par le sommet du domaine. Pour chaque paire de valeur  $(U, V)$  telle que  $\frac{2U}{V} = \frac{\alpha_m}{\beta_m}$  les trajectoires des ions seront stables pour une masse et une seule :

$$m = \frac{4eV}{\beta_m \omega^2 r_0^2} = \frac{8eU}{\alpha_m \omega^2 r_0^2} \quad (1.11)$$

Nous obtenons alors une résolution infinie mais un signal d'intensité nulle. Il nous faut donc travailler dans une région proche ce qui revient à choisir un couple de valeur  $(\alpha, \beta)$  situé sur un segment défini par l'intersection de droite  $\frac{\alpha}{\beta} = K$  avec  $K < K_{max}$  et le domaine de stabilité. Il suffit de faire varier  $U$  et  $V$  tout en conservant la condition (1.11) pour sélectionner les masses successives des espèces présentes dans le jet.

Le quadrupole permet de sélectionner en masse indépendamment de l'énergie initiale des ions, d'obtenir des taux de transmission suffisants grâce à la focalisation permanente le long du trajet et d'être utilisable pour des ions produits à très haut taux de répétition, voire de manière continue. Voici regroupées dans le tableau ci-dessous quelques caractéristiques du quadrupole que nous avons utilisé :

barres		tensions		
$\phi$	L	rf	dc	$\omega$
0,95 cm		300 Watts	200 V	0,88 MHz

A l'ordre zéro du réseau tous les photons sont transmis et en faisant varier linéairement la masse sélectionnée par le quadrupole, nous obtenons un spectre de masse (fig 1.10). L'intensité des pics dépend des processus d'évaporation et/ou de fission des agrégats de la distribution initiale ayant absorbé un photon. Il faudrait aussi tenir compte de l'abondance des différentes masses et des sections efficaces d'absorption vis à vis des photons transmis.

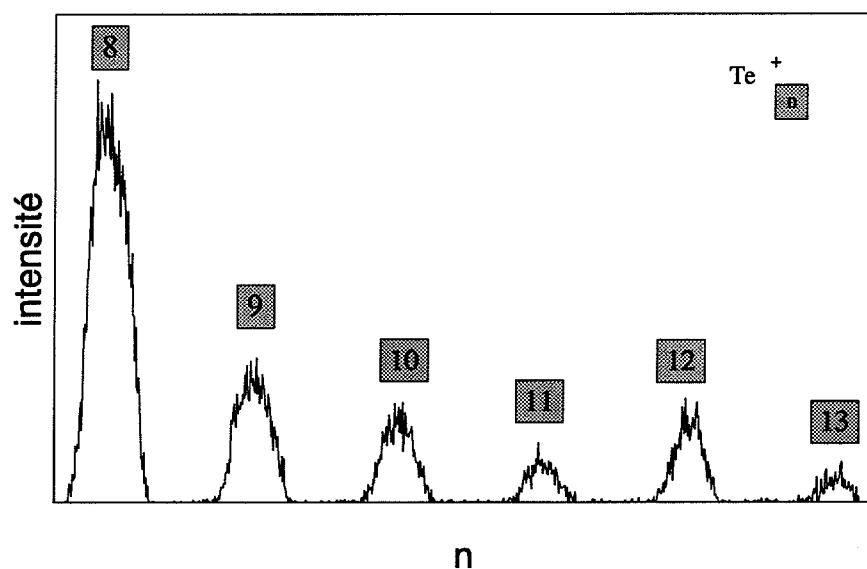


figure 1.10 - Spectre de masse d'agrégats de tellure effectué à l'ordre zéro du réseau.

### Normalisation des spectres

A l'ordre 1 du réseau, nous avons fait varier l'énergie des photons par balayage du monochromateur et effectué ainsi le profil de photoionisation d'une distribution d'agrégats neutres que nous avons détectés sur une masse choisie. Nous avons utilisé deux réseaux différents couvrant des régions spectrales distinctes et ayant une résolution expérimentale différente :

	domaine spectral	résolution
réseau 3 (77°)	10-75 eV	0,05 eV
réseau 2 (80°)	25-150 eV	0,05 eV

Afin que les résultats soient utilisables, ils doivent être normalisés selon le flux de photons incidents. A cet effet nous avons placé une grille d'or sur le trajet du rayonnement, après la zone d'interaction avec le jet d'agrégats, dont nous mesurons à l'aide d'un picoampèremètre le courant d'électron produit (fig 1.12). Comme nous connaissons le rendement photoélectrique de l'or (fig 1.11), nous pouvons en déduire le flux incident :

$$\Phi(E) = \frac{I(E)}{\rho(E)} \quad (1.12)$$

où  $\Phi(E)$  est le nombre de photons d'énergie  $E$  par seconde,  $I(E)$  le courant mesuré à l'énergie  $E$  et  $\rho(E)$  le rendement photoélectrique de la feuille d'or. Il suffit de diviser les spectres de photoionisation par le flux pour obtenir des spectres normalisés

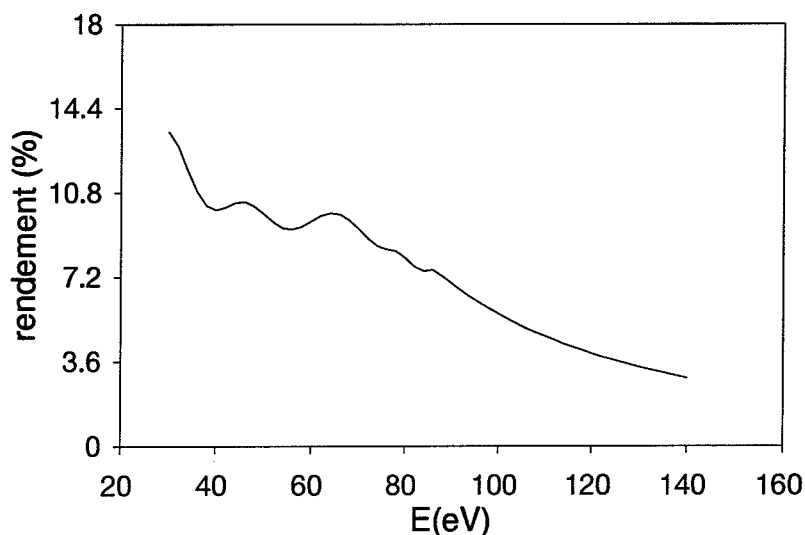


figure 1.11 - Rendement photoélectrique de la feuille d'or d'après les mesures effectuées par Morin [7].

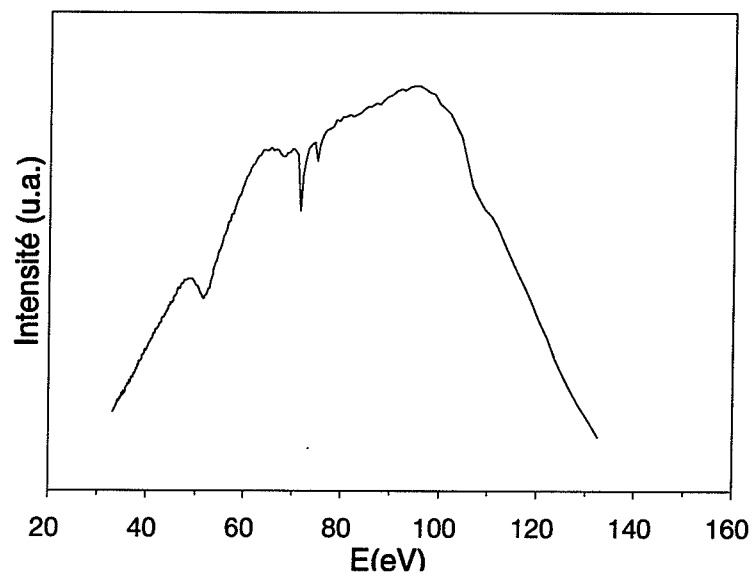


figure 1.12 - Courant d'électron produit pour le réseau 2.

## 1.2 Expériences réalisées

Nous décrirons dans ce chapitre les méthodes et les dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés afin d'étudier les agrégats de tellure. Les expériences se scindent en deux groupes mettant en jeu des méthodes différentes :

- Laser et temps de vol : cet ensemble nous permet d'observer des agrégats sélectionnés en masse et de mesurer des énergies de dissociation.
- Rayonnement synchrotron et quadrupole : L'élément ionisant (le rayonnement synchrotron) est aussi perturbateur et nous observons à posteriori l'ensemble de la distribution ionisée par rayonnement synchrotron.

### 1.2.1 Expériences à double temps de vol

Cette méthode est tout à fait adaptée pour étudier soit l'évaporation unimoléculaire [8] soit la photoévaporation des agrégats.

#### 1.2.1.1 L'évaporation unimoléculaire

Le montage expérimental est le suivant : Il est constitué d'une source qui produit une distribution d'agrégats neutres suivie de deux temps de vol puis d'une chaîne de détection. Un premier temps de vol est nécessaire pour sélectionner une taille et le deuxième pour analyser l'évaporation unimoléculaire. Ces agrégats interagissent avec un laser dans les plaques accélératrices du premier temps de vol, ce qui permet à la fois de les ioniser mais aussi de les chauffer. La chaîne de détection est constituée d'un multiplicateur d'électrons, d'un oscilloscope numérique (Lecroy 9400) qui moyenne le signal sur un grand nombre de tirs laser et le transmet analogiquement à un microordinateur.

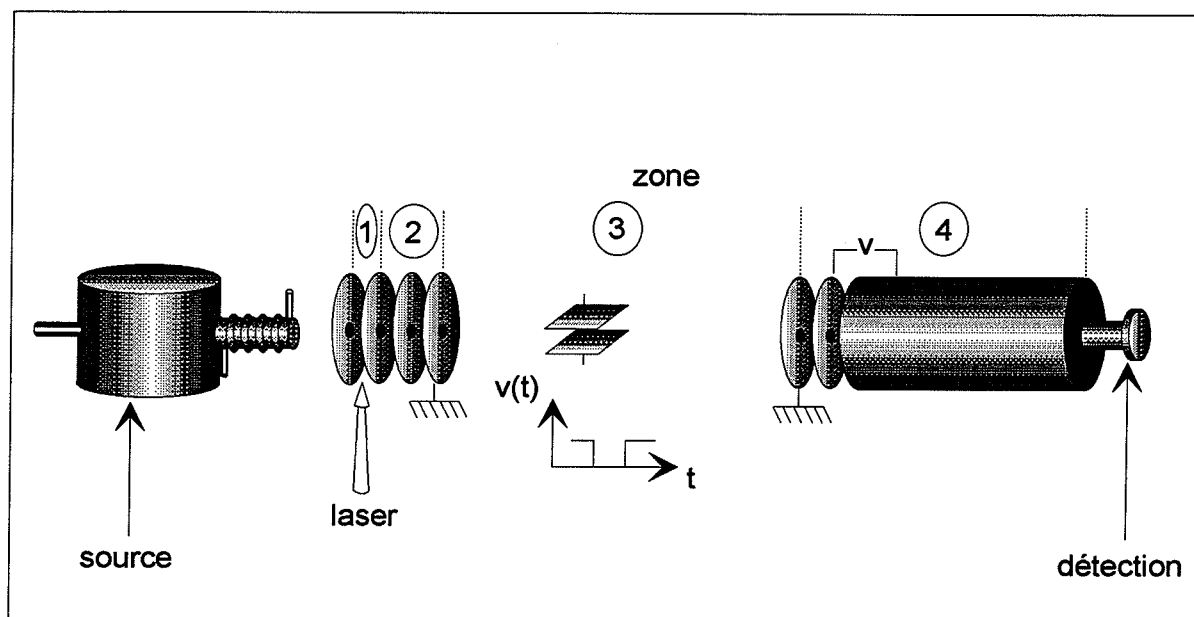


figure 1.13 - Dispositif expérimental utilisé pour étudier l'évaporation unimoléculaire.

Nous allons détailler l'évolution des agrégats tant vis à vis de leur cinématique que de leur dynamique d'évaporation dans les différentes zones définies (fig 1.13). Nous indiquerons pour chaque zone le temps caractéristique  $\Delta t$  qui correspond à la durée de résidence des agrégats dans cette zone.

- zone 1 :  $\Delta V \sim 500$  V,  $d = 1,6$  cm  $\rightarrow \Delta t \sim 1 \mu s$

Les agrégats sont soumis à une excitation laser conduisant à l'ionisation et au chauffage de ces derniers. Ils subissent un nombre d'étapes d'évaporation jusqu'à obtenir des fragments possédant une énergie interne  $E^*$  telle que le temps caractéristique de la séquence d'évaporation suivante soit d'un ordre supérieur ou égal à  $\Delta t$ . On dira que cette zone est une zone de création d'agrégats ionisés à température donnée.



- zone 2 :  $\Delta V \sim 4500 \text{ V}$ ,  $d = 3.2 \text{ cm} \rightarrow \Delta t \ll 1 \mu s$

Les fragments ionisés sont soumis à une forte différence de potentiel afin de les accélérer. La fragmentation dans cette zone est très faible. Les tensions appliquées à ce système de plaques nous permettent de contrôler la dispersion des agrégats dans le temps de vol avec une résolution en masse optimale selon les principes énoncés par Wiley et Mc Laren.

- zone 3 :  $\Delta V = 0 \text{ V}$ ,  $d \sim 150 \text{ cm} \rightarrow \Delta t \sim 50 \mu s$

Cette zone est libre de champ et les agrégats dispersés en masse se propagent en paquets successifs de masse égale. Pendant tout ce trajet les agrégats peuvent subir une évaporation unimoléculaire. L'énergie cinétique d'éjection étant négligeable par rapport à l'énergie cinétique des agrégats parents, les fragments continueront leur parcours avec la vitesse initiale des agrégats contenus dans le paquet. Nous pouvons procéder dans cette zone à une sélection d'un paquet. A cet effet nous disposons de deux plaques (fig 1.13) à l'intérieur desquelles nous établissons un champ transversal qui aura pour conséquence de dévier les agrégats. Il suffit de compenser ce champ pendant le temps où le paquet contenant la masse désirée traverse ces plaques.

- zone 4 :

Deux techniques peuvent être mises en oeuvre afin d'analyser le paquet sélectionné comportant les fragments et les agrégats n'ayant pas fragmenté.

#### - Le frein

Le paquet est freiné par la tension positive appliquée entre les plaques. Les fragments, de masses inférieures, sont davantage freinés et arrivent donc plus tard à l'extrémité du temps de vol que les agrégats n'ayant pas évaporé. La différence de temps  $\Delta T$  dépend des tensions des deux temps de vol de la masse des fragments et de celle des agrégats du paquet sélectionné suivant la formule :

$$\Delta T = D \left( \sqrt{\frac{m}{A}} - \sqrt{\frac{mm_f}{m_f A + mT}} \right) \quad (1.13)$$

où  $A$  est la tension accélératrice du premier temps de vol,  $T$  celle du frein,  $D$  la longueur libre de champ du deuxième temps de vol et  $m$  (resp  $m_f$ ) la masse du parent (resp du fragment).

- Le stoppeur d'ion

Ce procédé nous permet de gagner en résolution : Au lieu de maintenir constamment une différence de potentiel entre les deux plaques, il suffit d'appliquer une tension pendant un court laps de temps  $\Delta\tau$  de l'ordre de plusieurs centaines de nanosecondes (fig 1.14).

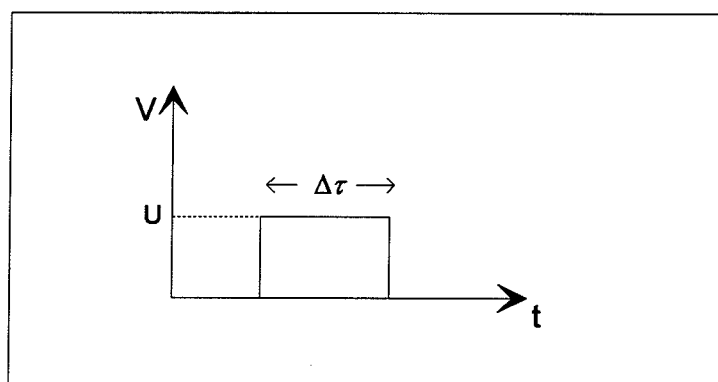


figure 1.14 - Allure du pulse appliqué entre les plaques

Nous pouvons alors écrire:

$$m \frac{dv}{dt} = q \frac{U}{d} \quad (1.14)$$

$$v_f \sim v_i + \frac{qU\Delta\tau}{md} \quad (1.15)$$

où  $U$  représente la tension appliquée,  $v_i$  la vitesse initiale,  $v_f$  la vitesse post-accélération et  $d$  la distance entre les plaques. En première approximation, le temps de vol  $t$  dans la zone libre de champ dépend alors linéairement de la masse de la particule :

$$t \propto m \quad (1.16)$$

Nous pouvons donc espérer une meilleure résolution surtout vers les masses élevées.

Utilisé sur le paquet sélectionné nous pouvons donc espérer parvenir à une meilleure discrimination entre les agrégats parents et les fragments. La différence de temps de vol  $\Delta T$  est :

$$\Delta T = D \left( \frac{m}{mv_i + \gamma} - \frac{m_f}{m_f v_i + \gamma} \right) \quad (1.17)$$

avec  $v_i = \sqrt{\frac{2eA}{m}}$  la vitesse des agrégats à l'entrée du frein,  $m$  (resp  $m_f$ ) la masse du parent (resp du fragment) et  $\gamma = \frac{\tau eV}{d}$   $d$  étant la distance entre les plaques où est appliqué le champ  $V$  pendant le temps  $\tau$ .

La difficulté inhérente à ce procédé réside dans le fait que le pulse doit être appliqué sur toute l'étendue spatiale et pendant toute la durée de transit du paquet à l'intérieur des plaques ce qui devient de moins en moins aisé au fur et à mesure que la masse des agrégats augmente.

Nous présentons (fig 1.15) deux spectres typiques d'évaporation unimoléculaire qui illustrent la différence de résolution entre le frein classique et le stoppeur d'ion.

### 1.2.1.2 Expériences de photoévaporation

Elle nous permet d'accéder à une énergie moyenne de dissociation sur un ensemble de masses en étudiant les produits évaporés par un agrégat  $X_n^+$  suite à l'absorption d'un photon. Dans le cas le plus général, il subit une séquence d'évaporation d'atomes où de groupe d'atomes neutres. Considérons le cas le plus simpliste ou il évapore une séquence d'atomes neutres :



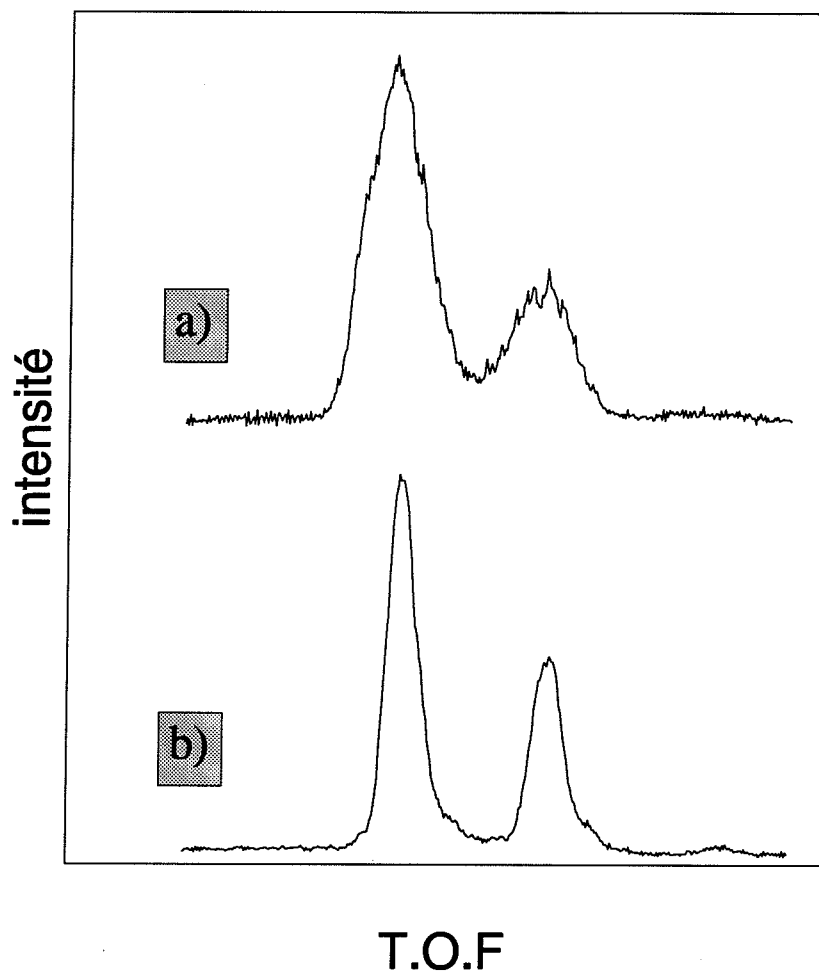


figure 1.15 - Spectre typique d'évaporation unimoléculaire effectués sur  $Li(li_2O)_{16}^+$  en utilisant a) Le frein classique. b) Le stoppeur d'ion.

Le dispositif expérimental ne diffère du précédent que par l'adjonction avant le second temps de vol d'une zone d'interaction avec un laser.

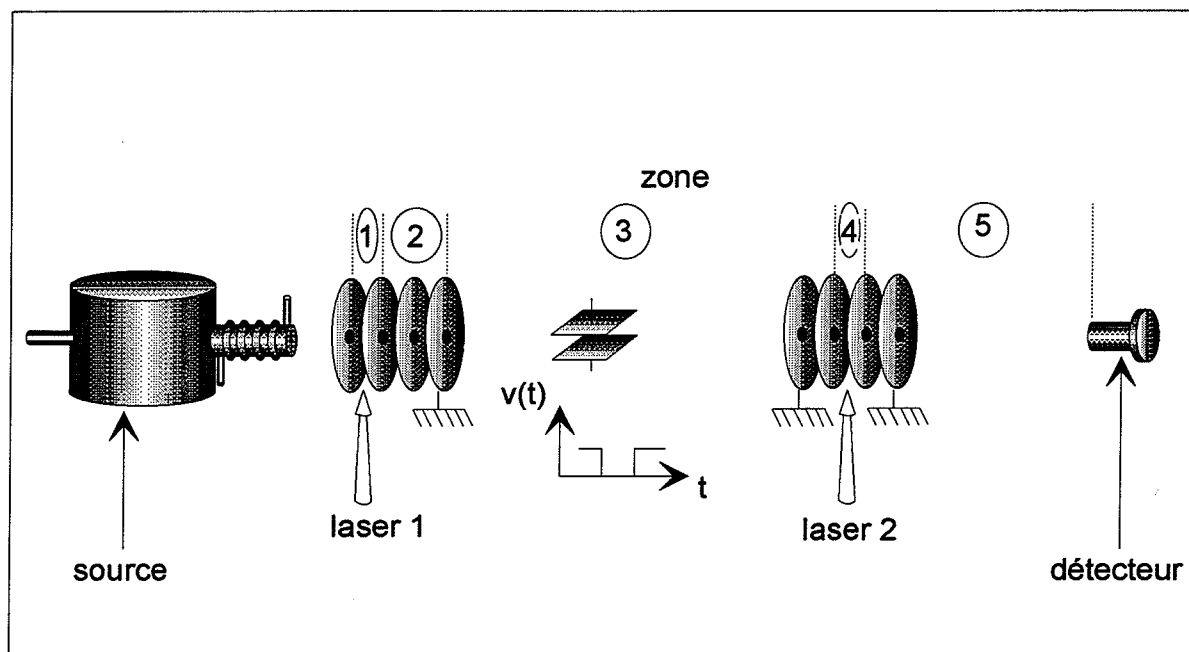


figure 1.16 - dispositif expérimental utilisé pour étudier la photo-évaporation.

Dans les zones 1 à 3, l'évolution des agrégats est similaire à celle décrite dans la section précédente. Nous nous contenterons de décrire la dynamique et la cinématique d'un paquet d'agrégats dans les zones 4 et 5.

- zone 4 :  $\Delta V \sim 100 \text{ V}$ ,  $d = 1,6 \text{ cm} \rightarrow \delta t \sim 1 \mu\text{s}$

Lorsque le paquet d'agrégats relatif à la taille sélectionnée arrive au centre des deux plaques, le tir laser est déclenché. Il peut absorber un ou plusieurs photons selon l'intensité du tir laser. A chaque photon absorbé l'agrégat effectue une séquence d'évaporation afin de se stabiliser. L'absorption d'un photon supplémentaire se fait à partir d'un fragment qui est sur le point d'évaporer et qui induit instantanément une nouvelle séquence d'évaporation. Une légère différence de potentiel est maintenue afin de repousser les agrégats neutres se propageant à la vitesse thermique qui auraient pu être ionisés.

- zone 5 :  $\Delta V \sim 1500$  V,  $d = 100$  cm  $\rightarrow \delta t \sim 50 \mu s$

Le parent et les fragments sont soumis à une forte différence de potentiel ce qui a pour conséquence de les trier en masse, puis ils se propagent dans une zone libre de champs afin de matérialiser cette dispersion. La différence de temps  $\Delta T$  entre l'agrégat parent et les différents fragments issus des séquences d'évaporation est :

$$\Delta T = d \left( \sqrt{\frac{m}{2qA}} - \frac{\sqrt{mm_f}}{\sqrt{2q(A-V)m_f - 2q_fVm}} \right) \quad (1.19)$$

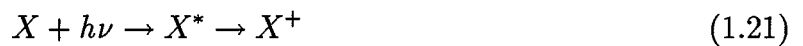
où  $m$  et  $q$  (resp  $m_f$  et  $q_f$ ) représentent la masse et la charge du parent (resp du fragment),  $A$  la tension accélératrice initiale,  $V$  la tension des plaques entre lesquelles le deuxième tir laser est déclenché et  $d$  la distance entre la dernière plaque et le détecteur.

### 1.2.2 LURE : Rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron nous permet de photoioniser les atomes à partir des couches internes. Nous avons donc un moyen de sonder localement un atome dans son environnement. En effet, à la différence des couches de valence, elles sont localisées au sein de l'atome et n'interagissent pas avec les autres. Utilisé sur des agrégats libres [9], il permet d'obtenir des renseignements sur les modifications que peuvent engendrer l'environnement immédiat de l'atome au sein de l'agrégat. D'autre part les processus de relaxation post-excitation nous permettent d'accéder aux voies de fragmentation de l'agrégat. Avant de décrire le dispositif expérimental, nous indiquerons brièvement quelques caractéristiques de la photoionisation en couche interne puis du comportement des agrégats qui suit l'excitation d'un de ses atomes. Il n'est pas possible de donner une description générale et détaillée de ces mécanismes tant ils dépendent de la nature des atomes considérés et de leur environnement (taille et structure des agrégats).

## 1.2.2.1 Processus élémentaires sur l'agrégat

La photoionisation en couche interne d'un atome aboutit soit à l'ionisation directe soit à une transition résonante vers un niveau discret appartenant à une couche externe selon l'énergie des photons incidents. Dans les deux cas, un trou reste vacant dans la couche interne et l'atome relaxe de manière à le combler ce qui conduit à l'éjection d'un électron d'une des couches externes (Effet Auger).



La charge ne reste pas localisée sur l'atome et l'on pourra considérer qu'elle se répartit sur l'agrégat :



Il a ensuite tout le loisir soit de rester dans cet état, soit de fissionner ou encore d'évaporer. Cela dépend des agrégats considérés et nous ne pouvons pas énoncer de généralités.

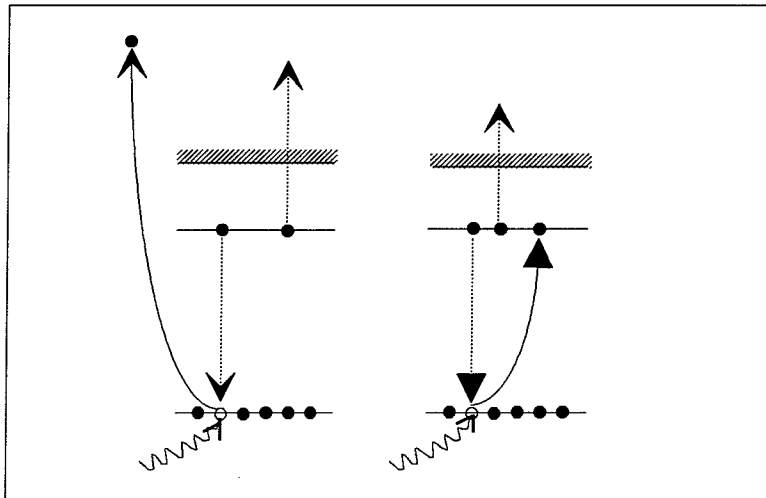


figure 1.17 - Schéma des niveaux représentant les processus élémentaires mis en jeu lors de la photoionisation en couche interne. a) ionisation directe suivi d'un effet Auger. b) transition résonante suivit d'un effet Auger.

### 1.2.2.2 Distribution d'agrégats neutres

Lorsque le rayonnement synchrotron interagit avec une distribution d'agrégats neutres, chacun des agrégats excité en couche interne (ionisation directe ou transition résonante) relaxe selon un des processus décrit précédemment. Selon sa taille, son énergie interne et son état de charge il peut fissionner et/ou subir une cascade d'évaporation. Nous obtenons finalement un ensemble d'agrégats ionisés dont chaque taille peut provenir d'agrégats parents de taille différentes.

Chaque spectre d'agrégat détecté résulte donc d'une somme de processus élémentaires conséquence de la photoionisation en couche interne d'une distribution d'agrégats neutres. Il rend compte des propriétés de la distribution et non d'un agrégat parent déterminé.

### 1.2.2.3 Dispositif expérimental

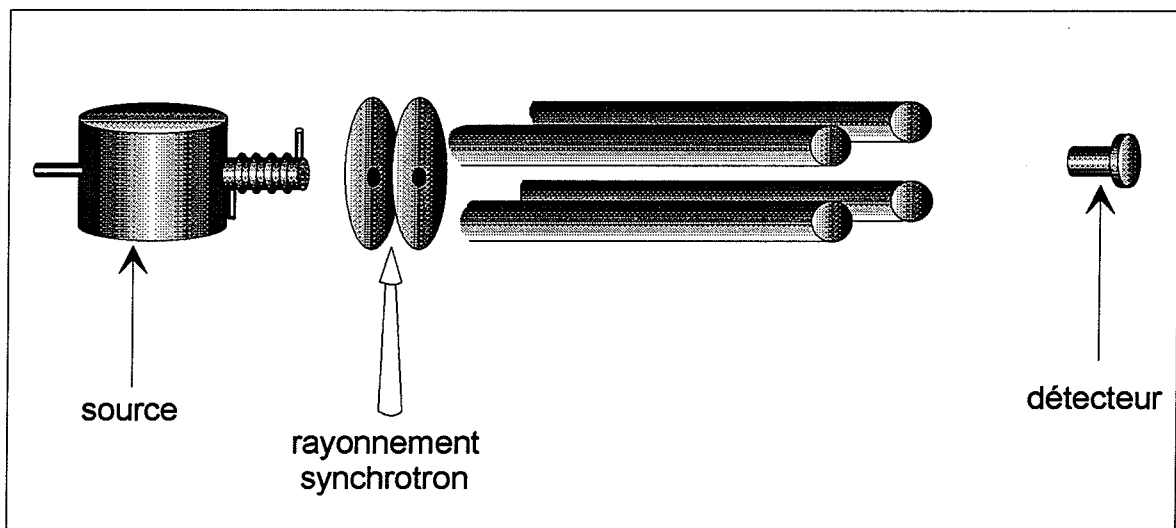


figure 1.18 - *Dispositif expérimental*



L'expérience est constituée d'une source dont la distribution d'agrégat interagit avec le rayonnement synchrotron focalisé perpendiculairement au jet. Les agrégats ionisés sont ensuite triés en masse par un quadrupole et détectés par un channeltron relié à un système de comptage. Nous avons utilisé le rayonnement synchrotron selon les deux modes décrits dans le chapitre 1.1.2.2.

#### 1.2.2.4 Méthode utilisée

Afin de pallier le manque d'information sur l'agrégat parent excité en couche interne, nous avons mis au point une procédure expérimentale spécifique au tellure permettant d'identifier les processus élémentaires subséquents à l'excitation.

