

ORSAY

n° d'ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

DE FRUTOS Marta

---

SUJET : Effets collectifs dans les agrégats

Soutenue le : 16 Juin 1992 devant la commission d'examen

Mme C. Bréchnac

Mr Ph. Cahuzac

Mr C. Colliex

Mr J. P. Connerade

Mr Y. Petroff

Mr F. Yndurain

Président



*A Beatriz,  
por haberme llevado aquel primer  
día de la manita.*



*J'aimerais tout d'abord exprimer ma sincère gratitude aux membres du groupe "agrégats" pour m'avoir si gentiment accueillie et acceptée parmi eux. En particulier, je tiens à remercier Catherine Bréchnac pour la grande confiance qu'elle m'a toujours témoignée et pour sa grande disponibilité qui n'a jamais fait défaut. Philippe Cahuzac a su joindre ses qualités de pédagogue à sa grande patience et son éternelle gentillesse pour guider mes premiers pas dans la physique expérimentale: qu'il en soit ici sincèrement remercié.*

*Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à tous les membres de mon jury. Christian Colliex et Jean-Patrick Connerade ont accepté la tâche ingrate d'être mes rapporteurs: je les remercie pour la promptitude exceptionnelle avec laquelle ils ont lu ce manuscrit et rédigé les rapports. Je n'aurais jamais connu les agrégats et encore moins la recherche française sans Félix Yndurain et Yves Pétroff, grâce à qui j'ai eu la chance de rencontrer Catherine Bréchnac et de pouvoir réaliser ce travail. Je remercie de tout coeur Félix Yndurain de faire partie du jury et Yves Pétroff qui s'est montré enthousiasmé en acceptant d'en être le président (?!).*

*Un petit mot amical à tous les membres du groupe "agrégats" que je n'ai pas encore cités: Frédéric Carlier, Jérôme Leygnier, Jean-Philippe Roux, Alain Sarfati et aussi Michèle Hoffman, ont dû me supporter pendant ces trois années et demie, sans jamais perdre leur bonne humeur, y compris dans les situations les plus difficiles.*

*Pour finir, un grand merci à tout le personnel du laboratoire Aimé Cotton pour leur collaboration et leur aide précieuse, sans qui ce travail n'aurait pas été possible. Techniciens, administratifs, chercheurs, thésards m'ont tous aidée à me sentir parmi eux un peu chez moi, surtout dans les moments de déprime lorsque je sentais un peu trop intensément la nostalgie de mon pays.*



INTRODUCTION

Le problème de  $N$  particules en interaction constitue l'un des problèmes essentiels de la physique actuelle, encore non résolu. L'une des conséquences principales des couplages entre particules est l'apparition d'effets collectifs dans la réponse à une excitation externe de certains systèmes. De tels phénomènes s'observent lorsque les corrélations entre particules sont importantes et conduisent à une réponse globale du système.

Les effets collectifs ont été observés dans de nombreux systèmes physiques. Ils se manifestent sous la forme d'intenses résonances (résonances géantes) dans les profils de section efficace d'excitation. En physique du solide, les oscillations de plasma dans les métaux sont connues depuis de nombreuses années et correspondent à l'excitation collective des électrons libres de conduction. En physique nucléaire, les premières résonances géantes correspondant à l'excitation dipolaire de l'ensemble des protons ont été observées en 1947. En physique atomique, ces résonances sont connues sous le nom de résonance de forme et la première observation date des années soixante. Les effets collectifs dans l'atome impliquent l'ensemble des électrons de certaines sous-couches pleines contenant un grand nombre d'électrons ("d" et "f" essentiellement). Tous ces phénomènes ont pour origine les corrélations entre électrons et mettent en jeu d'importants effets de polarisation induite.

L'établissement d'effets collectifs dans les agrégats était prévisible. En effet, ces systèmes sont des édifices formés de plusieurs atomes ou molécules qui peuvent être conçus comme les chaînons intermédiaires de la construction du solide massif à partir de l'atome. De nos jours, il est possible de former des agrégats de taille et de nature très variés, ce qui fait de ces édifices des systèmes privilégiés pour l'étude du problème à  $N$  corps.

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés aux effets collectifs dans

les agrégats. Deux types de phénomènes ont constitué le sujet de cette étude. Tout d'abord, la construction de la liaison métallique dans les petits agrégats d'alcalins s'accompagne d'une délocalisation importante des électrons de valence sur l'ensemble du système. L'excitation collective du nuage des électrons de valence nous apporte donc des renseignements sur les propriétés globales de l'édifice.

D'autre part, certains atomes présentent des effets collectifs importants pour certains niveaux internes qui sont localisés à courte distance de l'ion. Nous avons utilisé cette propriété atomique pour sonder les propriétés électroniques locales dans les agrégats. Cette étude a été consacrée au cas des agrégats d'antimoine.

Ce travail compte cinq chapitres:

Dans le premier chapitre, nous décrivons les techniques de production, d'ionisation et de spectrométrie de masse des agrégats. Ces techniques nous ont permis de réaliser un suivi des propriétés des agrégats en fonction de leur taille et de leur nature. Dans ce travail, nous nous sommes essentiellement consacrés à l'étude des agrégats d'alcalins ( sodium et potassium) et d'antimoine.

Dans le deuxième chapitre, préalablement à leur étude spectroscopique, nous nous sommes intéressés à la stabilité des agrégats en étudiant leur dissociation unimoléculaire. Tout d'abord, nous rappelons le mécanisme de l'évaporation unimoléculaire et nous décrivons la technique expérimentale utilisée. Les résultats concernant les agrégats d'antimoine sont présentés et comparés aux résultats obtenus auparavant pour les alcalins.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux effets collectifs observés dans les systèmes physiques. Nous décrivons rapidement le problème à N corps et les effets collectifs ainsi que quelques résolutions approchées du problème.

Dans le quatrième chapitre, nous avons sondé le niveau "4d" de



l'antimoine à l'aide du rayonnement de synchrotron. Le résultat le plus marquant est l'observation d'une résonance de forme dont l'évolution a été étudiée en fonction de la taille des agrégats et de leurs conditions de formation. Nous discutons et comparons ces résultats à ceux de l'atome en phase gazeuse et en phase condensée.

Dans le cinquième et dernier chapitre, nous étudions les propriétés optiques des agrégats d'alcalins (sodium et potassium), sondées par spectroscopie de photofragmentation. Ils mettent en évidence l'existence d'une oscillation collective des électrons de valence autour de l'agrégat analogue aux résonances géantes des noyaux et qui doit tendre vers les oscillations de plasma dans le métal massif.







<p style="text-align: center;"><b>CHAPITRE I</b> <b>TECHNIQUE DE FORMATION, D'IONISATION ET DE SPECTROMETRIE</b> <b>DE MASSE DES AGREGATS</b></p>
---

L'étude des agrégats libres a commencé il y a une vingtaine d'années avec le développement de nouvelles sources de production. Parmi les différentes techniques utilisées, les sources à détente adiabatique ont, au tout début, occupé une place importante. Les limitations de ce type de source en ce qui concerne la nature des agrégats produits a entraîné par la suite le développement d'autres techniques de production.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux sources d'agrégats continues permettant l'utilisation de techniques d'ionisation continues telles le rayonnement de synchrotron.

Après la description des sources utilisées sur notre montage expérimental, il sera donné un bref rappel des techniques d'ionisation et de spectrométrie de masses, et finalement nous présenterons quelques spectres de masses d'agrégats obtenus.

### **I.1.- Formation des agrégats.**

#### **I.1.1.- Source à détente adiabatique.**

Le principe de cette source est le suivant ( Réf.[2]): l'expansion d'une vapeur métallique s'accompagne de son refroidissement, produisant ainsi la condensation du gaz et la formation d'agrégats. Pour que la croissance soit possible, il faut dissiper une quantité d'énergie égale à l'énergie de formation de l'agrégat.

Dans le cas d'une détente adiabatique de vapeur métallique pure, l'excès

d'énergie est emporté par les collisions entre les agrégats et la vapeur métallique elle-même. Pour que ce mécanisme soit suffisamment efficace, il est nécessaire de maintenir une pression de vapeur élevée ce qui limite l'utilisation de ce type de source aux éléments possédant une forte tension de vapeur.

Le schéma du four utilisé est présenté figure I.1. Il s'agit d'un four à double enceinte. Dans la première, le métal est chauffé pour obtenir une pression de vapeur de l'ordre de plusieurs centaines de torr. La vapeur passe ensuite dans la deuxième partie du four, appelée corps de buse, qui est surchauffée par rapport à la première pour éviter le bouchage du trou d'écoulement.

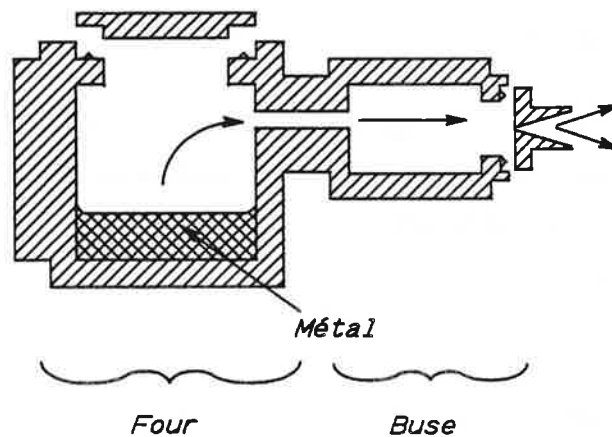


Figure I.1: Four à détente adiabatique à double enceinte.

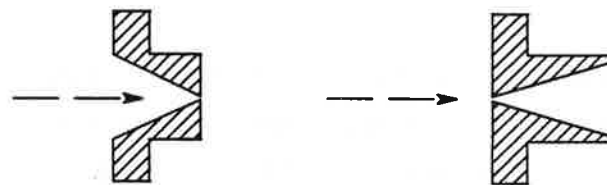
Le four est placé dans une enceinte sous vide secondaire de l'ordre de  $10^{-7}$  torr. La détente a lieu à travers une buse d'un diamètre d'environ  $100\mu\text{m}$ . C'est ce fort gradient de pression qui refroidit brusquement la vapeur et entraîne la formation des agrégats.

Plusieurs paramètres peuvent être modifiés pour contrôler la distribution de taille des agrégats formés:

\* *La forme de la buse utilisée.* Il existe essentiellement deux types de géométrie de buse ( Réf.[1], figure I.2): les buses dites soniques et celles dites coniques. Ces deux buses induisent des différentes densités d'atomes dans la région de nucléation et donc une probabilité différente pour un agrégat de subir une collision. Les buses de type conique donne des densités plus élevées. Cela améliore la dissipation de l'énergie et permet à une plus grande quantité d'atomes de se coller. Tandis que l'utilisation d'une buse sonique favorise la production de petits agrégats avec un nombre d'atomes inférieur à cinquante, une buse conique nous permet d'obtenir des agrégats contenant jusqu'à environ mille atomes.

\* *L'angle du cône et le diamètre du trou de la buse:* ces deux paramètres modifient aussi la densité d'atomes qui est plus élevée en utilisant un trou large ou un cône peu ouvert produisant ainsi des agrégats plus gros.

\* *La température du métal:* son augmentation conduit à une pression plus élevée à l'intérieur du four et par conséquent, à une détente plus importante et des agrégats de taille plus grande.



*Buse sonique*

*Buse conique*

Figure I.2: Buses sonique et conique.

En résumé, ce type de technique permet de former des agrégats d'éléments présentant une forte tension de vapeur, de l'ordre de quelques centaines de torrs à environ 1000°C, ( sodium, potassium, mercure, etc,...), avec un nombre de constituants compris entre 1 et  $10^3$ .

Il est cependant intéressant d'étendre l'étude des agrégats à d'autres éléments plus réfractaires et il est nécessaire pour cela d'utiliser une autre technique de production.

### I.1.2.- Source à condensation gazeuse.

La différence essentielle entre la technique exposée dans le paragraphe précédent et les sources à condensation gazeuse réside dans le mode de dissipation de l'énergie de formation des agrégats qui se fait par des collisions avec le gaz porteur, ( l'hélium en général), refroidi à la température de l'azote liquide. De cette manière, la dissipation de l'énergie et la croissance sont découplées et cela permet d'obtenir des agrégats avec une pression de vapeur métallique dans le four beaucoup plus faible.

Ce type de source a été développé en 1980 par Sattler ( Réf.[3]) et celle que nous avons mise au point est légèrement différente mais utilise le même principe, ( figure I.3). Elle permet d'obtenir en quantité suffisante des agrégats provenant d'éléments dont la tension de vapeur est faible, c'est-à-dire, de l'ordre de  $10^{-2}$  torr à des températures ne dépassant pas 1000°C.



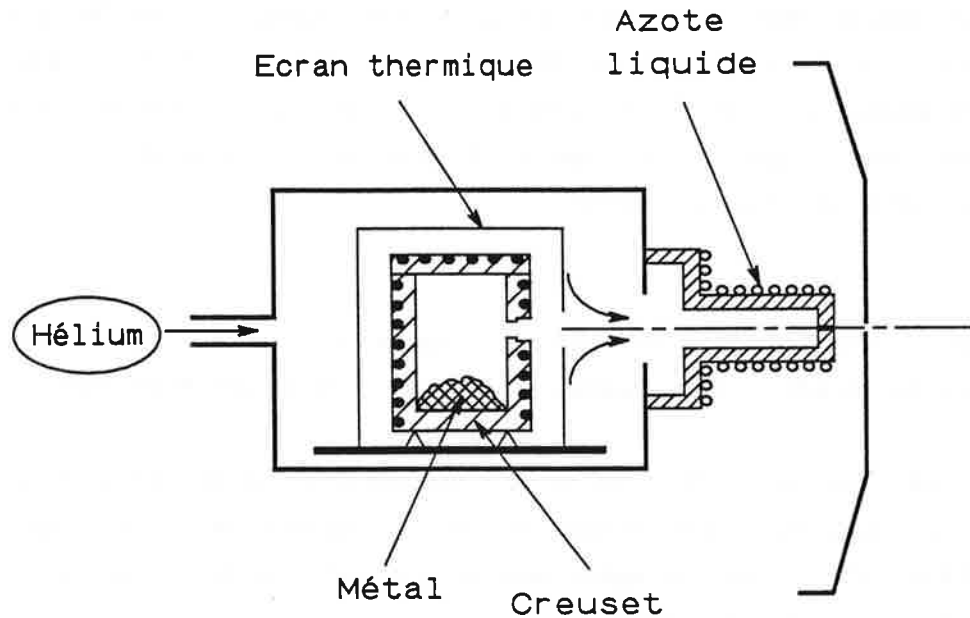


Figure I.3: Source à condensation gazeuse.

La vapeur métallique est obtenue dans un creuset fermé par un couvercle, qui est surchauffé pour y éviter la condensation du métal. La composition du creuset est choisie pour éviter toute réaction chimique avec la vapeur métallique chaude et de telle manière qu'il supporte la température nécessaire à la formation des agrégats. Quelques exemples de matériaux utilisés sont le molybdène, l'acier inoxydable et le nitrure de bore.

Le métal est chauffé pour obtenir une pression de vapeur de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  torr qui s'écoule en dehors du four à travers un trou de 4 mm de diamètre et se mélange à un flux d'hélium d'environ 20 à 60 torr. C'est juste à la sortie du creuset que la pression est maximale et c'est donc dans cette région que se produit la formation des agrégats les plus petits qui constituent les germes autour desquels va se réaliser la croissance.

Le métal est alors transporté par l'hélium dans un tube refroidi à l'azote liquide dans lequel les collisions des agrégats avec le gaz froid dissipent leur énergie de formation, permettant ainsi la croissance autour des germes existants. A la fin du tube de croissance, le mélange hélium-agrégats traverse deux étages de pompage différentiel ce qui diminue notablement la pression et stoppe ainsi la nucléation.

Pour contrôler la distribution des agrégats obtenus, il est possible de changer les conditions de nucléation en faisant varier plusieurs paramètres:

\* *La température du métal* ce qui modifie la pression dans le four. Il est facile de comprendre que lorsque la densité d'atomes de métal augmente, la probabilité d'une collision agrégat-atome augmente et la taille moyenne des agrégats formés est plus élevée.

\* *La pression et la température de l'hélium.* Ces deux paramètres influent sur la distribution en taille des agrégats. Une augmentation de la pression et une diminution de la température entraînent une meilleure dissipation de l'énergie et donc favorisent la formation de gros agrégats.

\* *La géométrie du tube de croissance.* Il est possible de faire varier sa longueur et de changer le diamètre du trou de sortie. Cela modifie directement le débit du mélange et le temps de présence des agrégats dans la région de croissance. Une diminution du diamètre et une augmentation de la longueur produisent une taille moyenne d'agrégats plus élevée car ceux-ci ont davantage le temps de grossir.

Le choix de la géométrie varie avec la nature des agrégats à former.

Il est important de signaler que certaines des modifications de ces paramètres ont pour conséquence non seulement de faire varier la distribution de masses obtenue, mais aussi de former des agrégats possédant des structures différentes. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le paragraphe I.3.

L'utilisation d'une telle source, nous permet donc d'élargir la production d'agrégats à un grand nombre d'éléments ( antimoine, terres rares, métaux nobles, etc...). La distribution de tailles obtenue peut s'étendre des petits agrégats ( de l'ordre de la dizaine d'atomes) aux très gros ( de l'ordre de  $10^4$  . réf. [4]).

Les deux techniques de production présentées donnent uniquement des agrégats neutres. Il est intéressant de réaliser l'étude des agrégats en fonction de leur taille et donc indispensable de les ioniser pour pouvoir procéder à une sélection en masse à l'aide de champs électriques ou magnétiques.

### I.2.- Ionisation et spectrométrie de masse.

#### I.2.1.- Ionisation.

L'ionisation des agrégats est effectuée suivant deux objectifs différents: tout d'abord, la création d'agrégats ionisés permet de travailler sur des espèces triées en masse. D'autre part, l'ionisation peut être utilisée pour sonder les propriétés électroniques et structurales d'un agrégat d'une taille donnée ( Chapitres IV et V).

Plusieurs techniques d'ionisation des agrégats sont utilisables. Le choix doit s'effectuer en fonction de la source mais aussi du type de mesures réalisées, pour optimiser le nombre d'ions obtenus. Ainsi certaines expériences nécessitent un signal continu d'agrégats et nous obligent à utiliser des techniques de formation, d'ionisation et de tri des agrégats qui fonctionnent de manière continue.

I.2.1.1.- L'ionisation pour le tri en masse.

Nous disposons essentiellement de deux types d'ionisation pour réaliser le tri en masse des agrégats:

*a) L'ionisation par laser:*

L'ionisation à un photon est possible lorsque les potentiels d'ionisation des agrégats étudiés sont inférieurs aux énergies des photons disponibles à l'aide d'un laser. C'est le cas par exemple des agrégats de potassium de taille supérieure à trois atomes pour une énergie de photons  $h\nu = 3.67$  eV, délivrés par un laser à azote.

Si le flux de photons est suffisamment faible pour que les agrégats absorbent au plus un photon, le photon absorbé produit l'ionisation de l'agrégat. Nous pouvons dire que dans ces conditions l'ionisation est "froide" et la distribution en masse des ions obtenus reflète la distribution des agrégats neutres formés dans la source, aux variations des sections efficaces de photoionisation près.

Le laser d'ionisation peut aussi avoir une autre utilité. Si le flux de photons est élevé, l'agrégat peut absorber plusieurs photons. L'un des photons produit l'ionisation et les autres photons absorbés produisent l'excitation électronique de l'agrégat. Cet excès d'énergie chauffe l'agrégat et provoque après un certain temps son évaporation.

En faisant varier la puissance laser, on peut d'une part obtenir par évaporation à partir d'une certaine distribution d'agrégats neutres, les agrégats ionisés de tailles inférieures ( Figures I.4(a), (b), (c)). D'autre part, différentes conditions d'ionisation conduisent à différentes températures des agrégats, ce qui permet de réaliser une étude des propriétés en fonction de la température ( Réf.[5]).