Cette méthode repose d'une part sur la particularité de la vapeur composée principalement de dimères et de pentamères : l'agrégat excité est donc déterminé ce qui nous permet d'identifier les différentes voies de fragmentation. D'autre part nous pouvons nous appuyer sur les résultats obtenus lors de la photoionisation en couche interne des atomes d'iode [10] et de Xénon [11]. Par comparaison aux profils de résonance, nous pouvons déterminer les processus élémentaires de relaxation dans ces agrégats. A la lumière de ces résultats nous avons pu ensuite extraire des informations des profils de photoionisation d'une distribution d'agrégat neutres  $Te_n$

## Références

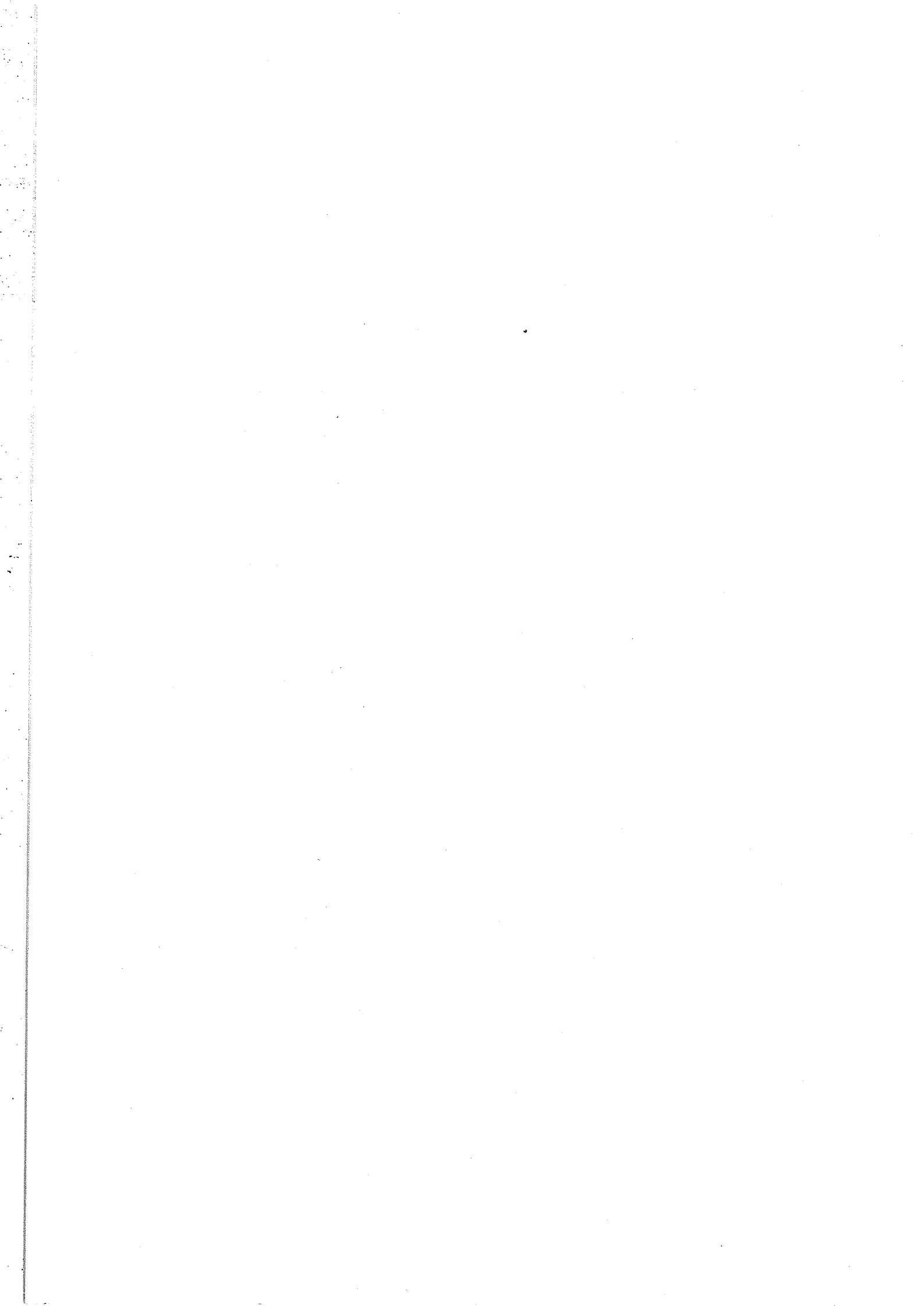
- [1] Thèse J. Ph. Roux  
Photoionisation et photofragmentation d'agrégats d'agrégats d'alcalin,  
chap 2, 1988, Orsay
- [2] W. C. Wiley et I. H. McLaren  
Rev. Sci. Inst. **26**, 1150 (1955)
- [3] "Introduction to to synchrotron radiation"  
G. Margaritondo, Oxford University Press, 1988
- [4] Thèse R. Thissen  
Photoionisation double à l'aide du rayonnement synchrotron  
1993, Univ. Liège
- [5] "Introduction to mass spectrometry Instrumentation and techniques"  
J. Roboz, Interscience Publisher, Wiley, 1968
- [6] "Applied charged particule optics"  
A. Septier, Academic Press, 1980
- [7] Thèse d'état P. Morin  
Etude par spectroscopie photoélectronique de l'ionisation de quelques molécules simples  
p47, Orsay, 1983
- [8] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux, D. Pavolini, F. Spiegelmann  
J. Chem. Phys. **87**, 5694 (1987)

[9] Thèse Marta de Frutos  
Effets collectifs dans les agrégats  
Orsay, 1992

[9] L. Nahon, A. Svensson and P. Morin  
Phys. Rev. A **43**, 2328 (1991)

[10] U. becker, D. Szostak, H. G. Kerkhoff, M. Kupsch, B. Langer,  
R. Wehlitz, A. Yagishita, T. Hayaishi, Phys. Rev. A **39**, 3902 (1989)

1





## Chapitre 2

# Stabilité des agrégats de tellure

De nombreuses expériences menées sur les agrégats métalliques vis à vis de leur stabilité ont révélé l'évolution de leurs propriétés électroniques et géométriques avec la taille. Elles ont notamment permis de valider la description de ces agrégats par le modèle en couche. Des expériences similaires sur les agrégats de tellure devraient notamment nous renseigner sur leur structure géométrique qui soulève beaucoup d'interrogations.

Nous décrirons d'abord brièvement les points essentiels concernant la structure du tellure où apparaîtront les motivations pour le choix de cet élément. Nous définirons ensuite le cadre théorique, basé essentiellement sur des théories statistiques, dans lequel nous évoluerons afin d'obtenir des méthodes nous permettant d'avoir accès aux énergies de dissociation à partir de nos résultats expérimentaux. Nous exposerons les hypothèses et les approximations nécessaires à la validation de notre modèle. Nous présenterons ensuite les résultats expérimentaux des expériences d'évaporation unimoléculaire et de photoévaporation des agrégats de tellure ainsi que la méthode qui nous a permis de calculer les énergies de dissociation de ces agrégats pour des tailles comprises entre 5 et 35 que nous analyserons et interpréterons.

## 2.1 Structure du tellure

Il est nécessaire de rappeler la structure cristalline du tellure d'où découlent certaines de ses propriétés. Nous ferons un parallèle avec le sélénium sous sa forme la plus stable qui possède de fortes similarités avec le tellure. Leur structure, typique des éléments du groupe VI, est trigonale, composée de chaînes spiralées de tailles variables le long de l'axe  $c$  d'une cellule hexagonale (fig 2.1) ( $a=4.47\text{\AA}$  et  $c=5.91\text{\AA}$ ). A l'intérieur d'une même chaîne moléculaire chaque atome forme avec ses deux voisins une liaison covalente. La distance avec deux atomes voisins est de  $2.37\text{\AA}$  pour le sélénium et  $2.86\text{\AA}$  pour le tellure.

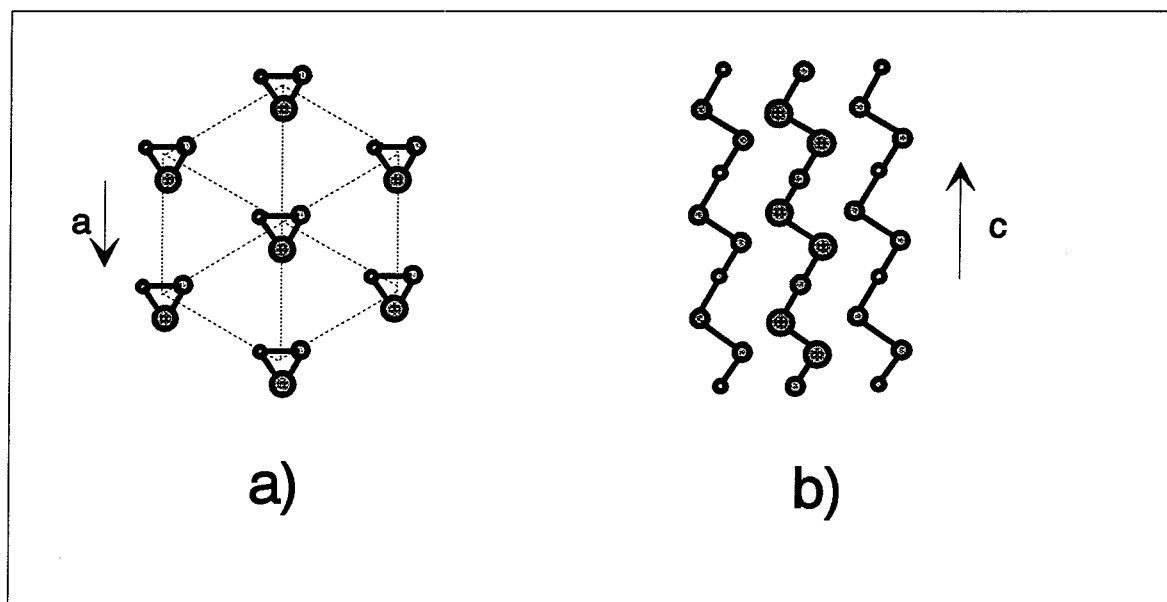


figure 2.1 - Structure du tellure sous sa forme cristalline projeté a) dans la direction  $[100]$  b) le long de l'axe  $c$ . La taille des points représente l'éloignement des atomes de tellure par rapport à la position d'observation.



Les atomes de deux chaînes voisines subissent une interaction de type Van der Waals. La plus petite distance entre deux atomes appartenant à deux chaînes différentes est  $2.37\text{\AA}$  pour le selenium et  $3.49\text{\AA}$  pour le tellure [1-3]. Cette anisotropie dans les liaisons atomiques est à l'origine de certaines de leurs propriétés qui diffèrent entre les deux éléments car elle est plus forte dans le selenium :

- Le niveau de Fermi dépend du voisinage des chaînes spiralées, ce qui implique que nous retrouvons une différence dans le gap des deux semiconducteurs : 1.80 eV pour le selenium et 0.33 eV pour le tellure.

- La sublimation du solide est différente. La vapeur de tellure contient essentiellement du  $Te_2$  accompagné d'une faible portion de  $Te_5$  alors que la vapeur de selenium est constituée de molécules  $Se_5$ ,  $Se_6$  et  $Se_7$  ( $Se_6$  étant la plus abondante). Cette différence peut être interprétée par la faible interaction Van der Waals entre les chaînes dans le tellure.

- Sous sa forme amorphe, le tellure est composé de chaînes [4] alors que le selenium de chaînes et d'anneaux qui ont la forme d'une couronne [5]. Notons aussi que le selenium existe sous des formes  $\alpha$  et  $\beta$ -monoclinique qui n'ont pas été détectées dans le tellure.

Les simulations des processus de nucléation des agrégats de tellure et de selenium à partir du collage et du refroidissement des molécules présentes dans la vapeur ne reproduisent pas les intensités observées dans les spectres de masse. Pour le selenium, bien que le spectre de masse montre une périodicité de 6-7 atomes en accord avec une croissance basée à partir des éléments présents dans la vapeur, l'interprétation quantitative des intensités relatives ne peut être interprétée [6]. Les spectres de masse de tellure n'offrent pas l'alternance paire-impair que l'on s'attendrait à observer à la vue de la composition de la vapeur [7]. Bien que les propriétés de l'état solide doivent être présentes dès la phase moléculaire, on peut penser que des modifications entre l'interaction des atomes apparaissent dans les agrégats ce qui entraînerait une modification de leurs propriétés.

## 2.2 Cadre théorique

En premier lieu nous décrirons statistiquement l'agrégat comme entité ainsi qu'un mécanisme de dissociation possible. Puis nous considérerons l'évolution d'un ensemble d'agrégats et sous quelles hypothèses nous pouvons le modéliser. Nous étudierons ensuite l'évaporation unimoléculaire [8] à partir d'agrégats répondant aux exigences de ce modèle et comment nous pouvons dégager les bases d'une méthode nous permettant de calculer les énergies de dissociation et sous quelles conditions.

### 2.2.1 Le modèle statistique

#### 2.2.1.1 Le modèle

Nous allons utiliser un modèle similaire de celui d'Einstein [9] décrivant les vibrations dans le solide. Les  $n$  atomes constituant l'agrégat vibrent autour de leur position d'équilibre selon  $s = 3n - 6$  modes de vibrations que l'on modélise comme autant d'oscillateurs harmoniques quantiques ayant tous la même fréquence de vibration  $\nu_0$  (fréquence de Debye du solide). Cette hypothèse de l'unicité repose sur le peu de variation entre la fréquence de vibration des atomes dans le dimère et dans le solide. Elle est environ de  $10^{12} s^{-1}$  pour les éléments que nous étudions. Ce système est thermodynamiquement isolé et caractérisé par son énergie interne  $E^*$  qui se distribue statistiquement sur les modes de vibration sous forme de quanta  $(1/2 + n)h\nu_0$  avec une fréquence de renouvellement de l'ordre de  $\nu_0$ . Cette redistribution se fait de manière chaotique ce qui implique que toutes les configurations sont équiprobables. Nous pouvons donc évoluer dans le cadre de l'ensemble microcanonique.

#### 2.2.1.2 Mécanismes statistiques de l'évaporation

Notre système contient  $p = \frac{E^*}{h\nu_0}$  quanta. Un agrégat se dissocie lorsque s'accumule sur un mode dissociatif une quantité d'énergie supérieure à l'énergie de dissociation, c'est à dire une nombre de quanta supérieure à  $p_0 = \frac{D}{h\nu_0}$  où  $D$  représente l'énergie de dissociation de ce mode

(ie l'énergie qu'il faut apporter pour dissocier le fragment rattaché à ce mode). Le nombre de modes dissociatifs est déterminé par le nombre d'atomes en surface ou le nombre de combinaisons de groupe d'atomes pouvant physiquement s'évaporer selon que l'on considère l'évaporation d'un monomère ou d'un n-mère. Nous ferons l'hypothèse qu'aucune barrière de potentiel n'est associée à ce processus.

### 2.2.1.3 Calculs

Comme nous nous sommes placés dans le cadre de l'ensemble microcanonique, la probabilité pour qu'un événement se réalise est déterminée par le rapport du nombre d'état de l'espace des phases qui réalisent cet événement au nombre total d'événement. La formule de Kassel [10] nous indique la probabilité par unité de temps d'évaporation d'un atome ou d'un groupe d'atome d'un agrégat :

$$P = \nu_0 n_d \frac{\Omega(E^*, D_n)}{\Omega(E^*)} \quad (2.1)$$

où  $n_d$  représente le nombre d'atomes ou de groupes d'atomes susceptibles d'évaporer,  $\Omega(E^*, D_n)$  représente le nombre d'états ayant accumulé une énergie supérieure à  $D_n$  sur un mode :

$$\Omega(E^*, D_n) = \frac{\prod_{n=1}^{s-1} (E^* - D_n + nh\nu_0)}{h\nu_0^{(s-1)} (s-1)!} \quad (2.2)$$

et  $\Omega(E^*)$  le nombre d'états total accessible :

$$\Omega(E^*) = \frac{\prod_{n=1}^{s-1} (E^* + nh\nu_0)}{h\nu_0^{(s-1)} (s-1)!} \quad (2.3)$$

soit lorsque  $(s-1)h\nu_0 \ll E^* - D_n$  la formule de Kassel devient :

$$P = \nu_0 n_d \left( \frac{E^* - D_n}{E^*} \right)^{3n-7} \quad (2.4)$$

Cette probabilité peut être exprimée en temps d'évaporation qui correspond au temps au bout duquel l'agrégat constitué de  $n$  atomes, d'énergie interne  $E^*$  a évaporé un atome ou un groupe d'atomes dont l'énergie de dissociation est  $D_n$  :

$$\tau = \frac{1}{\nu_0 n_d} \left( 1 - \frac{D_n}{E^*} \right)^{-(3n-7)} \quad (2.5)$$

La limite de cette probabilité pour  $n$  qui tendant vers l'infini est connu sous la forme de la loi d'Arrhénius [11] qui nous donne la probabilité par unité de temps et de surface pour qu'un atome ou un groupe d'atomes soit évaporé de la surface d'un solide dont la chaleur latente de vaporisation est  $D$  :

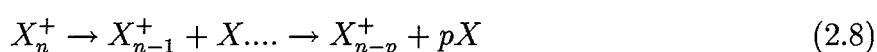
$$P = \nu_0 e^{-\frac{D}{kT}} \quad (2.6)$$

où nous avons utilisé la définition microcanonique de la température :

$$kT = \frac{E^*}{s-1} \quad (2.7)$$

#### 2.2.1.4 Conséquences

Les agrégats ont donc une durée de vie qui dépend du rapport  $\frac{D}{E^*}$  (formule 2.5). Des agrégats suffisamment chauds peuvent donc subir des évaporations successives, par exemple si l'on ne considère que l'évaporation de monomères :



A chaque étape est associé un temps d'évaporation  $\tau_n$ , et l'énergie interne de l'agrégat issu de chaque évaporation se retrouve diminuée de l'énergie de dissociation correspondant au canal emprunté (L'énergie cinétique d'éjection étant négligée). Les agrégats se refroidissent à chaque étape et se fragmenteront de plus en plus lentement. A chaque étape l'agrégat fils a une énergie interne qui est diminuée de  $D$  par rapport à celle du parent ; le rapport  $\frac{E^*}{D}$  est diminué de un. Il est intéressant de remarquer que chaque séquence d'évaporation diffère dans le temps de plusieurs ordres de grandeur (cf tableau 2.1). Ceci est d'autant plus vrai que les agrégats sont petits.

n E/D	1.2	2.2	3.2
13	$> 10^2$	$4.1 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$
14	$> 10^2$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$7.1 \cdot 10^{-9}$
15	$> 10^2$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-8}$
18	$> 10^2$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$
19	$> 10^2$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
20	$> 10^2$	$9.1 \cdot 10^{-1}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$

**tableau 2.1** - *Durée de vie calculées en secondes pour des agrégats de taille  $n$  dont la fréquence de Debye  $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  pour différent rapport de l'énergie interne rapportée à l'énergie de dissociation. Chaque évaporation diminue ce rapport de 1.*

## 2.2.2 Notion d'ensemble en évaporation

Une des difficultés inhérentes au modèle statistique est que nous ne connaissons pas la distribution en énergie interne de nos agrégats mis à part le fait qu'elle est bornée par une valeur maximale. Un moyen de pallier ce manque d'information est d'étudier l'évaporation unimoléculaire des agrégats provenant d'un ensemble en évaporation tel qu'il a été défini par Klots [12][13].

### 2.2.2.1 Définition

Un ensemble en évaporation est une distribution de particules énergétiquement isolées qui possèdent chacune une énergie interne et qui vérifie les propriétés suivantes:

- On peut dissiper l'énergie interne de chaque particule par évaporation d'un constituant.
- chaque particule provient d'au moins une évaporation depuis le dernier échange d'énergie avec l'extérieur.

### 2.2.2.2 Propriétés

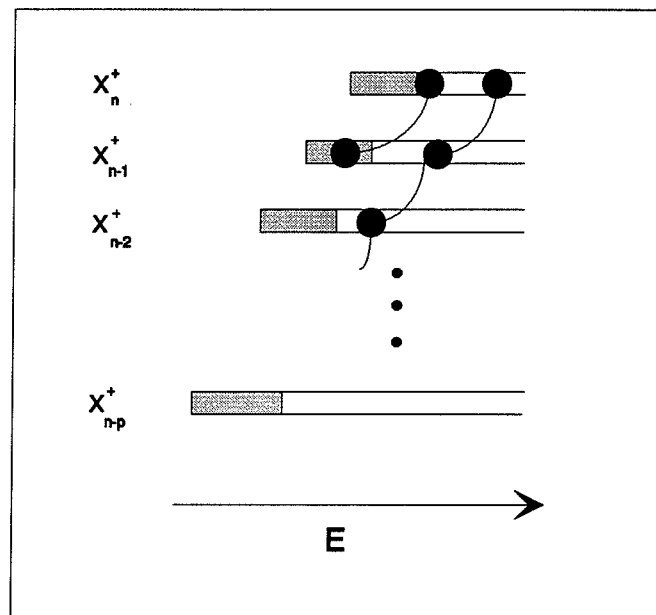
Considérer nos agrégats comme étant un ensemble en évaporation impose des contraintes très fortes sur l'énergie interne de ces derniers. A chaque agrégat d'énergie interne  $E^*$  est attachée une durée de vie théorique  $\tau$  qui dépend du modèle statistique considéré et de la dynamique d'évaporation envisagée. Cette durée de vie reflète la capacité de l'agrégat d'évaporer en un certain laps de temps un constituant selon le processus :

$$X_n \rightarrow X_{n-p} + X_p \quad (2.9)$$

avec le bilan énergétique:

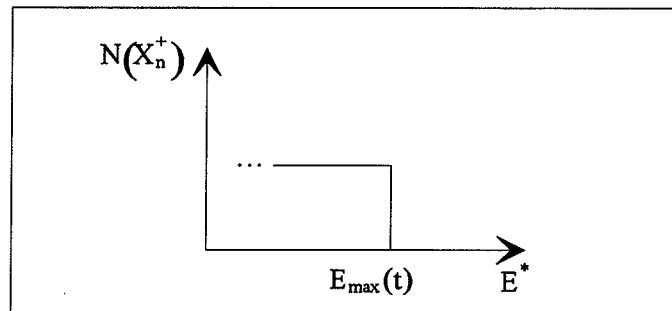
$$E_n^* = E_{n-p}^* + E_p^* + D_{n,p} + \epsilon \quad (2.10)$$

où l'énergie cinétique d'éjection  $\epsilon$  sera négligée dans notre bilan [7]. Nous nous contenterons de traiter le cas de l'éjection d'un monomère pour des raisons de simplicité ( $p=1$ ).



**figure 2.2** - représentation schématique des cascades d'évaporation durant un temps  $t$ . Les valeurs des énergies internes correspondant à des agrégats stables pendant cet intervalle de temps sont en gris.

Le principe de nos expériences d'unimoléculaire étant d'observer les agrégats dans une fenêtre de temps déterminé par notre dispositif expérimental (cf chap 1.2.1), nous allons en déduire ce que cela implique sur les énergies internes des agrégats. Le dernier échange d'énergie a lieu lors de l'interaction des agrégats avec le faisceau laser (temps  $t'_1$ ) : les particules de notre ensemble en évaporation sont donc des agrégats ionisés. Ces agrégats ionisés sont d'abord triés en masse dans une première fenêtre de temps  $\tau_{tri} = t_1 - t'_1$ . Nous nous plaçons dans l'hypothèse d'un ensemble en évaporation. L'énergie interne de chaque taille d'agrégat est majorée par l'énergie maximale qu'il peut emmagasiner sans avoir évaporé à l'instant  $t_1$  (fig 2.3). Nous la dénommerons  $E_{max}^n(t_1)$ .



**figure 2.3** - *Distribution des agrégats de taille  $X_n^+$  en fonction de leur énergie interne à un temps  $t$ . Nous remarquons que les agrégats ayant une énergie interne supérieure à  $E_{max}$  ont déjà évaporé au temps  $t$ .*

Elle est aussi minorée par celle d'un agrégat de taille supérieure qui a évaporé juste à l'instant  $t_1$ . Celle-ci est égale à :

$$E_{min}^n(\tau_{tri}) = E_{max}^{n+1}(\tau_{tri}) - D_{n,1} \quad (2.11)$$

Nous pouvons d'abord considérer en première approximation que les énergies de dissociation sont identiques, si l'on fait abstraction de leur structure locale dans le domaine de masse considéré :

$$D_{n+1} \sim D_n \equiv D \quad (2.12)$$

Par ailleurs la différence entre les énergies maximales de taille adjacentes ne diffèrent que de  $3kT$  [8] :

$$E_{max}^{n+1}(\tau) \sim E_{max}^n(\tau) \quad (2.13)$$

D'après (2.11) nous pouvons donc déduire que la distribution en énergie des agrégats issu d'un ensemble en évaporation est d'environ  $D$ .



### 2.2.2.3 Allure de la distribution en énergie

Intéressons nous maintenant à la forme de la distribution [8] en énergie interne. A cet effet calculons le nombre d'agrégats  $X_n$  possédant l'énergie interne  $E$  à l'instant  $t$ . Nous nous plaçons pour des raisons de commodité dans le cas où seule l'évaporation d'un monomère est présente :

$$\frac{dN_{n+1}(E+D, t)}{dt} = -P_{n+1}(E+D)N_{n+1}(E+D, t) \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} &+ P_{n+2}(E+2D)N_{n+2}(E+2D, t) \\ \frac{dN_n(E, t)}{dt} &= -P_n(E)N_n(E, t) + P_{n+1}(E+D)N_{n+1}(E+D, t) \end{aligned} \quad (2.15)$$

$P_k(E)$  étant défini en (2.4). Puisque les étapes de formation et de disparition ne concernent pas les mêmes agrégats conformément à ce qui a été établi précédemment, nous pouvons résoudre ce système d'équation différentielles en découplant les termes provenant de la dernière séquence d'évaporation.

Le nombre d'agrégats possédant au temps  $t$  l'énergie  $E$  est :

$$N_n(E, t) \propto e^{-P_n(E)t} - e^{-P_{n+1}(E+D)t} \quad (2.16)$$

Cette distribution de l'énergie interne peut être considérée comme étant rectangulaire et de largeur égale à  $D$  (cf fig 2.4)

### 2.2.2.4 Conclusion

Nous disposons donc à l'entrée de notre premier temps de vol de paquets d'agrégats séparés en masse ayant tous une distribution d'énergie constante, décalée d'environ  $3kT$  entre masses adjacentes et bornée sur un intervalle dont la largeur est égale à l'énergie de dissociation  $D$ .

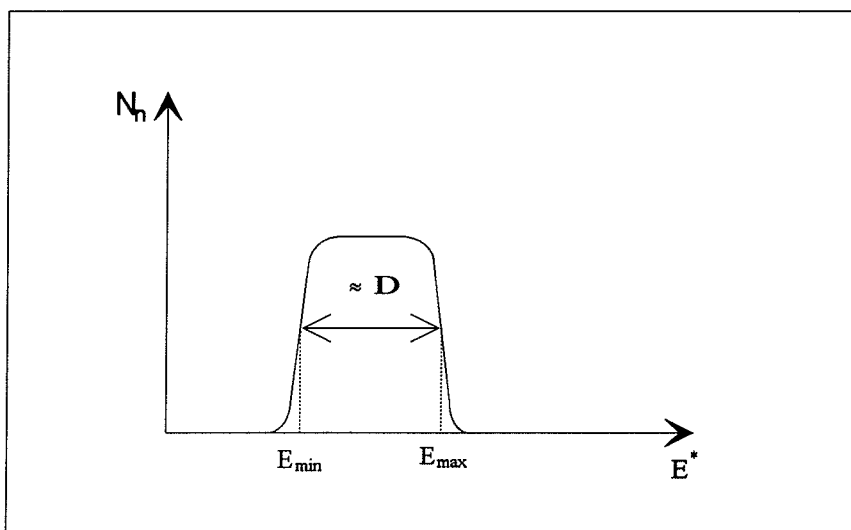
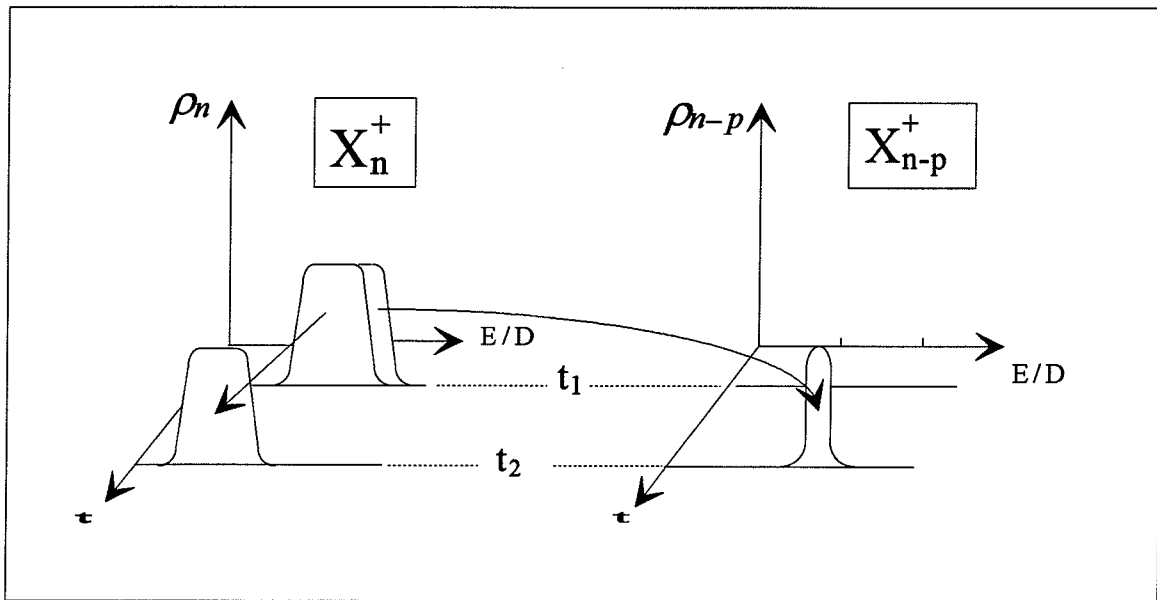


figure 2.4 - Allure de la distribution interne d'un agrégat provenant d'un ensemble en évaporation et satisfaisant les approximations faites précédemment.

## 2.2.3 Caractéristiques d'un ensemble en évaporation

### 2.2.3.1 Taux de fragmentation

Une deuxième fenêtre d'observation (cf chap 1.2.1) nous permet d'étudier une taille choisie pendant un intervalle de temps égal à  $t_2 - t_1$ . L'énergie maximale de la distribution qui permet de rester stable est plus faible car nous avons montré que les processus de dissociation croissaient avec le temps. L'énergie minimale quant à elle ne change pas. Appelons  $E_1$  l'énergie maximale à  $t_1$  et  $E_2$  l'énergie maximale à  $t_2$ . Tous les agrégats dont l'énergie interne est comprise entre  $E_1$  et  $E_2$  se fragmenteront une et une seule fois (fig 2.5).



**figure 2.5** - Représentation schématique de la distribution en énergie interne de  $X_n^+$  et de  $X_{n-p}^+$  produit d'évaporation aux instants  $t_1$  et  $t_2$ . La zone grisée représente la fraction des agrégats parents qui vont se dissocier pendant l'intervalle de temps  $t_1 - t_2$ .

Exprimons le taux de dissociation  $F_n$  associé à l'évaporation de l'agrégat  $X_n^+$  pendant l'intervalle de temps  $t_2 - t_1$  :

$$F_n = \frac{E_1^n - E_2^n}{D} \quad (2.17)$$

En exprimant l'énergie avec la loi d'Arrhénius nous obtenons :

$$F_n = (3n - 7) \left[ \frac{1}{\ln t_1 \nu_0 n_d} - \frac{1}{\ln t_2 \nu_0 n_d} \right] \quad (2.18)$$

Le taux d'évaporation croît linéairement avec la taille et suit un comportement universel [14] quelque soit la nature de l'agrégat. Comme nous avons accès au taux de dissociation expérimental, nous pouvons aisément vérifier si nous évoluons ou non dans le cadre d'un ensemble en évaporation.

### 2.2.3.2 Température

La température des agrégats qui forment un ensemble en évaporation est uniquement déterminée par les fenêtres de temps expérimentales. En effet, en utilisant la loi d'Arrhénius nous obtenons :

$$\frac{kT}{D} = \frac{1}{\ln t\nu_0 n_d} \quad (2.19)$$

en substituant cette équation dans (2.18) et en définissant la température des agrégats par  $T = \sqrt{T_1 T_2}$ , l'expression de la température devient :

$$\frac{kT}{D} = \sqrt{\frac{1}{G_{n,t_1} G_{n,t_2}}} \quad (2.20)$$

où nous avons introduit le facteur de Gspann [15]  $G_{n,t}$  qui évolue très lentement en fonction de la taille et du temps  $t$  d'évaporation. Il ne dépend en fait que du dispositif expérimental pour l'intervalle de taille dans lequel nos approximations sont valables :

$$G_{n,t} \sim G \sim 20 \quad (2.21)$$

Nous pouvons introduire la notion de température réduite qui est définie par :

$$\Theta = \frac{kT}{D} \quad (2.22)$$

En substituant dans (2.20), nous déduisons que :

$$\Theta \sim \frac{1}{G} \quad (2.23)$$

### 2.2.4 Détermination des énergies de dissociation

Comme le taux de fragmentation, dans un ensemble en évaporation, suit une loi universelle et indépendante de l'élément considéré, nous ne pouvons déterminer les énergies de dissociation que si nous observons des déviations par rapport à la droite de fragmentation. De plus si il existe une seule voie de fragmentation nous ne pouvons avoir accès qu'à des valeurs relatives.