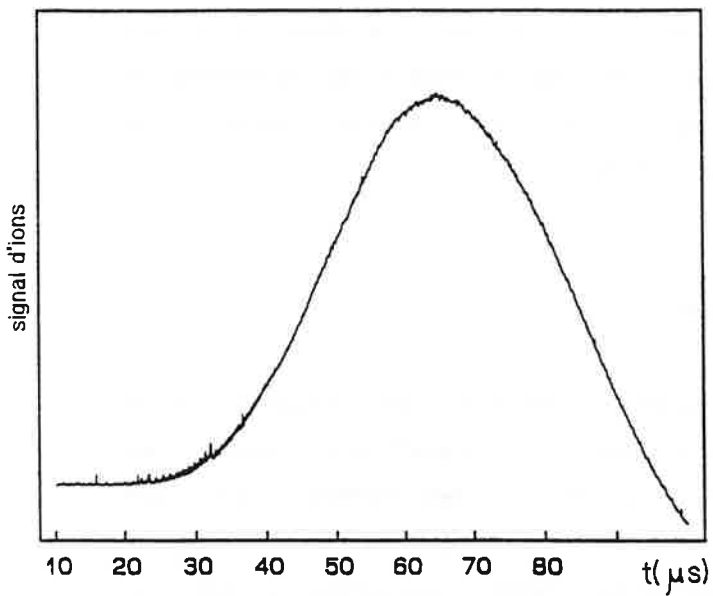
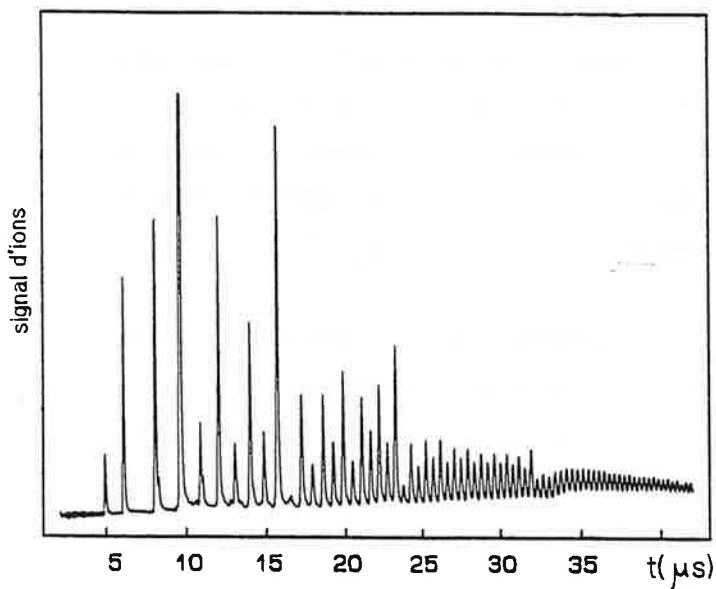
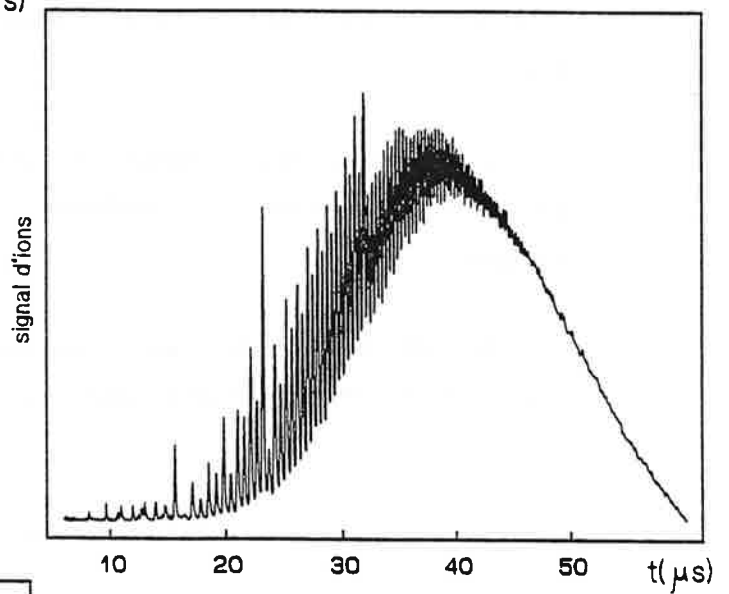


Figure I.4: Spectres d'agrégats de lithium obtenus dans une source à condensation gazeuse, ionisés:  
(a) à faible flux de photons  
(b) à flux moyen  
(c) à fort flux.



A faible flux laser, les spectre de masse reflètent la distribution des agrégats neutres formés ( Figure I.4(a)) et lorsque le flux laser augmente, la distribution est progressivement décalée vers les petites tailles par évaporation des agrégats ( Figures I.4(b) et (c)).

*b) L'ionisation par un impact électronique:*

Un faisceau d'électrons d'une énergie cinétique donnée, focalisé sur le jet d'agrégats peut être utilisé pour l'ionisation. L'impact électronique dont nous disposons ( Voir schéma appendice A) fournit des électrons avec une énergie cinétique comprise entre 25 et 170 eV, ce qui permet l'ionisation d'agrégats avec des potentiels d'ionisation élevés, inaccessibles par un laser.

L'utilisation d'un impact électronique présente aussi l'avantage de permettre l'ionisation en implusion ou bien l'ionisation en continu des agrégats.

Il est à signaler que l'ionisation par électrons provoque peu de chauffage et donc une fragmentation faible des agrégats.

**I.2.1.2.- L'ionisation utilisée comme sonde:**

L'ionisation est aussi utilisée pour sonder les propriétés des agrégats. En mesurant l'énergie de photon la plus faible pour laquelle on obtient un agrégat ionisé d'une certaine taille, il est possible de déduire le potentiel d'ionisation et de multi-ionisation des agrégats ce qui permet ensuite d'étudier leur stabilité vis à vis de cet excès de charge ( Réf.[6, 7]).

D'autre part, la mesure du nombre d'agrégats ionisés d'une taille donnée pour chaque énergie de photons fournit de précieux renseignements, tels que la section efficace de photoionisation ou de photoabsorption. Ces points feront

l'objet des chapitres IV et V et nous verrons que les mesures peuvent être réalisées avec un laser pour les électrons de valence mais aussi par le rayonnement de synchrotron pour les électrons des couches internes. L'étude des électrons de valence qui assurent la liaison et sont délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat, apporte des renseignements sur ses propriétés globales. Par ailleurs, celle des électrons des couches internes localisés au voisinage des coeurs ioniques fournit des renseignements sur les propriétés locales de l'atome au sein de l'agrégat.

### I.2.2.- Spectrométrie de masse.

La technique pour le tri en masse des agrégats doit être choisie en fonction de l'ionisation utilisée.

#### I.2.2.1.- Temps de vol:

Cette technique est adaptée aux expériences utilisant une ionisation à l'aide d'un laser ou d'un impact électronique fonctionnant en impulsions. Le principe de cette méthode d'analyse est le suivant ( figure I.5):

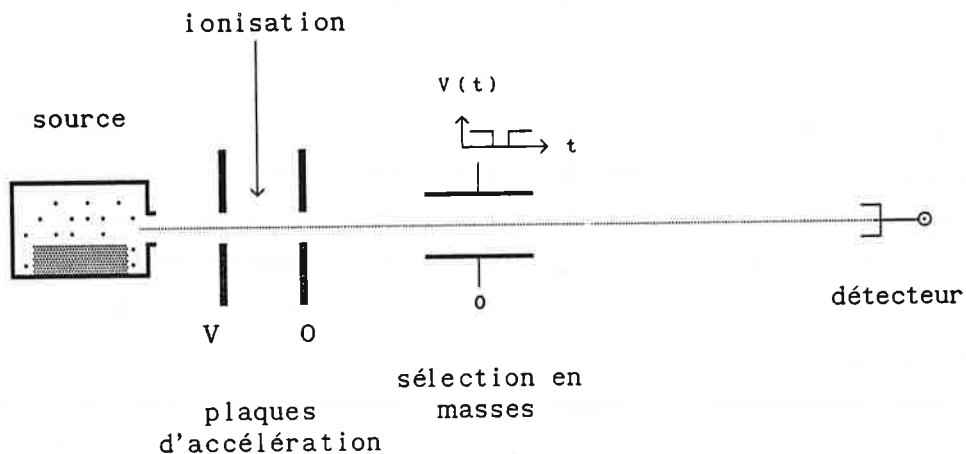


Figure I.5: Spectromètre à temps de vol.

Les agrégats neutres sont ionisés dans un système de plaques accélératrices sur lesquelles sont appliquées des hautes tensions. L'énergie cinétique communiquée à chaque agrégat dépend de sa charge et de la tension appliquée suivant la formule:

$$\frac{1}{2} N m_a v_N^2 = q V \quad (I.1)$$

où  $N$  représente le nombre d'atomes constituant l'agrégat,  $m_a$  la masse d'un atome,  $v_N$  la vitesse de l'agrégat après l'accélération,  $q$  la charge de l'agrégat et  $V$  la tension appliquée sur les plaques.

La vitesse d'un agrégat de  $N$  atomes à la sortie des plaques accélératrices est

$$v_N = \sqrt{2 q V / m_a N} \quad (I.2)$$

A la sortie de la région d'ionisation, les agrégats entrent dans une région libre de champs qu'ils parcourent à la vitesse  $v_N$ . La distance entre la région d'ionisation et le détecteur (multiplicateur d'électrons) est égale à  $D$  et le temps de vol mis pour parcourir cette distance est différent pour chaque masse:

$$t_N = \frac{D}{\sqrt{2 q V / m N}} \quad (I.3)$$

Il est possible en utilisant la dispersion temporelle des agrégats en un point du temps de vol de procéder à une sélection en masse. Un champ appliqué transversalement au jet d'agrégats permet de les dévier: l'annulation de ce champ pendant l'instant de passage de la masse considérée permet de procéder à un tri en masse. L'identification de chaque masse se réalise alors en mesurant son temps de vol.

Plus précisément, le temps de vol permet de séparer les différentes valeurs de  $N/q$ : par exemple, les ions une fois chargés correspondent à des valeurs entières de  $N/q$  et les ions doublement chargés à des valeurs de  $N/q$



demi-entières.

Cette technique nous a permis d'analyser les distributions d'agrégats produits dans chaque source. Quelques exemples ont déjà été donnés dans le paragraphe précédent mais nous présenterons d'une manière plus détaillée les spectres de masses obtenus pour les différents éléments étudiés.

### I.2.2.2.- Spectrométrie de masse continue.

#### a) Filtre de Wien:

Un filtre de Wien est un spectromètre de masse qui utilise un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires ( Figure I.6).

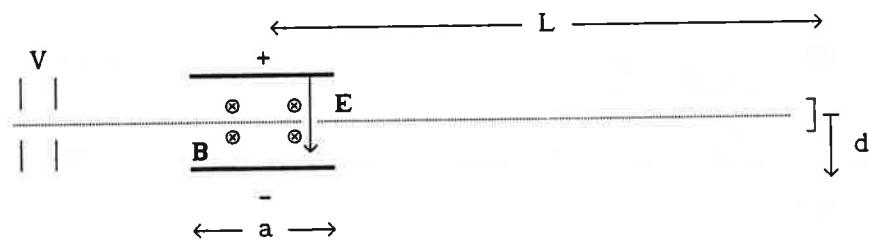


Figure I.6: Filtre de Wien.

Le principe en est le suivant ( Réf.[8]). Soit une particule de masse  $M$  et de charge  $q$  accélérée par une tension  $V$  à une vitesse  $v = (2qV/ M)^{1/2}$ . Dans le filtre de Wien, la particule est soumise aux forces dues au champ électrique  $E$  et au champ magnétique  $B$ :

$$F = qE \quad \text{et} \quad F' = qvB$$

Ces deux forces s'annulent pour certaines particules qui ne sont donc pas déviées. La masse de ces particules est telle que

$$M_0 = 2qV \left( \frac{B}{E} \right)^2 \quad (I.4)$$

Les autres particules de masse  $M$  sont déviées par rapport à la masse  $M_0$  de la quantité  $d$  telle que

$$d = \frac{1}{2} \frac{LaE}{V} \left[ (M_0/M)^{1/2} - 1 \right] \quad (I.5)$$

expression qui est obtenue pour des déviations faibles.

En supposant le jet de particules d'un diamètre inférieur à la dimension  $\delta$  du détecteur, une particule de masse  $M$  est séparée de  $M_0$  si elle est déviée d'une distance supérieure à  $\delta$ . La résolution d'un tel dispositif peut alors s'écrire à partir de l'équation (I.5) en fonction des paramètres  $\delta$ ,  $V$ ,  $L$ ,  $a$ ,  $B$  maintenus constants

$$\frac{\Delta M}{M} = \left( \frac{2\delta V}{LaE} + 1 \right)^{-2} - 1 \quad (I.6)$$

expression qui peut s'écrire de manière approchée pour les petites valeurs de  $\delta$  sous la forme

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{4\delta V}{LaE}$$

Nous constatons que  $\Delta M/M$  ne dépend pas de la masse, ce qui implique qu'il n'existe pas de limite pour la masse sélectionnée même si l'intervalle de masse  $\Delta M$  augmente avec  $M$ .

La masse  $M_0$  sélectionnée peut être changée en faisant varier le champ électrique  $E$  ou le champ magnétique  $B$  (Equation (I.4)). En théorie, il est préférable de changer de masse en variant  $B$  car la résolution (Equation (I.5)) ne dépend pas de ce paramètre. Cependant, en pratique, il est plus aisé de faire varier le champ électrique.

b) *Quadrupole:*

Un spectromètre de masse quadrupolaire ( Réf.[9, 10]) est formé de quatre électrodes cylindriques sur lesquelles sont appliquées les potentiels suivants

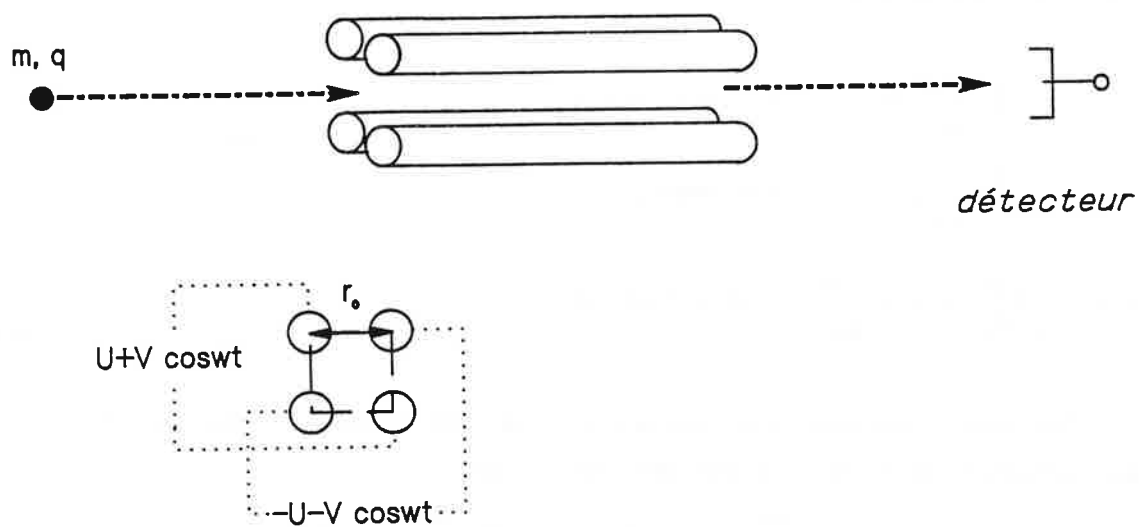


Figure I.7: potentiels appliqués aux électrodes d'un quadrupole.

Ce montage crée un potentiel

$$\varphi(x,y,z,t) = (U + V \cos \omega t) \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (I.7)$$

Nous pouvons écrire les équations du mouvement d'une particule de masse  $m$  et de charge  $q$  dans ce potentiel

$$\begin{cases} m x'' + 2q (U + V \cos \omega t) x / r_o^2 = 0 \\ m y'' - 2q (U + V \cos \omega t) y / r_o^2 = 0 \\ m z'' = 0 \end{cases} \quad (I.8)$$

équations que l'on peut réécrire sous la forme

$$\begin{cases} \frac{d^2 x}{d\phi^2} + (\alpha + 2q \beta \cos \phi) x = 0 \\ \frac{d^2 y}{d\phi^2} - (\alpha + 2q \beta \cos \phi) y = 0 \end{cases} \quad (I.9)$$

où  $\alpha = \frac{8qU}{m\omega^2 r_o^2}$ ,  $\beta = \frac{4qV}{m\omega^2 r_o^2}$  et  $\phi = \omega t / 2$ .

Ces deux équations sont connues sous le nom d'équations de Mathieu. On peut démontrer qu'elles possèdent une solution du type

$$x, y = A' e^{\mu\phi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} B_{2n} e^{12n\phi} + A'' e^{-\mu\phi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} B_{2n} e^{-12n\phi} \quad (I.10)$$

où  $A'$  et  $A''$  sont des constantes qui dépendent seulement des conditions initiales ( $x_o, x_o'', y_o, y_o''$ ) à  $t_o$ , et où  $B_n$  et  $\mu$  dépendent des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  mais pas des conditions initiales.

En fonction de la valeur du paramètre  $\mu$ , les équations (I.9) peuvent posséder deux types de solutions:

\* Les solutions dites stables qui prennent des valeurs finies pour  $\phi$  grand.

\* Les solutions dites instables qui divergent pour  $\phi$  grand.

On peut démontrer que les solutions sont instables pour  $\mu$  réel non nul et qu'elles sont stables pour  $\mu = i\nu$  avec  $\nu$  non entier. Les valeurs de  $\mu = i\nu$

telles que  $\nu$  est entier constituent la limite de stabilité des solutions.

Pour que la trajectoire d'une particule donnée ne diverge pas, il faut que les solutions  $x$  et  $y$  soient stables en même temps. Le paramètre  $\mu$  dépend de  $m$  à travers  $\alpha$  et  $\beta$ . Les couples de valeurs  $(\alpha, \beta)$  qui déterminent la stabilité des trajectoires sont représentées dans la figure ci-dessous:

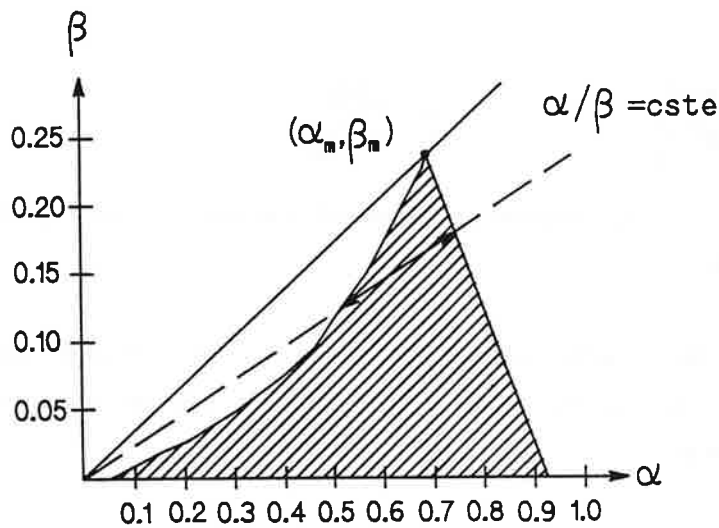


Figure I.8: Diagramme de stabilité de la trajectoire d'une particule dans un quadrupole: région de stabilité hachurée.

Les droites  $\alpha/\beta = \text{cste}$  coupent le domaine de stabilité en deux points et en un seul pour les valeurs  $\alpha_m$  et  $\beta_m$ .

A  $\omega$  fixé, pour chaque paire de valeurs  $U$  et  $V$  telles que  $2U/V = \alpha_m / \beta_m$ , les trajectoires sont stables pour une seule masse donnée par les équations suivantes:

$$m = \frac{4qV}{\beta_m \omega^2 r_o^2} \quad \text{ou} \quad m = \frac{8qU}{\alpha_m \omega^2 r_o^2}$$

En variant les valeurs de  $U$  et  $V$  tout en maintenant le rapport  $\alpha_m / \beta_m$

constant pour conserver la même résolution, on peut changer la masse sélectionnée.

Pour la valeur  $\alpha_m / \beta_m$ , le dispositif ne filtre qu'une seule masse chaque valeur de (U,V): la résolution est dans ce cas infinie mais le signal obtenu est nul. Pour obtenir un signal mesurable, il faut donc travailler avec une résolution moins bonne ce qui est équivalent à choisir U et V de telle manière que  $2U/V$  soit légèrement inférieur à  $\alpha_m / \beta_m$ . Cela limite la résolution puisque les masses

$$m = \frac{4qV}{\beta \omega^2 r_o^2} \quad \text{ou} \quad m = \frac{8qU}{\alpha \omega^2 r_o^2}$$

avec  $\alpha / \beta = 2U / V$  appartenant au segment indiqué sur la figure I.8 ont des trajectoire stables.

En réalité, les spectromètres quadrupolaires commerciaux sont limités en taille à environ 4000 unités de masse atomique et peuvent être étendus à 8000 unités, au maximum.

### I.3.- Quelques exemples de spectres de masses obtenus:

#### I.3.1.- Agrégats de métaux alcalins.

Par la simplicité de leur structure électronique ( un unique électron de valence "s" par atome), les métaux alcalins représentent le prototype de la liaison métallique due à la délocalisation de ces électrons uniformément sur tout l'agrégat. Des modèles simples, quantiques et même parfois classiques, permettent de décrire de manière satisfaisante leurs propriétés. Parmi les métaux alcalins, le lithium présente un intérêt spécial: la petite taille de l'atome doit favoriser des effets quantiques de taille.

Les agrégats de sodium et potassium peuvent être formés par les deux techniques; cependant, les sources à condensation gazeuse permettent d'obtenir de très gros agrégats contenant plus de 20000 atomes ( Réf.[4]), tandis que celles à détente adiabatique sont limitées aux agrégats de taille plus modeste ( de l'ordre de 1000 atomes).

Le lithium constitue un cas plus difficile car il présente une tension de vapeur insuffisante à 1000°C pour obtenir des agrégats par une simple expansion adiabatique: une pression de plusieurs centaines de torr correspond à des températures supérieures à 1300°C. Les agrégats sont donc formés par condensation gazeuse, le métal étant chauffé à environ 550°C ce qui correspond à une pression de  $2.10^{-2}$  torr.

Les conditions de température et de pression de la vapeur métallique pour former des agrégats d'alcalins par les deux techniques présentées sont résumées dans le tableau suivant:

	Détente adiabatique	Condensation gazeuse
K	700°C → 500 torr	250°C → $5.10^{-2}$ torr
Na	900°C → 860 torr	325°C → $4.10^{-2}$ torr
Li	1300°C → 600 torr	550°C → $2.10^{-2}$ torr

Les pressions sont obtenues d'après les tables réf. [11].

Tous les agrégats d'alcalins possèdent un potentiel d'ionisation suffisamment bas pour qu'ils puissent être ionisés par laser. Les spectres de masses obtenus pour ces trois métaux sont très similaires ( Figures I.4 et I.9).

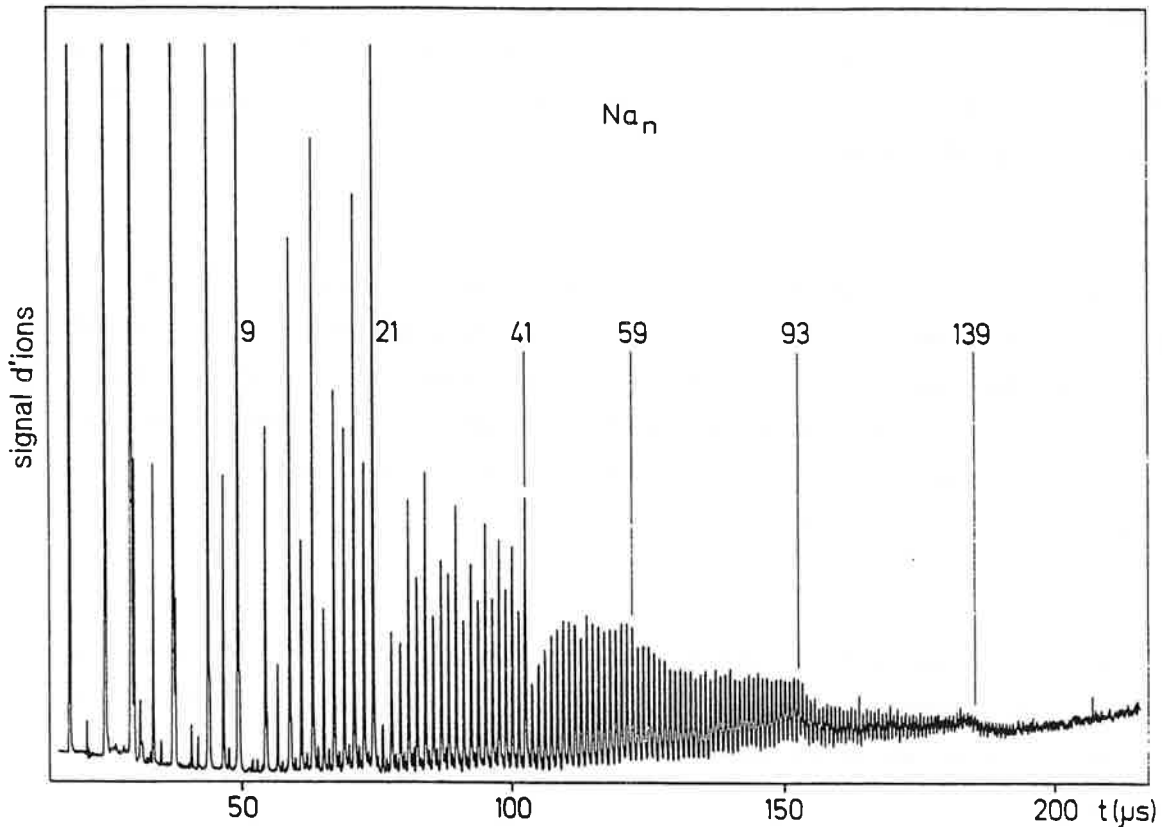


Figure I.9: Spectre de sodium obtenu dans la source à détente adiabatique.

On observe que ces spectres présentent des intensités maximales pour certaines tailles d'agrégats ionisés ( 9, 21, 41, 93,... atomes correspondant à un nombre d'électrons de valence égal à 8, 20, 40, 92,...). Ce phénomène peut s'expliquer dans le cadre du modèle en couches en tenant compte uniquement du nombre d'électrons ( Réf.[12, 18]). Les pics les plus intenses correspondent alors à des stabilités particulières des agrégats à couche fermée. Ce modèle est valable pour les métaux possédant des électrons de valence uniformément délocalisés et peu corrélés, de telle manière qu'ils puissent être décrits comme des électrons quasilibres.



L'alternance observée de l'intensité des agrégats à nombre pair et impair d'atomes est due à l'effet d'appariement des électrons.

### I.3.2.- Agrégats de terres rares.

Du point de vue du solide, les terres rares présentent un grand intérêt: leur structure électronique caractérisée par un niveau "f" plus ou moins occupé induit des propriétés magnétiques variées dans les différentes terres rares. De plus, un remarquable phénomène de fluctuation de la valence de ces éléments se produit dans les différentes substances les contenant.

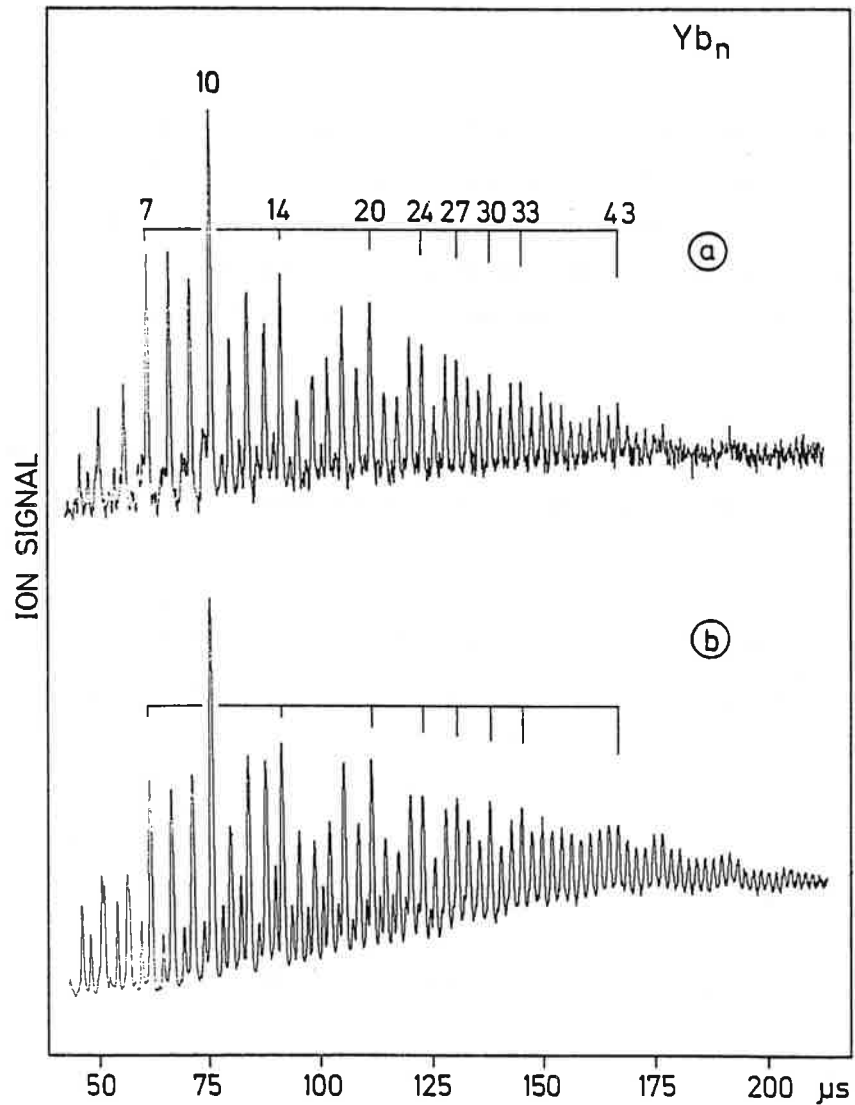
Le tableau suivant rappelle les structures électroniques atomiques des trois terres rares dont nous avons obtenu des agrégats:

samarium	europium	ytterbium
$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$

Les agrégats de terres rares sont difficiles à former dans une source par détente adiabatique car cela nécessite des températures supérieures de 1500°C. Nous avons obtenu dans la source à condensation gazeuse des agrégats d'europium, d'ytterbium et de samarium ( Réf.[13]), aux températures et pressions suivantes:

	Samarium	Europium	Ytterbium
température	850°C	550°C	520°C
pression	$10^{-1}$ torr	$2 \cdot 10^{-3}$ torr	$3 \cdot 10^{-3}$ torr

Les spectres de masses obtenus pour ces trois terres rares étant très similaires, nous nous contenterons de présenter un seul exemple (Figure I.10(a)).



**Figure I.10:** Spectres d'ytterbium obtenus dans la source à condensation gazeuse: le spectre (b) présente des agrégats doublement chargés (pics intermédiaires de plus faible intensité).

Les pics d'intensité maximale correspondent aux agrégats ayant un nombre de constituants égal à 10, 14, 18, 20, 24, 27, 30, 33, 43, etc...

Parmi tous les agrégats que l'on peut obtenir par différentes techniques, on distingue essentiellement deux types de spectres de masses bien compris depuis plusieurs années. Tout d'abord, comme nous l'avons déjà signalé, les stabilités particulières des agrégats d'alcalins peuvent être décrites d'une manière très satisfaisante par un modèle en couches.

D'autre part, les spectres de masses d'agrégats de gaz rares présentent des intensités maximales pour 13, 19, 25, 55, 71, 87 atomes ( Réf.[14]). Ces nombres peuvent être obtenus dans un modèle traitant les atomes comme des sphères dures empilées pour donner des structures compactes. Ces structures se construisent autour d'une base constituée par un icosaèdre ( un atome entouré de 12 atomes équidistants). Dans ce modèle, les agrégats les plus stables correspondent à des édifices icosaédriques à couche complète d'atomes.

Les intensités maximales observées dans le cas présent ne peuvent être décrites avec aucun de ces deux modèles.

Dans certains spectres de masses ( Figure I.10(b)), on observe des petits pics apparaissant pour des rapports  $N/q$  demi-entiers. Ces pics correspondent aux agrégats doublement chargés à nombre impair d'atomes: l'agrégat  $A_{2n+1}^{++}$  apparait entre les agrégats  $A_n^+$  et  $A_{n+1}^+$ . Leurs intensités relatives évoluent avec le nombre d'atomes comme celles observées pour les simplement chargés. Cela nous indique que la stabilité des agrégats ne dépend pas de leur état de charge ( et donc du nombre d'électrons), mais du nombre d'atomes. On peut donc penser que pour les terres rares la stabilité est sans doute liée à la géométrie.

Nous avons déjà commenté qu'il est possible de modifier les conditions de nucléation en faisant varier certains paramètres de la source ( pressions, températures, géométrie). Ainsi, nous avons fait varier la température de l'hélium en modifiant l'écoulement de l'azote liquide. Nous observons alors

des modifications dans l'allure des spectres de masse: les pics d'intensités maximales changent. Lorsque l'on chauffe l'hélium, on favorise la série d'agrégats contenant 10, 14, 18, 24, 28,... atomes au détriment de ceux contenant 10, 13, 19, 23, 26, 29,... atomes ( Figures I.11 (a) et (b)).

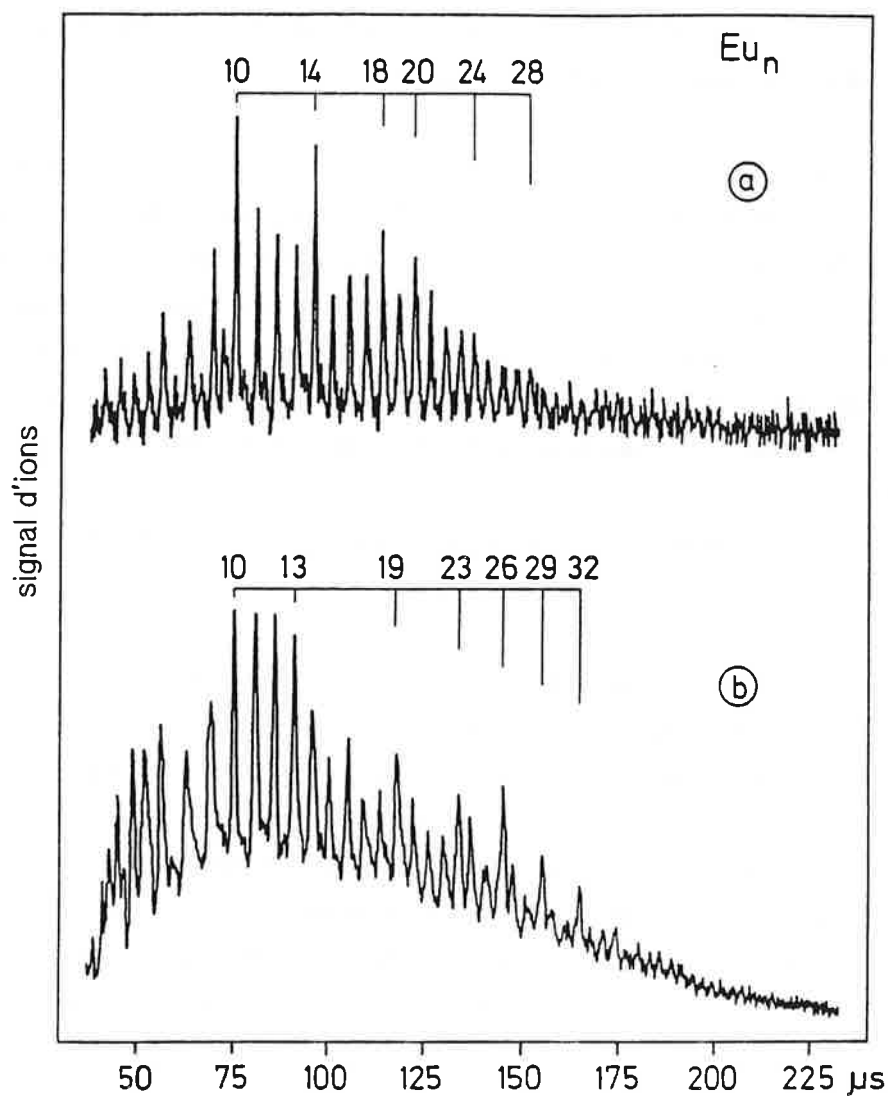
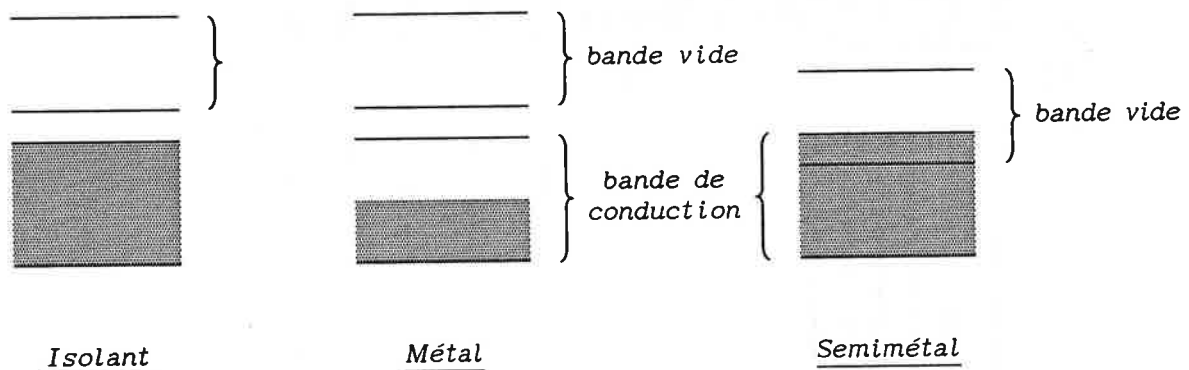


Figure I.11: Spectres d'agrégats d'euporium formés dans différentes conditions de nucléations.

Ces différences d'intensités relatives dans les spectres, associées à des variations des conditions de nucléation semblent indiquer que la formation des agrégats peut se faire par plusieurs modes de croissance, ce qui conduit sans doute à différentes structures dont la stabilité n'est pas la même pour une taille donnée d'agrégat.

### I.3.3.- Agrégats d'antimoine.

Une partie importante de ce travail a été consacrée à l'étude des agrégats d'antimoine (Chapitres II et IV). La particularité de l'antimoine est d'appartenir au groupe des semimétaux. L'atome d'antimoine possède cinq électrons de valence ( $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2 5p^3$ ). Sa structure cristallographique (Trigonale avec deux atomes par maille. Voir réf.[15]) est telle qu'il possède une bande de conduction pleine et devrait être isolant. Cependant il existe un léger recouvrement entre la bande pleine de plus haute énergie et la bande vide de plus basse énergie, ce qui fait de lui un semimétal.



Cela démontre l'importance primordiale de la structure des ions sur les propriétés électroniques: si l'antimoine possédait une structure cubique simple, sa bande de conduction serait demi-pleine et ce serait un excellent conducteur.

Les agrégats sont des systèmes dont la structure géométrique évolue avec la taille et ils constituent donc ainsi un terrain privilégié pour l'étude du

couplage entre structure géométrique et propriétés électroniques.

Les agrégats d'antimoine ont été obtenus dans la source à condensation gazeuse pour les raisons déjà exposées dans le cas des terres rares. Le métal est chauffé à environ  $550^{\circ}\text{C}$  produisant ainsi une pression de vapeur de  $10^{-2}$  torr, formée à 99% de tétramères. En fonction de la composition de la vapeur, la croissance s'effectue préférentiellement par collages successifs de tétramères, ce qui favorise la formation des agrégats avec un nombre d'atomes multiple de 4.