C'est pourquoi nous ne pouvons accéder aux énergies de dissociation absolues que si plusieurs canaux de fragmentation entrent en compétition. Nous utiliserons alors les rapports de branchement entre les différents taux qui dépendent des probabilités d'évaporation:

$$\frac{F_{n,p}}{F_{n,q}} = \frac{P_n(X_n^+ \rightarrow X_{n-p}^+ + X_p)}{P_n(X_n^+ \rightarrow X_{n-q}^+ + X_q)} \quad (2.24)$$

Pour les grandes tailles il n'est pas nécessaire d'exprimer les probabilités d'évaporation en fonction de leur dynamique mais seulement de leur limite qui est l'équation de Boltzmann [8] :

$$\frac{F_{n,p}}{F_{n,q}} = \exp - \frac{D_{n,q}^+ - D_{n,p}^+}{kT} \quad (2.25)$$

où  $D_{n,k}^+$  représente l'énergie de dissociation associée à un k-mère.

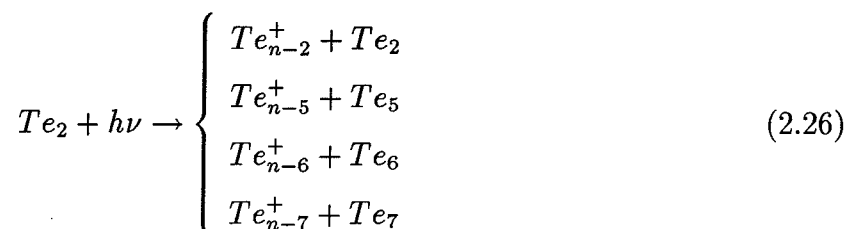
## 2.3 Energies de dissociation des agrégats de tellure

Nous présenterons dans ce chapitre les résultats expérimentaux provenant des expériences d'évaporation unimoléculaire effectuées sur des agrégats de tellure [16]. Nous nous attacherons ensuite à exposer la méthode qui nous a permis d'extraire les énergies de dissociation en insistant sur la cohérence interne de notre méthode. Nous évoquerons aussi les expériences de photoévaporation qui ont été nécessaires pour compléter certains résultats.

### 2.3.1 Résultats expérimentaux

La méthode expérimentale relative à l'étude de l'évaporation unimoléculaire des agrégats de tellure est décrite dans le chapitre 1.2. Nous avons utilisé un laser à excimère ( $h\nu = 6.42$  eV) pour ioniser la distribution initiale d'agrégats neutres et obtenir des agrégats  $Te_n^+$ . Rappelons que le paquet d'agrégats parents sélectionné dans un premier temps de vol est freiné juste avant de pénétrer à l'intérieur d'un second temps de vol. Les agrégats n'ayant subi aucune évaporation précéderont dans le deuxième temps de vol ceux, plus légers, qui ont évaporé (un groupe d'atome neutre) dans le premier temps de vol.

Les expériences effectuées sur des agrégats  $Te_n^+$  dont la taille est comprise entre 5 et 40 atomes ont mis en évidence la compétition entre plusieurs canaux de fragmentation associée à des pertes de groupe comprenant 2,5,6 et 7 atomes.



Nous avons regroupé (fig 2.6 et 2.7) les spectres d'évaporation unimoléculaire des agrégats de tellure  $Te_n^+$  pour différentes tailles comprises entre  $n=5$  et  $n=40$  atomes. Les agrégats

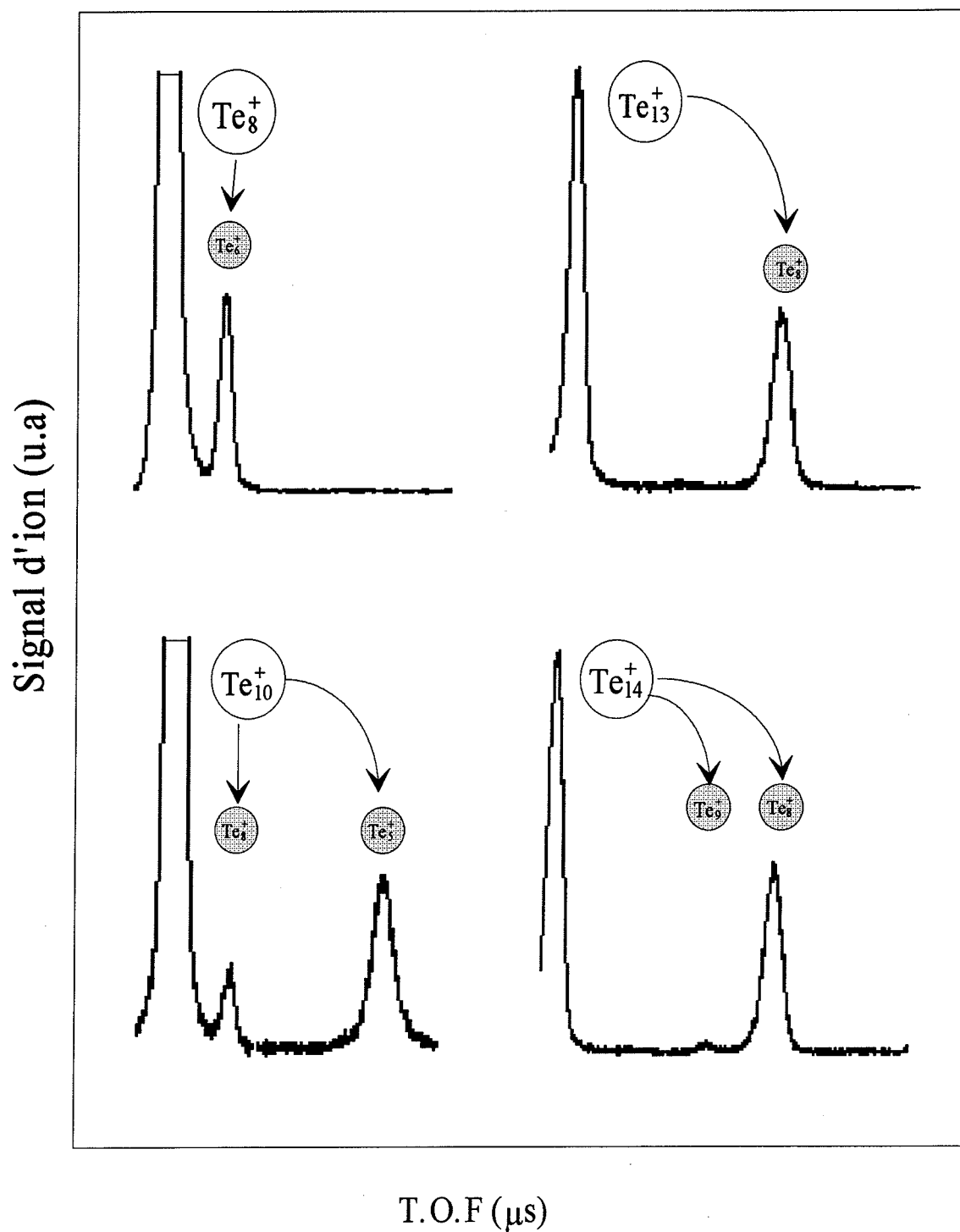


figure 2.6 - Spectres d'évaporation unimoléculaire de  $Te_8^+$ ,  $Te_{10}^+$ ,  $Te_{13}^+$  et  $Te_{14}^+$ . Le canal de dissociation le plus probable est celui de plus grande intensité.

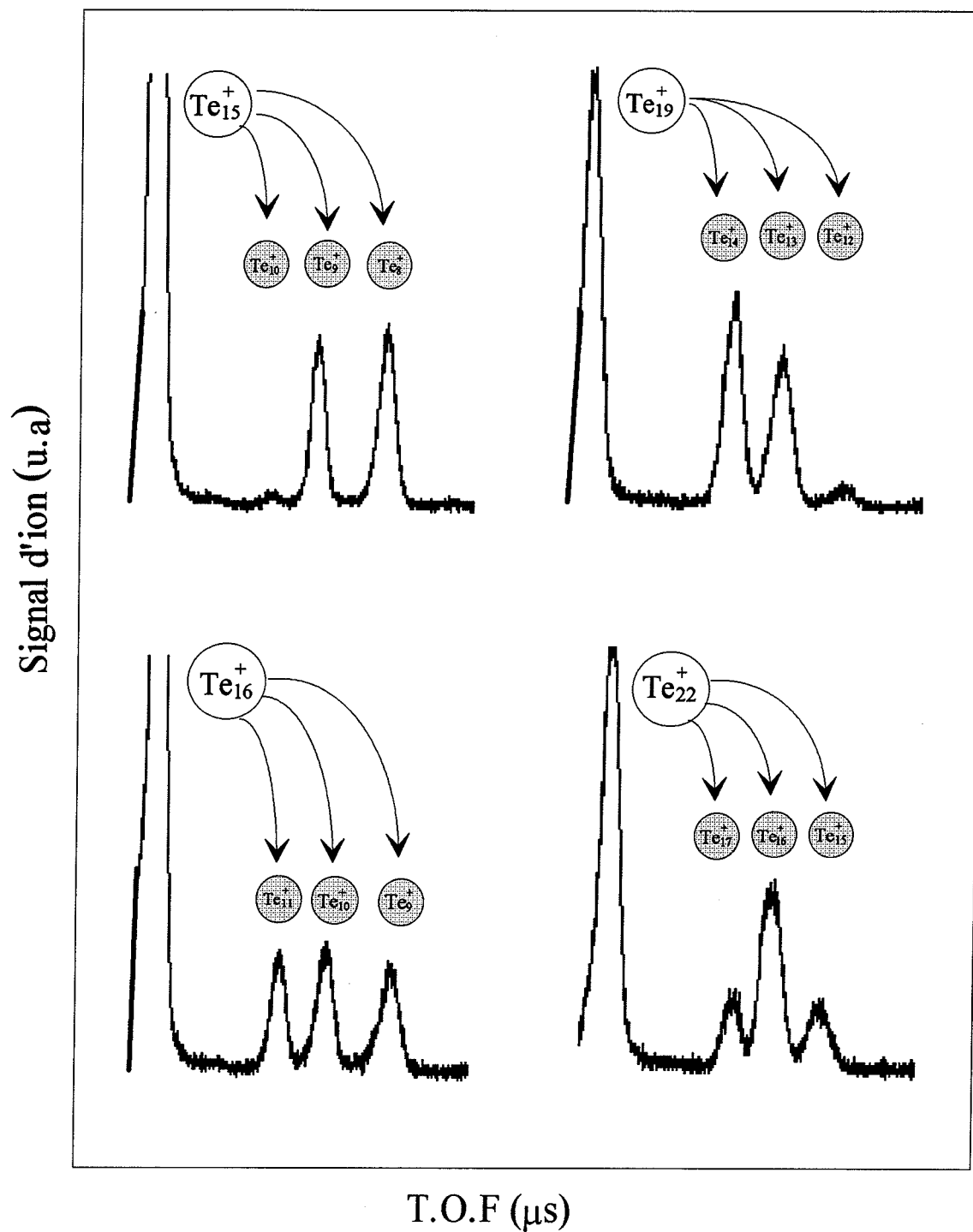


figure 2.7 - Spectres d'évaporation unimoléculaire de  $\text{Te}_{15}^+$ ,  $\text{Te}_{15}^+$ ,  $\text{Te}_{19}^+$  et  $\text{Te}_{22}^+$ . Le canal de dissociation le plus probable est celui de plus grande intensité.



parent $Te_n^+$	fragments $Te_{n-i}^+$						
	1	2	3	4	5	6	7
5		100					
6		100					
7		100					
8		100					
9		100					
10		31			69		
11					14	86	
12					87	10	3
13					100		
14					4	96	
15					4	47	49
16					34	36	30
17					67	31	2
18					47	51	2

parent $Te_n^+$	fragments $Te_{n-i}^+$						
	1	2	3	4	5	6	7
19					58	39	3
20					58	39	3
21					27	68	5
22					22	56	22
23					35	47	18
24					41	48	11
25					43	48	9
26					47	45	8
27					45	48	7
30					45	46	9
35					58	42	
40					67	33	
$\infty$	1	87	1		11		

tableau 2.1 - Taux relatifs de dissociation unimoléculaire  $F_{n,i}$  obtenus à partir des mesures faites sur les spectres d'évaporation unimoléculaire. On a adjoint la composition de la vapeur de tellure ( $370^\circ C$ ,  $10^{-2}$  torr).

constitués de 5 à 9 atomes éjectent un dimère, ceux comprenant 11 à 35 atomes possèdent 3 canaux en compétition dont les groupes d'atome éjectés sont  $Te_5$ ,  $Te_6$  et  $Te_7$ . Le cas intermédiaire est réalisé pour  $Te_{10}^+$  où coexiste à la fois l'évaporation d'un dimère et d'un pentamère. La composition de la vapeur de tellure (87 de  $Te_2$  et 11 de  $Te_5$ ) nous laisse supposer que l'évaporation de dimère redevient prépondérante lorsque la taille  $n$  des agrégats augmente.

Afin d'extraire des informations de ces expériences, il est nécessaire de calculer les taux relatifs de dissociation unimoléculaire entre les différents canaux en compétition d'un agrégat parent  $Te_n^+$  :

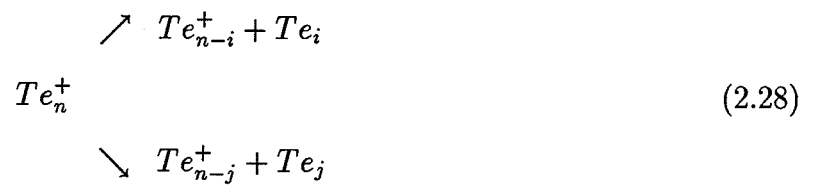
$$F_{n,i} = \frac{I_{n-i}}{I_{n-2} + I_{n-5} + I_{n-6} + I_{n-7}} \quad (2.27)$$

où  $F_{n,i}$  est associé à la perte d'un groupe d'atome  $Te_i$  d'un agrégat parent  $Te_n^+$  et où  $I_{n-k}$  représente l'intensité du fragment  $Te_{n-k}^+$ . Ces taux ont été calculés pour tous les spectres et les valeurs rassemblées dans le tableau 2.2.

### 2.3.2 Energies de dissociation

Nous faisons l'hypothèse que les agrégats de tellure peuvent être modélisés par le modèle d'Einstein et que la dynamique de l'évaporation peut être décrite par la formule de Kassel ce qui implique l'absence de barrière associée à ce mécanisme. Il faudra aussi vérifier que les agrégats ne contiennent pas de groupe d'atomes  $Te_p$  préformés.

Nous sommes en présence d'un phénomène d'évaporation unimoléculaire mettant en compétition plusieurs canaux de dissociation pour la grande majorité des agrégats observés (cf fig 2.6, fig 2.7). Nous faisons aussi l'hypothèse que les agrégats sont à l'équilibre thermodynamique. Le rapport entre les taux de dissociation de deux canaux en compétition :



peut être alors approximée par la loi de Boltzmann :

$$\frac{F_{n,i}}{F_{n,j}} = \exp \frac{D_{n,j}^+ - D_{n,i}^+}{kT} \quad (2.29)$$

où  $F_{n,k}$  représente le taux de fragmentation d'un agrégat  $Te_n^+$  suivant la voie  $Te_n^+ \rightarrow Te_{n-k}^+ + Te_k$  et  $D_{n,k}^+$  l'énergie nécessaire à cette réaction. Le chapitre suivant nous explicitera la méthode utilisée afin d'extraire les énergies de dissociation.

### 2.3.2.1 Méthode

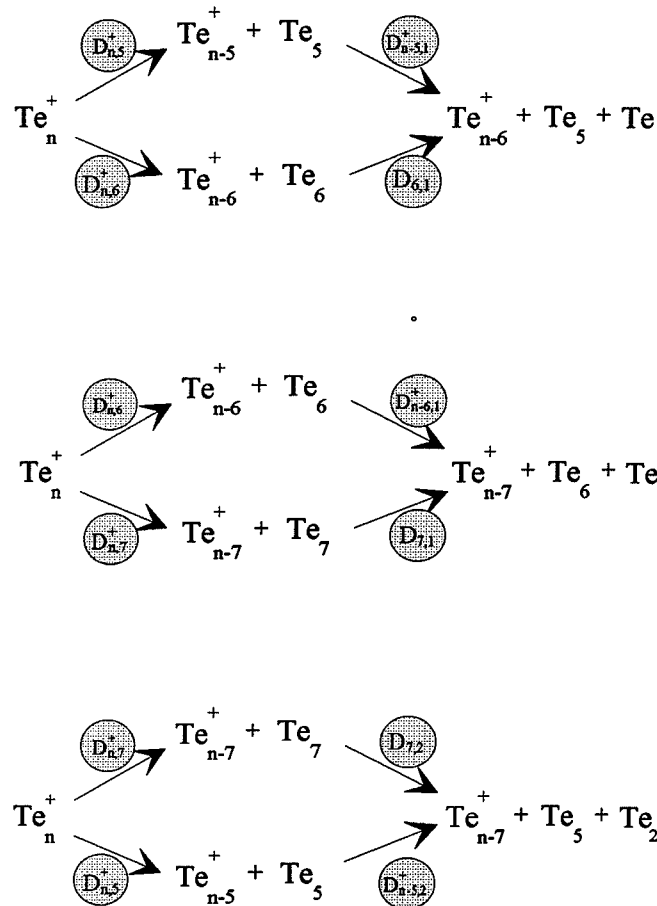
Les taux d'évaporation unimoléculaire où apparaissent les trois canaux ( $11 \leq n \leq 35$  excepté  $n=12,13$  et  $14$ ) nous permet de déduire de (2.29) trois relations :

$$D_{n,6}^+ = D_{n,5}^+ + kT \log \frac{I_{n,5}}{I_{n,6}} \quad (2.30)$$

$$D_{n,7}^+ = D_{n,5}^+ + kT \log \frac{I_{n,5}}{I_{n,7}} \quad (2.31)$$

$$D_{n,7}^+ = D_{n,6}^+ + kT \log \frac{I_{n,6}}{I_{n,7}} \quad (2.32)$$

Seules deux sont linéairement indépendantes et n'importe laquelle des trois peut s'obtenir à l'aide des deux autres. Nous allons maintenant utiliser des égalités entre les énergies de dissociation déduites de cycles thermodynamiques. Chaque flèche est accompagnée de l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu :



où  $D_{6,1}$ ,  $D_{7,1}$  et  $D_{7,2}$  sont les énergies de dissociation associées respectivement aux voies d'évaporation  $Te_6 \rightarrow Te_5 + Te$ ,  $Te_7 \rightarrow Te_6 + Te$  et  $Te_7 \rightarrow Te_5 + Te_2$ . L'énergie totale à fournir étant indépendante du chemin par lequel on obtient le produit de notre réaction, nous pouvons écrire les bilans suivant :

$$D_{n,5}^+ + D_{n-5,1}^+ = D_{n,6}^+ + D_{6,1} \quad (2.33)$$

$$D_{n,6}^+ + D_{n-6,1}^+ = D_{n,7}^+ + D_{7,1} \quad (2.34)$$

$$D_{n,5}^+ + D_{n-5,2}^+ = D_{n,7}^+ + D_{7,2} \quad (2.35)$$

• détermination de  $D_{n,1}^+$

En injectant l'égalité (2.33) dans (2.30) nous obtenons :

$$D_{n,1}^+ = D_{6,1} + kT \log \frac{I_{n+5,5}}{I_{n+5,6}} \quad (2.36)$$

où  $D_{6,1}$  apparaît comme un paramètre. L'absence de certains canaux d'évaporation nous laisse des valeurs de  $D_{n,1}^+$  indéterminées ( $n=8,5,4,3$ ). Nous pouvons cependant les majorer ou les minorer ou les encadrer entre deux valeurs selon les cas. Par exemple nous pouvons minorer certaines énergies de dissociation pour lesquelles un des deux canaux d'évaporation n'est pas observé. Pour cela nous supposons que ce dernier a une intensité au plus égale à celle que nous ne pouvons discerner du bruit expérimental que l'on désigne par  $I_{n,\epsilon}$  :

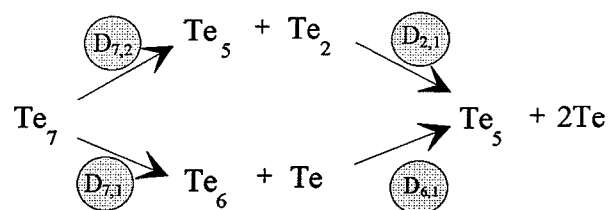
$$D_{n,1}^+ > D_{6,1} + kT \log \frac{I_{n+5,5}}{I_{n+5,\epsilon}} \quad (2.37)$$

• Détermination de  $D_{2,1}^+$

De la même manière que précédemment nous pouvons remplacer  $D_{n,5}^+$  (2.31) par sa valeur dans (2.35) pour obtenir :

$$D_{n,2}^+ = D_{7,2} + kT \log \frac{I_{n+5,5}}{I_{n+5,7}} \quad (2.38)$$

où  $D_{7,2}$  apparaît lui aussi comme paramètre. Nous allons montrer qu'un seul est nécessaire. Nous pouvons écrire le cycle particulier suivant :



ce qui donne :

$$D_{7,2} = D_{6,1} + D_{7,1} - D_{2,1} \quad (2.39)$$

D'autre part nous obtenons en ajoutant les équations (2.32) et (2.34) :

$$D_{n,1}^+ = D_{7,1} + kT \log \frac{I_{n+6,6}}{I_{n+6,7}} \quad (2.40)$$

retranchons cette dernière de (2.36) afin d'exprimer  $D_{7,1}$  en fonction de  $D_{6,1}$  :

$$\frac{D_{6,1} - D_{7,1}}{kT} = \log \frac{I_{n+6,6} I_{n+5,6}}{I_{n+6,7} I_{n+5,5}} \quad (2.41)$$

Ce qui donne en utilisant la valeur expérimentale des intensités (tab 2.2) :

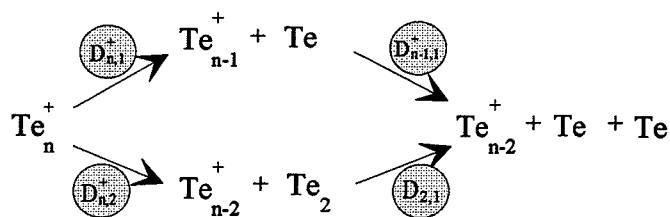
$$\frac{D_{6,1} - D_{7,1}}{kT} = 2.3 \pm 0.5 \quad (2.42)$$

Remarquons que cette relation non seulement permet d'éliminer un paramètre mais démontre que notre méthode est consistante. La valeur de  $D_{2,1}$  étant connue avec précision  $D_{2,1} = 2.67$  eV [17] nous obtenons finalement la valeur des énergies de dissociation du monomère et du dimère en fonction du seul paramètre  $D_{6,1}$  :

$$D_{n,2}^+ = 2D_{6,1} - D_{2,1} - 2.3kT + kT \log \frac{I_{n+5,5}}{I_{n+5,7}} \quad (2.43)$$

Nous pouvons aussi déterminer  $D_{n,2}^+$  en fonction des énergies de dissociation  $D_{n,1}^+$  et  $D_{n-1,1}^+$ .

Pour cela il nous faut écrire le cycle suivant :



dont le bilan est :

$$D_{n,2}^+ = D_{n,1}^+ + D_{n-1,1}^+ - D_{2,1} \quad (2.44)$$

Cette relation est particulièrement utile lorsque le canal de fragmentation correspondant à l'évaporation de  $Te_7$  n'est pas observable. C'est en fait cette dernière que nous utilisons pour déterminer les énergies de dissociation. Elle a l'avantage de surcroît de nous fournir un meilleur minorant que celui que l'on pourrait obtenir avec (2.44) pour les tailles  $n=9,8,6$ . Il est très intéressant de remarquer que nous pouvons aussi majorer ces énergies de dissociation pour les mêmes trois tailles par le même procédé qui a servi à minorer  $D_{n,1}^+$  :

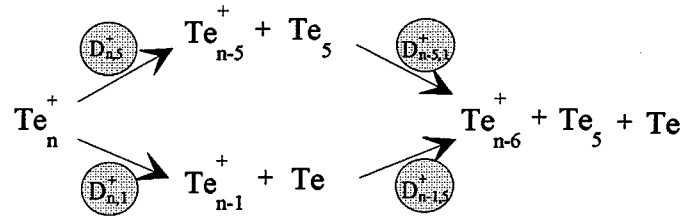
$$D_{n,2}^+ < D_{n,1}^+ + kT \log \frac{I_{n,\epsilon}}{I_{n,2}} \quad (2.45)$$

où  $I_{n,\epsilon}$  est un majorant de l'intensité du monomère dans le spectre.

• détermination des  $D_{n,5}^+$

Les énergies de dissociation relatives à la perte de  $Te_5$  peuvent s'obtenir par récurrence et toujours en fonction de  $D_{n,1}^+$ . Comme précédemment il nous faut écrire un cycle (cf ci-dessus) :





d'où nous tirons le bilan :

$$D_{n,5}^+ = -D_{n-5,1}^+ + D_{n,1}^+ - D_{n-1,5}^+ \quad (2.46)$$

Afin d'exploiter cette relation de récurrence, il faut au moins une valeur connue de  $D_{n,5}^+$ . Nous savons que  $Te_{10}^+$  évapore à la fois un dimère et un pentamère. En appliquant (2.30) pour ce cas particulier nous obtenons immédiatement :

$$D_{n,5}^+ = D_{10,2}^+ + kT \log \frac{I_{10,2}}{I_{10,5}} \quad (2.47)$$

De la même manière nous pouvons établir la relation :

$$D_{n,5}^+ = -D_{n-5,2}^+ + D_{n,2}^+ - D_{n-2,5}^+ \quad (2.48)$$

Certaines valeurs de  $D_{n,5}^+$  ( $n > 13, n=9$ ) sont bornées par l'encadrement de  $D_{n,1}^+$ . Mais nous pouvons aussi leur trouver un minorant par une autre voie :

$$D_{n,5}^+ > D_{n,2}^+ + kT \log \frac{I_{n,2}}{I_{n,\epsilon}} \quad (2.49)$$

où  $I_{n,\epsilon}$  est un majorant de l'intensité du pentamère dans le spectre.

Faisons un récapitulatif des différentes égalités et inégalités que nous utiliserons pour avoir accès aux énergies de dissociation :

égalités	inégalités
$D_{n,1}^+ = D_{6,1} + kT \log \frac{I_{n+5,5}}{I_{n+5,6}}$	$D_{n,1}^+ > D_{6,1} + kT \log \frac{I_{n+5,5}}{I_{n+5,\epsilon}}$
$D_{n,2}^+ = D_{n,1}^+ + D_{n-1,1}^+ - D_{2,1}$	$D_{n,2}^+ < D_{n,1}^+ + kT \log \frac{I_{n,\epsilon}}{I_{n,2}}$
$D_{n,5}^+ = -D_{n-5,1}^+ + D_{n,1}^+ - D_{n-1,5}$ $D_{n,5}^+ = -D_{n-5,2}^+ + D_{n,2}^+ - D_{n-2,5}$	$D_{n,5}^+ > D_{n,2}^+ + kT \log \frac{I_{n,2}}{I_{n,\epsilon}}$

• Détermination de  $D_{n,6}^+$  et de  $D_{n,7}^+$

Les relations (2.30) et (2.31) nous donnent directement accès aux énergies de dissociation voulues. Nous pouvons aussi utiliser (2.33), (2.34) et (2.35) pour obtenir celles correspondant à des tailles où l'on n'observe pas expérimentalement l'évaporation de  $Te_6$  ou de  $Te_7$ .

### 2.3.3 Détermination complète des énergies de dissociation

Le calcul des énergies de dissociation nécessite la connaissance de la température  $T$  des agrégats et de  $D_{6,1}$  que nous avons choisi comme paramètre de référence. Nous avons utilisé pour  $D_{6,1}$  une valeur déterminée par Neubert [18] :

$$D_{6,1} = 1.96 \text{ eV} \quad (2.50)$$

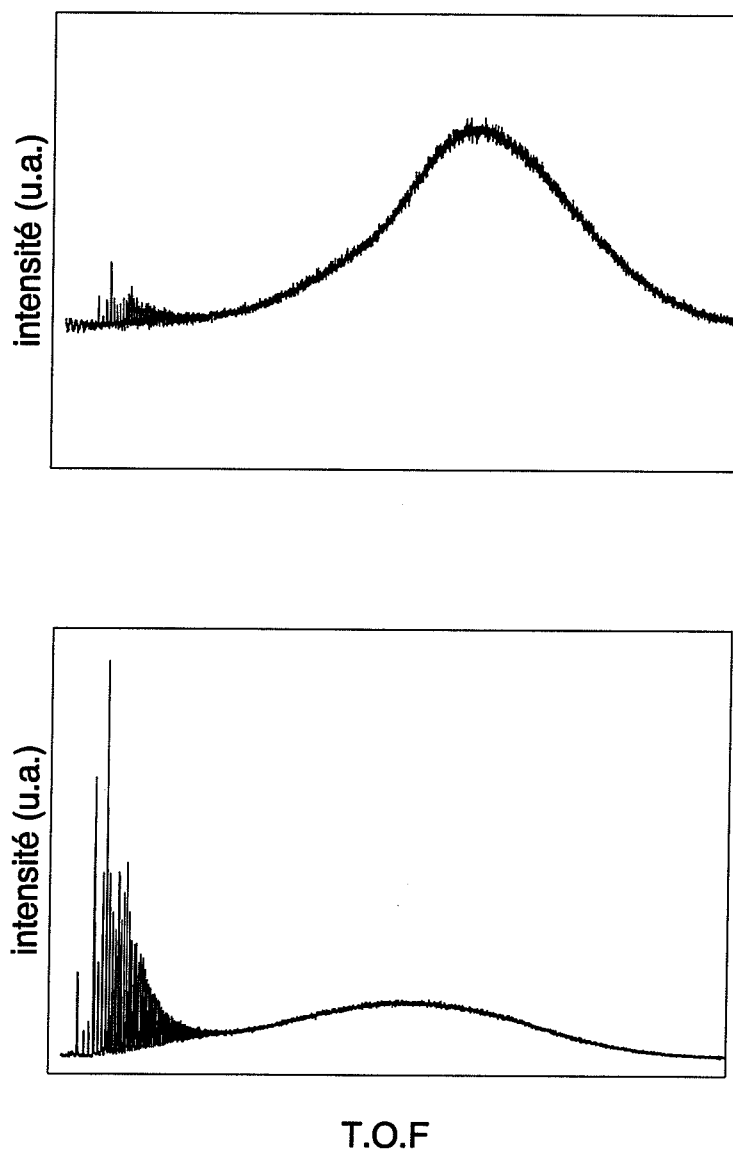
La détermination de la température des agrégats relève d'un cheminement un peu plus complexe : Il faut d'abord s'assurer que nous sommes bien dans un ensemble en évaporation ce qui implique que la température est identique pour tous les agrégats faisant partie de cet ensemble puis déterminer l'énergie de dissociation moyenne de la voie la plus basse en énergie sur cet ensemble afin de la calculer. A cet effet nous avons procédé à des expériences de photoévaporation

### 2.3.3.1 Ensemble en évaporation ?

Rappelons que la définition d'un ensemble en évaporation impose que les agrégats formés sont tous issus d'un agrégat parent ayant subi au moins une séquence d'évaporation. La figure 2.8 nous montre des spectres de masse enregistrés à différents flux laser, les photons ayant une énergie  $h\nu = 6.42eV$ .

A faible flux, la distribution a une allure gaussienne centrée sur une taille  $n=450$ . A flux élevé, la distribution initiale des agrégats neutres est ionisée puis chauffé suffisamment de manière à ce que les agrégats se refroidissent par évaporation ce qui nous permet d'obtenir une distribution pour des tailles comprises entre 2 et 50 qui n'existent pas à faible flux. Cette distribution agrandie sur la figure ci-dessous forme donc un ensemble en évaporation.

D'autre part nous avons montré qu'une des conséquences d'un ensemble en évaporation est que le taux de fragmentation  $F_n$  augmente linéairement avec la taille selon une loi universelle (cf 2.19). il est aisé de la représenter sur une courbe (fig 2.10) et de la comparer aux valeurs expérimentales provenant du tableau 2.2. Nous remarquons que les points épousent relativement bien la droite. Nous vérifions par la même occasion qu'il n'existe pas de groupes d'atomes  $Te_p^+$  préformés à l'intérieur des agrégats.



**figure 2.8** - Spectre de masse d'agrégats de tellure obtenus à différents flux de photon ( $h\nu = 6.42\text{eV}$ ). A fort flux (spectre b) on remarque une distribution qui est presque inexistante à faible flux (spectre a).

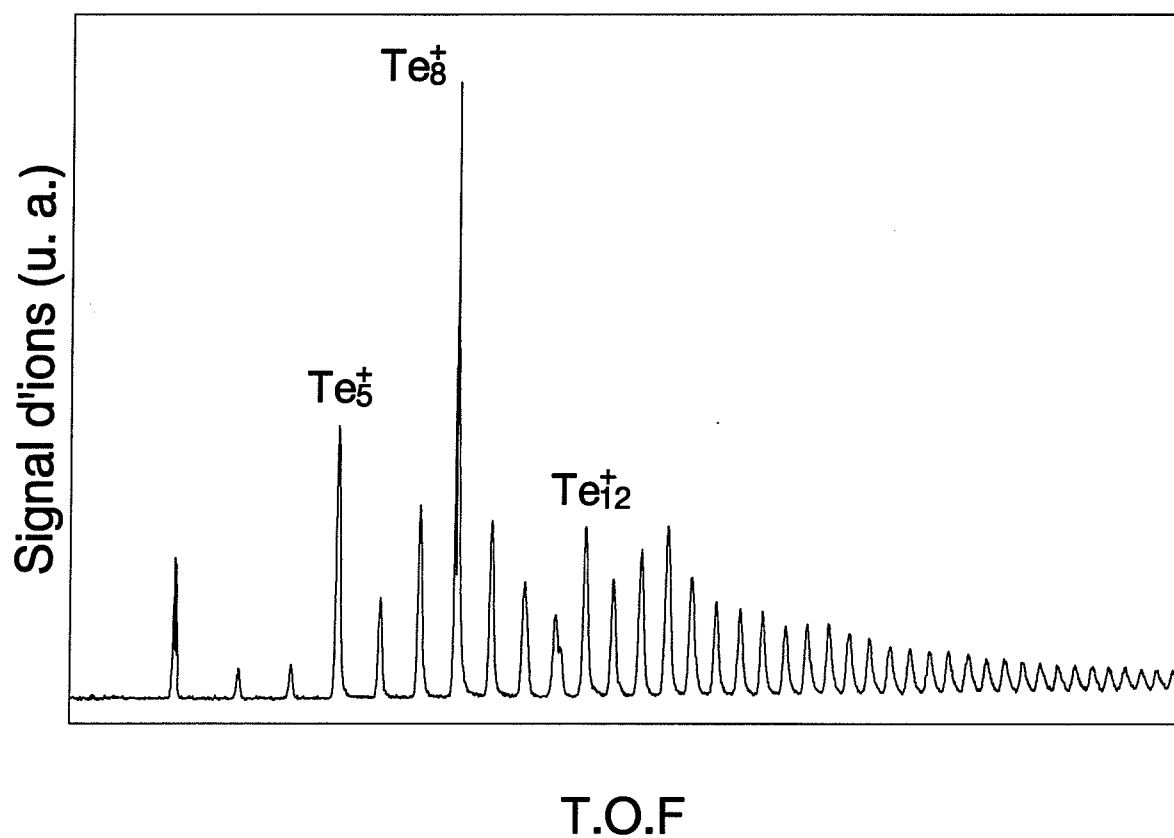


figure 2.9 - Agrandissement de la partie spectre de masse obtenu à haut flux de photon (fig 2.8.b) représentant un ensemble en évaporation.

Nous avons donc fait la démonstration expérimentale que les agrégats de Tellure dont la taille est comprise entre 5 et 50 forment un ensemble en évaporation.

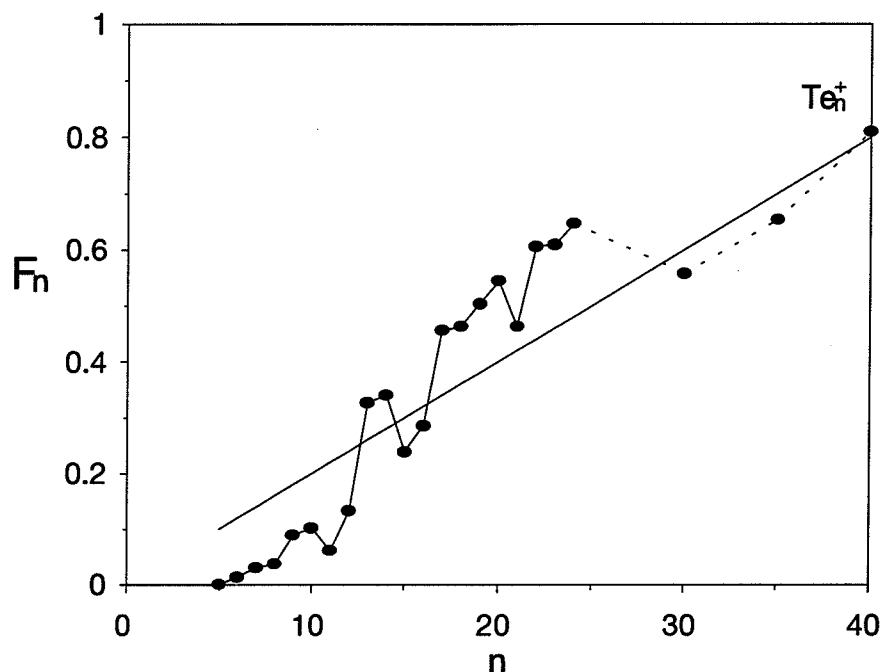


figure 2.10 - Taux de dissociation des agrégats de tellure en fonction de leur taille. La droite n'est fonction que du dispositif expérimental conformément au chapitre précédent.

### 2.3.3.2 Photoévaporation

Le principe expérimental est décrit dans le chapitre 1. Décrivons en premier lieu la méthode d'analyse [19] qui nous permet d'accéder à l'énergie moyenne de dissociation sur un ensemble de masse qui proviennent de l'évaporation d'un agrégat parent chauffé par l'absorption d'un photon. L'étude complète de la photoévaporation a été effectuée dans la thèse de J. leygnier [8]. Dans un second temps nous exposerons nos résultats expérimentaux.

• Méthode

Les temps utilisés se réfèrent à ceux définis dans la description du montage expérimental du chapitre 1.2.2. Les agrégats sélectionnés dans le premier temps de vol interagissent au temps  $t_2$  avec un laser. Ils peuvent alors absorber un photon et subir une séquence d'évaporation si l'énergie de ce dernier est suffisante. Pendant cette séquence d'évaporation, les agrégats de taille intermédiaire peuvent éventuellement absorber un autre photon si le flux laser est suffisant et provoquer ainsi une séquence d'évaporation supplémentaire. Les photofragments observés dans le spectre proviennent d'agrégats dont l'énergie interne est suffisamment grande pour évaporer avant  $t_3$ . Ecrivons le bilan d'énergie d'un processus de photoévaporation entre l'état initial constitué des agrégats  $X_n$  formés à  $t_1$  et l'état final constitué des fragments observés à l'instant  $t_3$  :

$$E_n(t_1) + ph\nu = E_{f_p} + \sum_{i=0}^{(n-f_p)/q} D_{n-iq,q}^+ \quad (2.51)$$

Nous avons négligé l'énergie cinétique d'éjection des fragments et nous considérons que l'absorption de  $p$  photons par un agrégat fragment n'aboutit qu'à une unique taille de fragments.

Afin de simplifier cette équation, nous pouvons considérer que l'énergie de dissociation associée à la voie la plus probable varie très peu sur l'ensemble des tailles d'agrégats impliqués dans la séquence d'évaporation :

$$D_{k,q}^+ \sim D \quad (2.52)$$

$k$  étant compris entre  $n$  et  $f_p$ .

A ce stade il est intéressant de définir deux quantités :

$$- E_n(t_3) - E_n(t_1) = \delta E_n$$

Cette quantité représente l'énergie qu'il faut fournir à un agrégat parent dont l'énergie interne est déterminée par le temps de refroidissement associé au temps  $t_1$  pour qu'il puisse évaporer à l'instant  $t_3$ .

$$- E_n(t_3) - E_{f_p}(t_3) = \alpha \mu(t_3)$$

$\mu(t_3)$  représente l'écart d'énergie interne entre deux agrégats séparés par une évaporation et dépend très faiblement de  $n$ .  $\alpha$  comptabilise le nombre d'évaporation dans une séquence. deux cas se présentent :

Lorsque l'agrégat sélectionné n'absorbe qu'un seul photon, une partie de celui-ci est utilisé pour chauffer l'agrégat suffisamment pour qu'il soit en mesure d'évaporer à l'instant  $t_3$ . le reste  $h\nu - \delta E$  est dissipé par évaporation avant  $t_3$  :

$$h\nu = \alpha[D - \mu(t_3)] + \delta E_n \quad (2.53)$$

l'absorption du premier photon se fait à partir d'un agrégat froid. La détermination de l'énergie de dissociation moyenne nécessite la connaissance de  $\delta E_n$

Dans un processus d'absorption multiphotonique, nous avons déjà indiqué que l'absorption du  $p^{i\grave{e}me}$  photon ( $p \neq 1$ ) se faisait à partir d'un agrégat en cours d'évaporation. Toute l'énergie apportée par ce photon est dissipée par évaporation puisqu'il a déjà une énergie interne suffisante pour qu'il soit sur le point d'évaporer au moment de l'absorption. Dans ce cas le nombre d'évaporation entre ce deux étapes est proportionnelle à l'énergie du photon :

$$h\nu = \alpha[D - \mu(t_3)] \quad (2.54)$$

Si nous considérons que  $\mu(t_3)$  est négligeable devant  $D$  alors il nous suffit de déterminer le nombre d'évaporation entre deux séquences pour obtenir la valeur de l'énergie de dissociation du canal le plus bas.



• Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé des expériences de photoévaporation sur des agrégats de tellure dont la taille est comprise entre 5 et 120 en utilisant un laser Néodyme-YAG ( $h\nu = 1.84$  eV,  $h\nu = 2.33$  eV,  $h\nu = 3.50$  eV et  $h\nu = 4.67$  eV). Nous remarquons la présence de plusieurs bosses dans certains spectres qui correspondent à des séquences de photoévaporation successives (fig 2.11.b). Nous sommes dans le cas d'un processus de photoévaporation multiphotonique. Il suffit de déterminer le nombre d'évaporation entre deux séquences successives pour estimer l'énergie de dissociation moyenne des tailles comprises entre ces deux séquences. Les expériences effectuées concernent toutes une région où la voie de dissociation préférentielle est la perte de  $Te_5$  ou de  $Te_6$ . Nous avons représenté (fig 2.12) les énergies de dissociation obtenues pour différentes expériences. Les erreurs sont dues au pointé des masses sur les spectres et à l'approximation faite dans le modèle ( $\mu(t_3)$  négligé). Finalement l'énergie de dissociation moyenne  $D$  du canal le plus bas pour des agrégats dont la taille est comprise entre  $n=25$  et 100 est :

$$D = 1 \pm 0.1 \text{ eV} \quad (2.55)$$

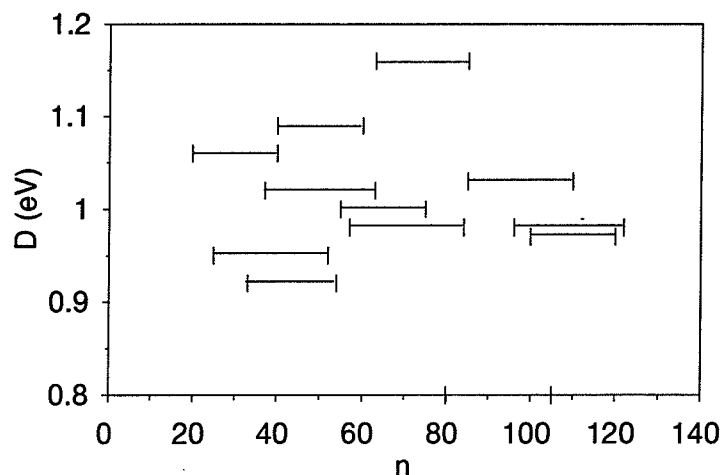
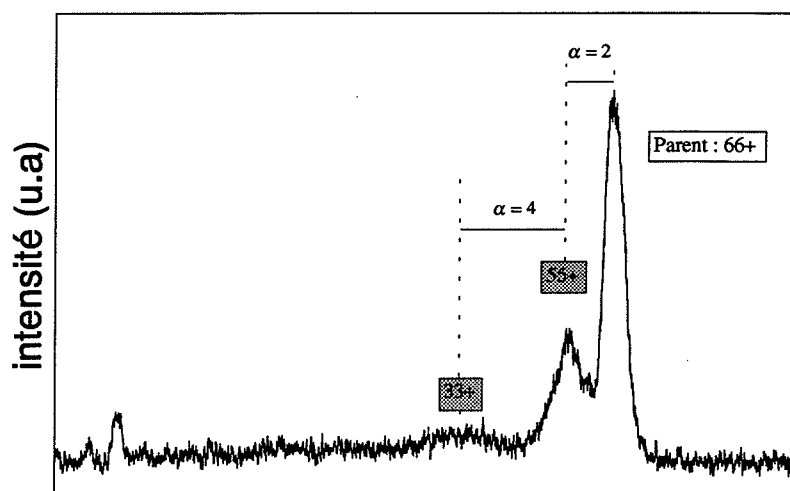
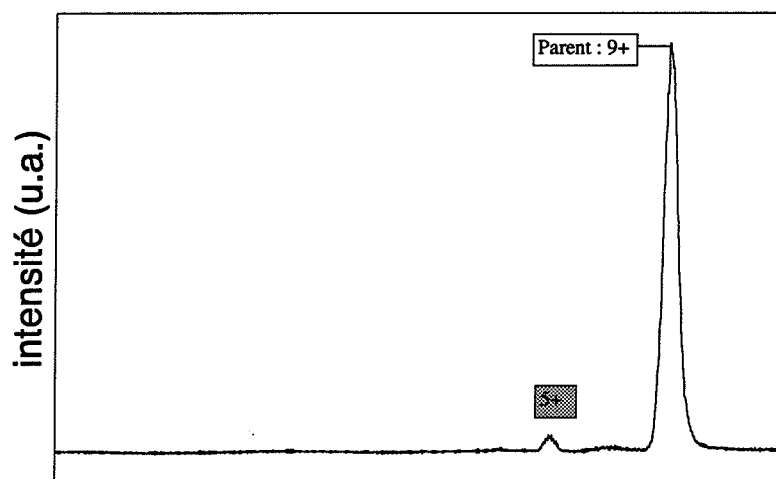


figure 2.12 - Énergie de dissociation moyenne pour différentes expériences. Pour chacune de ces valeurs nous avons indiqué l'étendue des masses concernées.



T.O.F



T.O.F

figure 2.11 - Spectres de photoévaporations

### 2.3.3.3 Calcul des énergies de dissociation

Comme nous évoluons dans un ensemble en évaporation, la température réduite  $\Theta = \frac{kT}{D}$  ne dépend pas de la nature de l'élément mais seulement du dispositif expérimental (chap 2.1) et plus précisément de la fenêtre de temps pendant laquelle a lieu l'évaporation :

$$\Theta = \frac{1}{20} \quad (2.56)$$

D'autre part nous avons déterminé la valeur moyenne des énergies de dissociation associée au canal le plus bas pour cet ensemble. Nous en déduisons donc une température moyenne des agrégats  $Te_n^+$  qui est environ de 600 K :

$$\langle T \rangle \sim 600 \pm 100 K \quad (2.57)$$

Nous pouvons dès à présent calculer les énergies de dissociation absolues  $D_{n,1}^+$ ,  $D_{n,2}^+$ ,  $D_{n,5}^+$ ,  $D_{n,6}^+$  et  $D_{n,7}^+$  dont les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 2.3.

## 2.3.4 Cohérence des résultats

### 2.3.4.1 Cohérence intrinsèque

Il est indispensable de s'affranchir d'éventuelles contradictions que pourrait induire cette méthodologie. Les énergies de dissociation obtenues doivent être cohérentes avec les voies de dissociation observées expérimentalement pour chaque taille d'agrégat, mais aussi avec les abondances relatives dans le spectre de masse. Nous devons pour cela contrôler les deux paramètres qui interviennent dans le calcul des énergies de dissociation, la température et  $D_{6,1}$ . La figure (2.13) nous montre l'influence de la température comme paramètre sur la détermination de  $D_{n,k}^+$ . Une variation de 100 K de cette dernière amène un changement de moins de 0.05 eV sur les énergies de dissociation ce qui est inférieur à notre erreur expérimentale qui provient de l'erreur de mesure sur les taux. Nous pouvons donc mener nos calculs en choisissant  $T=600$  K.

n	$D_{n,1}^+$	$D_{n,2}^+$	$D_{n,5}^+$	$D_{n,6}^+$	$D_{n,7}^+$
2	3.40				
3	>1.28	>2.00			
4	[2.06-2.58]	>1.18			
5	2.53	[1.90-2.42]			
6	1.85	1.70	>2.86		
7	2.09	1.26	>1.85		
8	2.22	1.63	[1.85-2.37]		
9	1.77	1.31	1.57	[1.67-2.19]	
10	1.82	0.91	0.86	1.43	[1.66-2.18]
11	1.96	1.10	0.97	0.86	1.57
12	2.00	1.28	0.88	1.01	1.08
13	1.95	1.27	0.61	0.87	1.14
14	1.98	1.25	0.82	0.63	1.03
15	1.98	1.28	0.98	0.83	0.83
16	1.90	1.20	0.92	0.92	0.91
17	1.90	1.12	0.82	0.86	1.03
18	1.94	1.16	0.83	0.82	1.02
19	1.95	1.21	0.81	0.83	0.99
20	1.95	1.22	0.78	0.80	0.96
21	1.96	1.23	0.84	0.78	0.94
22	1.96	1.24	0.90	0.84	0.90
25	1.96	1.24	0.90	0.89	0.99
30	1.97	1.26	0.93	0.93	1.02
35	1.98	1.28	0.97	0.99	>1.20

**tableau 2.3** - Energies de dissociation  $D_{n,i}^+$  pour  $i=1,2,5,6$  et  $7$  correspondant à la perte de  $Te_1, Te_2, Te_5, Te_6$  et  $Te_7$  et obtenues en utilisant la méthode décrite précédemment.

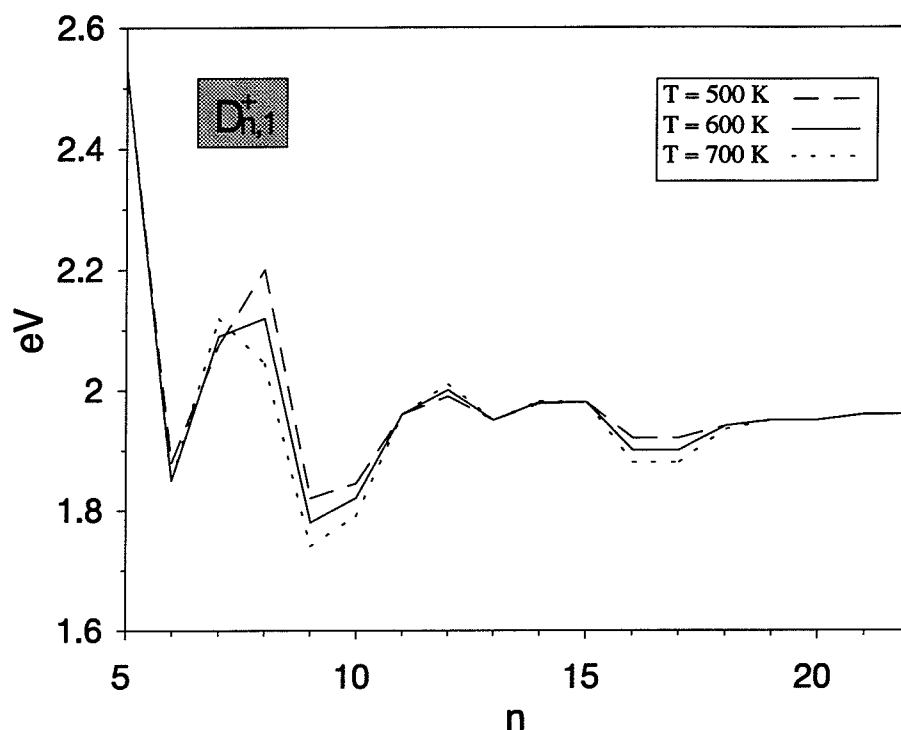


figure 2.13 - Energies de dissociation  $D_{n,1}^+$  obtenues en utilisant différentes valeurs de la température  $T=500, 600$  et  $700$  K.

D'autre part, le calcul des énergies de dissociation avec  $T=600$  K pour différentes valeurs de  $D_{6,1}$  entraîne plusieurs configurations des voies de dissociation (fig 2.14) des agrégats. la seule correspondant avec des taux expérimentaux d'unimoléculaire impose pour  $D_{6,1}$  une valeur égale à  $1.96 \pm 0.05 eV$  conforme à celle de Neubert. En effet certaines énergies de dissociation calculées avec des valeurs supérieures ou inférieures à  $D_{6,1} = 1.96$  eV sont en contradiction avec l'abondance relative des canaux observés dans les spectre expérimentaux d'évaporation unimoléculaire.

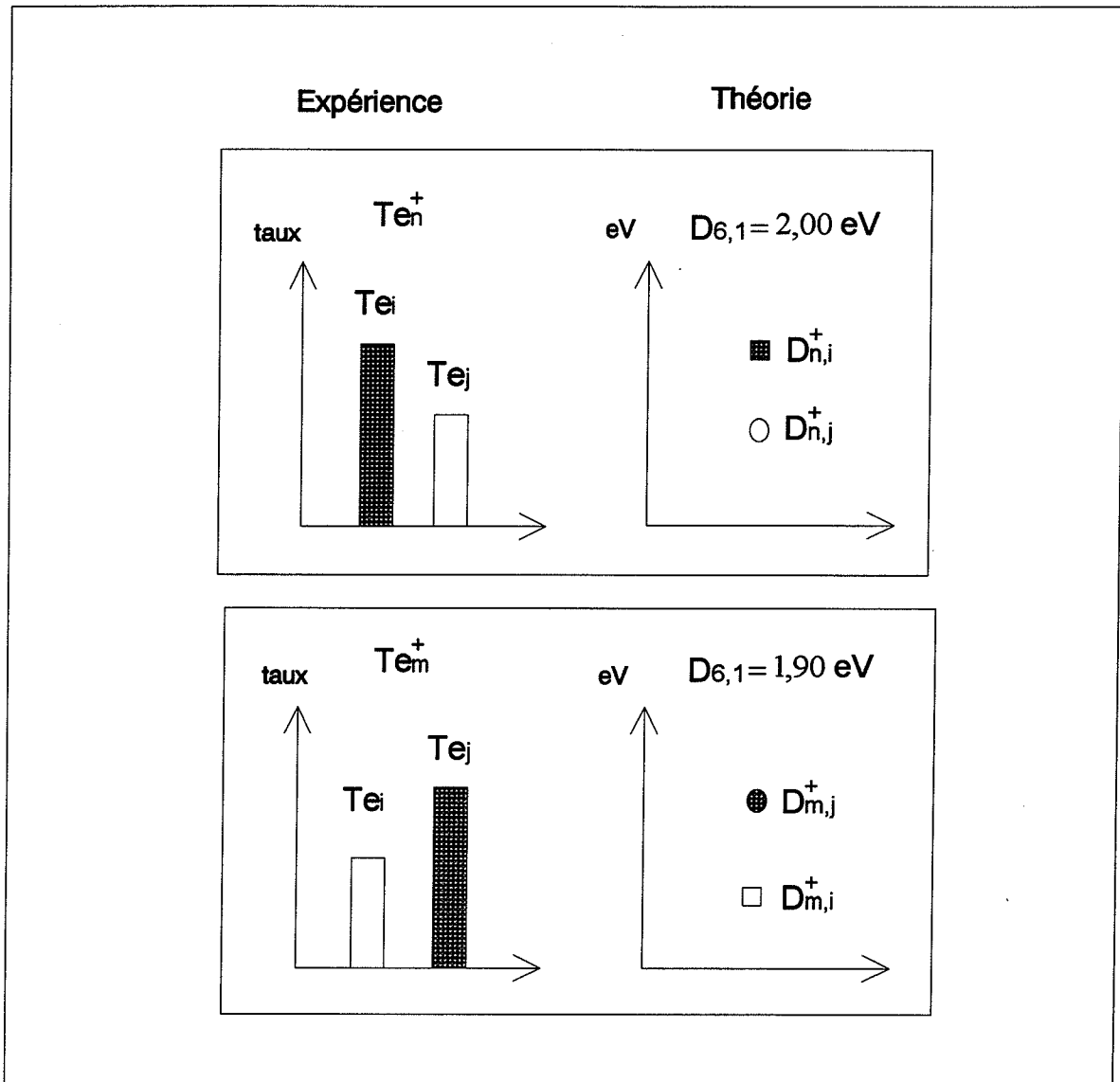


figure 2.14 - Représentation schématique des configurations expérimentales et théoriques contradictoires que l'on obtient lorsque l'on utilise des valeurs de  $D_{6,1}$  différente de 1.96 eV.

## 2.3.4.2 Cohérence avec la photoévaporation

Les énergies de dissociation calculées nous permettent d'effectuer des prédictions quant aux fragments observés pour les expériences de photoévaporations sur les agrégats dont la taille est comprise entre 5 et 30. Elles ont été effectuées à des flux suffisamment faibles pour que le régime d'absorption soit à un photon. Des expériences identiques ont été menées par Wiley et al. [20]. Nous pouvons en effet déterminer sur quelle masse s'arrête la séquence de photoévaporation. Chaque étape emporte l'énergie nécessaire afin que l'agrégat se dissocie et lorsque le bilan de l'énergie consommée dépasse l'énergie du photon qui induit la photoévaporation, la séquence stoppe. Remarquons que puisque nous nous trouvons dans le cas de l'absorption à un photon elle peut même s'arrêter avant.

Prenons par exemple le cas de  $Te_9^+$  excité par un photon d'énergie 3.50 eV. En utilisant les valeurs des énergies de dissociation du tableau 2.4 nous pouvons décomposer la séquence d'évaporation aussi bien quantitativement que qualitativement :

étape 1 :  $Te_9^{+*} \rightarrow Te_7^+ + Te_2$  ; Energie nécessaire  $> 1.31$  eV

étape 2 :  $Te_7^{+*} \rightarrow Te_5^+ + Te_2$  ; Energie nécessaire = 1.26 eV la dissociation de  $Te_5^+$  nécessite au moins 1.90 eV et l'énergie totale consommée lors de cette séquence serait supérieure à l'énergie du photon. La voie préférentielle d'évaporation est le dimère et la séquence s'arrête à  $Te_5^+$  ce qui est observé expérimentalement (fig 2.19.d).

Ce comportement est observé pour tous les agrégats  $Te_n^+$  avec  $n < 10$ . L'occurrence d'une voie de dissociation correspondant à un tétramère résulte en fait de l'évaporation successive de deux dimères contrairement à ce qui est prétendu dans la référence [20].

Les agrégats dont la taille est supérieure à 10 subissent des évaporations de  $Te_n$  avec  $n=5, 6$  et  $7$  ce qui implique la présence de photofragments vers les petites tailles.

### 2.3.5 Analyse

Les énergies de dissociation correspondant à des voies de dissociation en compétition se manifestant par la perte de  $Te_5$ ,  $Te_6$  et  $Te_7$  sont représentées figure (fig 2.17). A l'exception de  $Te_{15}^+$  et  $Te_{16}^+$  l'évaporation de  $Te_7$  est moins probable que celle de  $Te_5$  et de  $Te_6$  car son énergie de dissociation  $D_{n,7}^+(n \neq 15, 16)$  est plus élevée que celle de  $D_{n,5}^+$  et  $D_{n,6}^+$ .

Nous avons représenté (fig 2.16) les énergies de dissociation de  $D_{n,1}^+$ ,  $D_{n,2}^+$  et de  $D_{n,5}^+$ . Remarquons que le tellure atomique est une voie de dissociation très improbable. En revanche la compétition entre l'évaporation du dimère et du pentamère est très intéressante. Pour des tailles inférieures à 10 l'évaporation de dimère prévaut, puis pour les tailles supérieures l'évaporation de pentamère redevient une voie plus probable. L'allure générale des courbes de dissociation de  $D_{n,2}^+$  et de  $D_{n,5}^+$  et les valeurs limites du solide [19] nous laisse supposer que l'évaporation du dimère redevient prédominante à partir d'une taille  $n_0$ . Les expériences de photoévaporation effectuées sur les agrégats de tellure dont la taille est comprise entre 80 et 120 montrent que la perte de  $Te_5$  et  $Te_6$  sont encore les voies de dissociation préférentielles. La taille  $n_0$  des agrégats pour laquelle la perte de  $Te_2$  et de  $Te_5$  sont des voies de dissociation équiprobables est donc supérieure à 120.

En revanche l'extrapolation des courbes de dissociation de  $D_{n,2}^+$  et de  $D_{n,5}^+$  lorsque  $n$  tend vers l'infini nous fournit une estimation de  $n_0$  d'environ  $250 \pm 100$ . Le caractère bimodal du spectre de masse (fig 2.15) pourrait être le reflet de la situation où une partie du spectre est bâtie suite à l'évaporation de dimères et l'autre à partir de pentamères. Il serait nécessaire d'effectuer une simulation afin de conforter cette hypothèse.



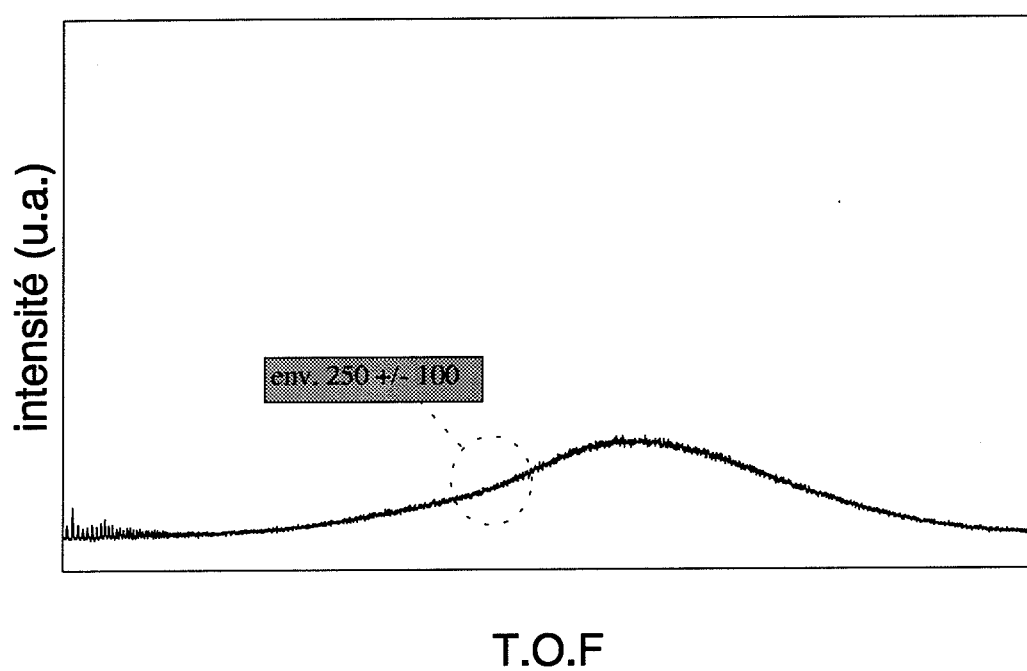


figure 2.15 - Spectre de masse à caractère bimodal dont l'aspect pourrait refléter la taille pour laquelle nous changeons de régime de dissociation (perte de  $Te_2$  domine la perte de  $Te_5$ ).

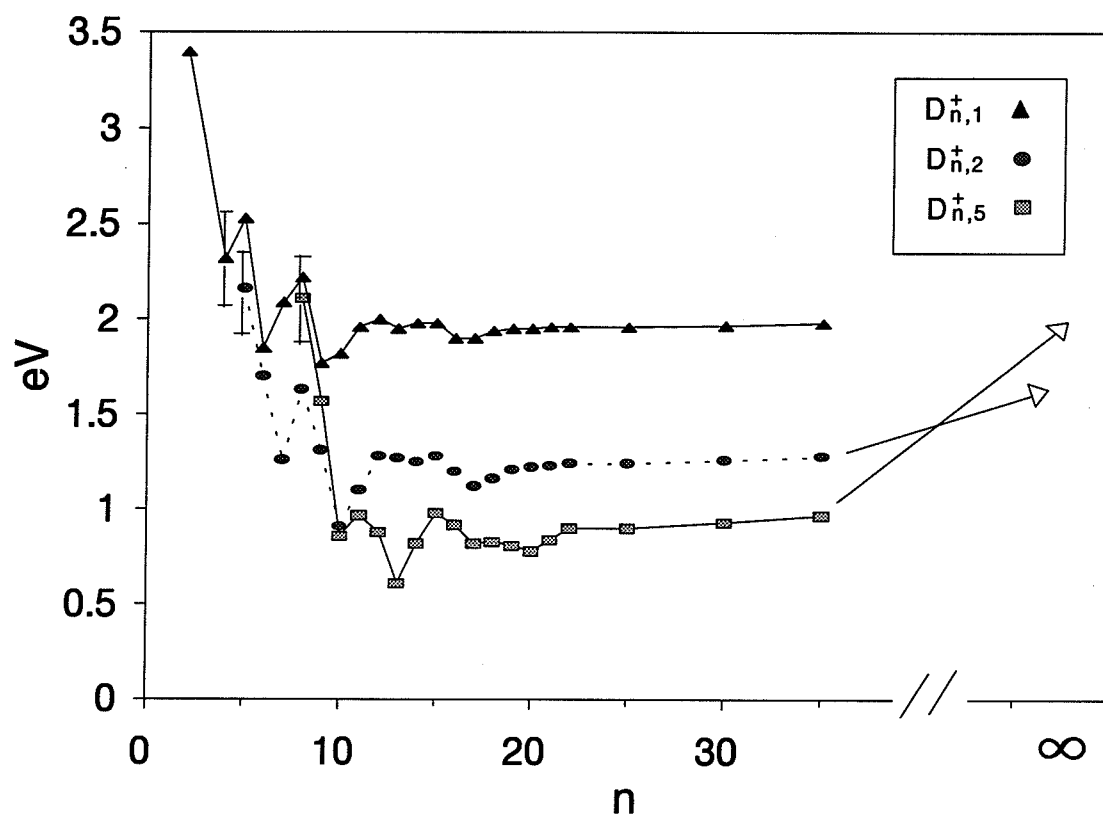


figure 2.16 - Représentation graphique des énergies de dissociation  $D_{n,p}^+$  en fonction de  $n$  pour  $p=1,2,5$  correspondant respectivement à la perte de  $Te$ , de  $Te_2$  et de  $Te_5$ . Les flèches indiquent le comportement attendu vers le solide.