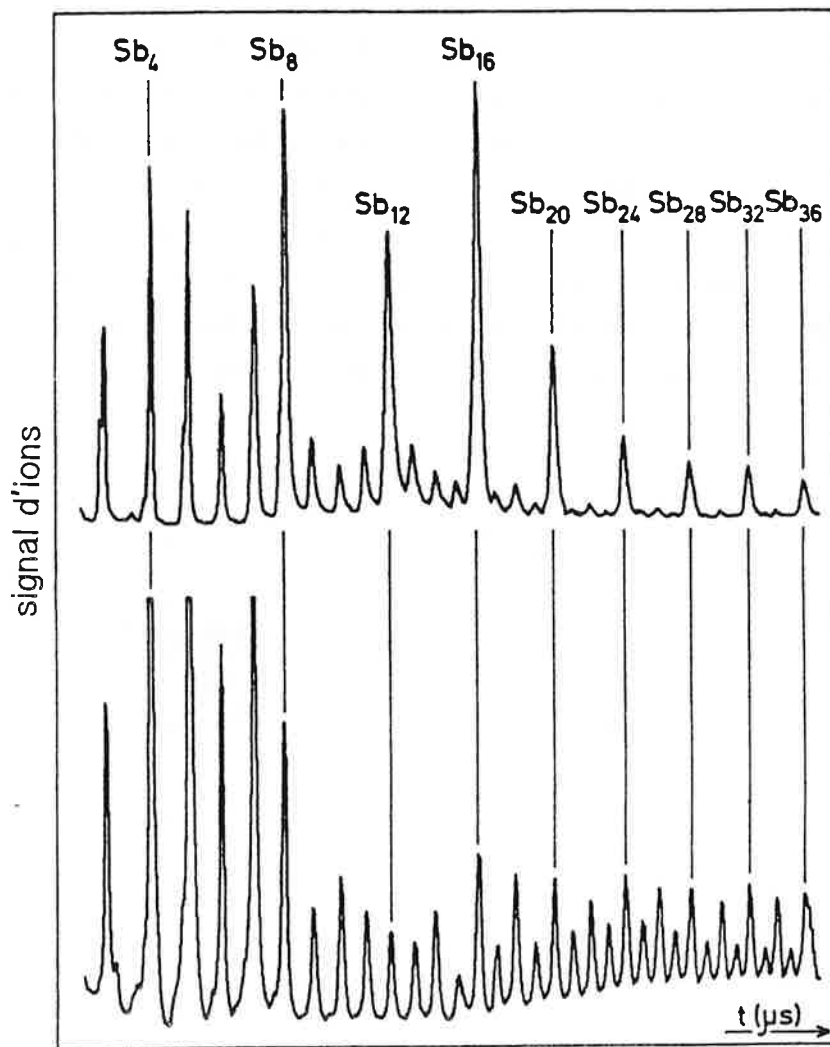


Figure I.12: Spectres d'agrégats d'antimoine obtenus dans différentes conditions de nucléation.

Nous avons, comme dans le cas des terres rares, changé les conditions de nucléation et l'on constate (figure I.12(b)) qu'il est possible de favoriser la formation d'agrégats autres que  $Sb_{4p}$ .

Nous avons comparé les spectres de masses à ceux obtenus par d'autres groupes avec des techniques différentes.

Sattler a mis au point en 1980 une source à condensation gazeuse avec laquelle il a produit des agrégats d'antimoine: le spectre de masse est semblable à l'un de ceux obtenus dans notre source (figure I.12(a)). Les pics les plus intenses correspondent aux agrégats ayant un nombre d'atomes multiple de 4.

Les agrégats d'antimoine ont aussi été obtenus par Geusic et al. (Réf.[16]) avec une source à vaporisation laser. Dans cette technique, la vapeur métallique est produite par impact d'un laser pulsé (Yag-Nd) sur un barreau de métal. Un flux pulsé d'environ 6 atmosphères de pression d'hélium entraîne et refroidit la vapeur métallique produisant ainsi la formation d'agrégats. Ces derniers sont formés neutres ou ionisés, positivement ou négativement. Le spectre de masses obtenu pour les agrégats positifs est très similaire au spectre de la figure I.12(b).

Un autre exemple différent de spectre d'agrégats d'antimoine est celui obtenu par Broyer (Réf.[17]): les intensités maximales sont obtenues pour les agrégats  $Sb_{2n+1}^+$  et les agrégats à nombre d'atomes multiple de quatre sont absents.

Les différentes allures de ces spectres peuvent être attribuées à la composition de la vapeur métallique qui dépend de la manière utilisée pour l'obtenir. Ainsi certaines conditions peuvent favoriser la présence, non seulement de tétramères, mais aussi d'atomes, de trimères, etc... La croissance des agrégats s'effectue alors par collage de tous ces germes ce qui explique la formation d'agrégats autres que ceux possédant un nombre d'atomes multiple de quatre.

Nous pouvons conclure que lorsque les conditions de la source sont telles qu'il existe dans la vapeur une proportion non négligeable de particules autres que des tétramères, les agrégats à nombre impair d'atomes sont également formés. Comme nous verrons dans le chapitre IV, ces mécanismes de croissance donnent naissance à des agrégats avec des propriétés très différentes.

#### I.3.4.- Agrégats de lithium oxydés.

Une application intéressante de notre source à condensation gazeuse est l'étude de la réactivité des agrégats lors de leur formation. Ce point ne sera pas développé dans ce mémoire: nous donnerons seulement un exemple.

Il est possible de mélanger une petite quantité d'un gaz réactif avec l'hélium. On obtient alors des agrégats qui sont les produits de la réaction entre la vapeur métallique pure et le gaz utilisé. La réaction peut être étudiée en fonction de la concentration de gaz et des conditions de la source.

Par cette méthode nous avons produit des agrégats de lithium oxydés (figure I.13) en injectant des traces d'oxygène dans l'hélium. Les pics présents dans le spectre de masses peuvent être identifiés comme correspondant aux oxydes de lithium suivants:  $(Li_2O)^+$ ,  $Li(Li_2O)_n^+$ ,  $LiO(Li_2O)_n^+$ , etc... Nous avons constaté (Figures I.13(a) et (b)) que les pourcentages relatifs de ces agrégats varient en fonction de la concentration d'oxygène présent dans le gaz porteur.

L'utilité d'une telle technique de formation réside dans le fait que l'oxyde solide possède une tension de vapeur à 1000°C beaucoup trop faible pour espérer former directement des agrégats  $(Li_2O)_n$ .



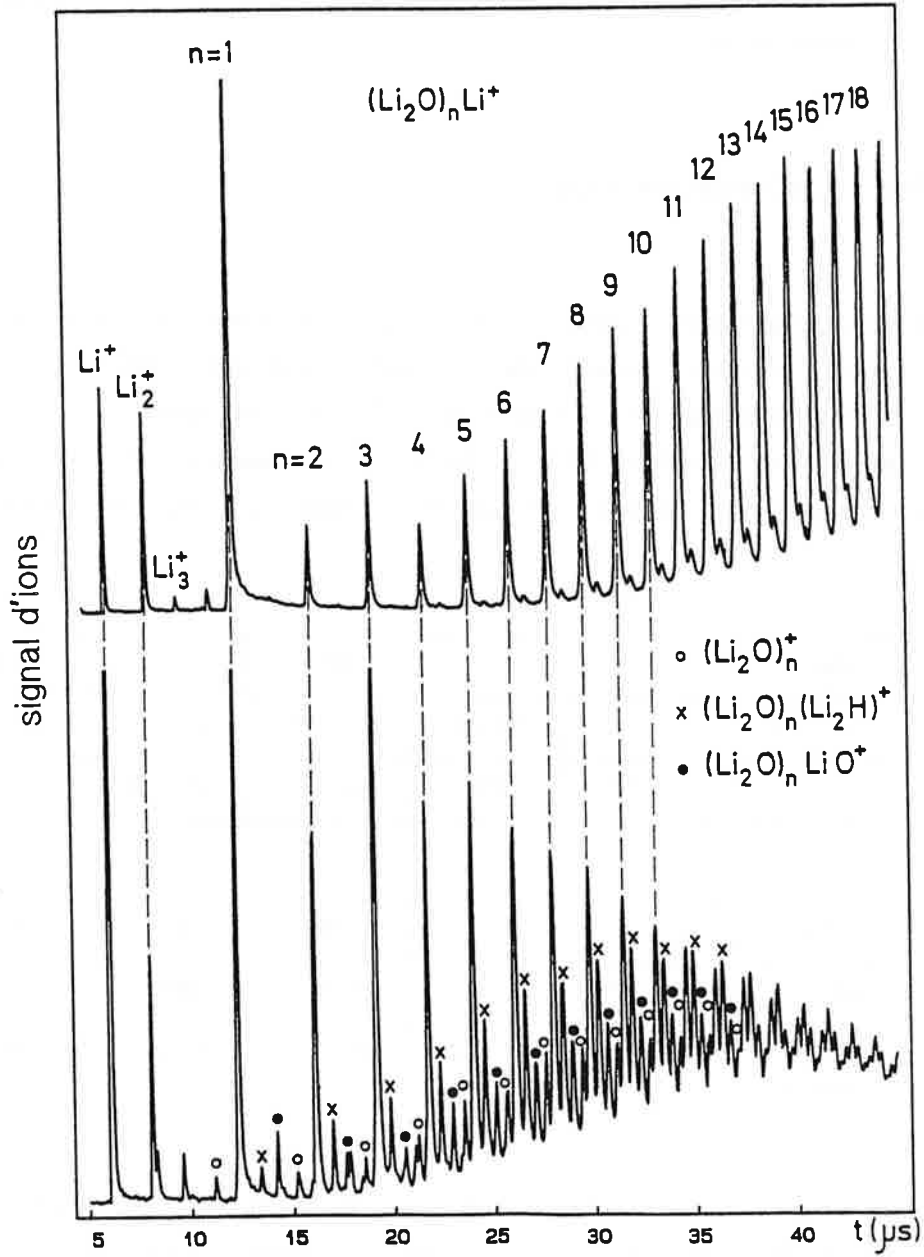


Figure I.13: Spectres de masse d'agrégats de lithium oxydé.

Cela permettra dans une étape suivante d'étudier leur propriétés, par

exemple, de mesurer leur potentiel d'ionisation ou de déterminer leur stabilité en calculant leur énergie de liaison à partir de mesures d'évaporation unimoléculaire.

### 1.3.5.- Autres agrégats possibles.

La production d'agrégats d'autres éléments dans la source à condensation gazeuse est aussi possible. Pour cela, il est nécessaire d'obtenir une pression de vapeur métallique de l'ordre de  $10^{-2}$  torr en chauffant à des températures inférieures à environ  $1000^{\circ}\text{C}$ . Ainsi on peut espérer obtenir, par exemple, des agrégats des éléments énumérés ci-dessous, aux températures précisées:

	Ag	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
$10^{-2}$ torr	$1028^{\circ}\text{C}$	$437^{\circ}\text{C}$	$594^{\circ}\text{C}$	$533^{\circ}\text{C}$	$622^{\circ}\text{C}$	$559^{\circ}\text{C}$
$10^{-1}$ torr	-	$510^{\circ}\text{C}$	$689^{\circ}\text{C}$	$621^{\circ}\text{C}$	$724^{\circ}\text{C}$	$655^{\circ}\text{C}$

	Zn	In	Tl	Pb	Bi	Mn
$10^{-2}$ torr	$345^{\circ}\text{C}$	$912^{\circ}\text{C}$	$608^{\circ}\text{C}$	$722^{\circ}\text{C}$	$487^{\circ}\text{C}$	$974^{\circ}\text{C}$
$10^{-1}$ torr	$408^{\circ}\text{C}$	$1042^{\circ}\text{C}$	$706^{\circ}\text{C}$	$837^{\circ}\text{C}$	$614^{\circ}\text{C}$	$1096^{\circ}\text{C}$

Il n'est toutefois pas toujours suffisant de disposer une pression métallique d'environ  $10^{-2}$  torr. Dans certains cas, le germe autour duquel doit s'effectuer la croissance ( en général le dimère), n'est pas assez abondant ou pas assez stable pour que des atomes aient le temps de se fixer avant sa dissociation.

#### I.4.- En conclusion:

L'utilisation d'une source à condensation gazeuse comme celle que nous venons de présenter permet de former des agrégats de matériaux très variés, y compris ceux trop réfractaires pour être produits dans une source à détente adiabatique simple. Les distributions d'agrégats obtenus peuvent aller des tailles contenant une dizaine d'atomes jusqu'à plusieurs milliers.

Comparée aux sources à vaporisation laser, cette technique présente l'avantage de produire un signal important et continu d'agrégats neutres. Nous verrons dans le chapitre IV l'importance de ce point dans l'étude des agrégats par rayonnement synchrotron.

Nous avons également décrit les différentes techniques d'ionisation et de spectrométrie de masse utilisées. L'ionisation est non seulement une condition indispensable pour le tri en masse, mais elle constitue aussi une technique efficace pour sonder les propriétés des agrégats.

Ainsi, dans le chapitre IV, nous verrons que la spectroscopie de photoionisation en couche interne utilisant le rayonnement synchrotron est une technique qui sonde localement les agrégats: nous présenterons les résultats obtenus pour les agrégats d'antimoine qui sont un exemple d'un cas où l'organisation des atomes joue un rôle primordial dans les propriétés électroniques locales.

D'autre part, la spectroscopie de photoabsorption par laser permet de sonder les électrons de valence des agrégats: l'étude concernant les agrégats de métaux alcalins, présentée dans le chapitre V, met en évidence l'apparition d'un effet collectif dès les plus petites tailles d'agrégats.

REFERENCES:

- [1] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux  
J. Chem. Phys. **87**, 229 (1987).
- [2] J. Ph. Roux, thèse n° , Orsay, 1988.
- [3] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel  
Phys. Rev. Lett. **45**, 821, (1980).
- [4] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, T. Lange  
Chem. Phys. Lett. **172**, 209 (1990).
- [5] "Temperature effects in shells and supershell of  $\text{Li}_n^+$  clusters".  
C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Ph. Roux  
A paraître dans Phys. Rev. B.
- [6] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier  
Phys. Rev. Lett. **63**, 1368 (1989).
- [7] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos  
Phys. Rev. Lett. **64**, 2893 (1990).
- [8] L. Wahlin  
Nucl. Instrum. and Meth. **27**, 55 (1964).
- [9] "Introduction to mass spectrometry".  
J. Roboz  
Interscience publishers. Wiley, 1968.
- [10] "Applied charged particle optics".  
A. Septier  
Academic Press, 1980.

- [11] "Vapor pressure of the chemical elements".  
A. N. Nesmeyanov  
Elsevier Publishing Company, 1963.
- [12] W. Ekardt  
Phys. Rev. B **29**, 1558 (1984).
- [13] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, J. Ph.  
Roux  
Z. Phys. D **19**, 195 (1991).
- [14] O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel  
Phys. Rev. Lett. **47**, 1121 (1981).
- [15] "Solid state physics".  
N. W. Ashcroft, N. D. Mermin  
HRW International Editions, 1976.
- [16] M. E. Geusic, R. R. Freeman  
J. Chem. Phys. **89**, 223 (1988).
- [17] D. Rayane, P. Mélinon, B. Tribollet, B. Cabaud, A. Hoareau, M. Broyer.  
J. Chem. Phys. **91**(5), 3100 (1989).
- [18] W. D. Knight, K. Clemenger, W. de Heer, W. Saunders, M. Y. Chou, M. L.  
Cohen  
Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984).









<p style="text-align: center;"><b>CHAPITRE II</b> <b>STABILITE DES AGREGATS</b></p>
---

Nous avons montré au chapitre I qu'il est possible de former des agrégats de substances variées dans une gamme de tailles pouvant s'étendre de quelques atomes à quelques milliers. Nous allons dans les chapitres suivants étudier les propriétés de certains de ces agrégats.

Avant de nous intéresser dans les chapitres IV et V à leur spectroscopie, il convient de déterminer la stabilité de ces particules en étudiant leur dissociation unimoléculaire. Ces mesures apportent les premiers renseignements sur la nature de la liaison de ces édifices.

Tout d'abord, dans le premier paragraphe, nous rappellerons rapidement les mécanismes de l'évaporation unimoléculaire ainsi que quelques notions sur l'ensemble en évaporation.

Dans le deuxième paragraphe, nous décrirons le dispositif expérimental et la méthode utilisés pour réaliser ces mesures. Finalement, après avoir rappelé brièvement dans le troisième paragraphe les résultats obtenus pour les agrégats d'alcalins, nous traiterons dans le quatrième paragraphe le cas des agrégats d'antimoine: nous donnerons les canaux préférentiels de dissociation ainsi que les taux de dissociation obtenus.

## **II.1.- Evaporation unimoléculaire. Ensemble en évaporation.**

### **II.1.1.- Evaporation unimoléculaire. Canaux de fragmentation.**

Un agrégat libre formé de  $n$  atomes est un système isolé possédant  $3n-6$  degrés de liberté. Il peut être décrit comme un ensemble de  $3n-6$  oscillateurs harmoniques de fréquences propres  $\nu_{oi}$  ( avec  $i = 1...k$ ) correspondant aux  $3n-6$

modes de vibration.

A température nulle, les atomes contenus dans l'agrégat sont figés selon une structure qui minimise l'énergie totale, définissant ainsi l'état fondamental et la géométrie du système.

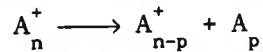
Cependant les agrégats obtenus dans les sources existantes ne possèdent jamais une température nulle: nous avons vu au chapitre précédent que la croissance d'un agrégat s'accompagne d'un apport d'énergie qui doit être dissipé pour permettre les collages successifs d'atomes. Lorsque la croissance est interrompue, il reste une certaine quantité d'énergie dans l'agrégat, stockée sous forme d'énergie interne de vibration des coeurs ioniques. D'autre part, lors de l'interaction avec un fort flux de photons, une partie de l'énergie peut être absorbée et transformée en énergie interne.

Dans toute cette description, l'énergie stockée dans les électrons a été ignorée car, comme nous le montrerons dans les chapitres IV et V, les durées de vie moyennes des excitations électroniques sont très courtes ( de  $10^{-16}$  s à  $10^{-14}$  s) et par conséquent, les électrons retournent très vite dans leur état fondamental.

L'énergie interne  $E^*$  se répartit aléatoirement parmi les différents modes de vibration. Cette répartition de l'énergie fluctue au cours du temps pouvant entraîner l'accumulation sur l'un des modes de vibration d'une quantité d'énergie supérieure à son énergie de dissociation. L'agrégat éjecte alors un fragment qui emporte une partie de l'excès d'énergie sous forme d'énergie cinétique.

Dans le cas d'agrégats possédant tous leurs atomes identiquement liés, toutes les fréquences de vibration  $\nu_{oi}$  sont proches d'une valeur  $\nu_0$  qui,

lorsque  $n$  tend vers l'infini, converge vers la fréquence de Debye du solide. Il est alors simple de calculer dans un modèle classique la probabilité  $\rho$  de localiser une énergie supérieure à l'énergie de dissociation  $D_{n,p}^+$  sur un mode de vibration pour produire la fragmentation de l'agrégat, c'est-à-dire:



L'expression obtenue est la suivante ( Réf.[1]):

$$\rho = \left( \frac{E^* - D_{n,p}^+}{E^*} \right)^{3n-7} \quad (\text{II.1})$$

où  $n$  est le nombre d'atomes de l'agrégat,  $E^*$  est son énergie interne et  $D_{n,p}^+$  est l'énergie de dissociation correspondant à l'éjection d'un fragment de taille  $p$ .

La probabilité totale de dissociation par unité de temps  $k_{n,p}(E^*)$  s'obtient en multipliant l'expression (II.1) par le nombre de modes dissociatifs  $g$  ( fonction croissante du nombre d'atomes) et par la fréquence  $\nu_0$  de redistribution de l'énergie sur les modes:

$$k_{n,p}(E^*) = g \nu_0 \left( \frac{E^* - D_{n,p}^+}{E^*} \right)^{3n-7} \quad (\text{II.2})$$

Le temps moyen d'évaporation  $\tau_{n,p}(E^*)$  est donc:

$$\tau_{n,p}(E^*) = k_{n,p}(E^*)^{-1} = \frac{1}{g \nu_0} \left( \frac{E^* - D_{n,p}^+}{E^*} \right)^{-(3n-7)} \quad (\text{II.3})$$

Cette expression correspond à la formule de Kassel ( Réf.[1]). Nous constatons que  $\tau_{n,p}(E^*)$  dépend de trois variables: le nombre d'atomes de l'agrégat  $n$ , son énergie interne  $E^*$  et l'énergie de dissociation  $D_{n,p}^+$  pour un fragment de taille  $p$ . Etudions à présent l'effet des variations de ces paramètres sur  $\tau_{n,p}(E^*)$ .

\* A énergie interne  $E^*$  et énergie de dissociation  $D_{n,p}^+$  fixées: le temps d'évaporation croît avec la taille. A énergie interne fixée, l'évaporation est donc d'autant plus faible que l'agrégat possède une taille élevée.