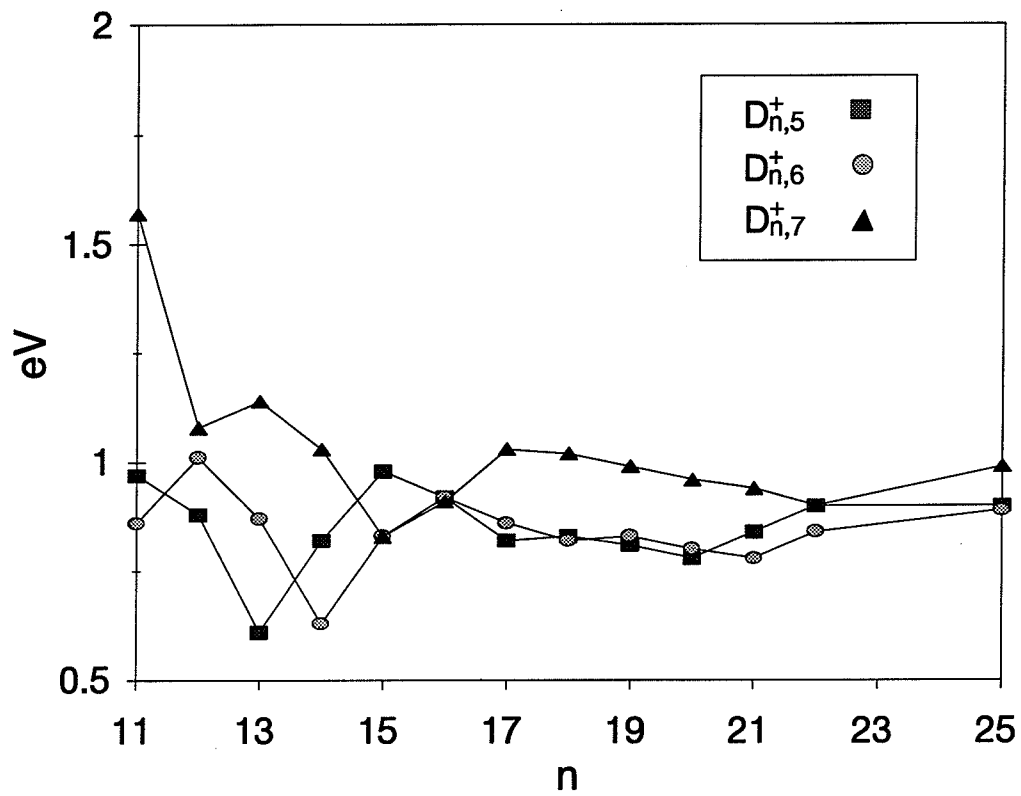


figure 2.17 - Graphique ou sont représentées les énergies de dissociation  $D_{n,p}^+$  en fonction de  $n$  pour  $p=5,6,7$  correspondant respectivement à la perte de  $Te_5$ , de  $Te_6$  et de  $Te_7$ .

## 2.4 Conclusion

Nous avons établi une méthode nous permettant, à partir des expériences d'évaporation unimoléculaire et de photoévaporation, d'accéder aux voies préférentielles de dissociation des agrégats de tellure. Nous avons notamment mis en évidence la perte de  $Te_5$ ,  $Te_6$  et de  $Te_7$  pour ceux dont la taille est comprise entre 11 et 150 environ qui diffère de la sublimation du tellure en phase solide mais qui ressemble à celle du selenium. Or nous avons remarqué que les produits sublimés dépendaient fortement de l'anisotropie de liaison entre les atomes d'une même chaîne et ceux appartenant à une chaîne différente. Nous pouvons donc penser que des changements interviennent dans la structure des agrégats de tellure au fur et à mesure que leur taille augmente

## Références

- [1] "The structure of element"  
J. Donohue, Wiley, New-York (1974)
- [2] Selenium  
R.A zingaro, W. Cooper (eds) London Toronto Melbourne.  
Van Nostrand Reinhold (1974)
- [3] Tellurium  
W. Cooper (ed) London Toronto Melbourne. Van Nostrand Reinhold (1971)
- [4] T. Isshiki, M. Tsujikura, T. Itoh, T. Konishi, K. Nishio, H. Saijo and M. Shiojiri  
Journal of Cristal Growth 125 (1992) 7-16
- [5] A. Koma, O. Mizuto, S. Tanara  
Phys. Status Solidi B, **46**, 225 (1971)
- [6] B. Tribollet, D. Rayane, A. benamar, P. Melinon  
Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Cluster **24**, 87 (1992)
- [7] A. Benamar, D. Rayane, P. Melinon, B. Tribollet, M. Broyer  
Z. Phys. D, **19**, 237 (1991)
- [8] Thèse J. Leygnier  
"Stabilité des petits agrégats d'alcalins. Dissipation de leur énergie par évaporation."  
Chap 1. 1989, Orsay.

[9] C.Kittel

Introduction to solid state physics, Wiley, New-York, 1976.

[10] L. S. Kassel

J. Phys. Chem. **32**, 225 (1928)

[11] Arrhénius

Physique statistique

[12] C. E. Klots

J. Chem. Phys. **83**(11), 5854 (1985)

[13] C. E. Klots

Z. Phys. D, Atoms Molecules and Clusters, **5**, 83 (1987)

[14] C. Bréchnac, H. Busch, Ph. Cahuzac, J. Leygnier

J. Chem. Phys. **101**, 6992 (1994)

[15] Gspann J. (1987), On the phase of metal cluster,

Trager and zu, Putlitz G. Metal cluster, Springer Verlag, Berlin , Heiddelberg, 43

[16] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, P. Garnier, and N. Kebaili

J. Chem. Phys. **103** (15), 1995

[17] Molecular spectra and molecular structure IV constants of diatomic molecules

K. P. Huber and G. Herzberg.

Van Nostrand Reinhold Compagny Regional, 1979 New-york

[18] A. Neubert

High temperature science, **10**, 261 (1978)

[29] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux

J. Chem. Phys. **88**, 3022 (1988)

[20] K. F. Willey, P. Y. Cheng, T. G. Taylor, M. B. Bishop, M. A. Duncan

J. Phys. Chem. **94**, 1544 (1990)







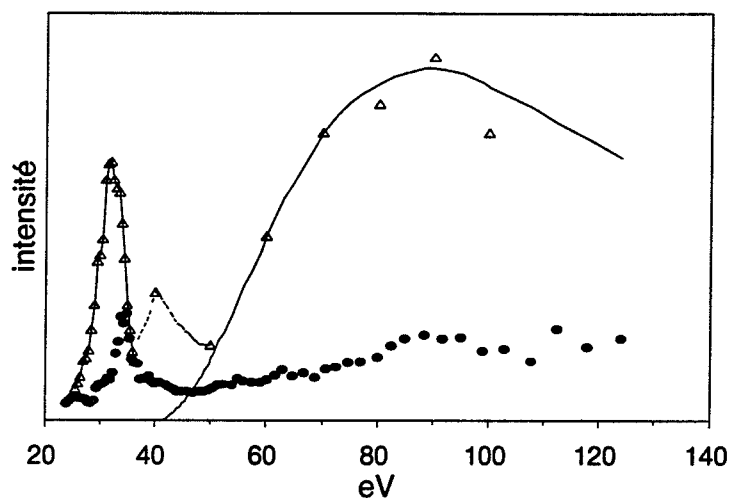


## Chapitre 3

# Photoionisation des agrégats de tellure en couche interne

L'apparition de sources d'agrégats suffisamment intenses a permis d'utiliser le rayonnement synchrotron afin de les sonder. Nous avons donc la possibilité d'exciter un seul atome au sein de l'agrégat et donc d'étudier comment certaines de ses propriétés peuvent être altérées par son environnement immédiat formé des autres atomes le constituant ; par exemple suite au couplage entre la structure géométrique et la structure électronique. D'autre part l'utilisation du rayonnement synchrotron nous donne les moyens d'étudier l'évolution des niveaux discrets des atomes vers la structure de bande des solides. Des résultats très concluants ont déjà été obtenus sur le mercure [1]. Ce dernier offre un caractère conducteur en phase condensée dû à un chevauchement de la bande p et de la bande s que la structure divalente de l'atome ( $6s^2$ ) ne pouvait laisser présager.

Les expériences effectuées sur les agrégats d'antimoine [2] ont révélé la modification des profils de photoionisation en couche interne de certaines tailles d'agrégats selon leur conditions de nucléation (fig 3.1). Aucune explication définitive n'a pu être fournie mais les différentes hypothèses impliquent l'existence d'isomères pour une même taille d'agrégats ayant une structure géométrique différente ainsi qu'un fort couplage entre cette structure et ses propriétés électroniques.



**figure 3.1** - Profils de photoionisation en couche interne des agrégats d'antimoine  $Sb_8$  pour deux conditions de nucléation différentes.

Les résultats des expériences d'évaporation unimoléculaire sur le tellure ont mis en évidence un changement de structure pour des tailles d'agrégats comprises entre 11 et environ 200 (chap 2.2). D'autre part les comparaisons avec le sélénium nous indiquent que le couplage entre la structure géométrique et la structure électronique est important. Nous pouvons donc nous attendre à des modifications dans l'allure des profils de photoionisation selon la taille des agrégats de tellure.

Nous décrivons tout d'abord théoriquement différents aspects mis en jeu lors de la photoionisation des atomes en insistant notamment sur les processus impliquant les corrélations électroniques puis nous exposons les résultats expérimentaux obtenus sur les agrégats de tellure.

## 3.1 Quelques aperçus de la théorie de la photoionisation

Dans ce chapitre nous présenterons brièvement le cadre théorique dans lequel s'inscrivent les processus de photoionisation des atomes à partir des couches internes. Il n'est pas question de traiter ce problème dans sa généralité mais d'introduire certains des principes généraux à partir desquels nous pourrions décrire qualitativement les phénomènes susceptibles d'être observables dans nos expériences. Le lecteur pourra aussi se reporter à la thèse de Marta de Frutos [3].

### 3.1.1 Description intuitive des phénomènes de photoionisation

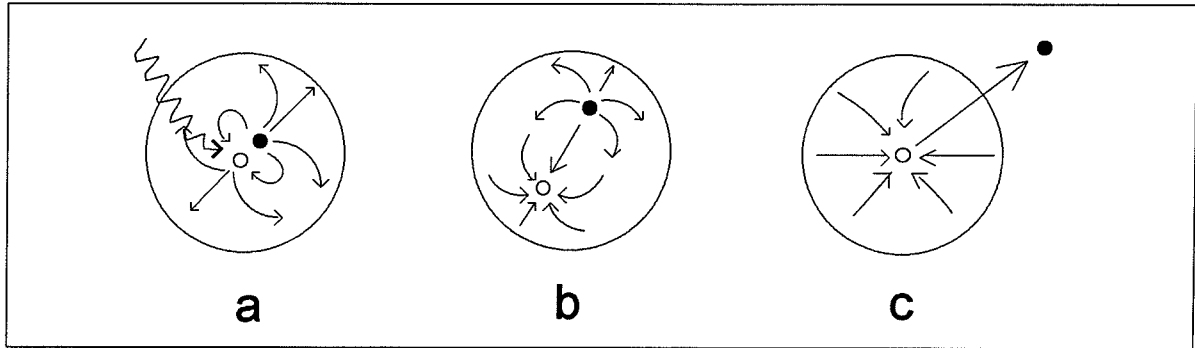
Développons à cet effet une image des processus liés à la photoionisation des atomes dans l'espace et le temps [4]. Considérons l'histoire d'un atome qui subit une excitation à un temps  $t=0$ . Nous pouvons discerner trois étapes principales correspondant à une évolution du système à des périodes différentes (fig 3.2).

- Temps courts (fig 3.2.a): L'électron et le trou sont très proches; l'excitation prend la forme d'un dipole et les autres électrons constituant le système se meuvent afin de l'écranter.

- Temps intermédiaires (fig 3.2.b): L'électron et le trou sont assez éloignés afin que le système puisse répondre à la fois au trou et au photoélectron. C'est une étape très complexe car l'écrantage se partage entre les deux et cela peut amener des effets d'interférence très importants.

- Temps longs (fig 3.2.c): Le photoélectron est totalement séparé du trou; au fur et à mesure que le photoélectron s'éloigne du cœur ionique le système doit s'ajuster en tenant compte de la présence d'un trou localisé. Les différentes couches atomiques subissent un potentiel dû au trou presque identique à celui de l'ion et relaxent afin de se retrouver dans un état stationnaire.

Remarquons que si l'excitation initiale est due à des photons dont l'énergie est inférieure au potentiel d'ionisation, le système est seulement porté dans un état excité. Les deux premières étapes sont identiques mais les phénomènes de relaxation ont lieu en présence à la fois du trou et du photoélectron.



**Figure 3.2** - Image intuitive des différentes étapes intervenant dans les processus de photoionisation dans l'espace et le temps réel: (a) Temps courts. (b) Temps intermédiaires. (c) Temps longs.

Ces étapes apparaissent d'autant plus clairement que le temps caractéristique d'éjection de l'électron est de l'ordre de grandeur du temps de réponse du système. La photoionisation d'un électron appartenant à une couche externe est très rapide et la deuxième étape ou les effets collectifs sont très importants est occultée. En revanche la relaxation du système autour du trou peut impliquer des électrons très fortement corrélés entre eux.

De la même manière nous pouvons développer une image intuitive dans l'espace des énergies et des états. La règle d'or de Fermi nous indique que la section efficace de photoionisation s'exprime sous la forme :

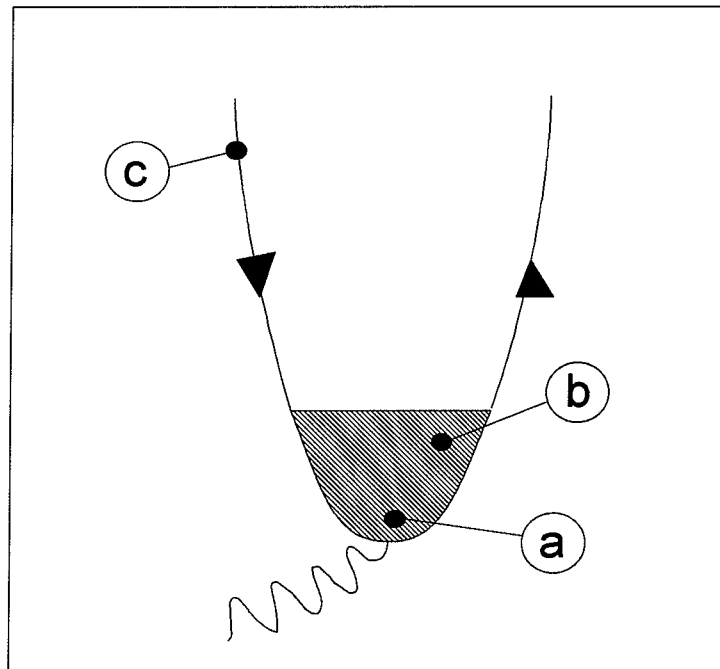
$$\sigma(\omega) \sim \sum_f | \langle f | H_{int} | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \quad (3.1)$$

où  $\langle f |$  représente l'état final du système (ion + photoélectron),  $| i \rangle$  l'état initial et  $H_{int}$  l'hamiltonien d'interaction entre le photon et l'atome.

Chaque état final résulte des différentes contributions que l'on peut exprimer en terme d'écrantage, d'excitation à resonance, de relaxation par effet Auger...

Il est possible de réécrire l'équation 3.1 sous une forme plus structurée comme le suggère la représentation diagrammatique ci-dessous où l'on décrit tous les effets dûs à l'écrantage dynamique induit par le potentiel extérieur dans l'élément de matrice dipolaire effectif  $d_{eff}(\omega)$  et les états stationnaires de l'ion résiduel dans une fonction spectrale  $A_{ion}(\epsilon - \omega)$  où  $\epsilon$  représente l'énergie du photoélectron éjecté. Sous cette forme la section efficace devient :

$$\sigma(\epsilon, \omega) \sim \sum_{\text{états finaux}} |d_{eff}(\omega)|^2 A_{ion}(\epsilon - \omega) \quad (3.2)$$



**Figure 3.3** - Représentation diagrammatique des processus de photoionisation dans l'espace des énergies et des états. a, b et c se réfèrent aux différentes étapes de la figure 3.1. la réponse du système est représentée par la zone hachurée.

### 3.1.2 L'atome sans interactions

De nombreuses méthodes permettant de décrire l'atome en tenant compte des corrélations électroniques avec ou sans excitations extérieures ont été développées. Nous utiliserons sauf mention contraire les unités atomiques ( $\hbar = m = e = 1$ )

#### 3.1.2.1 Hamiltonien classique de l'atome

Un atome possédant  $N$  électrons et dont le noyau a une charge  $Z$  considérée comme ponctuelle peut être décrit par l'hamiltonien :

$$H = \sum_i^N \left( \frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

où  $\nabla_i$  est l'opérateur associé à la quantité de mouvement du  $i^{\text{ième}}$  électron,  $r_i$  sa distance au noyau et  $r_{ij}$  sa distance à l'électron  $j$ . Nous nous sommes placés dans une description non relativiste et nous avons négligé les termes d'origine magnétiques.

Dès que le nombre d'électrons est supérieur à deux, les états propres de l'hamiltonien ne peuvent être calculés que par des procédures approchées. La plus simple de cette approximation est celle du modèle de l'atome à particules indépendantes.

#### 3.1.2.2 Approximation à particules indépendantes

Dans ce modèle nous considérons que chaque électron se meut indépendamment des autres dans un potentiel central  $V(r)$  représentant l'attraction du noyau et l'effet moyen dû à la répulsion des autres électrons :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(r_i) \quad (3.4)$$



où  $V(r_i)$  est le potentiel s'exerçant sur le  $i^{\text{ème}}$  électron. Ce potentiel doit décrire au mieux l'attraction du noyau et la répulsion entre électrons. En particulier son comportement aux limites doit être tel que :

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} \quad (3.5)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) \rightarrow -\frac{1}{r} \quad (3.6)$$

Les états propres de cet hamiltonien peuvent être décrits comme des déterminants de Slater de fonctions d'ondes monoélectroniques solutions de l'équation de Schrodinger :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r)\right]\phi_k(r) = E_k\phi_k(r) \quad (3.7)$$

dont l'expansion en harmoniques sphériques nous permet d'introduire la fonction d'onde radiale  $u_k(r)$  :

$$\phi_k(r) = \frac{1}{r}u_k(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.8)$$

ce qui nous permet d'obtenir l'équation d'onde radiale :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + V^{eff}(r)\right]u_k(r) = E_k u_k(r) \quad (3.9)$$

où le potentiel effectif  $V^{eff}$  contient un terme centrifuge :

$$V^{eff}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (3.10)$$

Ces équations peuvent être résolues assez facilement pour des formes générales du potentiel  $V(r)$  mais il ne permet pas de décrire correctement les interactions entre les électrons. D'autre part le modèle à électrons indépendants souffre de quelques lacunes. Il interdit notamment la possibilité de laisser l'ion dans un état excité lors des processus de photoionisation. Il ne permet pas non plus la description des processus d'ionisation multiple et de relaxation. De plus les sections efficaces théoriques calculées avec ce modèle montrent un désaccord quantitatif avec les expériences.

### 3.1.2.3 Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation [5] qui découle du principe variationnel prend en compte les corrélations électroniques et fournit dans ces formes les plus sophistiquées une bonne description des états atomiques. Elle repose sur le choix d'une famille de fonctions d'ondes  $|\Phi^{HF}\rangle$  à partir desquelles nous résolvons l'équation :

$$\langle \delta\Phi^{HF} | H - E | \Phi^{HF} \rangle = 0 \quad (3.11)$$

qui consiste en fait à minimiser l'hamiltonien sur cette base.

Le succès de la méthode dépend donc de la base choisie qui doit être assez réaliste. Elle est souvent décrite par un déterminant de Slater :

$$\Phi = \sqrt{i/N!} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_1(N) \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \phi_n(1) & \cdots & \phi_n(N) \end{vmatrix} \quad (3.12)$$

où  $1, 2, \dots, n$  représente une base de nombres quantiques nécessaires pour spécifier un état monoélectronique et  $1, 2, \dots, N$  qui représente les coordonnées d'espace et de spin. Il vient de la résolution de (3.11) en utilisant (3.12) :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) + \int V_{ech}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' = E \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

où  $V(\mathbf{r})$  est constitué de deux termes :

$$V(\mathbf{r}) = V_C^{ion}(\mathbf{r}) + V_C^e(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

représentant respectivement l'interaction coulombienne du noyau et le potentiel coulombien dû aux  $n - 1$  électrons :

$$V_c^{ion} = -\frac{Z}{r} \quad (3.15)$$

et

$$V_c^e = \sum_k \int \frac{|\Phi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.16)$$

Le troisième terme représente le terme d'échange qui couple les états de même spin. Des modèles plus sophistiqués doivent tenir compte de la répulsion électrostatique des électrons de spin différent ce qui revient à traiter un terme d'échange/corrélation  $V_{xc}$ .

Ce système de  $N$  équations intégro-différentielles couplées sont résolues de manière itérative.

#### 3.1.2.4 Approximation de la LDA

La difficulté de la méthode Hartree-Fock vient de la présence d'un terme non local  $V_{xc}$ . La LDA (Local Density Approximation) a pour but de simplifier ce terme en l'approchant par un terme local. Par exemple:

$$V_{xc} = -2 \left[ \frac{3}{8\pi} n(r) \right]^{\frac{1}{3}\beta(r)} \quad (3.17)$$

où  $n(r)$  représente la densité électronique totale et  $\beta(r)$  une fonction lentement variable qui connecte la région sans corrélation à haute densité et la région à faible densité où les corrélations sont fortes.

### 3.1.3 Atome soumis à une excitation

#### 3.1.3.1 Hamiltonien d'interaction de l'atome et d'un champ électromagnétique

Un champ électromagnétique de fréquence  $\omega$  dans un volume  $V$  libre de charge peut être décrit par le potentiel vecteur :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi c^2}{\omega V}} \hat{\mathbf{e}} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (3.18)$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde et  $\mathbf{e}$  sa direction de polarisation. Si la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est grande comparée à l'extension spatiale des orbitales électroniques, on peut se placer dans le cadre de l'approximation dipolaire :

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sim 1 \quad (3.19)$$

Dans ce cas l'hamiltonien d'interaction du champ électromagnétique et de l'atome peut s'écrire :

$$H_{int} = \sqrt{\frac{2\pi}{\omega V}} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_i e^{-i\omega t} \quad (3.20)$$

Nous pouvons traiter cet hamiltonien grâce à la théorie des perturbations lorsque le champ appliqué est faible.

#### 3.1.3.2 Section efficace

L'observable relative au processus de photoionisation est la section efficace. Nous avons vu que celle-ci est proportionnelle à l'élément de matrice de transition dipolaire à l'intérieur duquel on peut regrouper tous les processus dynamiques correspondant aux différentes étapes de la photoionisation. Nous pouvons l'exprimer sous la forme :

$$d_{eff}(\omega) = \langle \psi_i | H_{int} | \psi_f \rangle \quad (3.21)$$

où  $\psi_i$  et  $\psi_f$  représentent les états initial et final.

De nombreuses méthodes ont été développées afin de calculer cet élément de matrice en tenant compte des effets de corrélation électroniques [5]. Nous présentons une méthode générale des procédures à N-corps. Ce choix ne relève pas d'un critère de qualité vis à vis des différentes méthodes mais il permet d'appréhender intuitivement les différents effets induits par les corrélations électroniques.

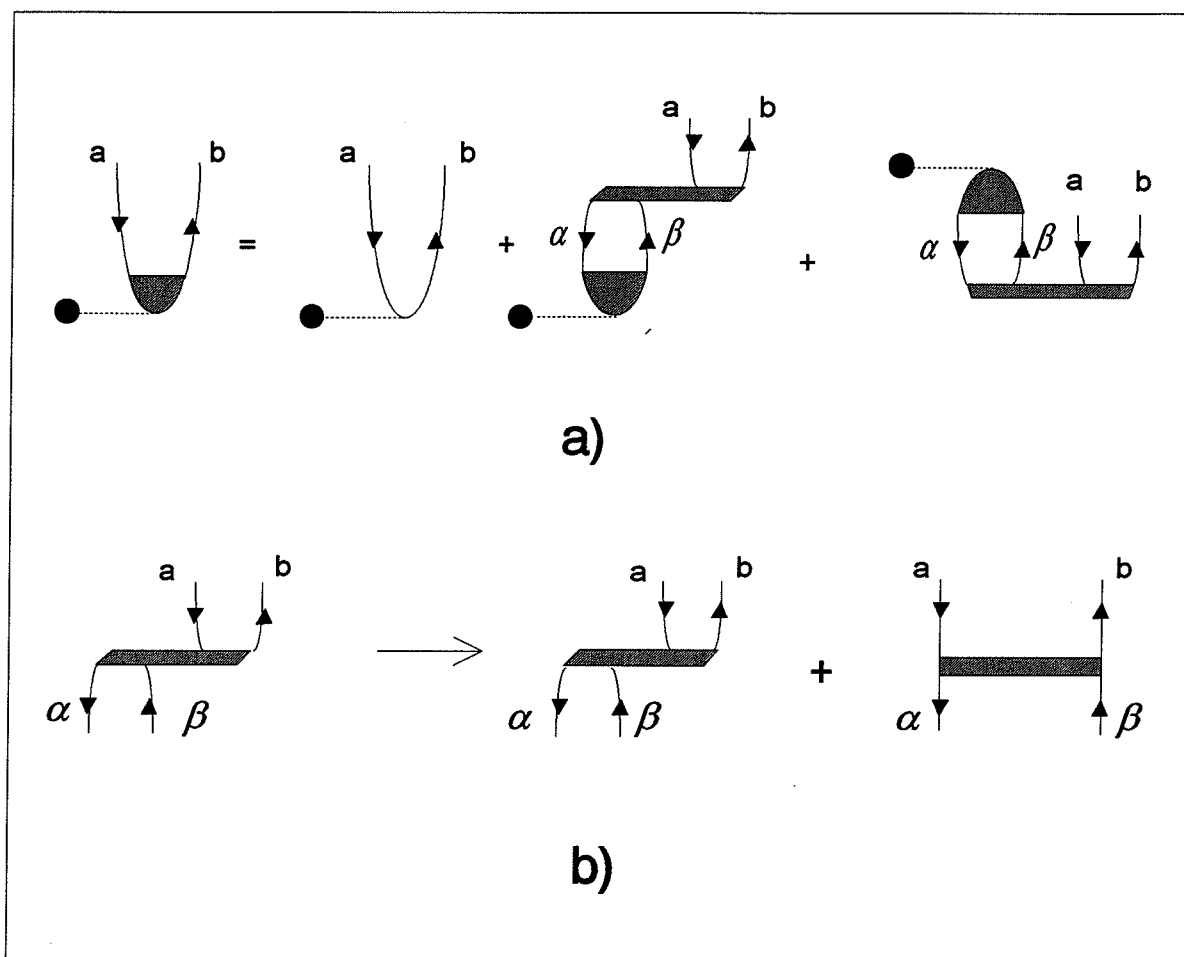
### 3.1.3.3 Approche perturbative des effets liés aux corrélations électroniques

Les méthodes relatives à cette approche utilisent pour point de départ une base de fonctions d'onde à un électron calculée avec une procédure Hartree-Fock (cf 3.1.2). Appelons les orbitales réelles par  $a, b, \dots$  et les orbitales virtuelles par  $\alpha, \beta, \dots$ . Nous nous limiterons à une discussion où la transition met en jeu une seule voie ( $a \rightarrow b$  et un état final décrit par état ionique relaxé autour du trou  $a$ ). Dans ce cadre l'élément de matrice (3.21) devient une approximation d'ordre zéro qui sera systématiquement corrigée à des ordres plus ou moins élevés par la théorie des perturbations dépendantes du temps (termes de corrélation). Dans ce cadre théorique l'élément de matrice dipolaire devient :

$$d_{eff}(\omega) = \langle a | \mathbf{r} | b \rangle - \mathbf{S}_{\alpha\beta} \Gamma_{\alpha\beta}(\Omega) \langle \alpha | d_{eff}(\omega) | \beta \rangle \langle \alpha a | V_{corr} | \beta b \rangle \quad (3.22)$$

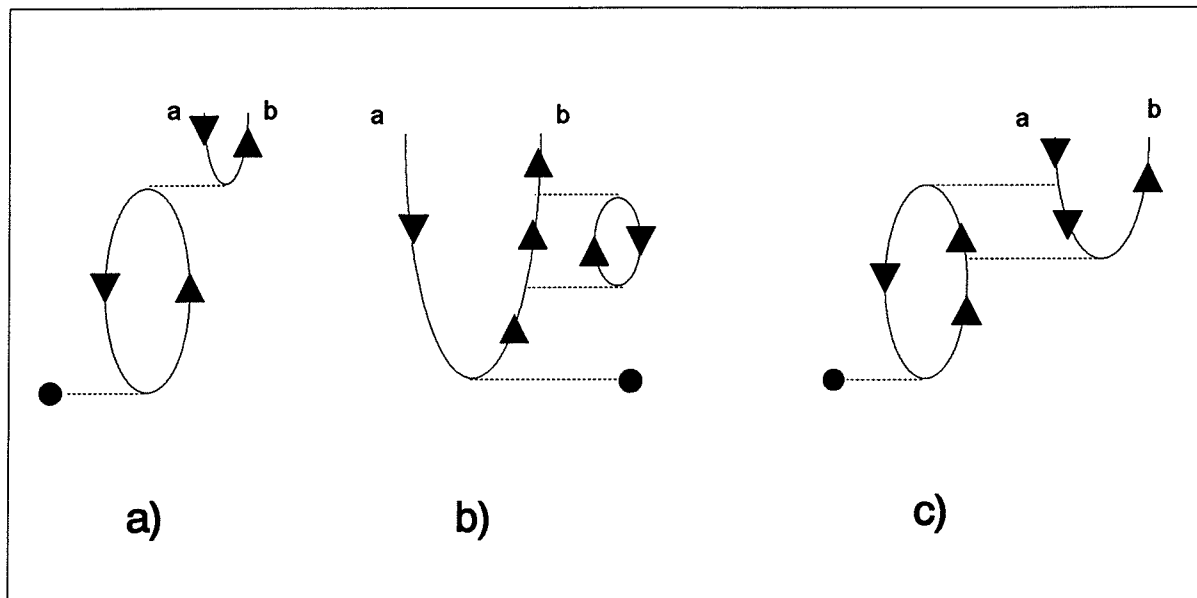
où  $S$  représente une sommation sur les états à la fois discrets et continus et  $\Gamma$  une fonction qui dépend des différentes fréquences  $\Omega$  mises en jeu correspondant aux différences d'énergies entre les niveaux concernés et la fréquence du champ extérieur. Nous présentons ces corrections sous forme de diagrammes (diagrammes de Goldstone). Les lignes pointillées reliant un point (vertex) à un gros point indiquent l'interaction à un corps  $H_{int}$  des électrons avec le champ électromagnétique. Les lignes pointillées reliant deux vertex représentent l'interaction coulombienne à deux corps des électrons (corrélation). Les diagrammes se lisent de bas en haut. Les zones hachurées représentent l'ensemble des effets liés aux corrélations électroniques qui peuvent être des éléments de matrice à un corps soit à deux corps  $V_{corr}$ .

Le diagramme correspondant à (3.21) est représenté figure (3.4.a) où l'on prend en compte à la fois les corrélations dans l'état fondamental et dans l'état excité. Une description encore plus générale doit inclure la contribution des termes d'échange à l'élément de matrice contenant  $V_{corr}$  (fig 3.4.b).