\* A énergie de dissociation  $D_{n,p}^+$  et nombre d'atomes  $n$  fixés: une augmentation de l'énergie interne contenue dans l'agrégat s'accompagne d'une diminution de  $\tau_{n,p}(E^*)$  ce qui conduit à un taux d'évaporation plus élevé pour des agrégats plus "chauds".

\* A énergie interne  $E^*$  et nombre d'atomes  $n$  fixés:  $\tau_{n,p}(E^*)$  croît avec l'énergie de dissociation, ce qui signifie que le temps d'évaporation est plus court pour les faibles énergies de dissociation. Le taux d'évaporation peut donc être directement reliée à la stabilité de l'agrégat.

On peut aussi déduire un autre résultat important: si plusieurs canaux de dissociation sont possibles, la fragmentation a lieu par la voie la plus rapide. Il est facile de voir dans l'équation (II.3) qu'elle correspond à l'énergie la plus faible.

Lorsque deux canaux de dissociation ont des énergies comparables, les dissociations par les deux voies sont observées et elles se produisent dans des pourcentages qui sont directement liés au rapport des énergies.

Cette propriété est utilisée d'une part pour déterminer les canaux de fragmentation d'énergie la plus basse qui sont ceux observés et d'autre part, le taux de fragmentation qui peut être relié à l'énergie de dissociation de l'agrégat. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans le paragraphe I.2.

Une conséquence de l'expression (II.3) du temps moyen d'évaporation, qui constitue une notion importante dans l'étude de l'évaporation unimoléculaire est la notion de fenêtre de temps. L'une des exigences expérimentales primordiales pour l'étude de l'évaporation est la nécessité d'avoir un temps

d'observation ( qui correspond ici au temps de vol de l'agrégat) supérieur sinon comparable au temps d'évaporation de l'agrégat. Ainsi les mesures d'évaporation unimoléculaire n'ont un sens que pour une fenêtre de temps bien définie.

### II.1.2.- Notion d'ensemble en évaporation. Energie de dissociation.

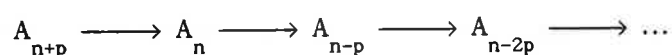
La notion *d'ensemble en évaporation* introduite par C. Klots ( Réf.[2,3]) permet de prédire d'importants résultats concernant la dissociation unimoléculaire. Un ensemble d'agrégats peut être qualifié d'ensemble en évaporation s'il vérifie les conditions suivantes:

\* Premièrement, les agrégats constituent un ensemble isolé dans lequel chaque particule est caractérisée par son nombre de constituants et son énergie interne, qui peut être dissipée par évaporation d'un atome ou d'une molécule.

\* Deuxièmement, la dynamique de l'évaporation est gouvernée par une loi statistique qui dépend seulement du nombre d'atomes et du rapport  $E^*/D_n$ .

\* Troisièmement, toutes les particules doivent avoir subi au moins une évaporation depuis leur dernier échange d'énergie avec l'extérieur, instant qui est considéré comme origine de "l'histoire" de l'ensemble en évaporation.

Cela nous donne des séries d'agrégats, chacun pouvant être obtenu à partir de l'agrégat de taille supérieure par évaporation d'un fragment de taille  $p$  :



Ces hypothèses ont des conséquences importantes sur l'énergie interne de

chaque agrégat qui doit être comprise dans un intervalle bien déterminé. En effet, un agrégat  $A_n$  existe à un instant  $t$  s'il a eu le temps d'être formé, c'est-à-dire, si l'agrégat parent  $A_{n+p}$  à partir duquel il a été formé, possédait suffisamment d'énergie pour avoir évaporé avant l'instant  $t$ . Cela impose une valeur minimale  $E_{\min}^*$  de l'énergie telle que:

$$\tau_{n+p} [E_{n+p}^*(n,t) + D_{n+p}] < \tau_{n+p} [E_{\min}^*(n,t) + D_{n+p}] = t \quad (\text{II.4})$$

Elle correspond aux agrégats de taille  $n$  qui viennent d'être formés à l'instant  $t$ .

D'autre part, l'agrégat existe encore à l'instant  $t$  s'il n'a pas eu le temps d'évaporer pour donner l'agrégat  $A_{n-p}$ . Cela impose une valeur maximale  $E_{\max}^*$  de l'énergie telle que:

$$\tau_n [E_{\max}^*(n,t)] > \tau_n [E_{\max}^*(n,t)] = t \quad (\text{II.5})$$

Ces deux valeurs de l'énergie peuvent être évaluées en inversant la formule de Kassel.  $E_{\max}^*$  est telle que:

$$\frac{E_{\max}^*(n,t)}{D_n} = \frac{1}{1 - (g \nu_o t)^{-1/(3n-7)}} \quad (\text{II.6})$$

et  $E_{\min}^*$  est telle que:

$$E_{\min}^*(n,t) = E_{\max}^*(n+p,t) - D_{n+p} - \varepsilon \quad (\text{II.7})$$

où  $\varepsilon$  est l'énergie cinétique emportée par le fragment éjecté.

Nous nous sommes contentés dans ce paragraphe de rappeler rapidement quelques résultats théoriques concernant l'évaporation unimoléculaire. Une étude complète et détaillée est présentée dans la thèse de J. Leygnier ( Réf.[4]).

II.2.- Technique expérimentale.

II.2.1.- Dispositif.

Pour étudier l'évaporation unimoléculaire des agrégats ( Réf.[6]), nous avons utilisé le montage expérimental suivant:

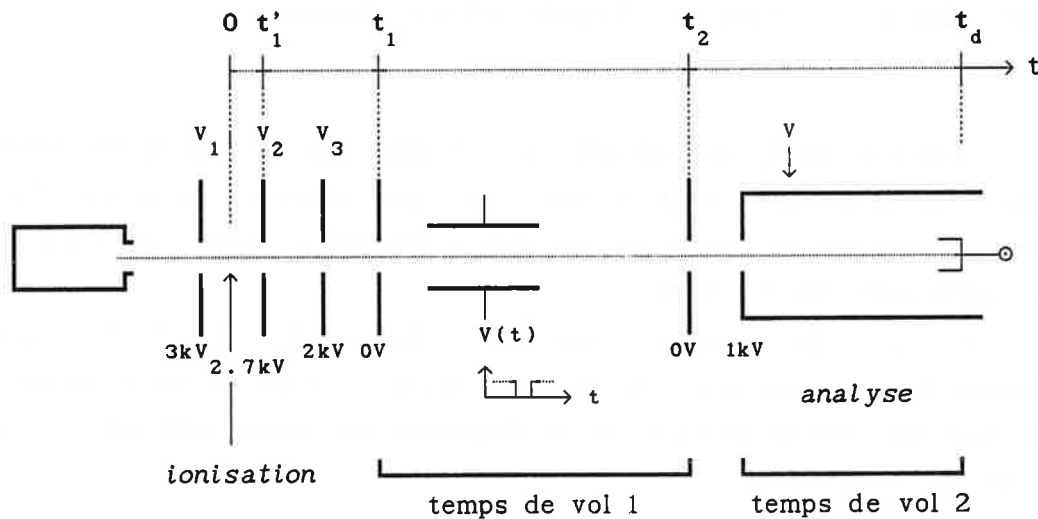


Figure II.1: Dispositif expérimental.

Il est important de définir les étapes qui correspondent aux différentes fenêtres de temps. Dans l'ordre chronologique:

\* Entre  $t = 0$  et  $t'_1$ : les agrégats neutres sont ionisés par un impact électronique ou par un laser et accélérés à environ 300 volts. Dans cette zone, la tension d'accélération est faible et les agrégats ont le temps de

subir plusieurs évaporations pour dissiper l'excès d'énergie apporté lors de leur interaction avec les électrons ou les photons.

Rappelons que dans le cas de l'interaction avec un jet d'électrons, la fragmentation est faible. Expérimentalement, cette séquence (ionisation, excitation et évaporation) a une durée d'environ  $t'_1 = 1 \mu\text{s}$ .

\* Entre  $t'_1$  et  $t_1$ : les agrégats subissent une forte accélération d'environ 2700 volts. Elle produit la dispersion en masse dans le temps de vol. Cette brusque accélération fait que l'intervalle de temps  $t_1 - t'_1$  est très court par rapport aux autres étapes et la fragmentation est négligeable.

\* Entre  $t_1$  et  $t_2$ : les agrégats entrent dans une zone libre de champ qui correspond au premier temps de vol où ils sont dispersés en masse. Ils sont alors sélectionnés en masse par un champ transversal pulsé qui dévie toutes les tailles sauf celle à étudier.

Le temps de résidence dans cette région,  $t_2 - t_1$ , est de plusieurs dizaines de microsecondes. Les agrégats évaporent mais ils se trouvent dans une zone sans champ dispersif et les fragments continuent leur vol à la même vitesse que les parents.

\* Entre  $t_2$  et  $t_d$ : pour procéder à l'analyse de la composition du paquet d'agrégats, on applique à  $t_2$  une tension de freinage (ou d'accélération) d'environ 1 kV.

Parents et fragments entrent dans une deuxième région sans champ. Ce deuxième temps de vol sépare les agrégats fragments des agrégats parents.

La figure II.2 présente un exemple de spectre de dissociation unimoléculaire pour un agrégat de sodium.



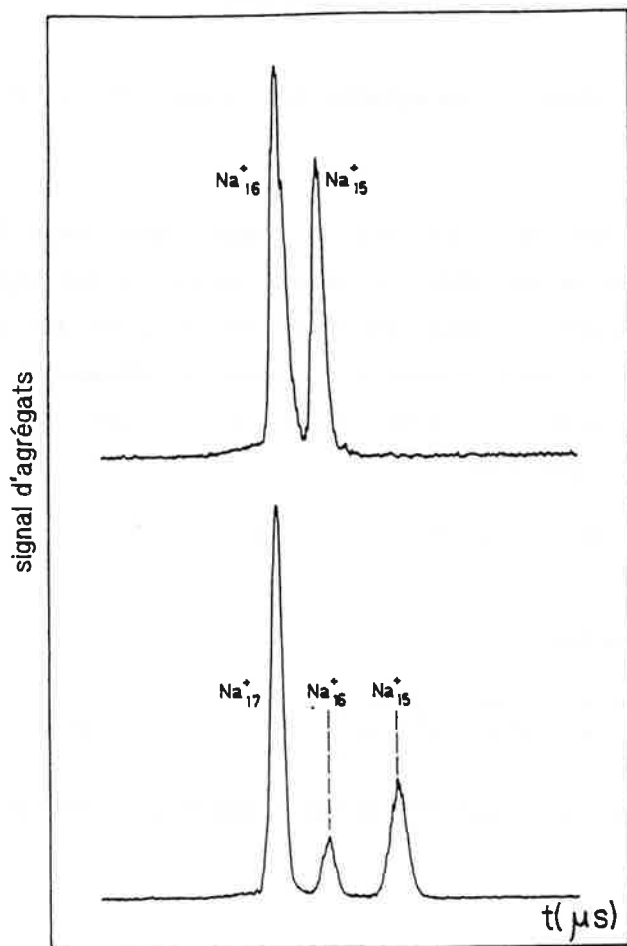


Figure II.2: Exemple de spectre montrant l'évaporation unimoléculaire des agrégats  $\text{Na}_{16}^+$  et  $\text{Na}_{17}^+$ .

### II.2.2.- Principe de mesure.

#### II.2.2.1.- Mesure des canaux de dissociation:

Les canaux de dissociation peuvent être déterminés en connaissant les tensions appliquées et les distances parcourues par les agrégats. En effet, la

technique de spectrométrie de masse par temps de vol ( paragraphe I.2.2.1) peut être utilisée pour calculer la taille des agrégats.

Les temps utilisés dans ce paragraphe sont ceux définis dans la figure II.1.

L'intervalle de temps  $(t_2 - t_1)$  est le même pour tous les agrégats sélectionnés: cette région étant libre de champ dispersif, les agrégats ayant évaporé ne sont pas séparés de ceux qui n'ont pas évaporé. La différence de temps de vol entre les agrégats parents ( contenant n atomes) et les agrégats fragments ( contenant n-p) est donc égale à la différence entre les intervalles  $(t_2 - t_d)$  pour chaque taille:

$$\Delta t = t_d^{\text{par}} - t_d^{\text{frag}} \approx (t_2 - t_d)^{\text{par}} - (t_2 - t_d)^{\text{frag}}$$

et en première approximation

$$\Delta t = L \sqrt{2eV/m} \left( \sqrt{n} - \sqrt{n-p} \right) \quad (\text{II.7})$$

où L est la distance parcourue par les agrégats entre la sortie des plaques de freinage et le détecteur.

#### II.2.2.2.- Mesure des taux de dissociation. Energies de dissociation.

Après identification des fragments obtenus, nous pouvons déterminer les taux d'évaporation unimoléculaire des agrégats étudiés pour chaque canal de fragmentation. Cette valeur est calculée à partir des intensités  $I_k$  des fragments dans les spectres de masse, rapportées à l'intensité du parent.

le taux  $T_{\text{évap}}^p$  pour un fragment de taille p donnée est

$$T_{\text{évap}}^p = \frac{I_p}{I_n + \sum_{i=1}^{n-1} I_i} \quad (\text{II.8})$$

Cette valeur approchée est obtenue en supposant que les pics ont tous la même largeur, ce qui implique que le rapport des surfaces est égal à celui des intensités. Le calcul exact nécessite l'évaluation des surfaces des pics.

Le taux d'évaporation total pour toutes les tailles de fragments possibles est donc:

$$T_{\text{évap}} = \sum_{p=1}^{n-1} T_{\text{évap}}^p = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} I_i}{I_n + \sum_{i=1}^{n-1} I_i} \quad (\text{II.9})$$

Une application intéressante de la mesure des taux de fragmentation est le calcul des énergies de dissociation des agrégats. Pour cela nous allons d'abord écrire l'expression du taux d'évaporation d'un agrégat dans la fenêtre de temps  $[t_1, t_2]$ .

Supposons qu'il existe un nombre  $N_n(t_1)$  d'agrégats de taille  $n$  à l'instant  $t_1$ . La probabilité  $f_n(E^*, t_1)$  pour que l'un de ces agrégats possède une énergie interne  $E^*$  peut être calculée en imposant l'existence de l'agrégat à l'instant  $t_1$ .

Premièrement, il doit avoir eu le temps d'être formé par fragmentation de l'agrégat de taille supérieure  $n+p$ . La probabilité pour que l'agrégat de taille  $n+p$  ait évaporé est

$$\left\{ 1 - \exp \left( - \frac{t_1}{\tau_{n+p}(E^* + D_{n+p})} \right) \right\}$$

Deuxièmement, l'agrégat de taille  $n$  ne doit pas encore avoir évaporé à  $t_1$ . Cette probabilité est

$$\exp \left( - \frac{t_1}{\tau_n(E^*)} \right)$$

et donc la probabilité pour qu'un agrégat de taille  $n$  et d'énergie interne  $E^*$  existe à  $t_1$  est

$$f_n(E^*, t_1) = C \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_n(E^*)}\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_{n+p}(E^* + D_{n+p})}\right) \right\} \quad (\text{II.10})$$

où C est une constante de normalisation définie de telle manière que

$$\int_0^\infty dE^* f_n(E^*, t_1) = 1$$

Le nombre d'agrégats de taille n et d'énergie  $E^*$  à  $t_1$  est donc:

$$dN_n(E^*, t_1) = N_n(t_1) f_n(E^*, t_1) dE^* \quad (\text{II.11})$$

et

$$N_n(t_1) = \int_0^\infty dN_n(E^*, t_1) \quad (\text{II.12})$$

Considérons maintenant l'évolution des agrégats entre  $t_1$  et  $t_2$ . Le taux de fragmentation des agrégats est défini par:

$$T_{\text{évap}}^n = \frac{N_n(t_1) - N_n(t_2)}{N_n(t_1)} \quad (\text{II.13})$$

La probabilité pour qu'un agrégat de taille n et d'énergie  $E^*$  à l'instant  $t_1$  existe encore à l'instant  $t_2$  est:

$$\exp\left\{-\frac{t_2 - t_1}{\tau_n(E^*)}\right\}$$

Nous pouvons donc calculer le nombre d'agrégats  $dN_n(E^*, t_2)$  de taille n et d'énergie  $E^*$  à l'instant  $t_2$  en fonction du nombre d'agrégats  $dN_n(E^*, t_1)$  de taille n et d'énergie  $E^*$  à l'instant  $t_1$ :

$$dN_n(E^*, t_2) = dN_n(E^*, t_1) \exp\left\{-\frac{t_2 - t_1}{\tau_n(E^*)}\right\} \quad (\text{II.14})$$

En utilisant les équations (II.12) et (II.14), l'expression (II.13) du taux de fragmentation devient:

$$T_{\text{évap}}^n = \int_0^{\infty} dE^* f_n(E^*, t_1) \left\{ 1 - \exp \left( - \frac{t_2 - t_1}{\tau_n(E^*)} \right) \right\} \quad (\text{II.15})$$

Les énergies de dissociation des agrégats peuvent s'obtenir en ajustant la valeur de  $T_{\text{évap}}^n$  de l'équation précédente aux valeurs obtenues expérimentalement. Cependant  $T_{\text{évap}}^n$  dépend de  $D_n$  et de  $D_{n+p}$  à travers  $\tau_n$  et  $\tau_{n+p}$  respectivement, ce qui implique que l'on obtient ainsi les valeurs relatives des énergies de dissociation.

Pour calculer les valeurs absolues, il est indispensable que certains agrégats possèdent deux canaux de fragmentation ( Réf.[5]). Le rapport de branchement entre ces deux voies est directement relié à la différence entre les énergies de dissociation correspondantes. Par exemple si les deux énergies sont égales, la fragmentation se produit avec une probabilité comparable selon les deux voies. Comme nous le verrons dans le paragraphe II.3 ( équ.(II.16)) pour les agrégats d'alcalins, la coexistence de deux canaux de dissociation impose une contrainte en énergie qui permet de calculer l'énergie de dissociation absolue.

En résumé, ce montage expérimental nous permet d'étudier l'évaporation unimoléculaire des agrégats dans la fenêtre de temps comprise entre  $t_1'$  et  $t_2$ . Le taux d'évaporation dans cet intervalle, déterminé par l'énergie initialement contenue dans l'agrégat à l'instant  $t_1$ , apporte des renseignements concernant la stabilité des agrégats et permet dans certaines conditions de calculer leurs énergies de dissociation.