**figure 3.4 -** Diagramme représentant le développement de la série perturbative de l'élément de matrice dipolaire. a) Le premier terme représente le terme dipolaire sans corrections et les deux autres les corrections dues aux corrélations électroniques respectivement dans l'état excité et dans l'état fondamental. b) représentation diagrammatique de la contribution des termes d'échange.

La partie hachurée correspondant à  $V_{corr}$  correspond en fait à de nombreux processus liés à la réponse du système. Représentons quelques uns de ces processus contenus dans la représentation relative à  $V_{corr}$  sous leur forme diagrammatique (fig 3.5) :



**figure 3.5** - Diagrammes contenus dans la partie hachurée relative à  $V_{corr}$ . a) interaction coulombienne entre paires électron-trou. b) Création d'un potentiel induit par le photoélectron qui agira sur lui. c) modification du champ moyen du à une relaxation à la fois dynamique et statique.

Exprimons à titre d'exemple le développement de la série perturbative dans l'approximation de la RPAE (Random Phase Approximation with Exchange) qui consiste à ne considérer que les corrélations dues à l'interaction coulombienne entre des paires électron-trou (fig 3.6) ce qui revient à négliger certains diagrammes.

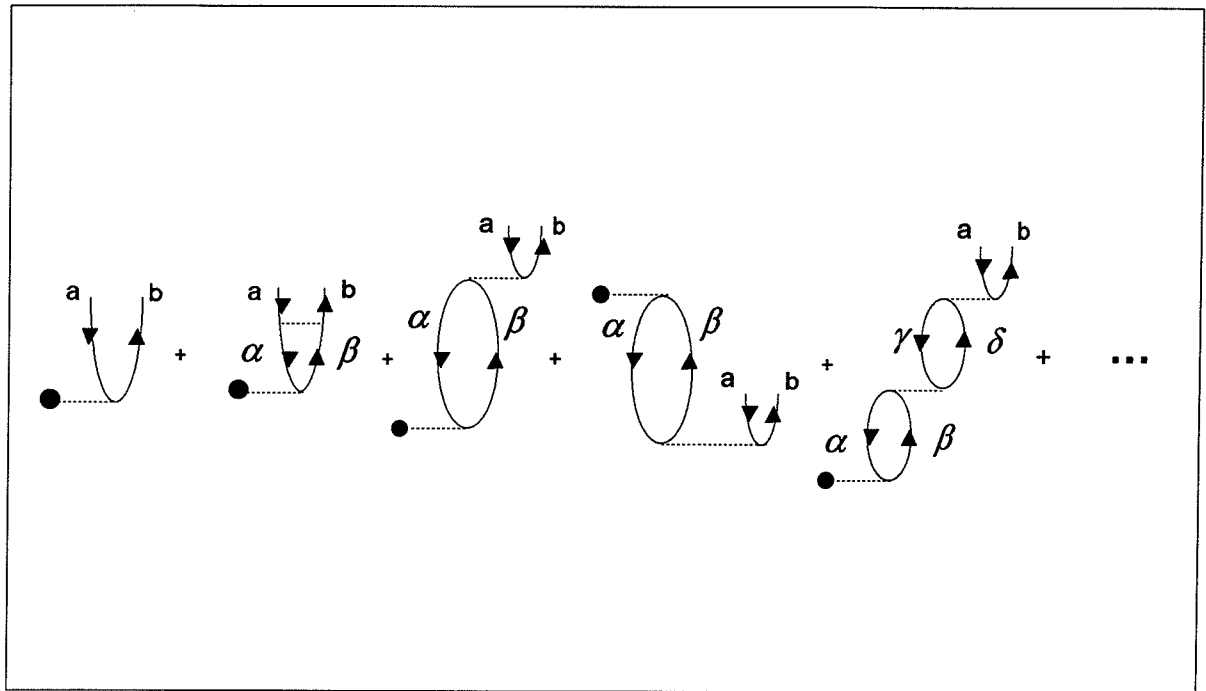


figure 3.6 - *Expansion RPAE en terme de diagrammes*

### 3.1.4 Résonances géantes

Nous nous focalisons dans ce chapitre sur l'effet le plus spectaculaire induit par les corrélations électroniques: les résonances géantes. Au début des années 60, alors que les spectres d'excitation atomique étaient tous décrits à l'aide de modèles à particules indépendantes, les premières manifestations expérimentales d'effets collectifs dans les atomes ont été montrées sur la transition  $4d \rightarrow \epsilon f$  du Xénon [7]. Son spectre montrait une redistribution radicale des intensités spectrales qui ne pouvait plus être interprété correctement.

Ces résonances ont été désignées sous le terme de résonances géantes par analogie avec certains profils de photoabsorption observés en physique nucléaire.



### 3.1.4.1 Signature expérimentale des résonances géantes

Les résonances géantes possèdent un profil très particulier : Elles sont toujours asymétriques et s'étendent sur des largeurs de plusieurs dizaines d'eV. Le maximum de résonance n'est pas obtenu au seuil d'ionisation comme dans de nombreux cas en spectroscopie mais au delà (delayed onset).

Les nombreuses expériences effectuées pour exciter des transitions donnant lieu à des résonances géantes ont montré une évolution avec le nombre atomique de l'élément considéré. Cela nous permet d'affirmer que les caractéristiques de l'équation radiale ont une importance prépondérante. D'autre part elles ne sont observées que pour les transitions mettant en jeu des hauts moments angulaires ( $l > 2$ ). Cela est dû à la présence d'un terme centrifuge dans le potentiel effectif. Nous nous étendrons plus en détail dans le chapitre suivant sur cet effet.

Contrairement aux résonances mettant en jeu des électrons de valence, les résonances géantes se retrouvent en général dans tous les composés constitués de cet atome que ce soit en phase condensée ou sous forme moléculaire. Elles sont très peu sensibles à l'environnement de l'atome puisqu'elles impliquent des transitions de coeur. Elles sont une véritable empreinte de l'atome.

Elles dominent complètement la section efficace et emportent presque toute la force d'oscillateur, ce qui peut occulter certaines voies (Les raies Rydberg par exemple [8]). Les autres voies présentes ont leur section efficace qui augmente dans la plage énergétique de la résonance géante.

### 3.1.4.2 Mécanismes généraux

Evaluons qualitativement sous quelles conditions générales est subordonnée l'apparition d'une résonance géante dans un système atomique soumis à une excitation. D'une part il est nécessaire que les interactions entre les différents électrons ne soient pas négligeables au regard de l'interaction entre les électrons et le coeur ionique. D'autre part le temps caractéristique correspondant à la réponse du système (fig 3.1.a) ne doit pas être instantané comparé à l'échelle du processus de photoionisation. Approfondissons chacune de ces conditions.

- Importance des effets de corrélation [4][6] :

Considérons à cet effet la réponse électronique à l'excitation en terme de polarisation du système et du déplacement de charge associé dû à l'application d'un champ externe :

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{eff}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \quad (3.23)$$

où  $v_{eff}$  est le potentiel effectif subit par les électrons et  $\chi_0$  la susceptibilité du système. Nous pouvons développer  $\chi_0$  [6] sur une base de fonctions d'ondes monoélectroniques :

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\mathbf{S}_{n>E_f} u_j(r) u_n(r') u_j(r) u_n(r') \gamma(\omega_{nj}, \omega) \quad (3.24)$$

où  $\mathbf{S}$  représente la sommation sur les états discrets et l'intégration sur les états continus.  $E_f$  est le niveau de Fermi qui sépare niveaux pleins et vides et  $\omega_{nj} = E_n - E_j$ .

La susceptibilité est donc grande pour des fonctions d'ondes ayant un recouvrement maximum. C'est à dire entre les états initiaux et finaux ayant un rayon moyen similaire. Nous nous retrouvons dans cette situation pour des transitions entre des sous couches appartenant à une couche de même nombre quantique principal.

- Rôle de la barrière de potentiel

La barrière de potentiel qui apparaît dans le potentiel effectif du hamiltonien (3.4) :

$$V^{eff}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (3.25)$$

joue un rôle primordial quant à la présence d'une résonance géante dans les sections efficaces de photoionisation. Elle permet d'autre part d'expliquer le phénomène de maximum "retardé".

Dans l'image intuitive développée dans le chapitre 3.1 il ressort que l'établissement d'une résonance géante est subordonnée à une réponse adiabatique des électrons constituant les différentes couches à la propagation du photoélectron. La présence d'une barrière de potentiel l'empêche d'être éjecté instantanément et par conséquent de lui assurer une présence suffisamment longue au sein de l'atome afin qu'il s'établisse un régime de haute corrélation. L'effet de ce potentiel centrifuge est d'autant plus fort que le photoélectron appartient à une couche de haut moment cinétique. Les transitions qui présentent de grands effets collectifs mettent donc en jeu des électrons appartenant à des couches d ou f.

La présence d'une barrière centrifuge permet aussi d'expliquer l'effet de maximum retardé (delayed onset). Nous avons vu précédemment que les résonances géantes apparaissent pour des transitions mettant en jeu des fonctions d'ondes initiales et finales ayant un grand recouvrement spatial. Les états du continuum à haut moment angulaire dont l'énergie est faible ne pénètrent pas à l'intérieur de la barrière (cf fig 3.7). Au fur et à mesure que l'énergie augmente, la fonction d'onde pénètre de plus en plus dans la barrière jusqu'à ce que le recouvrement soit maximal. C'est ensuite la partie négative de la fonction d'onde du continuum qui pénètre à son tour dans la barrière ce qui atténue le recouvrement. La section efficace de photoionisation est d'autant plus grande que les effets résonnants sont importants et donc que le recouvrement entre fonctions d'ondes finales et initiales est grand. C'est pourquoi le maximum de résonance n'est pas obtenu au seuil. La fonction d'onde peut être vue comme une sonde de la forme du potentiel d'où le nom de résonance de forme souvent attribuée à ces résonances géantes.

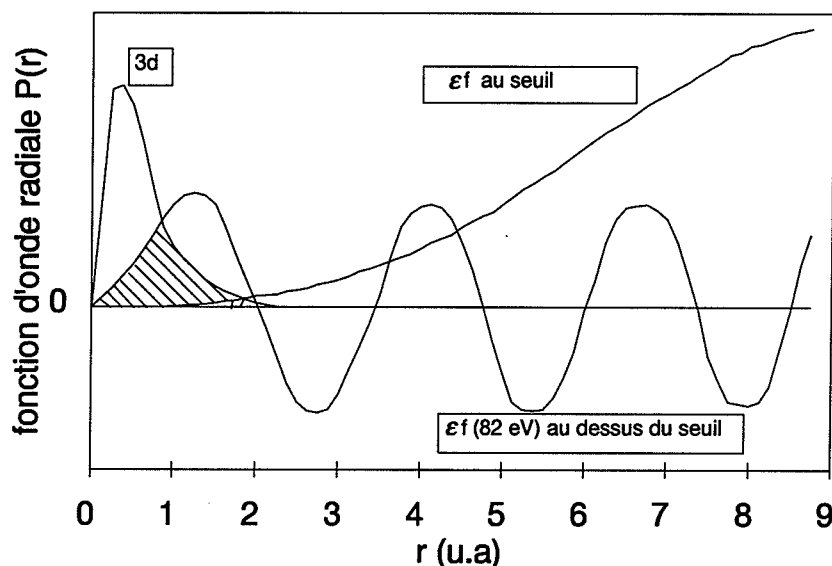


figure 3.7 - Recouvrement des fonctions d'onde du continuum avec la fonction d'onde initiale. On remarque bien que le recouvrement maximum n'a pas lieu au seuil.

### 3.1.5 phénomènes de relaxation

Les phénomènes de relaxation sont pris en compte à part entière dans les différentes théories de la photoionisation puisqu'ils sont l'expression de la réponse du système aux effets collectifs faisant suite à l'excitation par un champ électromagnétique. Il est néanmoins nécessaire de décrire qualitativement les processus qui entraînent une ionisation double ou triple de l'atome afin d'interpréter correctement les processus mis en jeu dans l'agrégat dû à l'excitation de l'un de ses atomes. Nous nous contentons d'exposer les deux effets dominant que sont l'effet Auger et les phénomènes de "shake-off" et "shake-up".

3.1.5.1 Effet Auger

Lorsqu'un trou est créé lors de la photoexcitation, le système se réarrange afin de combler ce trou. L'effet Auger résulte de la recombinaison d'un électron d'une couche externe avec le trou et de l'éjection d'un ou deux électron(s) dans le continuum (fig 3.8). L'énergie cinétique de l'électron éjecté étant égale à la différence d'énergie entre les niveaux. Cette recombinaison post-excitation conduit à la production d'atomes dans un état de charge double ou triple selon que l'on a affaire à un effet Auger simple ou double :

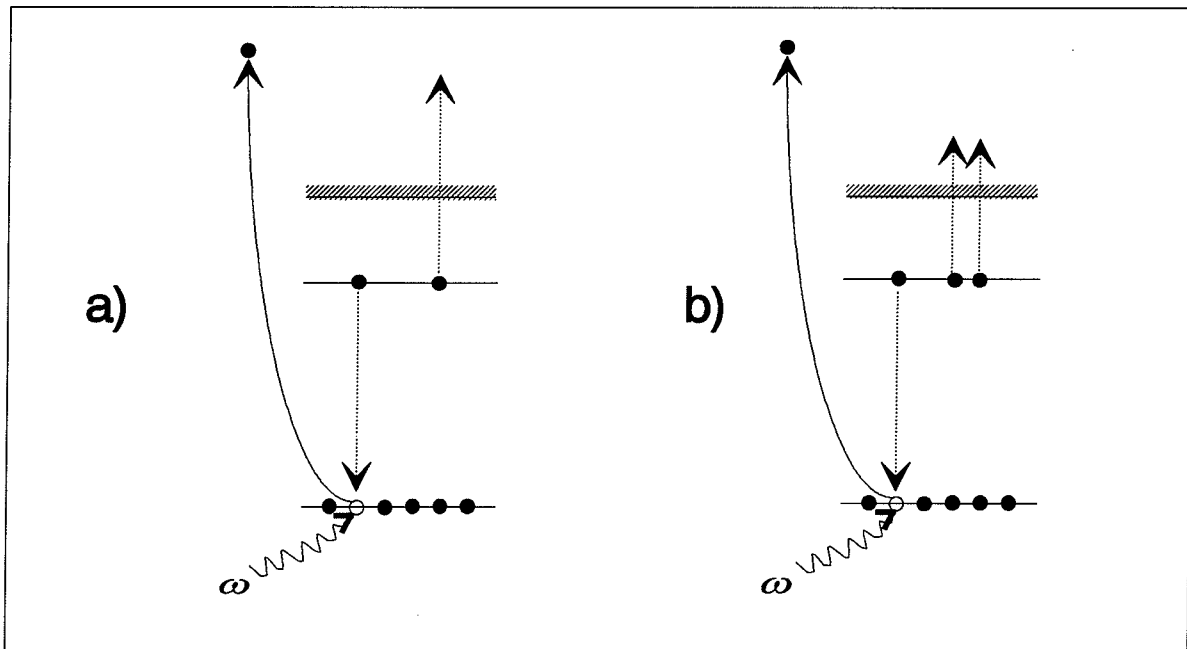
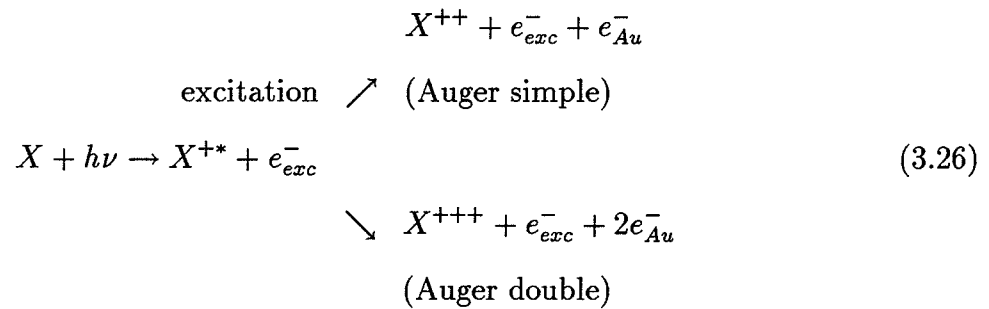


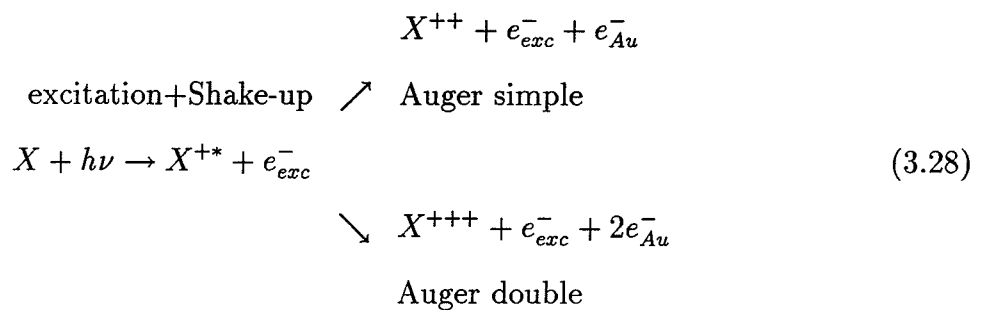
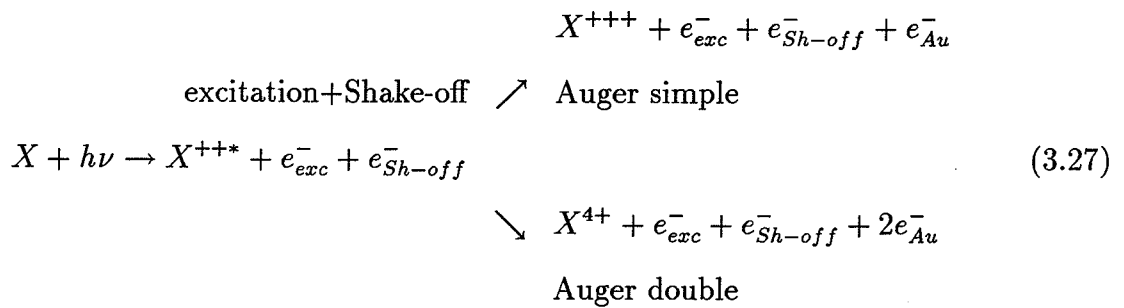
figure 3.8 - Relaxation (...) par effet Auger suite à une excitation (—). a) Effet Auger simple. b) Effet Auger double

### 3.1.5.2 Shake-off et shake-up Effet

Ce modèle a d'abord été introduit pour calculer des sections efficaces de double ionisation. Ces effets ne sont observés que pour de grandes énergies de photon capables d'exciter l'atome à partir d'une couche interne. Lors de la relaxation, les orbitales de l'ion se modifient en fonction du trou laissé vacant. Dans cette contraction de la charge ionique, un autre électron peut être porté sur une orbitale libre laissant l'ion dans un état excité (shake-up) ou il peut être éjecté dans le continuum (shake-off). Ces effets ont des temps caractéristiques bien inférieurs à la relaxation Auger et peuvent être considérés comme instantanés.

La probabilité de laisser l'ion dans un état excité ou doublement chargé est très faible au seuil d'ionisation puis croit avec l'énergie des photons pour atteindre une valeur constante.

Remarquons que par suite de ces processus l'ion ou le double ion relaxent par effet Auger ce qui entraîne une ionisation simple ou double supplémentaire.



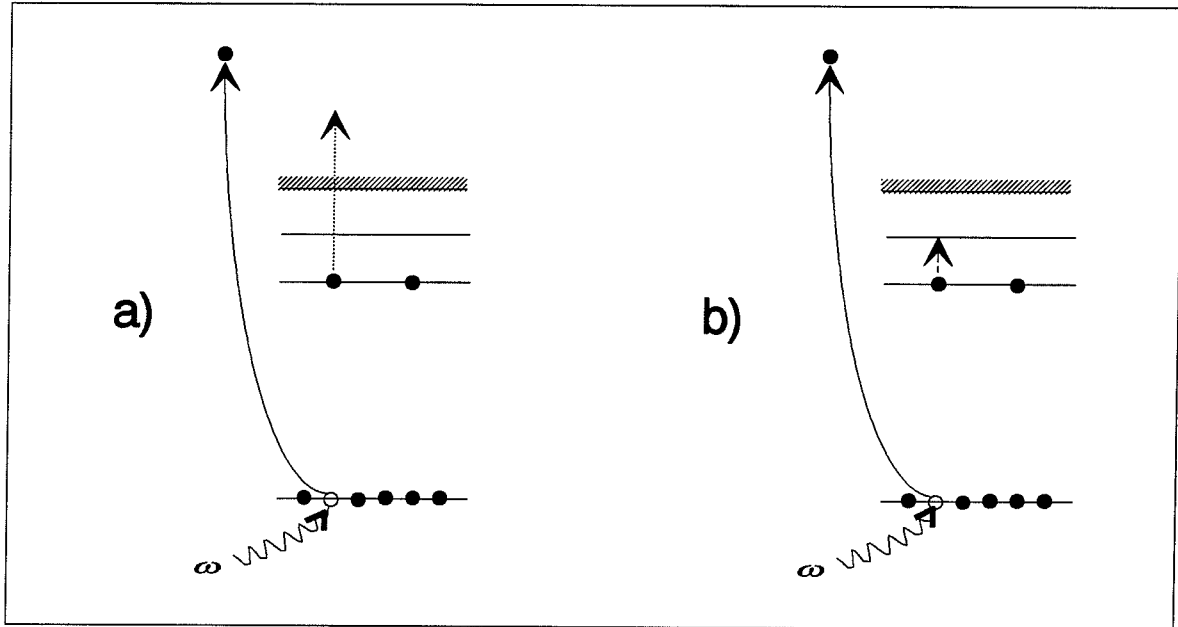


figure 3.9 - Relaxation par des processus Shake, suite à une excitation mettant en jeu des effets collectifs. a) Shake-off. b) Shake-up

## 3.2 Résultats expérimentaux

Nous exposons dans cette partie les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude en couche interne des agrégats de tellure. Le dispositif expérimental relatif à ces résultats est décrit dans le chapitre 1.2.2.

Nous dressons d'abord une carte d'identité du tellure atomique puis nous présentons le cadre à l'intérieur duquel nous pourrions interpréter nos résultats en expliquant notamment les mécanismes liés à la fragmentation. Nous rappellerons à cet effet des résultats obtenus sur l'iode [11] et le xénon [10] qui sont voisins du tellure dans le tableau de Mendeliev car on s'attend à ce que le tellure n'ait pas un comportement trop éloigné de ces derniers.

### 3.2.1 Le tellure atomique

La configuration de l'état fondamental du tellure atomique est :



Nous présentons les résultats de Y. N. Joshi et M. Mazzoni [9] qui ont étudié le spectre de photoabsorption du tellure en l'excitant à partir du niveau 4d sur une plage énergétique comprise entre 35.4 eV et 53.9 eV.

Deux structures bien distinctes apparaissent (fig 3.10) : L'une vers 39 eV et l'autre entre 45 et 50 eV. Ces structures ont été identifiées après avoir mené des calculs ab-initio de type Hartree-Fock. La première structure est due à la transition  $4d^{10}5s^25p^4 \rightarrow 4d^95s^25p^5$  alors que la deuxième provient des niveaux de Rydberg  $4d^{10}5s^25p^4 \rightarrow 4d^95s^25p^4np$  ( $n=6..8$ ). Le seuil d'ionisation qui apparaît à la fin de la structure Rydberg correspond bien à la limite calculée.



Chaque structure est composée de nombreuses voies d'absorption qui correspondent aux transitions autorisées entre les 5 niveaux de l'état fondamental et les niveaux de l'état excité. La résolution ( $\sim 0.03$  eV) ne permet pas de les identifier individuellement.

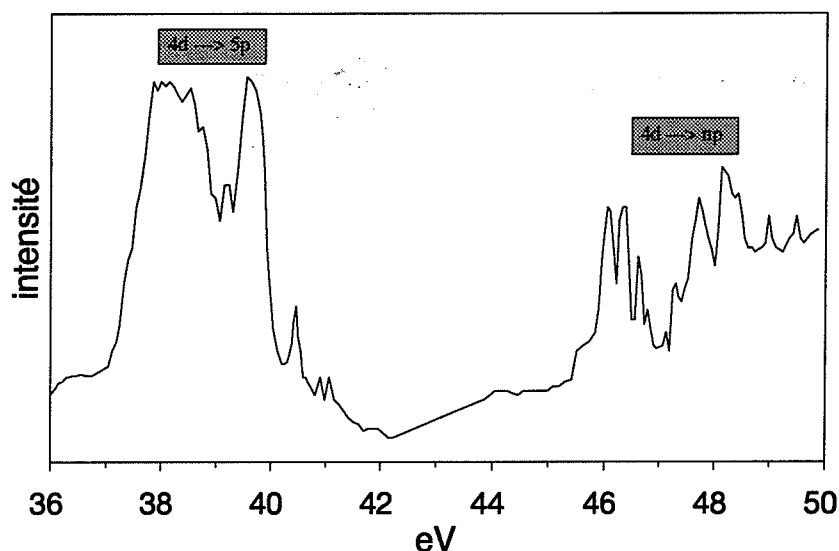


figure 3.10 - Spectre de photoabsorption du tellure à partir du niveau 4d. On identifie aisément les structures relatives aux transitions vers les niveaux 5p et vers les niveaux de Rydberg.

Récapitulons les différentes transitions observées dans le tableau ci-dessous :

$4d^{10}5s^25p^4 \rightarrow 4d^95s^25p^5$	38.4-39.8 eV
$4d^{10}5s^25p^4 \rightarrow 4d^95s^25p^4np$	46.5-48.2 eV
seuil d'ionisation 4d	49.1 eV

tableau 3.1 - Transitions observées dans le tellure et leur intervalle d'énergie associé.

Nous pouvons déduire de ces valeurs le schéma de niveau suivant :

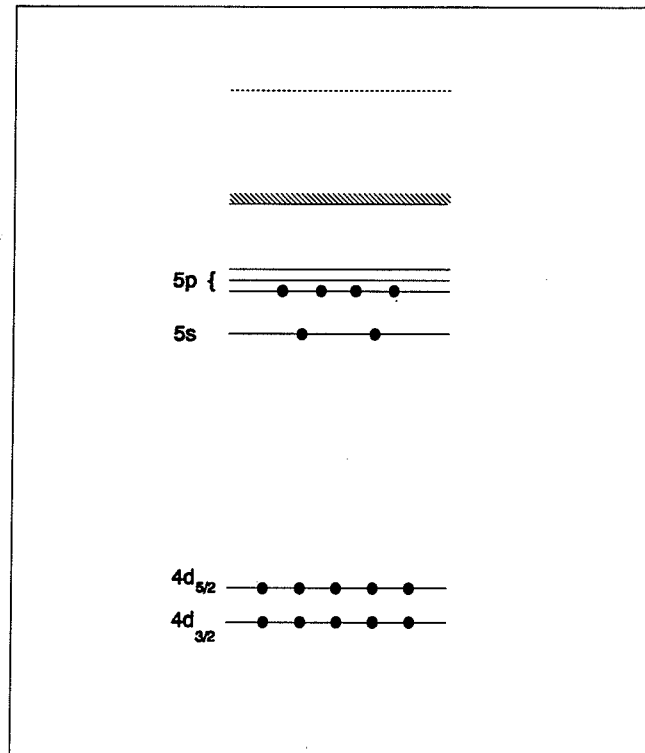
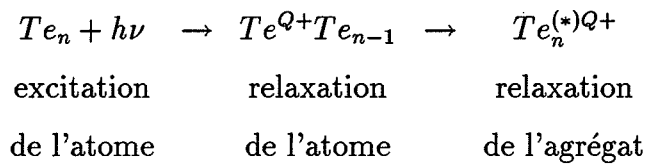


figure 3.11 - Schéma de niveau du tellure atomique.

### 3.2.2 Cadre phénoménologique

La section efficace de l'atome excité au sein de l'agrégat est dominée par une résonance géante correspondant à la transition  $4d \rightarrow \epsilon f$  et est accompagnée des processus de relaxation décrits dans le chapitre 3.1. L'agrégat à son tour relaxe par réaction à cette perturbation de son milieu. Son état de charge et éventuellement son énergie interne sont modifiés :



L'astérisque entre parenthèses signifie que l'agrégat peut se retrouver dans un état d'énergie interne différent. L'agrégat se stabilise ensuite selon des voies de fragmentation que nous allons décrire ci-dessous. nous présentons ensuite des résultats expérimentaux de photoionisation en couche interne du xénon et de l'iode à la lumière desquels nous pourrions interpréter nos spectres et nous indiquerons la spécificité de la vapeur de tellure qui nous permettra de dégager une procédure expérimentale.

### 3.2.2.1 Fragmentation

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 les effets de fragmentations sont indissociables de l'excitation des agrégats. Il est nécessaire avant toute analyse de nos résultats expérimentaux de préciser les différentes voies par lesquelles l'agrégat excité se stabilise dans un minimum d'énergie interne.

Un agrégat multichargé  $X_n^{Q+}$  ( $Q=1..$ ) peut se stabiliser en utilisant plusieurs voies : la fission coulombienne, l'évaporation ou une combinaison de ces deux phénomènes.

$$X_n^{Q+} \rightarrow \sum_{i,j} X_{n_i}^{q_j+} ; \left( \sum_i n_i = n, \sum_j q_j = Q \right) \quad (3.30)$$

$$X_n^{Q+} \rightarrow X_{n-p}^{Q+} + \text{fragments neutres} \quad (3.31)$$

$$X_n^{Q+} \rightarrow \sum_{i,j} X_{n_i}^{q_j+} + \text{fragments neutres}; \left( \sum_j q_j = Q \right) \quad (3.32)$$

Il est nécessaire d'associer à la fission une taille critique  $n_c^{Q+}$  qui est la plus petite taille pouvant supporter une charge  $+Q$ . L'évaporation unimoléculaire ne peut avoir lieu sur des agrégats dont la taille est inférieure à la taille critique.

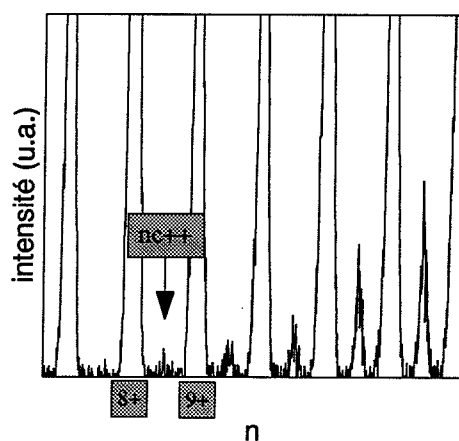
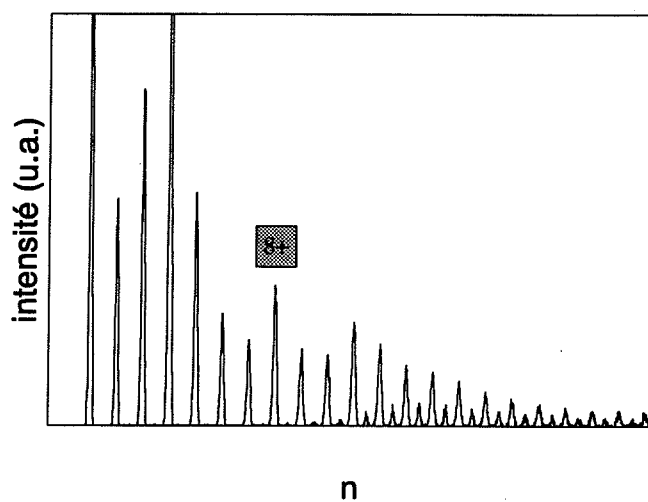


figure 3.12 - Spectre de masse des agrégats de tellure ionisés par un canon à électrons à l'entrée du quadrupole. La taille critique de double ionisation se lit directement.

Nous avons étudié en détail l'évaporation unimoléculaire des agrégats simplement chargés dans le chapitre 2. Nous avons aussi pu déterminer la taille critique des agrégats de tellure doublement chargés. A cet effet nous avons utilisé le montage expérimental décrit dans le chapitre 1. N'ayant pas assez de flux de photons pour obtenir des agrégats doublement chargés, nous avons substitué au rayonnement synchrotron une ionisation par impact électronique (ioniseur du quadrupole) afin d'obtenir des spectres de masse (fig 3.12) ou apparaissent des agrégats doublement ionisés. Une simple lecture de ce spectre nous permet d'obtenir la taille critique des agrégats doublement chargés :

$$n_c^{++} = 17 \quad (3.33)$$

La connaissance des voies de fragmentation est d'une grande importance car nous ne trions pas en masse les agrégats qui interagissent avec le rayonnement synchrotron. Nous détectons seulement une taille qui provient d'un agrégat parent qui, excité, s'est stabilisé par des processus de fission et/ou d'évaporation. Le spectre observé correspond à un comportement moyen d'agrégats de tailles supérieures.

### 3.2.2.2 Résultats expérimentaux sur l'iode et le xénon

Présentons ces résultats à la lumière desquels nous pourrions déduire une interprétation des différents mécanismes mis en jeu lors de la photoionisation des agrégats de tellure.