### II.3.- Evaporation unimoléculaire des agrégats d'alcalins.

Dans ce paragraphe, nous allons rappeler brièvement les résultats des mesures réalisées antérieurement pour les agrégats de sodium ( tailles comprises entre 3 et 36 atomes) et de potassium ( entre 3 et 25 atomes) ( Réf.[7,8]). En ce qui concerne les canaux de dissociation, deux voies ont

été observées et elles correspondent à l'évaporation d'un monomère ou d'un dimère. La figure II.3 présente les pourcentages relatifs de fragmentation selon les deux canaux possibles ( monomère ou dimère) mesurés pour chaque taille d'agrégats:

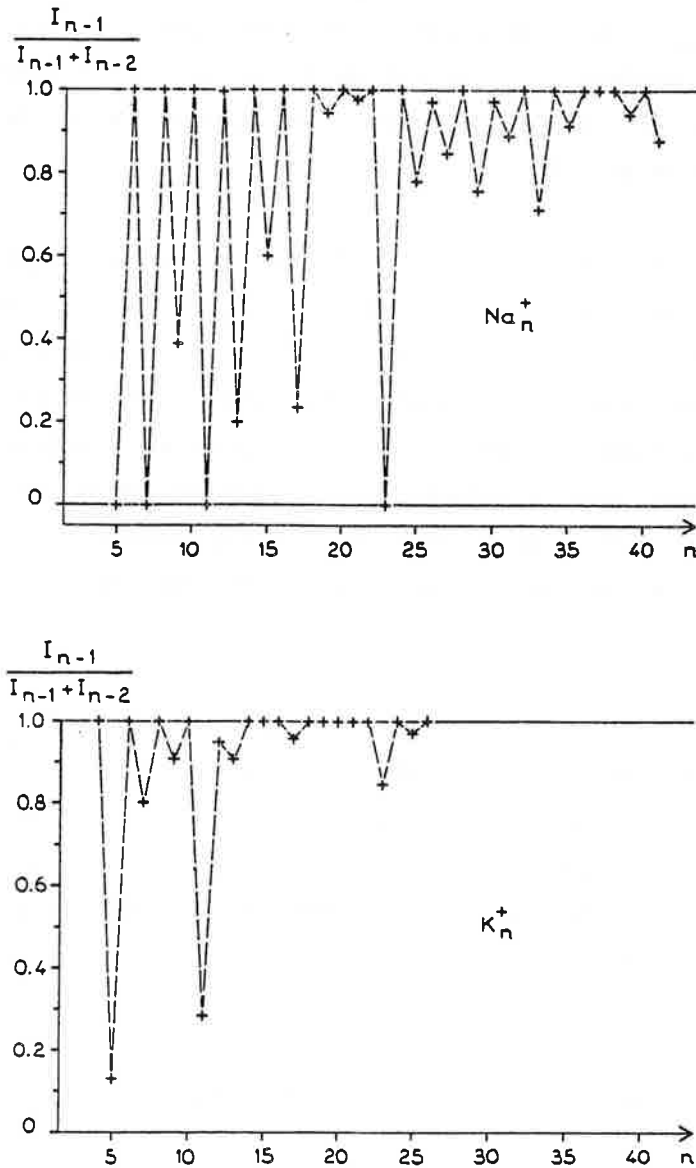
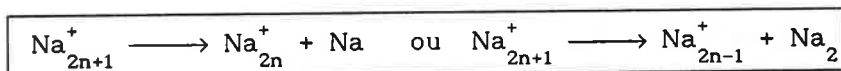
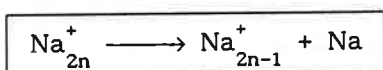
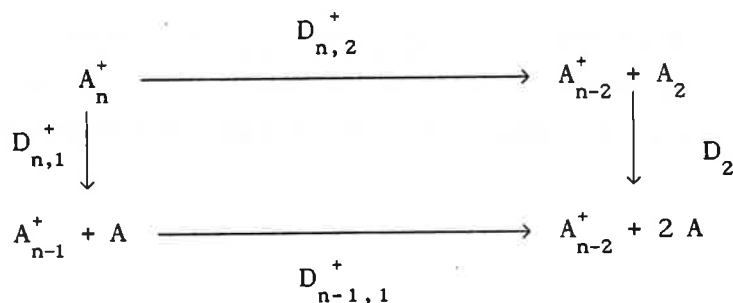


Figure II.3: Rapport entre les taux de dissociation unimoléculaire par éjection d'un dimère et d'un monomère pour les agrégats de potassium et de sodium

Nous constatons que les agrégats à nombre impair d'électrons de valence,  $\text{Na}_{2n}^+$ , évaporent uniquement des monomères, tandis que les agrégats à nombre pair d'électrons peuvent à la fois évaporer des monomères et des dimères, avec une diminution du pourcentage de dimères par rapport à celui de monomères lorsque la taille croît.



Ces résultats peuvent être interprétés en écrivant le cycle de Born-Haber correspondant aux processus de dissociation d'un agrégat d'alcalin  $\text{A}_n^+$  de taille  $n$  ionisé:



où  $D_{n,p}^+$  est l'énergie à fournir à un agrégat  $\text{A}_n^+$  pour qu'il éjecte un fragment  $\text{A}_p$  et  $D_2$  est l'énergie de liaison du dimère. Pour le sodium,  $D_2 = 0.73$  eV et pour le potassium,  $D_2 = 0.52$  eV.

Nous pouvons écrire

$$\boxed{D_{n,2}^+ = D_{n,1}^+ + D_{n-1,1}^+ - D_2} \quad (\text{II.16})$$

Si les deux canaux ont des énergies de dissociation proches  $D_{n,1}^+ = D_{n,2}^+$ , l'agrégat fragmente selon l'un ou l'autre, et les pourcentages d'évaporation observés sont proportionnels au rapport des énergies. Dans ce cas, on obtient:

$$D_{n-1,1}^+ = D_2$$

Si par contre  $D_{n-1,1}^+ > D_2$ ,  $D_{n,2}^+$  est alors supérieur à  $D_{n,1}^+$  et la dissociation se produit par éjection d'un monomère.

Il y a évaporation d'un dimère si  $D_{n-1,1}^+ < D_2$ . C'est le cas par exemple pour les agrégats  $\text{Na}_{17}^+$  et  $\text{K}_{17}^+$ .

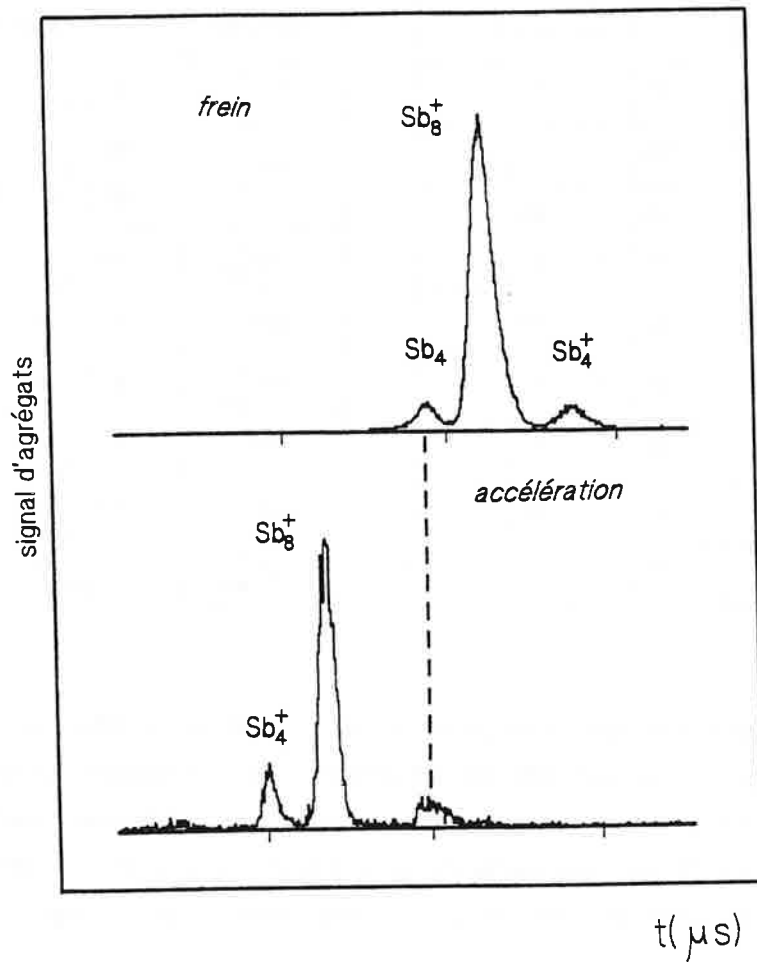
Les valeurs relatives des énergies de dissociation des agrégats d'alcalins ont été obtenues en utilisant la méthode décrite dans le paragraphe II.2.2.3. ( Réf.[5]).

D'autre part, l'existence de deux canaux de dissociation permet de déterminer la différence entre  $D_{n,2}^+$  et  $D_{n,1}^+$  en utilisant le rapport de branchement. L'expression (II.16) relie la valeur de  $D_{n-1,1}^+$  à celle de  $D_2$  ce qui permet d'obtenir une valeur absolue des énergies de dissociation.

#### II.4.- Evaporation unimoléculaire des agrégats d'antimoine.

La technique décrite dans le second paragraphe a été utilisée pour étudier l'évaporation unimoléculaire des agrégats d'antimoine de taille comprise entre 5 et 40 atomes. La figure II.4 présente quelques exemples de spectres montrant les fragments produits pour différentes masses.





**Figure II.4:** spectres d'évaporation unimoléculaire des agrégats  $Sb_8^+$  avec une analyse par frein ou accélération. L'utilisation d'une accélération permet de conserver une meilleure focalisation des paquets d'agrégats.

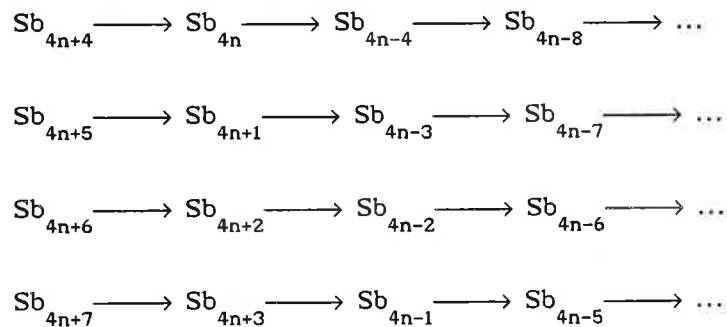
Ces spectres nous ont permis de déterminer les canaux correspondants à l'évaporation des agrégats d'antimoine:

<i>parent</i>	<i>fragments</i>
$Sb_5^+$	$Sb_3^+ + Sb_2$
$Sb_6^+$	$Sb_4^+ + Sb_2$
$Sb_7^+$	$Sb_3^+ + Sb_4$ $Sb_5^+ + Sb_2$
$Sb_8^+$	$Sb_4^+ + Sb_4$
$Sb_9^+$	$Sb_5^+ + Sb_4$
$Sb_{11}^+$	$Sb_7^+ + Sb_4$
$Sb_{12}^+$	$Sb_8^+ + Sb_4$
$Sb_{13}^+$	$Sb_9^+ + Sb_4$

<i>parent</i>	<i>fragments</i>
$Sb_{14}^+$	$Sb_{10}^+ + Sb_4$
$Sb_{16}^+$	$Sb_{12}^+ + Sb_4$ $Sb_8^+ + Sb_8$
$Sb_{20}^+$	$Sb_{16}^+ + Sb_4$
$Sb_{24}^+$	$Sb_{20}^+ + Sb_4$
$Sb_{28}^+$	$Sb_{24}^+ + Sb_4$
$Sb_{32}^+$	$Sb_{28}^+ + Sb_4$
$Sb_{36}^+$	$Sb_{32}^+ + Sb_4$
$Sb_{40}^+$	$Sb_{36}^+ + Sb_4$

Nous constatons que l'évaporation unimoléculaire s'effectue, dès les plus petites tailles, principalement par éjection d'un tétramère neutre y compris pour les agrégats à nombre impair d'atomes. D'autre part, rappelons ( paragraphe I.3.3) que les agrégats sont formés à partir des germes présents dans la vapeur puis les uns à partir des autres par collages successifs de tétramères.

La première conséquence de ces résultats est la suivante: les spectres de masse d'agrégats d'antimoine sont constitués en réalité de quatre chaînes ou autrement dit, de quatre ensembles en évaporation distincts:



Nous devons donc traiter notre spectre de masse d'antimoine comme la superposition de quatre spectres de masse (Figure II.5).

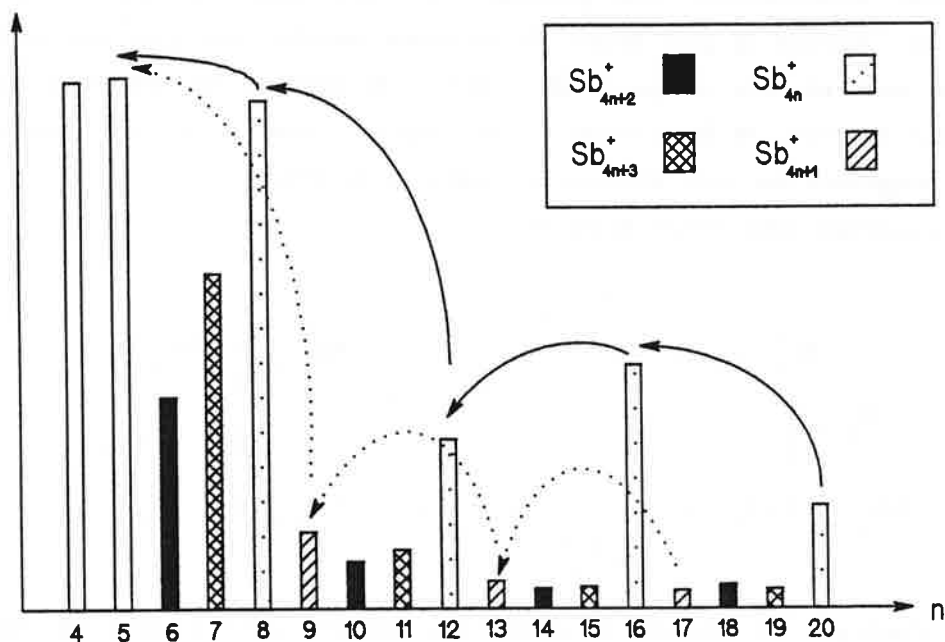


Figure II.5: un spectre de masse d'antimoine est constitué de quatre ensembles en évaporation.

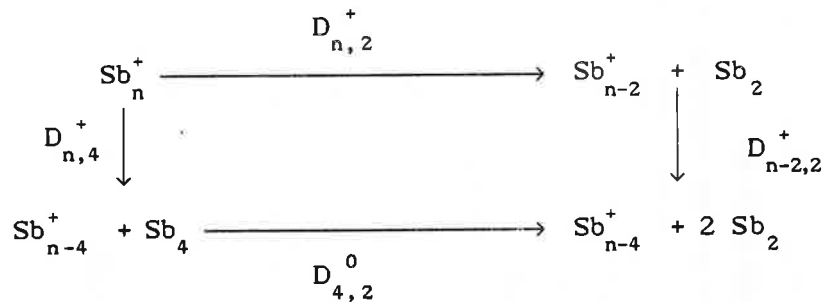
Il peut paraître étonnant que les tout petits agrégats évaporent des tétramères, cependant il faut rappeler que dans le cas de l'antimoine massif, l'évaporation est aussi essentiellement constituée de tétramères ( plus de 95% de la pression de vapeur métallique à 1000 K).

Une première conclusion, hâtive, pourrait nous venir à l'esprit: étant donné le rôle important des tétramères dans la croissance ( paragraphe I.3.3.) et l'évaporation, les agrégats d'antimoine sont constitués de tétramères préformés dans l'agrégat. Il existerait alors deux types de liaisons, celle

reliant les quatre atomes d'un même bloc ( liaison assez forte) et celle reliant les différents blocs entre eux ( liaison plus faible).

On peut toutefois expliquer les observations par des arguments énergétiques. Comme nous l'avons montré dans le paragraphe II.1.1., lorsque deux canaux d'évaporation sont possibles, la compétition favorise la voie de dissociation d'énergie la plus basse. De la même manière que pour les agrégats d'alcalins, nous pouvons comparer les énergies de dissociation des deux canaux en écrivant le cycle de Born-Haber correspondant. Dans le cas de l'antimoine, les deux fragments les plus liés sont le dimère et le tétramère.

Nous pouvons donc écrire le cycle:



$D_{p,q}^+$  est l'énergie de dissociation d'un fragment de taille q dans un agrégat  $\text{Sb}_p^+$  et  $D_{4,2}^0$  est l'énergie de dissociation d'un tétramère neutre en deux dimères neutres.

Ce qui conduit à:

$$\boxed{D_{n,4}^+ = D_{n,2}^+ + D_{n-2,2}^+ - D_{4,2}^0} \quad (\text{II.17})$$

Si les deux canaux ont des énergies de dissociation proches  $D_{n,2}^+ = D_{n,4}^+$ , l'agrégat fragmente selon l'un ou l'autre, et les pourcentages d'évaporation observés sont proportionnels au rapport des énergies. Dans ce cas, on obtient:

$$D_{n-2,2}^+ = D_{4,2}^0$$

Si par contre  $D_{n-2,2}^+ > D_{4,2}^0$ ,  $D_{n,4}^+$  est alors supérieur à  $D_{n,2}^+$  et la dissociation se produit par éjection d'un tétramère.

A l'aide de l'équation (II.8), nous avons obtenu les valeurs suivantes des taux de fragmentation pour les agrégats d'antimoine:

<i>parent</i>	$T_{\text{évap}}^P$		$T_{\text{évap}}$
$\text{Sb}_5^+$	$\text{Sb}_2$	4%	4%
$\text{Sb}_6^+$	$\text{Sb}_2$	-	-
$\text{Sb}_7^+$	$\text{Sb}_2$	9%	12.5%
	$\text{Sb}_4$	3.5%	
$\text{Sb}_8^+$	$\text{Sb}_4$	12%	12%
$\text{Sb}_9^+$	$\text{Sb}_4$	21%	21%
$\text{Sb}_{11}^+$	$\text{Sb}_4$	26%	26%
$\text{Sb}_{12}^+$	$\text{Sb}_4$	30%	30%
$\text{Sb}_{13}^+$	$\text{Sb}_4$	30%	30%

<i>parent</i>	$T_{\text{évap}}^P$		$T_{\text{évap}}$
$\text{Sb}_{14}^+$	$\text{Sb}_4$	36%	36%
$\text{Sb}_{16}^+$	$\text{Sb}_4$	29%	44%
	$\text{Sb}_8$	15%	
$\text{Sb}_{20}^+$	$\text{Sb}_4$	43%	43%
$\text{Sb}_{24}^+$	$\text{Sb}_4$	45%	45%
$\text{Sb}_{28}^+$	$\text{Sb}_4$	46%	46%
$\text{Sb}_{32}^+$	$\text{Sb}_4$	43%	43%
$\text{Sb}_{36}^+$	$\text{Sb}_4$	47%	47%
$\text{Sb}_{40}^+$	$\text{Sb}_4$	54%	54%

La première constatation que l'on peut faire à la vue de ces résultats est que, malgré leurs faibles intensités dans les spectres de masse ( paragraphe I.3.3., figure 11(a)), les agrégats de tailles non multiples de quatre présentent des taux d'évaporation voisins, voire même inférieurs à ceux des agrégats de tailles multiple de quatre.

Comme nous avons déjà signalé dans la partie II.1, la quantité d'évaporation est directement reliée à la stabilité de l'agrégat et est d'autant plus faible que l'agrégat est lié ( pour une fenêtre de temps fixée).

Cela montre donc que même si l'abondance d'un agrégat dans un spectre de masse dépend de son énergie de liaison, il n'est toutefois pas possible de tirer des renseignements sur les valeurs relatives des énergies, uniquement à partir des intensités dans le spectre. Il est en réalité indispensable d'avoir des renseignements sur les canaux et les taux d'évaporation des agrégats,

ainsi que sur les mécanisme de formation.

Ainsi une taille d'agrégat peut être très peu abondante dans une distribution pour plusieurs raisons:

- \* l'agrégat est très peu stable et évapore beaucoup.

- \* à la nucléation, l'agrégat est formé avec une probabilité très faible. C'est le cas des agrégats d'antimoine à nombre d'atomes non multiple de quatre: la vapeur métallique étant essentiellement constituée de tétramères et d'une très petite proportion d'atomes, les agrégats à nombre d'atomes multiple de quatre sont formés préférentiellement.

- \* lorsque les agrégats sont formés par fragmentation, l'agrégat peut ne pas être contenu dans la chaîne correspondante à un ensemble en évaporation. Si les agrégats de tailles supérieures possèdent des canaux de dissociation ne conduisant pas à la formation de la taille considérée, l'agrégat n'est pas obtenu.

La détermination des canaux de dissociation a montré qu'un spectre de masse d'antimoine est constitué de la superposition de quatre ensembles en évaporation.

REFERENCES:

- [1] L. S. Kassel  
J. Phys. Chem. 32, 225 (1928).
  
- [2] C. E. Klots  
J. Chem. Phys. 83(11), 5854 (1985).
  
- [3] C. E. Klots  
Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters, 5, 83 (1987).
  
- [4] Thèse de J. Leygnier, chapitre I  
"Stabilité des petits agrégats d'alcalins. Dissipation de leur énergie  
par évaporation".  
1989, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay.
  
- [5] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner  
J. Chem. Phys. 90, 1492 (1988).
  
- [6] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux, D. Pavolini, F. Spiegelmann  
J. Chem. Phys. 87, 5694 (1987).
  
- [7] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier  
J. Chem. Phys. 93(10), 7449 (1990).
  
- [8] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux, R. Pflaum, J. Weiner  
Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters, 12, 199 (1989).









<b>CHAPITRE III</b> <b>EFFETS COLLECTIFS DANS UN SYSTEME A N PARTICULES</b>
--

Avant d'aborder dans les chapitres suivants la spectroscopie d'excitation des agrégats d'antimoine et d'alcalins ( sodium et potassium), nous allons essayer de décrire d'une manière générale les effets collectifs dans les systèmes à N particules.

Tout d'abord, nous présenterons rapidement les comportements collectifs observés dans les différents systèmes physiques. Ensuite, nous apporterons une description des différentes étapes des processus de photoionisation dans les systèmes électroniques et nous situerons les effets collectifs dans ce contexte.