Ces résultats relèvent de la photoionisation en couche interne à partir des niveaux 4d du xénon et de l'iode. La détection de l'énergie des photoélectrons permet lors de telles expériences d'identifier de quels processus d'ionisation ou de relaxation ils sont issus. Nous avons vu que l'excitation à partir d'une couche 4d entraînait une double ou triple ionisation. La présence lors de telles expériences d'atomes simplement ionisés implique une excitation à partir des niveaux de valence. Becker et Morin ont pu déterminer pour chaque état de charge des atomes détectés les processus mis en jeu ainsi qu'une estimation de la section efficace leur correspondant :

état de charge de l'atome détecté	mécanismes associés
+	(5s 5p) (5s 5p) + shake-up
++	(5s 5p) + shake-off (4d) + Auger simple (4d) + shake-up + Auger simple
+++	(4d) + Auger double (4d) + shake-up + Auger double (4d) + shake-off + Auger simple

**tableau 3.2** - Mécanismes associés à chaque état de charge de l'atome détecté. Les niveaux entre parenthèses indiquent le ou les niveaux à partir desquels l'atome a été photoionisé.

L'intensité détectée de chaque état de charge de l'atome s'écrit sous la forme :

$$I^+ = \sigma_{(val)} + \sigma_{(val)*} \quad (3.34)$$

$$I^{++} = \sigma_{(val)+sf} + \sigma_{(4d)+as} + \sigma_{(4d)*+as} \quad (3.35)$$

$$I^{+++} = \sigma_{(4d)+ad} + \sigma_{(4d)*+ad} + \sigma_{(4d)+sf+as} \quad (3.36)$$

où  $\sigma$  représente la section efficace du processus, "sf" le shake-off, "as" l'effet Auger simple et "ad" l'effet Auger double. Les processus mettant en jeu des phénomènes de shake-up sont indicés par un astérisque.

De l'étude de ces spectres, Becker et Morin ont pu déterminer les sections efficaces partielles de différents mécanismes : photoionisation à partir des niveaux de valence, photoionisation à partir du niveau 4d (sans processus shake) et photoionisation à partir du niveau 4d accompagné des processus shake. Ils ont aussi pu déterminer quelques taux relatifs à certains de ces processus.

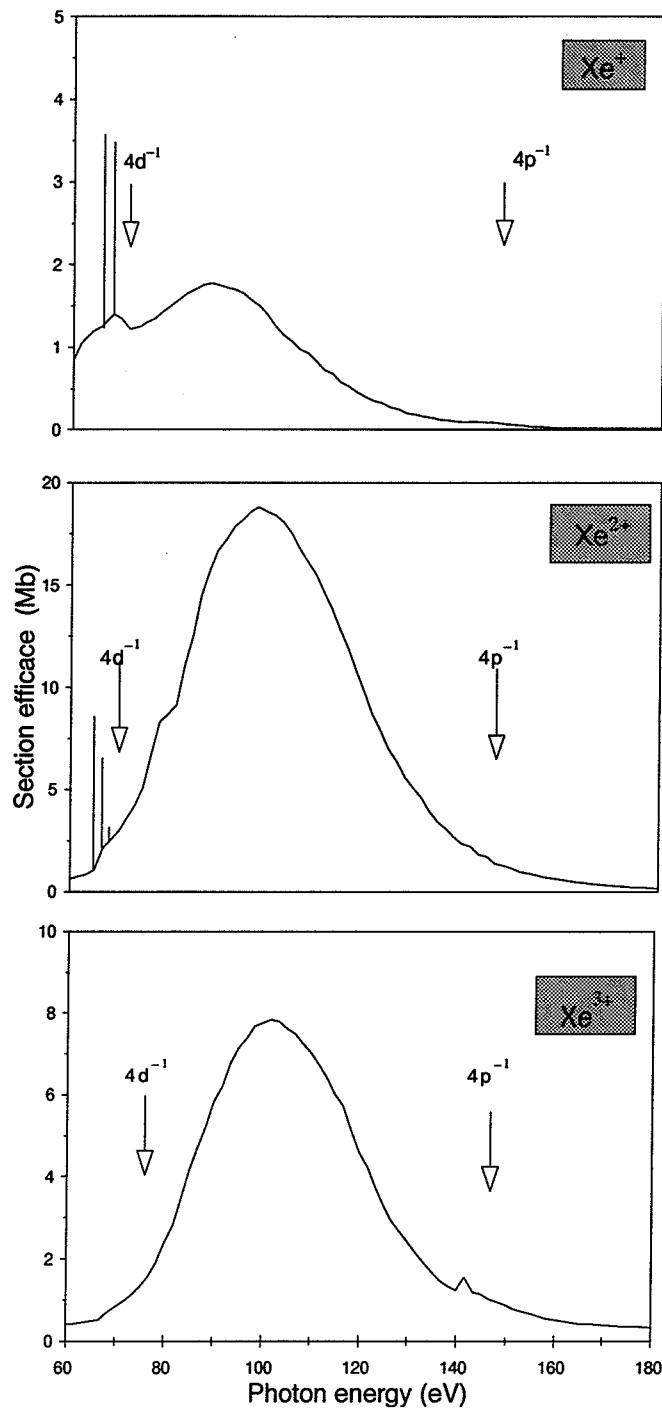


figure 3.13a - Mesures expérimentales du taux d'ions obtenus suite à la photoionisation ( $4d \rightarrow \epsilon f$ ) d'atomes de xénon.

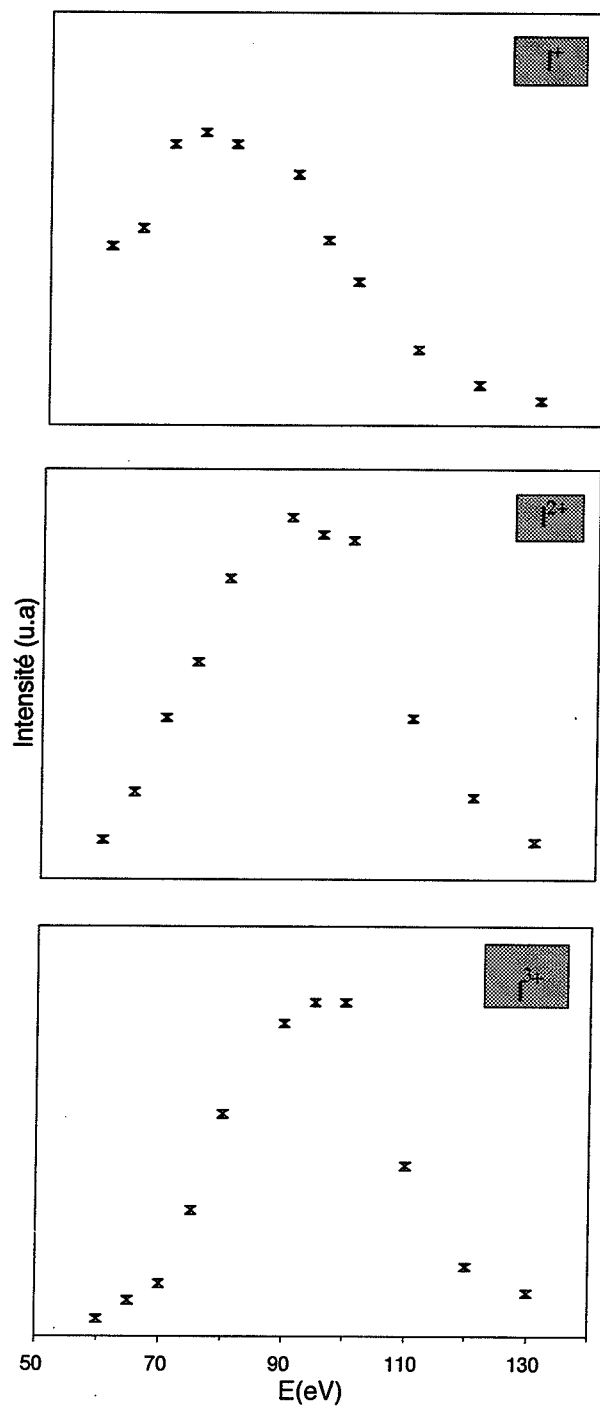


figure 3.13b - Mesures expérimentales du taux d'ions obtenus suite à la photoionisation ( $4d \rightarrow \epsilon f$ ) d'atomes d'iode.



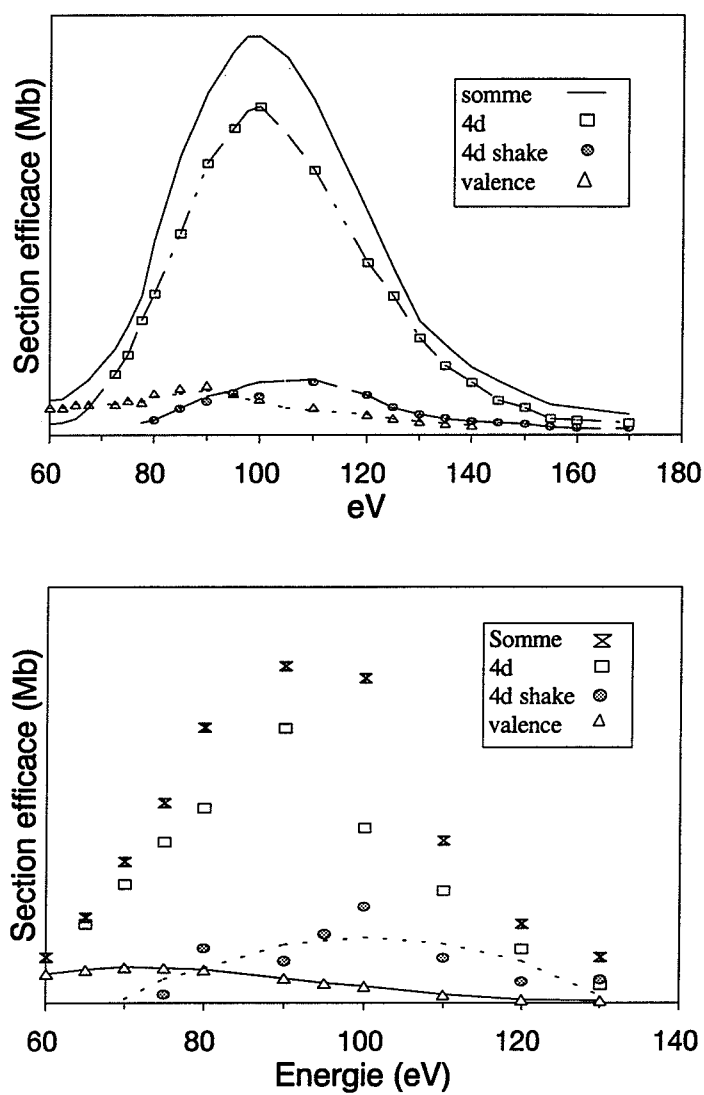


figure 3.14 - section efficaces partielles des différents mécanismes de photoionisation.

a) Xénon. b) Iode

Par exemple le taux de relaxation par effet Auger double représente environ 20% de l'effet Auger total. Le taux de shake off accompagnant la photoionisation à partir des niveaux de valence représente environ 45% de la totalité des processus d'excitation associés aux niveaux de valence. Le tellure voisin de ces deux éléments ne devrait pas se comporter de manière très différente. Nous pourrions donc nous reposer sur ces exemples afin d'interpréter nos spectres expérimentaux

### 3.2.2.3 Composition de la vapeur de tellure

La vapeur de tellure est constituée d'agrégats  $Te_n$  ( $2 \leq n \leq 7$ ) dans des proportions très diverses (tableau 3.4). On peut considérer en première approximation que la vapeur de tellure est constituée de  $Te_2$  (90%) et de  $Te_5$  (10%).

Te	$Te_2$	$Te_3$	$Te_4$	$Te_5$	$Te_6$	$Te_7$
1	87	1		11		

tableau 3.4 - Proportion des différents éléments constituant la vapeur de tellure.

Cette composition de la vapeur nous permet d'envisager deux expériences distinctes. Dans une première, nous utilisons la source sans gaz porteur de telle manière que nous ne photoionisons que les constituants de la vapeur (ie  $Te_2$  et  $Te_5$ ), ce qui nous donne accès aux propriétés du parent lui même. Dans une seconde approche, nous photoionisons l'ensemble d'une distribution d'agrégats parents et nous ne détectons que les fragments ; ils reflètent le comportement moyen des agrégats parents constituant la distribution d'origine.

L'étude des agrégats photoionisés en couche interne que ce soit au dessous ou au dessus du potentiel d'ionisation s'est donc effectuée selon ces deux conditions expérimentales distinctes.

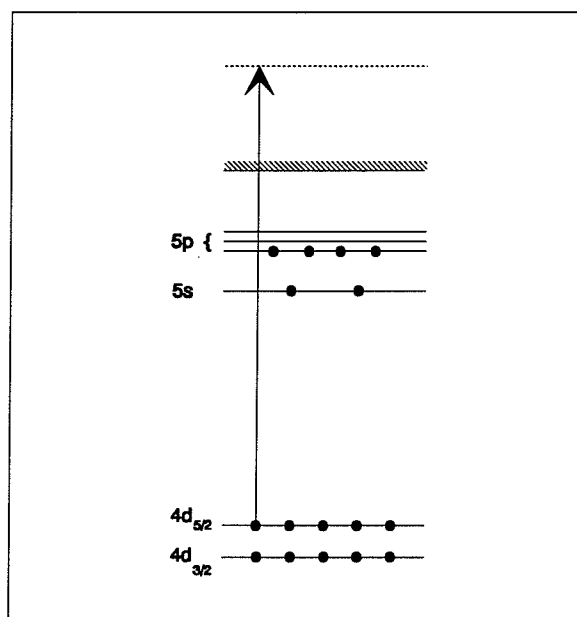
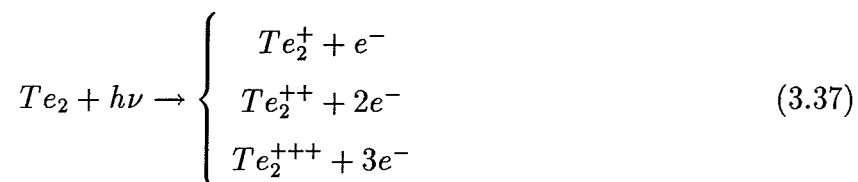
3.2.3 Excitation au dessus du seuil :  $h\nu > PI$ 

figure 3.15 - Représentation schématique de l'excitation d'un atome au dessus du seuil sans aucun processus de relaxation.

## 3.2.3.1 Agrégats issus de la vapeur

- Le dimère

Conformément aux mécanismes présentés précédemment, on s'attend à ce que la photoionisation de  $Te_2$  nous fournisse des agrégats dans trois états de charge selon les processus décrits si-dessous :



qui correspondent aux processus résumés dans le tableau 3.2.

Les dimères multichargés ne sont pas stables et fissionnent :



Le profil spectral du dimère ionisé à partir des niveaux de valence est donc détecté sur  $Te_2^+$  alors que celui correspondant à l'ionisation à partir des niveaux 4d le sera sur  $Te^+$ .

Nous obtenons bien des résultats expérimentaux en accord avec ces prévisions (fig 3.6). Le spectre de  $Te_2^+$  a bien l'allure d'une ionisation à partir des niveaux de valences (cf chap 3.2.3) alors que nous reconnaissons sur les spectres de  $Te^+$  la résonance géante associée à la photoionisation à partir des niveaux 4d vers le continuum (transition  $4d \rightarrow \epsilon f$ ).  $Te^{++}$  ne pouvant être détecté par notre dispositif car il est situé dans une zone de bruit intense nous émettrons une réserve quant à la probabilité du processus 3.10.

A la vue des proportions constituant la vapeur, nous pouvons affirmer que ces spectres proviennent d'un parent unique  $Te_2$ . On pourrait objecter que  $Te_5$  contribue par l'une de ses voie de fragmentation à l'intensité de  $Te_2^+$  ou de  $Te^+$ . Mais s'il fissionne on devrait observer la même intensité sur  $Te_3^+$  que celle qui contribuerait à  $Te_2^+$  alors qu'elle est trop faible et nous avons vu dans le chapitre 2 que  $Te_5^+$  évapore préférentiellement suivant le canal  $Te_5^+ \rightarrow Te_3^+ + Te_2$  par dissociation unimoléculaire.

	position de la résonance	largeur
(4d)	84 eV	40 eV
(val)	78 eV	25 eV

tableau 3.4 - Position et largeur des résonances associées à la photoionisation de  $Te_2$

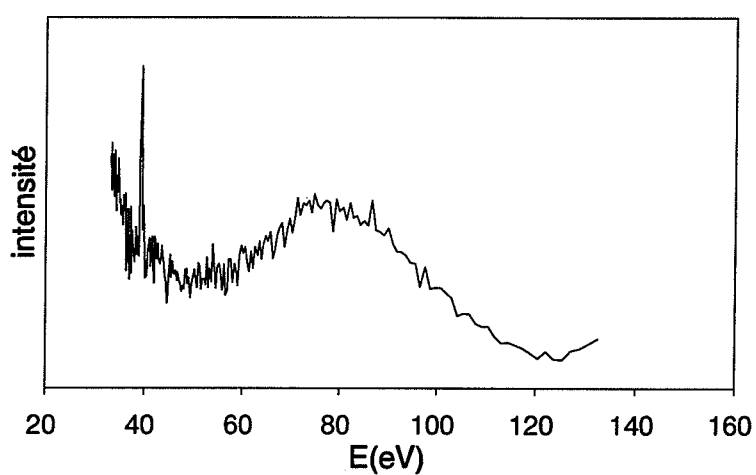


figure 3.16 - Photoionisation simple de  $Te_2$  à partir des niveaux de valence. Ce spectre est détecté sur la voie  $Te_2^+$ .

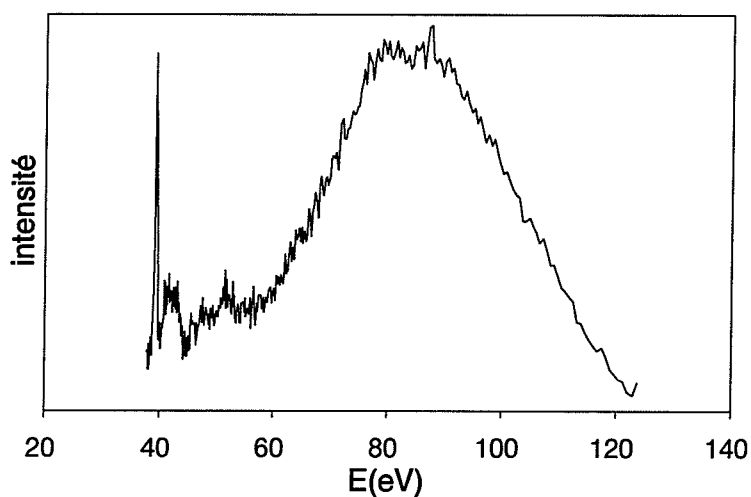


figure 3.17 - photoionisation double de  $Te_2$  et éventuellement triple suivant les processus indiqués tableau 3.2. Ce spectre est détecté sur la voie  $Te^+$ .

### 3.2.3.2 Distribution d'agrégats

L'ionisation en couche interne d'une distribution d'agrégats neutres conduit à une distribution d'ions essentiellement formés de fragments issus d'agrégats parents ayant fissionné et/ou évaporé à cause d'un excédent d'énergie interne. Nous ne pouvons pas remonter la généalogie des fragments mais indiquer à titre d'exemple un scénario possible d'un agrégat parent se retrouvant dans un état de charge double par photoionisation à partir du niveau 4d de l'un de ses atomes :

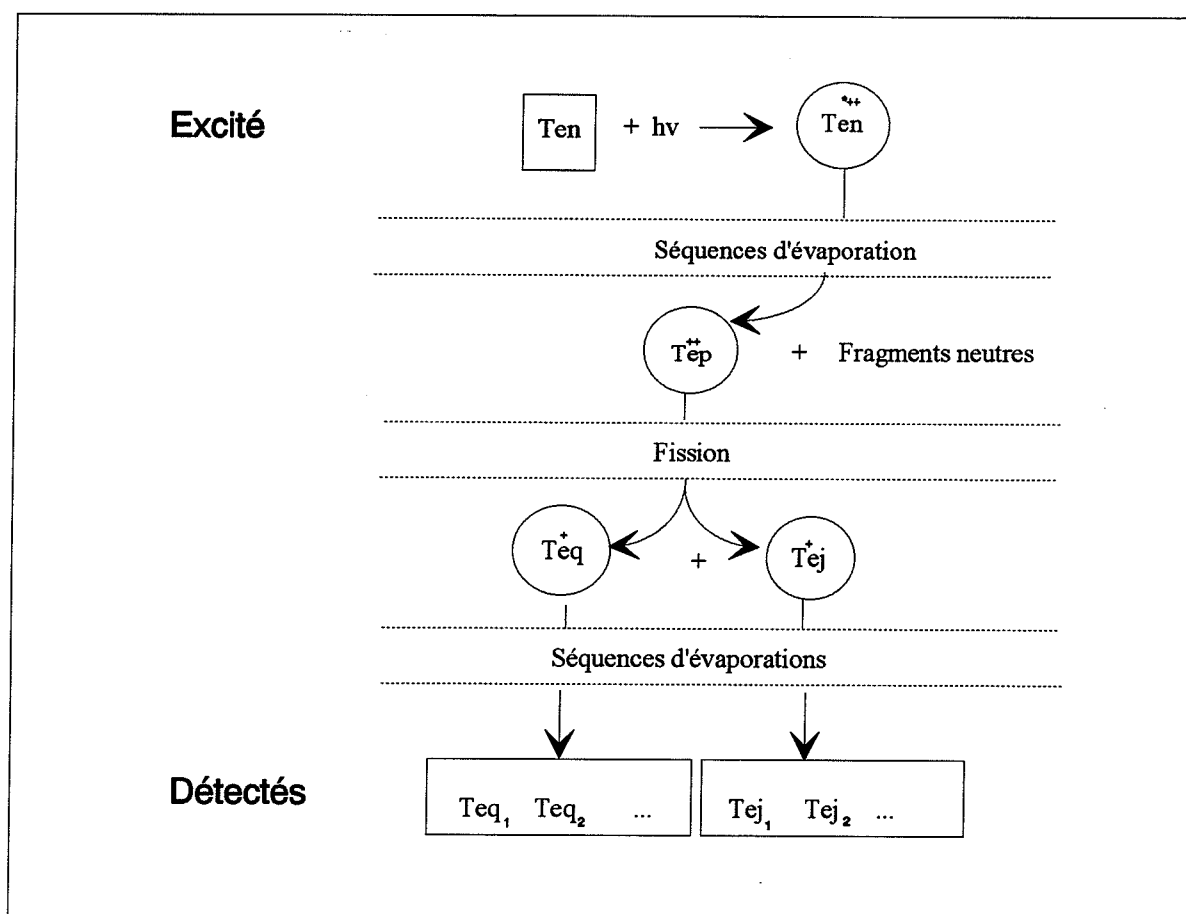


figure 3.18 - Scénario possible de l'histoire d'un agrégat double ionisé.

Comparons à cet effet le spectre de dimère obtenu à partir d'une distribution d'agrégats (fig 3.9) et celui obtenu à partir de la vapeur. Nous remarquons un déplacement en énergie de 3 eV ce qui montre bien que la résonance détectée sur  $Te_2^+$  provient de l'ensemble des agrégats  $Te_n$  s'étant stabilisé, suite à de multiples (?) fragmentations dans un état où l'un des fragments est un dimère.

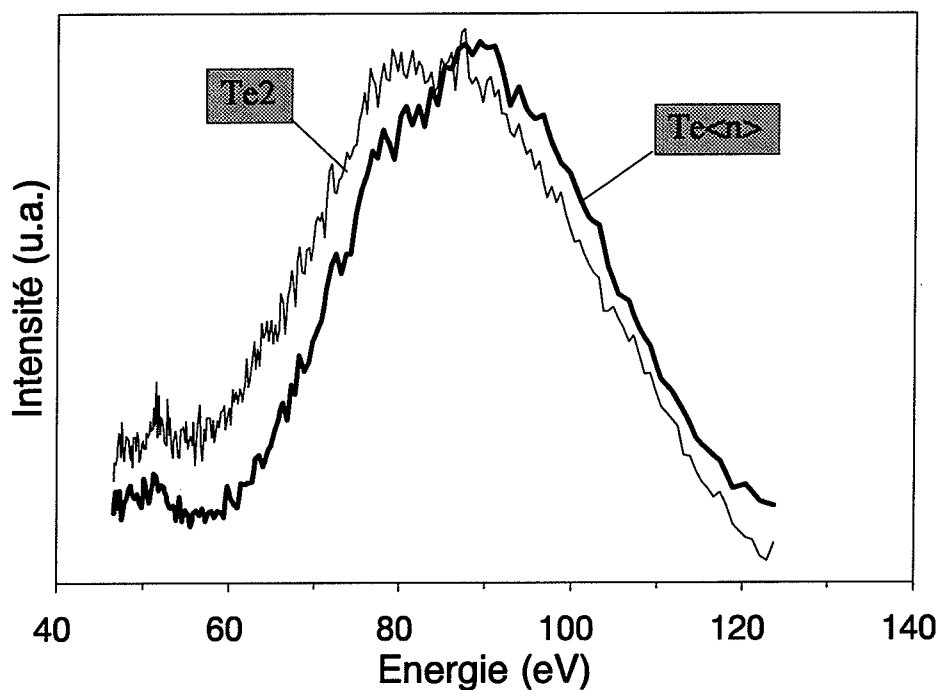


figure 3.19 - Comparaison entre le spectre de photoionisation en couche interne du dimère (—) et celui d'un ensemble d'agrégats parents  $Te_n$  (—)

Comme cette résonance est centrée sur une valeur identique à celle du solide [12]  $h\nu = 88$  eV Nous devrions obtenir la même résonance pour toutes les tailles que nous pouvons détecter. Or nous observons un déplacement vers les petites énergies au fur et à mesure que la taille des agrégats détectés augmente (fig 3.20).

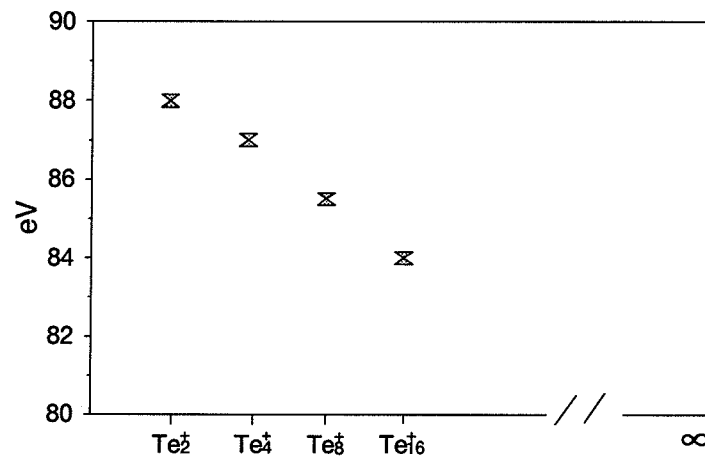


figure 3.20 - déplacement en énergie de la résonance de forme en fonction de la taille d'agrégat à partir de laquelle on la détecte.

De plus les spectres ont une forme qui ressemble de plus en plus au profil de photoionisation à partir des niveaux de valence (fig 3.21). Nous pouvons donc expliquer ce décalage par l'affaiblissement de l'intensité des fragments, provenant d'agrégat parent dont un atome a été excité sur la transition  $4d \rightarrow \epsilon f$ , lorsque la taille augmente. Le profil résulte donc de la superposition de la résonance géante et d'un profil de photoionisation à partir des niveaux de valence.



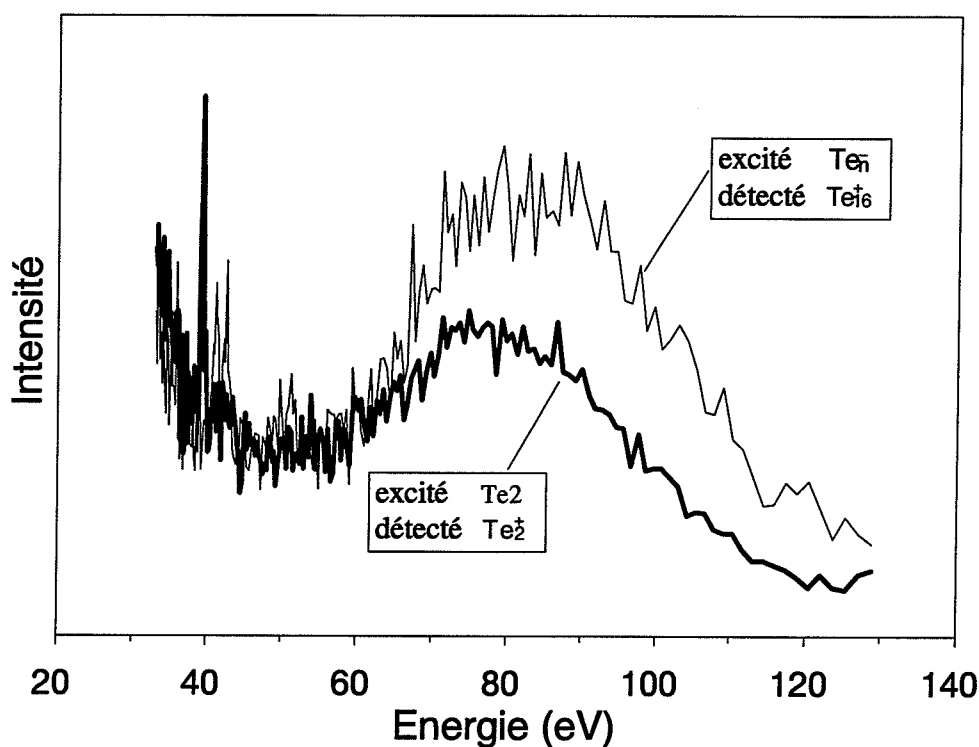


figure 3.21 - Comparaison entre le spectre de photoionisation à partir des niveaux de valence du dimère (—) et du spectre détecté sur la voie  $Te_{16}^+$  provenant de la fragmentation d'agrégats parents de taille supérieure (---).

L'agrégat excité à partir de la couche de valence d'un de ses atomes aboutit dans un état de simple ionisation et évacue son excès d'énergie interne uniquement par évaporation unimoléculaire. Les processus de fragmentation n'étant pas identiques pour les deux phénomènes, il n'y a aucune raison pour que le fragment détecté provienne d'un même agrégat parent. C'est pourquoi ces deux profils ne s'atténuent pas de façon identique lorsque la taille des fragments détectés augmente.

### 3.2.4 Excitation au dessous du seuil : $h\nu < PI$

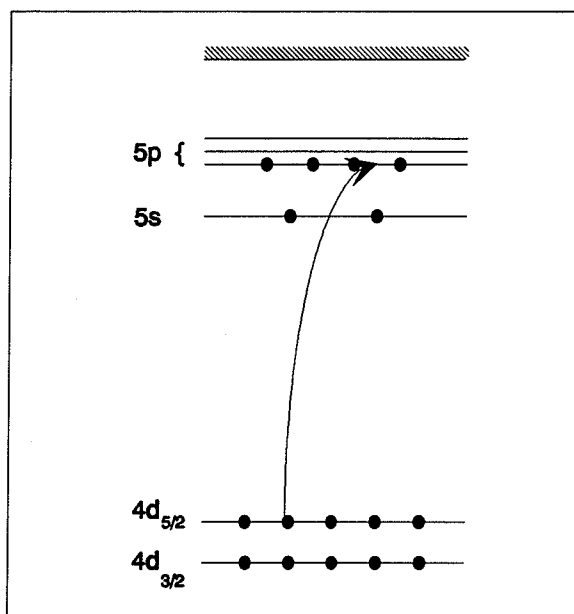


figure 3.22 - Représentation schématique de l'excitation d'un atome au dessous du seuil sans aucun processus de relaxation.

Nous pouvons remarquer dans les différents profils enregistrés une structure qui apparaît vers 40 eV. Nous avons utilisé un autre réseau (cf chap 1.1.2) qui nous permet de la résoudre spatialement. cette structure correspond à l'excitation du doublet de spin-orbite  $4d_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}$  vers le niveau 5p. Nous avons pu suivre son évolution avec la taille des agrégats (fig 3.12). Elle doit nous renseigner sur la manière dont on passe d'une structure atomique où les niveaux sont bien définis et où la largeur des raies représente l'enveloppe résultant d'un grand nombre de transitions entre ces niveaux à une structure en phase condensée où les niveaux sont suffisamment proches pour que le concept de bande se substitue au concept de niveaux atomiques isolés.

## 3.2.4.1 Mécanismes associés

L'excitation à partir d'un niveau 4d vers un niveau 5p peut engendrer plusieurs mécanismes amenant l'atome dans des états de charge différents. L'excitation peut être accompagnée de "shake-off" ou de "shake-up" et l'atome peut ensuite relaxer par effet Auger simple ou double. Les différents états de charge dans lesquels on retrouve l'atome sont résumés dans le tableau ci-dessous :

excitation	processus	relaxation	état de charge
$4d \rightarrow 5p$		Auger simple	+
$4d \rightarrow 5p$	shake-up	Auger simple	+
$4d \rightarrow 5p$	shake-off	Auger simple	++
$4d \rightarrow 5p$		Auger double	++
$4d \rightarrow 5p$	shake-up	Auger double	++
$4d \rightarrow 5p$	shake-off	Auger double	+++

tableau 3.5 - Mécanismes associés à la photoionisation résonante ( $4d \rightarrow 5p$ )

L'agrégat au sein duquel l'atome a été excité se stabilise soit par fission et/ou évaporation unimoléculaire. De la même manière que précédemment nous avons effectué nos expériences sur des agrégats issus de la vapeur ce qui nous permet de connaître l'agrégat parent ( $Te_2$  ou  $Te_5$ ) et sur des distributions d'agrégats où les intensités des agrégats observés correspondent à l'excitation d'un ensemble d'agrégats de taille supérieure ou égale.

### 3.2.4.2 Agrégats issus de la vapeur

- Le dimère

L'allure de la structure observée lors de l'excitation du dimère correspond à des transitions entre des états moléculaires. L'absorption d'un photon porte le dimère dans un état dissociatif ce qui implique que nous détectons les raies associées sur le fragment  $Te^+$ . Le même profil est détecté sur  $Te_2^+$  mais avec une intensité moindre ce qui indique que le temps caractéristique associé à la dissociation est du même ordre que le temps nécessaire au tri en masse. Les différences d'intensité entre les raies résultent des règles de sélection entre les transitions moléculaires.

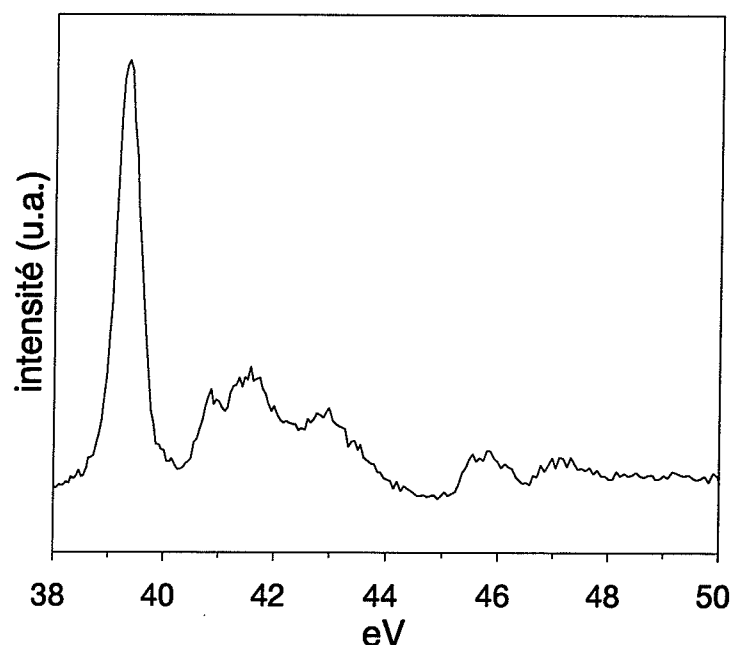


figure 3.23 - Profil de photoionisation de  $Te_2^+$  que l'on a détecté sur les fragments  $Te_+$ .

## • Le pentamère

Les spectres obtenus suite à la photoionisation de  $Te_5$  ne montrent que deux raies. L'absence d'une structure de raies isolées dans leur proximité et leur position en énergie proche de celle du solide indique que la structure en bande est déjà présente. Leur largeur correspond à la convolution des niveaux  $4d_{3/2}$  et  $4d_{5/2}$  par la densité d'état de la bande 5p.

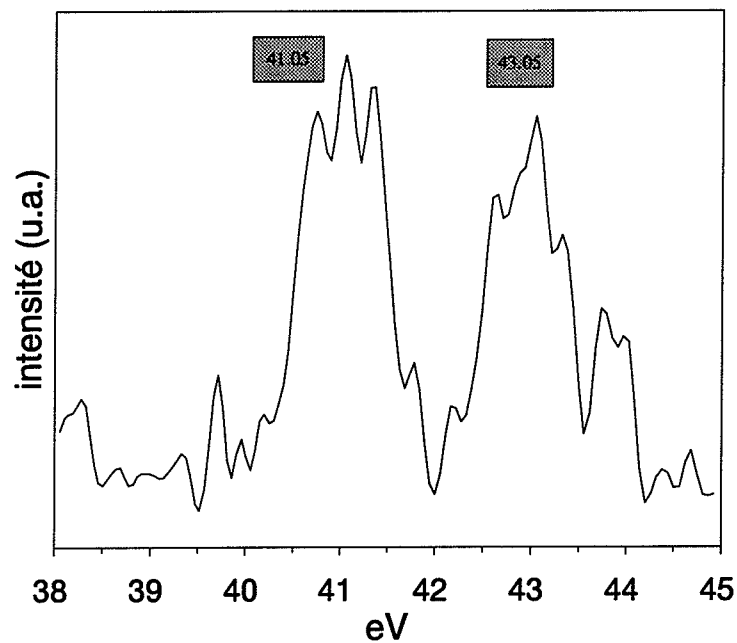


figure 3.24 - Profil de photoionisation de  $Te_5^+$

### 3.2.4.3 Distribution d'agrégats

Quels que soient les fragments à partir desquels on détecte le profil de photoionisation d'un ensemble d'agrégats, on obtient des raies absolument identiques (fig 3.25a et 3.25b) légèrement déplacées par rapport à celles obtenues pour le solide. Nous observons sur le profil détecté sur le monomère un pic situé à environ 39 eV. Il est facile de l'identifier comme issu de la photoionisation du dimère présent dans le jet.

Il est intéressant de représenter l'évolution de la position en énergie de chaque composante du doublet avec la taille (fig 3.26). Nous avons aussi reporté les valeurs du solide dont la structure de bande est identique pour la forme amorphe et polycristalline [12] !

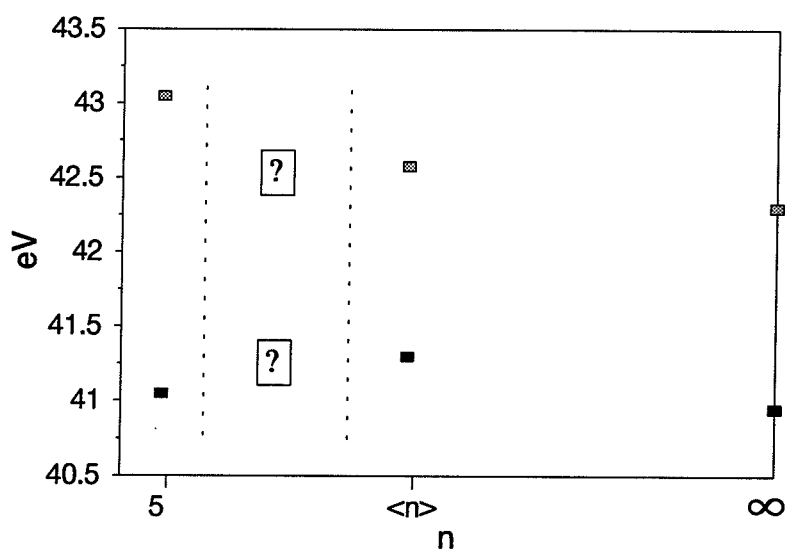


figure 3.26 - Evolution du doublet de spin-orbite avec la taille.

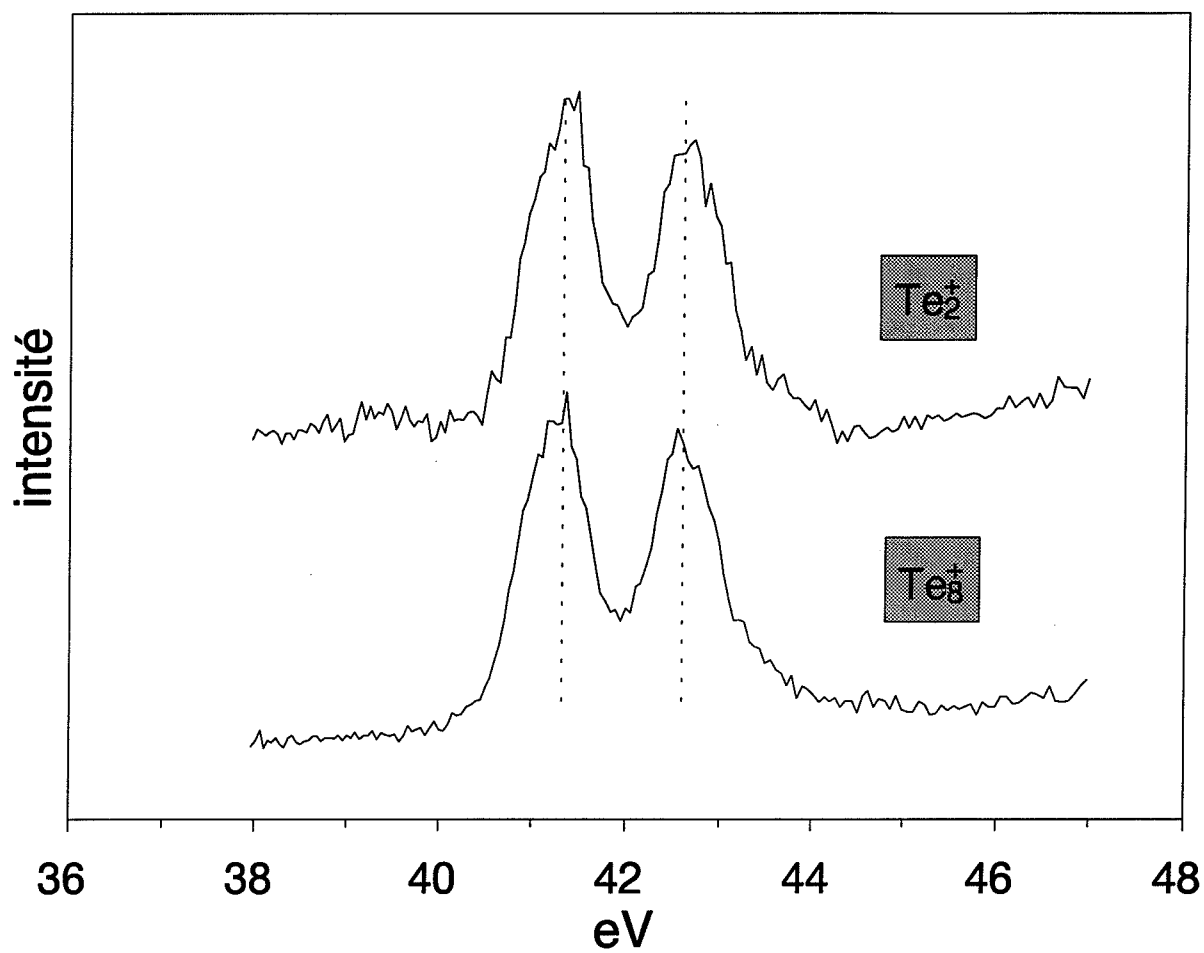


figure 3.25a - profil de photoionisation détectés sur  $Te_2^+$  et  $Te_3^+$  d'une distribution d'agrégats neutres  $Te_n$ .

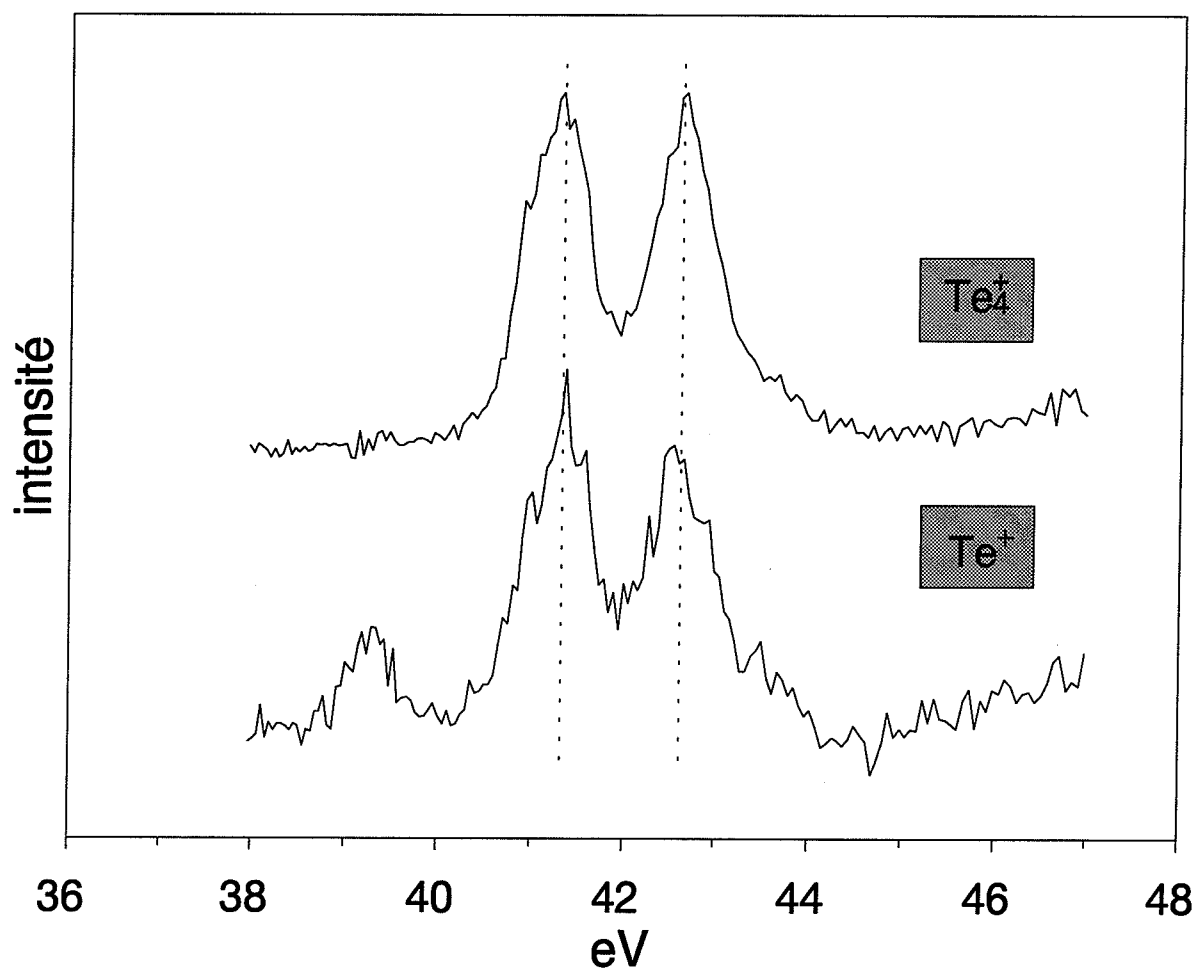


figure 3.25b - profil de photoionisation détectés sur  $Te^+$  et  $Te_4^+$  d'une distribution d'agrégats neutres  $Te_n$ .



Nous n'avons pas extrapolé ces courbes dans la région où une modification de la structure de bande est susceptible d'apparaître. Elle correspond à des tailles d'agrégats comprises entre 11 et quelques centaines environ où la structure géométrique du tellure est modifiée et peut ressembler à celle du selenium solide car ils évaporent les mêmes éléments (cf chap 2). La modification de la structure géométrique influe sur les propriétés électroniques (gap = 1.88 eV pour le selenium et 0.33 eV pour le tellure). Des changements peuvent donc apparaître dans cette zone.

### 3.3 Conclusion

Nous avons mis en évidence une évolution qualitative avec la taille dans la réponse du système à une excitation à partir des couches internes entre les tout petits édifices ( $n < 5$ ) et une distribution moyenne de tailles plus élevées : la résonance de forme du dimère est légèrement déplacée par rapport à celle d'une distribution d'agrégats neutres (environ 3 eV) et la position du doublet de spin-orbite évolue entre le pentamère et le solide. Nous pouvons aussi affirmer que le pentamère est précurseur de la structure de bande. Les agrégats de tellure possèdent des propriétés vis à vis de l'évaporation unimoléculaire similaires à celle du sélénium solide pour des tailles comprises entre 11 et quelques centaines environ. Ces propriétés étant fortement corrélées à la structure électronique (cf chap 2.1), on peut en déduire que la structure de bande des agrégats de tellure pourrait être modifiée dans ce domaine de taille et éventuellement ressembler à celle du sélénium. Des expériences permettant d'exciter en couche interne des agrégats sélectionnés en taille apporteraient sans doute des éléments de réponse.

## Références

- [1] C. Bréchnignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delecretaz, P. Labastie, J.P. Wolf and L. Woste  
Phys. Rev. Lett. **60**, 275 (1988)
- [2] C. Bréchnignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delecretaz, M. de Frutos P. Labastie and J. Ph Roux  
Phys. Rev. Lett. **67**, 1222 (1991)
- [3] Marta de Frutos  
Effets collectifs dans les agrégats  
1992, Orsay
- [4] G. Wendin "New trends in atomic physics"  
Les Houches, session XXXVIII, 1982  
Eds. G. Grynberg, R. Stora, Elsevier publishers B. V., 1982
- [5] "Atomic Many-Body Théory"  
I.L. Lindgren, J. Morrison, Springer Verlag
- [6] G. Wendin "Giant resonances in atoms, molecules and solid"  
eds. J.P. Connerade, J.M. Esteva, and R.C. Karnatac (Plenum, New-York, 1987)
- [7] D.L. Elderer  
Phys. Rev. Lett. **13**, 760 (1964)
- [8] J.P. Connerade "Giant resonances in atoms, molecules and solid"  
eds. J.P. Connerade, J.M. Esteva, and R.C. Karnatac (Plenum, New-York, 1987)

[9] Y.N. Joshi and M. Mazzoni

J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21**,1167 (1988)

[10] U. becker, D. Szostak, H. G. Kerkhoff, M. Kupsch, B. Langer,

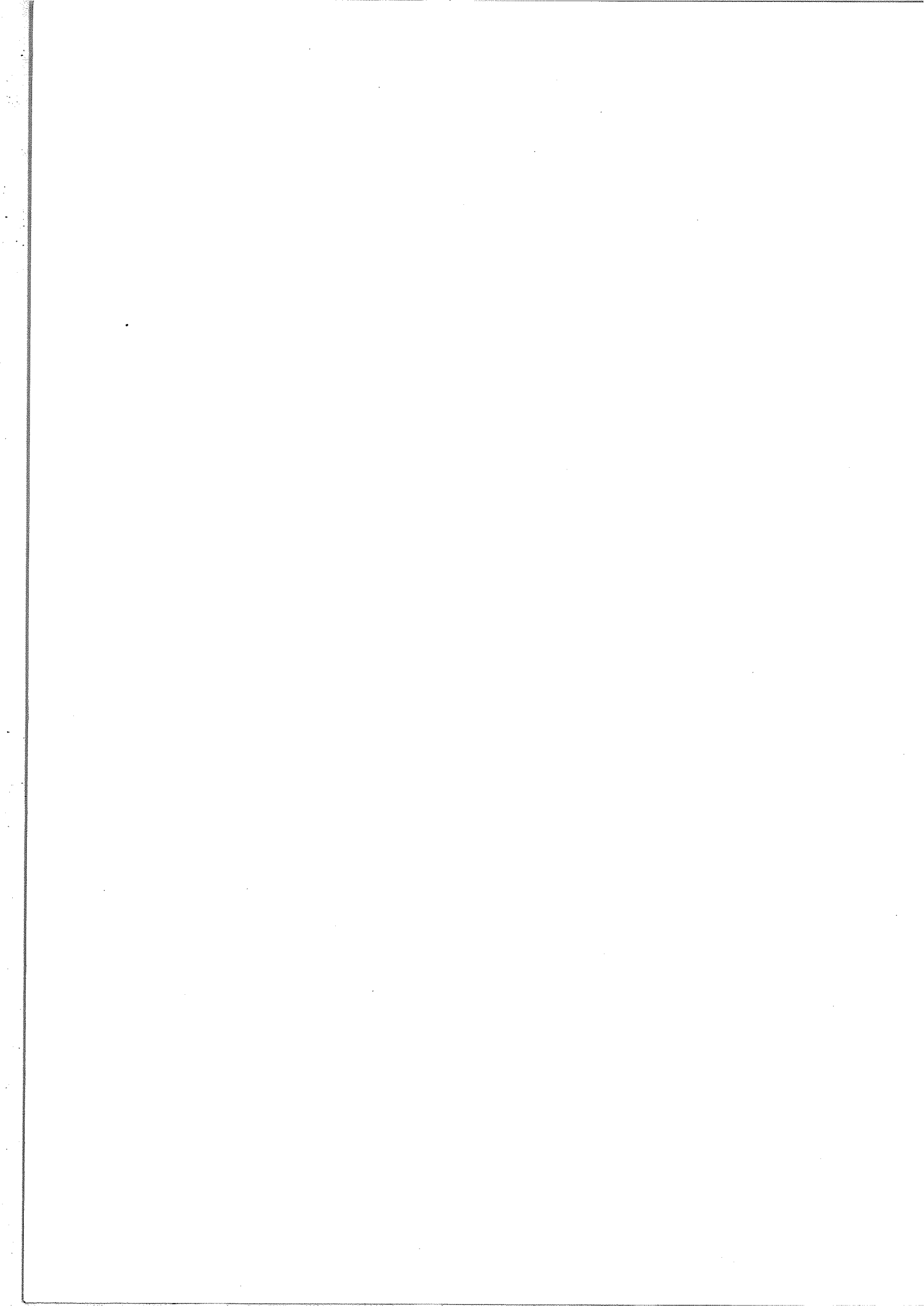
R. Wehlitz, A. Yagishita, T. Hayaishi, Phys. Rev. **A39**, 3902 (1989)

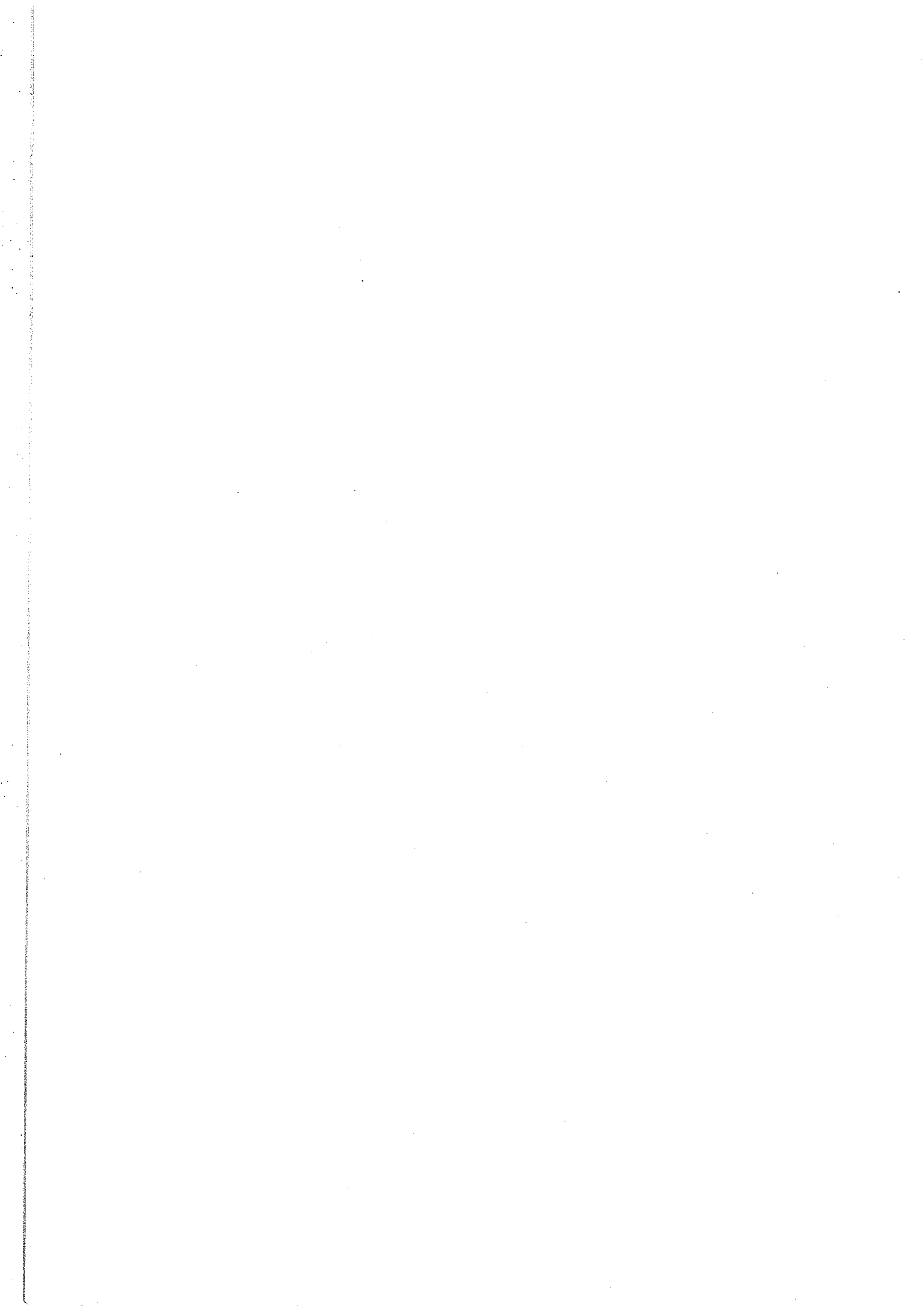
[11] L. Nahon, A. Svensson and P. Morin

Phys. Rev. **A43**, 2328 (1991)

[12] B. Sonntag, T. Tuomi and G. Zimmener

Phys. stat. sol. **58** 101 (1973)





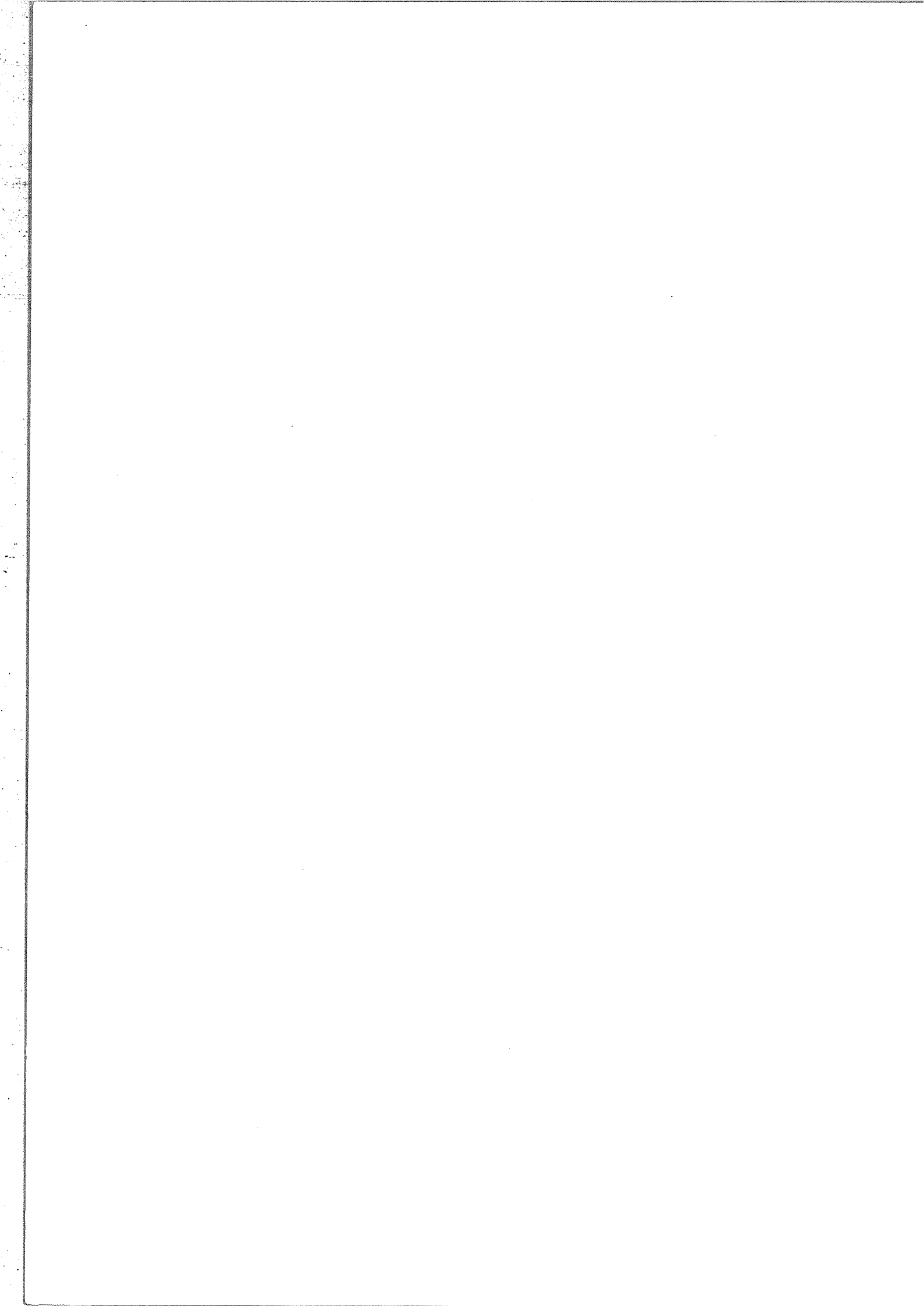


# Conclusion

L'étude de la stabilité des agrégats dans les expériences de dissociation unimoléculaire, c'est à dire de leur dissociation après transfert vers les atomes de la photoexcitation laser des électrons de valence, montre une évolution non monotone lorsque la taille croit. Elle peut être attribuée à un changement de structure (géométrique) dans ces édifices. Un comportement analogue a été observé par d'autres auteurs avec les agrégats de silicium\*. ceci suggère d'étendre ce type d'étude à d'autres agrégats d'atomes formant dans le solide des semi-conducteurs, comme par exemple le sélénium.

L'excitation en couche interne par rayonnement synchrotron est une sonde locale des édifices. Elle permet en principe un accès plus directe aux propriétés électroniques et apparaissent complémentaires des expériences effectuées avec des laser. Nos expériences sur les agrégats de tellure ont dévoilé une évolution qualitative avec la taille dans la réponse du système entre les tous petits édifices ( $n < 5$ ) et une distribution moyenne de tailles plus élevées. Nous avons aussi mis en évidence le rôle essentiel des processus de relaxation, inhérent à ce type d'excitation. Ils constituent une limitation sévère quant à l'interprétation des résultats dans la mesure où l'on ne dispose pas d'une distribution d'agrégats que l'on peut trier en masse. On devrait pouvoir envisager de telles expériences grâce au projet SOLEIL dont on attend un flux de photons bien supérieur à celui actuellement disponible sur les lignes LURE à basse énergie.

\*M.F. Jarrold and E.C. Honea, J. Phys. Chem. 95, 1991





**Résumé :** L'objet de cette thèse porte sur l'étude des agrégats de tellure, un des éléments du groupe VI, bien connus pour leurs structure géométrique et électronique particulières. Les expériences effectuées visent à "dévoiler" l'évolution avec la taille de ces structures. Les résultats de deux méthodes très différentes sont présentés. Dans la première, on étudie la stabilité de l'édifice après photoexcitation laser des électrons de valence et redistribution de l'énergie sur les modes de vibration du système. Dans la seconde, On sonde la structure électronique par spectroscopie de photoionisation à partir d'une excitation des électrons de coeur des atomes constituant l'agrégat à l'aide du rayonnement synchrotron.

L'étude de la dissociation unimoléculaire des agrégats de tellure ( $n \leq 40$ ) montre que les plus petits se dissocient par évaporation d'un dimère neutre alors que pour  $n \geq 10$  l'évaporation des fragments neutres de 5, 6 ou 7 atomes apparait seule. Une méthode basée sur l'analyse des différents cycles énergétiques et la valeur des rapports de branchement donne les énergies de dissociation pour différents canaux. Les résultats mettent en lumière un comportement non monotone de l'évolution vers le solide qui peut être attribué à une modification de la structure géométrique des agrégats.

L'excitation en couche interne par rayonnement synchrotron permet de sonder localement ces édifices. Elle donne en principe un accès plus direct aux propriétés électroniques et apparait complémentaire des expériences effectuées avec des lasers. Au cours de ces mesures nous avons identifié différents processus de relaxation (effet Auger simple ou double, shake-off et shake-up) subséquents à ce type d'excitation. Qualitativement une évolution avec la taille dans la réponse du système à l'excitation des électrons de coeur apparait entre les tous petits édifices ( $n \leq 5$ ) et une distribution moyenne de tailles plus élevées. Les résultats quantitatifs sur une grande gamme de tailles nécessiterait d'effectuer ces mesures sur des édifices triés en masse, comme c'est le cas lors des expériences laser.

**Mots clés :**

Agrégats

Photoévaporation

Tellure

Résonance de forme

Energie de dissociation

Rayonnement synchrotron

Evaporation unimoléculaire

Couches internes