Pour finir, nous écrirons le Hamiltonien à N particules et nous décrirons rapidement quelques approximations qui permettent de tenir compte des phénomènes collectifs.

### III.1.- Introduction.

Considérons un système formé de N particules de charge Q et intéressons-nous à la réponse du système lorsqu'il est soumis à une excitation. Ses propriétés peuvent être décrites de la manière suivante. Lorsqu'un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r};\omega)$  de fréquence  $\omega$  est appliqué au système, les particules réagissent et adoptent une répartition de charge différente de celle du système non excité. Pour un champ faible, on peut utiliser l'approximation linéaire. Les déplacements de charge conduisent à une charge induite  $\delta n$  telle que

$$\delta n(\mathbf{r},\omega) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}';\omega) \quad (\text{III.1})$$

où  $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$  est une fonction qui décrit la réponse dynamique du système.

Pour un système isotrope:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \omega)$$

L'équation (III.1) adopte alors une forme plus simple écrite dans l'espace réciproque, c'est-à-dire, lorsqu'on effectue la transformée de Fourier de cette expression:

$$\delta n(\mathbf{q}; \omega) = \chi(\mathbf{q}; \omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{q}; \omega)$$

Le potentiel ressenti par les particules n'est pas égal au potentiel appliqué. En effet, il est modifié par l'excès de charge dû à la réponse du système et les particules sont soumises à un *potentiel effectif*  $V_{\text{eff}}$  qui est la somme du potentiel externe et du potentiel induit  $V_{\text{ind}}$  dû à la charge  $\delta n(\mathbf{r}, \omega)$ :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}; \omega) = V_{\text{ind}}(\mathbf{q}; \omega) + V_{\text{ext}}(\mathbf{q}; \omega)$$

La réponse du système est en général décrite par la constante qui relie le champ effectif dans le système et le champ externe appliqué:

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{q}; \omega) = \varepsilon(\mathbf{q}; \omega) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}; \omega) \quad (\text{III.2})$$

ce qui permet d'écrire

$$V_{\text{ind}}(\mathbf{q}; \omega) = \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q}; \omega)}{\varepsilon(\mathbf{q}; \omega)} V_{\text{ext}}(\mathbf{q}; \omega) \quad (\text{III.3})$$

Dans les systèmes d'électrons, la constante  $\varepsilon(\mathbf{q}; \omega)$  est appelée constante diélectrique du système. Nous allons voir qu'elle décrit le comportement du système et qu'elle permet de prévoir pour quelles fréquences se produisent les effets collectifs.

Lorsque la constante diélectrique s'annule pour une fréquence donnée, le champ induit devient infini pour un petit champ extérieur. A cette fréquence, toutes les particules présentes dans le système contribuent au déplacement de charge et oscillent en phase à la fréquence du champ appliqué. Dans la section efficace d'excitation, cela se traduit par la présence d'une résonance appelée

*résonance géante* du système.

Ces résonances sont très intenses car toutes les particules contribuent à sa force d'oscillateur. Ces effets sont possibles lorsque l'interaction entre les particules est très importante de telle manière qu'il n'est pas possible d'exciter une seule particule individuellement: l'excitation affecte immédiatement l'ensemble du système.

La description précédente est cependant statique et l'aspect dynamique est déterminant dans l'observation d'un phénomène collectif. Si nous essayons d'exciter une seule particule, son mouvement doit être suffisamment lent pour que la réponse du système ait le temps de se produire, ou autrement dit, que le potentiel induit ait le temps de s'établir. Dans le cas contraire, l'excitation implique une seule particule et les effets collectifs ne sont pas observés.

Nous reviendrons plus en détail sur l'aspect dynamique du phénomène dans les paragraphes III.2 et III.3.

Ces résonances ont été observées dans de nombreux systèmes à  $N$  particules. Nous allons en donner quelques exemples.

C'est vers les années trente qu'un phénomène physique est interprété pour la première fois dans le cadre d'un modèle collectif. F. Bloch ( Réf.[1]) décrit les expériences de diffusion inélastique d'électrons par les atomes d'un solide en modélisant les électrons atomiques par une sphère liquide capable d'absorber de l'énergie et d'osciller. Ces oscillations furent dénommées *oscillations de plasma*.

\* *Physique nucléaire:*

Les progrès suivants dans la compréhension des effets collectifs eurent lieu dans le cadre de la physique nucléaire. Dès 1947 ( Réf.[2]), les physiciens nucléaires réalisèrent les premières expériences d'excitation de

noyaux par des photons  $\gamma$  ( de l'ordre de la dizaine de MeV). L'absorption de photons par un noyau conduit à l'éjection de neutrons, protons ou particules  $\alpha$ . Ainsi, il est possible de déduire la section efficace d'absorption du noyau en mesurant sa radioactivité induite. Les sections efficaces obtenues présentaient une intense résonance dont l'intensité était deux ordres de grandeur supérieure à celle espérée.

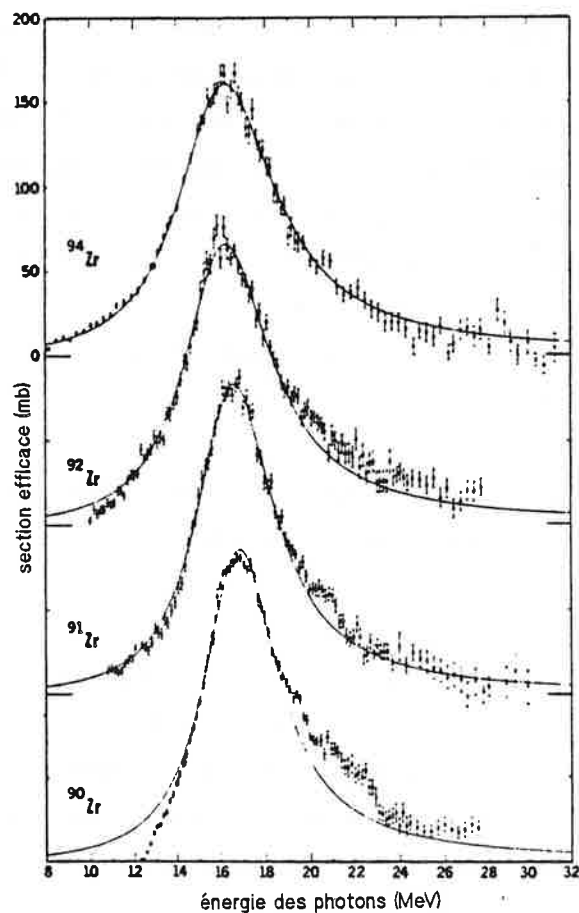


Figure III.1: Section efficace de photoabsorption des noyaux de zirconium d'après la référence [3].

Le terme de résonance géante fut introduit et ces profils furent attribués à l'excitation collective du nuage de protons par rapport à celui de

neutrons. L'interprétation de ces résultats nécessita le développement de modèles quantiques collectifs dans les systèmes finis à N particules. Nous résumerons dans le paragraphe III.3. certains de ces modèles.

*\* Physique du solide:*

C'est au début des années trente ( Réf.[4,5]) que fut observée la première résonance collective dans un solide. Les mesures furent réalisées par réflexion d'un faisceau d'électrons d'énergie  $E^0$  déterminée sur un mince film métallique ( Réf.[4]). Le signal d'électrons transmis est mesuré en fonction de la différence entre leurs énergies initiale et finale ( Figure III.2).

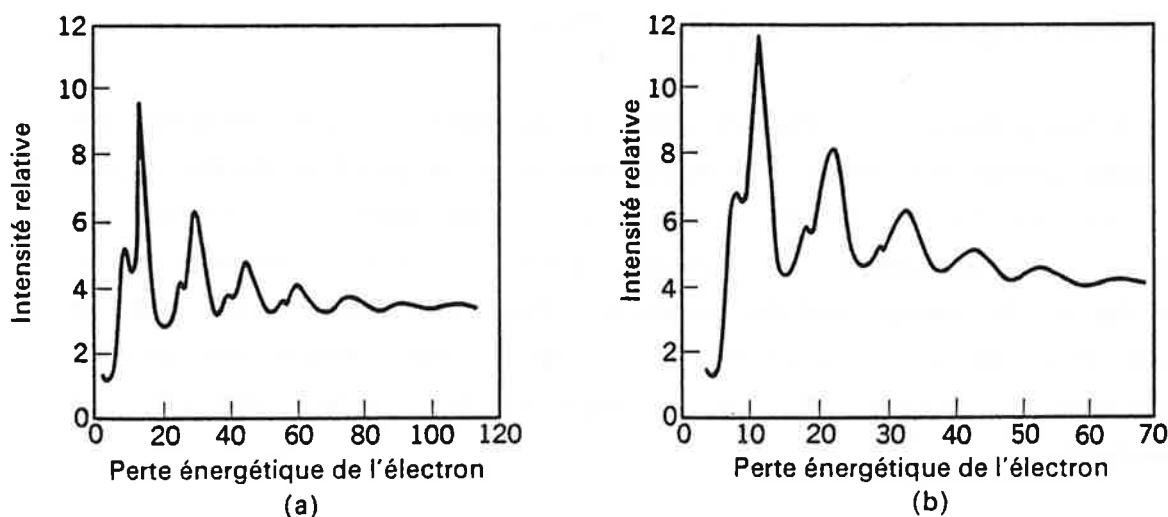


Figure III.2: Spectre de perte d'énergie des électrons réfléchis par des films d'aluminium et de magnésium ( Réf.[6,7]).

Les maxima observés sur la figure III.2 correspondent à des énergies préférentiellement absorbées par le métal. Les pics obtenus sont en réalité une superposition de deux séries de pics de fréquences  $\omega_p^{vol}$  et  $\omega_p^{surf}$ . La première pulsation  $\omega_p^{vol}$  est associée à un déplacement de charge dans le volume. Lorsqu'un champ externe de pulsation égale à la pulsation propre

$\omega_p^{\text{solide}}$  du système est appliqué localement à un solide infini, les électrons soumis au champ oscillent. Cependant, la taille infinie du système fait que les électrons ne sont pas libres de se déplacer autant que leur impose le champ appliqué car ils sont repoussés par les électrons voisins. Cette interaction permet que la modification de la densité de charge se propage de proche en proche, donnant lieu à une onde de compression de la densité électronique dans la direction de propagation.

Les systèmes réels ne sont cependant pas infinis: ils possèdent des dimensions finies et une surface. La deuxième fréquence  $\omega_p^{\text{surf}}$  d'oscillation observée est alors associée à cette surface. Il est possible de démontrer qu'il existe des états électroniques très localisés au voisinage d'une surface. Cette charge peut osciller de part et d'autre de la surface à une fréquence  $\omega_p^{\text{surf}}$  différente de celle du volume. On obtient par des considérations géométriques que  $\omega_p^{\text{surf}} = \omega_p^{\text{vol}} / \sqrt{2}$ .

L'interprétation de ces résultats a nécessité la généralisation aux systèmes infinis des modèles collectifs développés en physique nucléaire pour les systèmes finis ( Réf.[8]). Cela a permis de mettre en évidence un phénomène caractéristique des systèmes infinis qui est la propagation de l'oscillation de charge produite localement. Dans les systèmes finis dont la taille n'est pas grande comparée à la longueur, par exemple les agrégats métalliques ( chapitre V), la propagation de l'effet collectif est inexistante.

*\* Physique atomique:*

Jusqu'aux années soixante, tous les spectres de photoexcitation atomiques avaient été interprétés avec succès par des modèles à particules indépendantes, sans tenir compte de possibles effets collectifs. Cependant les mesures de section efficace de photoionisation du niveau 4d du xénon ( Réf.[9]) qui présentent un intense pic de résonance, montrèrent que de forts phénomènes collectifs étaient possibles dans les atomes ( Figure III.3). Ces



résonances en physique atomique portent le nom de *résonances de forme*.

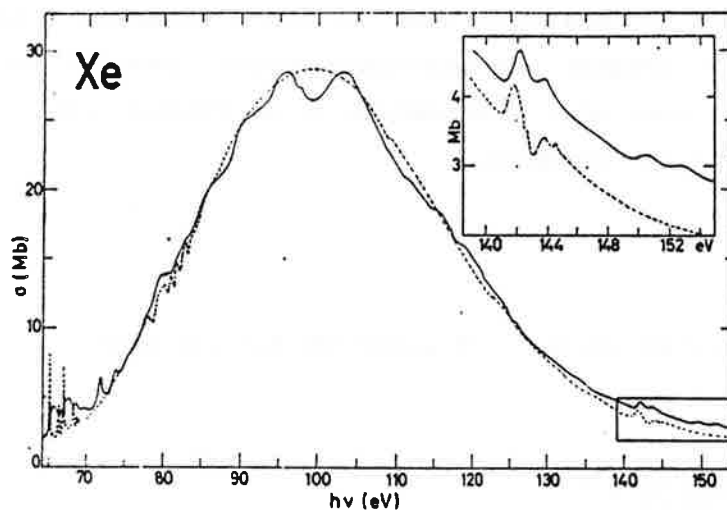


Figure III.3: Section efficace de photoionisation du xénon atomique ( Réf.[10]).

Les modèles quantiques pour les systèmes finis développés dans le cadre de la physique nucléaire ont permis de décrire de manière satisfaisante les résonances de forme et de les associer au mouvement collectif d'une sous-couche atomique complète. Ces phénomènes seront décrits très en détail dans le chapitre IV.

Nous avons donné quelques exemples de résonances géantes collectives dans les systèmes à  $N$  particules mais il faut préciser qu'il en existe d'autres. Citons par exemple les oscillations collectives d'un gaz d'atomes ionisés ou les résonances géantes observées dans les agrégats métalliques dont nous parlerons en détail dans le chapitre V.

L'ensemble des phénomènes collectifs est caractéristique des ensembles constitués de plusieurs particules en interaction. L'hamiltonien exact qui

décrit de tels systèmes est en général insoluble. Nous allons voir comment tenir compte de ces interactions dans le problème à N particules.

Tout d'abord, nous donnerons un aperçu de l'hamiltonien d'un système isolé à N particules en interaction dans son état fondamental ( qui est donc stationnaire) et de quelques approximations utilisées pour la résolution du problème. Ensuite, nous nous intéresserons à la réponse d'un tel système lorsqu'il est soumis à une excitation.

### III.2.- Hamiltonien d'un système à N particules non perturbé.

#### III.2.1.- Hamiltonien exact.

Soit un système constitué de N électrons, de masse m et de charge -e, et de  $N_1$  noyaux ( ou ions), de charge +Ze et de masse M. Si nous choisissons de décrire quantiquement ce système, il faut écrire l'hamiltonien des  $N+N_1$  particules en tenant compte de leur énergie cinétique et du terme d'interaction coulombienne des particules deux à deux. Les états stationnaires du système sont donnés par l'équation suivante:

$$H \Psi = \left\{ - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_R \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \sum_{iR} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} + \frac{1}{2} \sum_{R,R'} \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi = E \Psi$$

(III.4)

où  $\mathbf{r}_i$  sont les coordonnées des électrons et  $\mathbf{R}$  celles des ions ( ou noyaux).  $\Psi$  est une fonction d'onde qui décrit à la fois l'état des électrons et des ions.

Cette expression de l'hamiltonien est beaucoup trop complexe pour espérer pouvoir la résoudre. Une première simplification concernant le mouvement des

ions et des électrons peut être apportée. En effet, à cause de leur faible masse, les électrons ont un mouvement beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Les électrons suivent adiabatiquement le mouvement des noyaux.

Cette constatation est la base de l'approximation de Born-Oppenheimer qui nous permet de traiter séparément le mouvement des deux types de particules. Les noyaux sont considérés comme étant figés et leurs positions  $\mathbf{R}$  sont des paramètres qui apparaissent dans les équations qui décrivent l'état des électrons. L'énergie totale est fonction de  $\mathbf{R}$  et il est possible dans les systèmes finis de calculer les positions des ions en minimisant  $E(\mathbf{R})$  par rapport à  $\mathbf{R}$ .

L'hamiltonien s'écrit alors:

$$H \Psi = \left\{ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi = E(\mathbf{R}) \Psi \quad (\text{III.5})$$

où  $\Psi$  est maintenant la fonction d'onde du système formé par les  $N$  électrons. Elle définit l'état du système par la position  $\mathbf{r}_i$  et l'état de spin  $s_i$  de chaque électron:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N)$$

La fonction  $\Psi$  décrit l'état des  $N$  électrons à la fois, leur position et leur spin. Autrement dit, l'état d'une particule ne peut être défini indépendamment de celui des autres.

La densité de particules est donnée par

$$n(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N)$$

L'équation (III.5) est malheureusement insoluble et il est nécessaire d'apporter des simplifications.

Tout d'abord, le terme qui contient l'interaction entre les électrons et les ions (noyaux) ne peut pas toujours être traité exactement et doit être traité de manière approchée dans certains systèmes. Le cas des atomes est le plus simple car il n'existe qu'une seule charge positive. Les électrons de valence voient en première approximation une charge positive correspondant au noyau entouré des électrons de coeur qui eux, voient la charge du noyau nu.

La situation devient plus compliquée pour les système comprenant plusieurs ions, comme par exemple le solide ou les agrégats. Dans ces derniers systèmes, les niveaux de coeur sont en général peu modifiés par la liaison entre les atomes et les études portent essentiellement sur les niveaux des électrons de valence. Pour ces derniers, une approximation fréquemment utilisée est *l'approximation du jellium* dans lequel les ions sont modélisés par une distribution de charge positive homogène. La structure des ions est ainsi totalement ignorée ce qui limite la validité de l'approximation aux systèmes dont les électrons présentent une délocalisation bien homogène, peu marquée par la géométrie des ions, par exemple, les métaux.

L'hamiltonien de l'équation (III.5) s'écrit maintenant de la manière suivante

$$H = \left\{ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V^{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) \right) \right\} + \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \quad (\text{III.6})$$

$$H = \left\{ \begin{array}{c} \\ H_0 \\ \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \\ H_1 \\ \end{array} \right\}$$

Le premier terme  $H_0$  du Hamiltonien peut être résolu facilement dans les approximations signalées et le problème se réduit à traiter le terme  $H_1$ . Ce terme contient les interactions entre les électrons. Nous allons présenter dans le paragraphe suivant plusieurs approximations qui permettent de le calculer.

### III.2.2.- Résolution approchée du problème de N électrons en interaction.

#### III.2.2.1.- Approximation à une particule dans un champ moyen.

##### a) Description générale:

Intéressons-nous à une seule particule parmi les N qui forment le système. Elle est soumise à un potentiel qui est la superposition des interactions avec les N-1 particules restantes. Nous allons essayer d'essayer de réduire le problème à une équation de Schrödinger à une seule particule soumise à un champ moyen  $V_{\text{moy}}$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{moy}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III.7})$$

Dans cette approximation, l'énergie totale du système est obtenue en sommant des énergies correspondant à chaque particule  $E = \sum_i \varepsilon_i$  et l'état des N particules est décrit par une combinaison d'états à une particule.

L'équation (III.7) peut être résolue facilement pour une forme générale du potentiel  $V_{\text{moy}}(\mathbf{r})$ . Il n'est cependant pas possible de décrire correctement les interactions entre les N particules avec un potentiel  $V_{\text{moy}}(\mathbf{r})$  qui dépend uniquement de la position et il faut introduire une forme fonctionnelle plus compliquée de  $V_{\text{moy}}$ . Toute la validité de l'approximation à une particule réside dans ce choix. Un "bon potentiel" doit décrire les interactions de la particule considérée avec les N-1 restantes: ces interactions dépendent de l'état dans lequel se trouvent les particules. De plus le potentiel doit aussi tenir compte du fait que son état n'est pas indépendant de celui des autres, c'est-à-dire, si l'état de la particule varie, les états des autres particules varient et le potentiel résultant des interactions est modifié:

$$V_{\text{moy}} = V_{\text{moy}}(\mathbf{r}, \psi_1, \dots, \psi_N)$$

Le choix du potentiel n'est pas trivial et il est à la fois nécessaire

d'adopter une forme qui décrive correctement les couplages entre états et qui conduise à des équations qui puissent être résolues. Malgré l'apparente simplicité de l'équation (III.7) par rapport à l'hamiltonien à N particules, la résolution d'une telle équation peut devenir très complexe lorsque le nombre de particules augmente.

En résumé, l'hamiltonien à N particules peut être écrit de manière approché comme un système de N équations à une particule couplées du type

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{moy}}(\mathbf{r}, \psi_1, \dots, \psi_N) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III.8})$$

Ces équations sont appelées *équations de Kohn et Sham* ( Réf.[11]).

*b) Formalisme de la fonctionnelle de la densité:*

Ce formalisme est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn ( Réf.[12]) qui démontre que la densité de charge  $n$  est une variable qui peut être utilisée dans l'approximation à une particule dans un champ moyen pour déterminer de manière unique l'énergie de l'état fondamental du système. Autrement dit, à partir de la valeur de  $n$ , il est possible de calculer l'énergie totale du système  $E = E[n]$ .

La densité  $n(\mathbf{r})$  est calculée à partir des fonctions d'onde à une particule solutions des équations (III.8):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r})$$

et le potentiel moyen s'écrit maintenant

$$V_{\text{moy}}(\mathbf{r}, \psi_1, \dots, \psi_N) = V_{\text{moy}}(\mathbf{r}, n)$$

Ce formalisme sert de point de départ à de nombreuses approximations.

III.2.2.2.- Méthode variationnelle:

Nous allons décrire comment obtenir d'une manière générale des descriptions approchées de l'état fondamental en utilisant la *méthode variationnelle*.

Soit l'équation de Schrödinger à  $N$  particules  $H \Psi = E \Psi$ . Il est facilement démontrable que la valeur moyenne de l'hamiltonien  $H$  dans un état  $\Psi$  quelconque est telle que

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

où  $E_0$  désigne l'énergie de l'état fondamental.

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E_0 \quad \text{seulement si } |\Psi\rangle \text{ est l'état fondamental.}$$

Il est possible d'obtenir une expression approchée de l'état fondamental du système de la manière suivante: on choisit une famille de fonctions d'onde  $\psi(\alpha)$  dépendant d'un certain nombre de paramètres que nous désignerons par  $\alpha$ . La valeur moyenne  $\langle H \rangle_{\Psi}$  de l'hamiltonien  $H$  est calculée pour ces fonctions et minimisée par rapport aux paramètres  $\alpha$ . L'équation obtenue donne la fonction d'onde correspondant à la valeur minimale de  $\langle H \rangle_{\Psi}$ , qui constitue une approximation de l'état fondamental.

La précision de la méthode dépend fortement du choix de l'ensemble de fonctions d'onde qui se fait en utilisant des critères physiques.

III.2.2.3.- Approximations de Hartree et Hartree-Fock:

Supposons que  $\Psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_N s_N)$  soit de la forme suivante:

$$\Psi(r_1 s_1, r_2 s_2, \dots, r_N s_N) = \psi_1(r_1 s_1) \psi_2(r_2 s_2) \dots \psi_N(r_N s_N)$$

(III.9)

En minimisant  $\langle H \rangle_{\Psi}$  sur cet ensemble de fonctions, on obtient les équations:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_1(\mathbf{r}_1) + V^{\text{ion}}(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_1) + V^{\text{el}}(\mathbf{r}_1) \psi_1(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1 \psi_1(\mathbf{r}_1) \quad (\text{III.10})$$

où  $V^{\text{ion}}(\mathbf{r})$  est le potentiel dû aux ions et  $V^{\text{el}}(\mathbf{r})$  est le potentiel coulombien de l'électron soumis à la distribution de charge des N-1 électrons.

$$V^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (\text{III.11})$$

$$V^{\text{el}}(\mathbf{r}) = e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Ces équations sont connues sous le nom d'*équations de Hartree*. Elles sont résolues par itérations (*approximation de champ autocohérent*), c'est-à-dire, on choisit une base de fonctions d'onde  $\psi_1^0$  qui nous permet de calculer la valeur de  $V^{\text{el}}(\mathbf{r})$ . Cette valeur est alors utilisée dans l'équation (III.10) pour obtenir des nouvelles valeurs de  $\psi_1$  qui sont réutilisées pour obtenir le nouveau potentiel, et ainsi de suite jusqu'à la convergence des solutions.

Les équations de Hartree constituent une mauvaise approximation car elles ne décrivent pas les interactions entre les électrons: chaque particule ressent uniquement un potentiel coulombien moyen dû aux N-1 particules. Ainsi un électron "voit" le même potentiel indépendamment de sa position ce qui implique que deux électrons peuvent se trouver au même endroit et dans le même état sans être soumis à la répulsion due à leur charge ou à leur spin.

Pour aller au delà de cette approximation, nous allons choisir une base de fonction d'onde plus réaliste que celle de l'équation (III.9).



La première contrainte qui existe entre les états d'un ensemble d'électrons est liée au spin. En effet, deux électrons de même spin ne peuvent se trouver dans le même état. Nous allons voir que cette contrainte se manifeste par un potentiel d'interaction qui couple les états des électrons de même spin.

D'après le principe d'exclusion de Pauli, un système de fermions doit être décrit par un déterminant de Slater:

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix}$$

où les fonctions d'onde  $\psi_i(\mathbf{r}_i s_i)$  peuvent s'écrire sous la forme  $\psi_i(\mathbf{r}_i s_i) = \psi_i(\mathbf{r}_i) \chi_i(s_i)$ . Ces fonctions forment une base orthonormée telle que

$$\int d\mathbf{r} \psi_j^*(\mathbf{r} s_j) \psi_i(\mathbf{r} s_i) = \delta_{s_i s_j} \int d\mathbf{r} \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \delta_{s_i s_j}$$

En utilisant la méthode variationnelle, on obtient maintenant:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + V^{\text{el}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III.12})$$

Ces équations sont les *équations de Hartree-Fock*. Elles contiennent les termes  $V^{\text{ion}}(\mathbf{r})$  et  $V^{\text{el}}(\mathbf{r})$  déjà présents dans les équations de Hartree et diffèrent de celles-ci par le *terme d'échange*:

$$V^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -e^2 \sum_j \psi_i(\mathbf{r}') \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i s_j} \quad (\text{III.13})$$

Le terme d'échange impose un couplage entre les états des particules en conditionnant l'état de la particule  $i$  à celui de toutes les autres de même spin.

Les équations de Hartree-Fock sont en général résolues d'une manière autocohérente. Le terme d'échange est donné par un opérateur intégral qui introduit une grande complexité. Ainsi les équations de Hartree-Fock sont fréquemment utilisées dans les calculs concernant les atomes mais elles sont difficiles à résoudre exactement pour un grand nombre de particules. Il est alors nécessaire d'utiliser une expression approchée du terme d'échange, obtenue par exemple dans *l'approximation de Slater* ( Réf.[13,14]). Cette approximation revient à supposer la même densité moyenne pour les états de toutes les particules, c'est-à-dire, pour tout  $\psi_i$ . La densité de particules est définie par

$$n_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \psi_i(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}')$$

et dans l'approximation de Slater, on suppose

$$n_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

où  $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  est la valeur moyenne de la densité.

Le terme d'échange

$$V^x(\mathbf{r}) = \frac{1}{\psi_i(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r}' V^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')$$

peut s'écrire en fonction de la densité de la manière suivante

$$V^x(\mathbf{r}) = - e^2 \frac{1}{n_i(\mathbf{r})} \sum_j \int d\mathbf{r}' n_i(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \frac{n_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i s_j}$$

où  $n_i(\mathbf{r}) \equiv n_i(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ . Et dans l'approximation de Slater

$$V^x(\mathbf{r}) \approx - e^2 \frac{1}{n(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \frac{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sum_j \delta_{s_i s_j} \quad (\text{III.14})$$

Nous avons vu que par rapport à l'approximation de Hartree, l'approximation de Hartree-Fock décrit dans le terme d'échange un terme de couplage entre électrons, ce qui équivaut à dire qu'il existe une interaction répulsive entre les électrons de même spin, mais aucune interaction entre les électrons de spins opposés. Il est donc nécessaire d'introduire un couplage supplémentaire entre les états des électrons.

#### III.2.2.4.- Corrélations:

Les approximations de Hartree et de Hartree-Fock ont été déduites en utilisant la méthode variationnelle mais il existe une autre manière de les obtenir ( Réf.[15]). L'hamiltonien de l'expression (III.10) présente deux termes: le premier  $H_0$  correspond à un ensemble de particules indépendantes ( sans interactions) soumis au potentiel créé par les ions. Le deuxième  $H_1$  décrit les interactions entre les électrons. En supposant que  $H_1$  est petit devant  $H_0$ , on peut traiter H par perturbation.

Soit  $|0\rangle$  l'état fondamental de  $H_0$

$$H_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle$$

L'énergie de l'état fondamental de H peut être calculée au premier ordre de la théorie des perturbations

$$E = E_0 + E_1$$

$$\text{où } E_1 = \langle 0 | H_1 | 0 \rangle$$

Il est possible de démontrer que  $E_1$  est la contribution apportée par les approximations de Hartree et de Hartree-Fock.

Ainsi, pour les systèmes formés de particules qui interagissent fortement entre elles et qui sont susceptibles de présenter des comportements collectifs, il est nécessaire d'aller plus loin dans la théorie de

perturbation. Cela équivaut à ajouter dans les équations de Hartree-Fock un terme tenant compte de ces interactions. Cette contribution est connue sous le nom de *terme de corrélation*. Elle est liée au fait que l'approximation à une particule revient à ignorer les interactions entre électrons présentes dans l'hamiltonien exact qui imposent des contraintes sur les états respectifs des particules. Ainsi deux électrons se trouvant au même endroit ressentent une répulsion due à leur charge qui les éloigne et les force à adopter des états en conséquence.

Le terme de corrélation ne peut être calculé exactement et différentes approximations sont utilisées. Il est souvent traité en même temps que le terme d'échange. L'équation de Schrödinger à une particule s'écrit en tenant compte du potentiel d'échange et de corrélation de la manière suivante:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \left\{ V^{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V^{\text{el}}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) + V^{\text{xc}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

(III.15)

Le potentiel moyen contient donc trois contributions

$$V_{\text{moy}}(\mathbf{r}) = V^{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V^{\text{el}}(\mathbf{r}) + V^{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

où les termes  $V^{\text{ion}}(\mathbf{r})$  et  $V^{\text{el}}(\mathbf{r})$  sont ceux qui apparaissent dans les équations de Hartree et le terme d'échange et  $V^{\text{xc}}(\mathbf{r})$  est un potentiel dont la forme exacte n'est pas connue en général. Il est calculé de manière approchée.

Une approximation souvent utilisée est *l'approximation de densité locale* (LDA). Dans le formalisme de la fonctionnelle de la densité, l'énergie totale contiendra trois termes correspondant aux trois contributions au potentiel moyen:

$$E[n] = E_{\text{ion}}[n] + E_{\text{el}}[n] + E_{\text{xc}}[n]$$

On peut écrire  $E_{\text{xc}}[n]$  sous la forme

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\mathbf{r};n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

où  $\varepsilon_{xc}[\mathbf{r};n(\mathbf{r})]$  est définie comme l'énergie d'échange et de corrélation par particule.

Elle peut être développée en série de la manière suivante

$$\varepsilon_{xc}[\mathbf{r};n] = \varepsilon_{xc}^{(0)}(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_{xc}^{(2)}(n(\mathbf{r})) |\nabla n(\mathbf{r})|^2 + O(\nabla^2 n(\mathbf{r}))$$

L'approximation de densité locale est équivalente à prendre

$$\varepsilon_{xc}[\mathbf{r};n] = \varepsilon_{xc}^{(0)}(n(\mathbf{r}))$$

Ainsi, l'énergie d'échange et de corrélation dépend seulement de la valeur de la densité au point  $\mathbf{r}$  et non des valeurs autour de ce point.

Le potentiel vu par chaque particule peut être calculé à partir de  $\varepsilon_{xc}$

$$v^{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} [n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{(0)}(n(\mathbf{r}))] \quad (\text{III.16})$$

Expérimentalement, les effets collectifs observés dans les expériences de diffusion élastique sont en général faibles: on n'apporte pas d'énergie dans le système et on sonde l'état fondamental qui dans la plupart des cas présente une corrélation faible.

Les effets à  $N$  particules peuvent par contre être très importants lorsqu'il y a transfert d'énergie, c'est-à-dire, lorsque le système est porté dans un état excité ( voir exemples dans le paragraphe III.1). Cela explique que les équations de Hartree-Fock soient souvent utilisées et constituent une bonne approximation pour l'état fondamental du système. Pour mettre en évidence des effets collectifs importants, il faut s'intéresser à la réponse du système lorsqu'il est soumis à une excitation externe.

### III.3.- Réponse du système à un champ externe.

#### III.3.1.- Description dynamique dans l'espace réel d'un processus de photoexcitation ou de photoionisation.

Soit un système comprenant  $N$  électrons, excité par l'absorption d'un photon. Nous allons d'abord donner une description des différentes étapes d'un processus de photoexcitation dans le cas où il conduit à l'ionisation du système ( Réf.[14]).

Il faut distinguer deux cas en fonction du temps de réponse du système par rapport au temps d'éjection ( ou d'excitation) de l'électron. Dans le premier cas, le temps d'ionisation est beaucoup plus court que le temps de réorganisation des autres électrons. Dans le second, l'électron s'éloigne suffisamment lentement pour permettre au système de réagir: le potentiel induit a le temps de s'établir.

Les électrons de valence d'un atome se situent dans le premier cas: l'ionisation est très rapide et malgré une possible corrélation forte entre ces électrons, le système n'a pas le temps de se polariser avant le départ de l'électron. L'effet collectif n'est pas observé.

Nous allons nous intéresser aux systèmes dans lesquels le temps d'éjection est comparable au temps de réponse car c'est dans ce cadre que des effets collectifs peuvent apparaître. En effet, le photoélectron est alors la sonde de la réponse du système puisqu'il voit le réaménagement des autres électrons autour du trou qu'il a laissé. Ainsi il est sensible au potentiel effectif induit dans le système et son état final porte la trace de de ces possibles effets collectifs.

Nous verrons que les différentes étapes de ce processus se caractérisent

par différents modes d'écrantage. Cette description très simplifiée nous aidera à comprendre les différents types de réponse d'un système.

Supposons que le système absorbe un photon à l'instant  $t=0$ . Rappelons que l'absorption d'un photon ne peut induire qu'une excitation dipolaire.

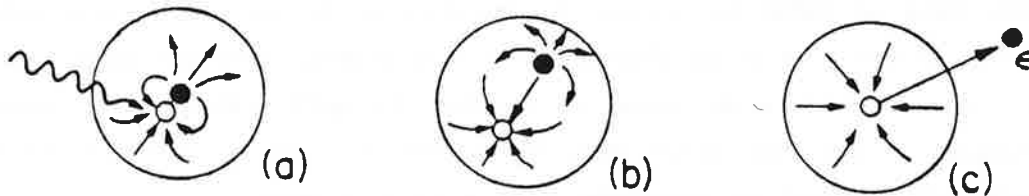


Figure III.4.: Différentes étapes d'écrantage d'un système à  $N$  particules.

1°) Temps très courts ( Figure III.4(a)):

Le photoélectron et le trou créés sont très proches l'un de l'autre. L'excitation apparaît au reste du système sous la forme d'un dipôle qui polarise l'ensemble du système. Les électrons bougent pour écranter ce dipôle.

2°) Temps intermédiaires ( Figure III.4(b)):

Le photoélectron commence à s'éloigner du trou créé. L'excitation apparaît maintenant au reste du système sous la forme de deux charges isolées. Les électrons écrantent les deux charges. Cette étape peut être très complexe car les électrons doivent se partager pour écranter les deux charges isolées ce qui peut produire d'importants effets d'interférences entre les deux réponses.

3°) Temps longs ( *Figure III.4(c)*):

Le photoélectron est à présent loin du trou et le système ayant fini de relaxer autour de ce trou se trouve dans un état stationnaire.

C'est dans cette étape que se manifestent les différences entre les différents systèmes. Dans un atome isolé, le photoélectron quitte le système et abandonne à très courte distance son nuage d'écrantage. Il se propage alors comme un électron "nu" qui voit la charge effective du système avec le trou créé. Dans un métal par contre, le photoélectron ne voit pas le trou créé car il est entouré d'un nuage d'écrantage qui se propage avec lui jusqu'à ce qu'il arrive à la surface et quitte le système. Lorsqu'il s'éloigne, il continue à ressentir le potentiel image dans le système qui est un potentiel de longue portée. Ce potentiel est négligeable dans le cas d'un atome.

Précisons que dans cette description, si l'énergie du photon est inférieure au potentiel d'ionisation, le photoélectron ne s'éloigne pas à une distance infinie du trou mais est porté dans un état excité. Le processus se compose cependant des mêmes étapes: l'absorption du photon, l'écrantage du dipole créé, des charges isolées de l'électron et du trou et finalement, le réarrangement et la relaxation du système en présence du trou et du photoélectron.

Comme nous avons expliqué au début de ce paragraphe, si l'électron est excité très vite, les effets collectifs n'ont pas le temps de se produire avant la fin de la transition. On pourrait donc espérer décrire de manière satisfaisante l'excitation en supposant les électrons indépendants. Cependant la corrélation entre électrons peut se manifester par une voie autre que les effets collectifs d'écrantage du photoélectron. En effet, la relaxation et la réorganisation du système autour du trou peuvent être fortement marquées par des mécanismes impliquant plusieurs électrons très corrélés: elles peuvent par exemple conduire à l'éjection d'un électron par effet Auger. La réponse du système est alors essentiellement déterminée par ces effets et il est



indispensable de traiter le trou créé comme une perturbation autour de laquelle le système se réorganise, en tenant compte des corrélations entre électrons.

Nous avons présenté une description très simplifiée de la photoionisation. Elle montre que les processus d'excitation, de réarrangement et de relaxation dans un système sont tous des problèmes dynamiques. Elle nous permet aussi de distinguer les différents comportements possibles d'un système. Le type de comportement dépend non seulement du système défini par ses états, mais aussi de l'énergie d'excitation.

Dans ce mémoire, nous allons nous intéresser essentiellement aux résonances géantes dipolaires (Chapitres IV et V). En première approximation, nous négligerons les excitations impliquant plusieurs électrons mais il faut signaler qu'ils peuvent être très importants pour certains systèmes.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter des approximations qui permettent de calculer la fonction réponse d'un système liée à l'écrantage d'un champ appliqué à partir de l'hamiltonien du système.

### III.3.2.- Calcul de la réponse d'un système soumis à une excitation.

#### III.3.2.1.- Hamiltonien exact:

Pour étudier la réponse à une excitation, nous allons considérer à présent le système soumis à un champ externe. L'hamiltonien à N particules équivalent à celui de l'équation (III.6) s'écrit maintenant

$$H = \left\{ \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2m} (i\hbar \nabla_i + \frac{e}{c} \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i, t))^2 - \sum_{i \in \mathbb{R}} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\}$$

(III.17)

où  $\mathbf{A}_{\text{ext}}$  est le potentiel vecteur qui décrit le champ appliqué.

Les états du système sont tels que

$$H \Psi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \quad (\text{III.18})$$

Nous allons maintenant calculer la réponse du système lorsqu'il est soumis à une excitation. L'application sur le système d'un potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) \cdot e^{-i\omega t}$  déterminé par le potentiel vecteur  $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  conduit à une réponse de celui-ci qui se traduit par un déplacement de charge. Comme nous l'avons vu dans l'introduction, dans le cas d'un champ faible (réponse linéaire), cette charge induite est donnée par l'expression (III.1):

$$\delta n(\mathbf{r}; \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}'; \omega)$$

La densité de charge  $\delta n(\mathbf{r}; \omega)$  induite par le champ externe peut être calculée à partir de l'expression de  $\Psi(t)$  solution de l'équation (III.18), ce qui permet de déterminer  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ :

$$\delta n(\mathbf{r}; t) = \langle \Psi(t) | \hat{n} | \Psi(t) \rangle - \langle \Psi(t=0) | \hat{n} | \Psi(t=0) \rangle$$

où  $\hat{n}$  est l'opérateur densité de particules défini par

$$\hat{n} = \sum_i \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_i)$$

Ainsi  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  décrit la réponse du système des  $N$  électrons en interaction.

Cette modification de la charge produit un potentiel induit tel que

$$V_{\text{ind}}(\mathbf{r}; \omega) = \int d\mathbf{r}' \frac{\delta n(\mathbf{r}'; \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{III.19})$$

et le potentiel effectif dans le système est le suivant:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r};\omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r};\omega) + \int d\mathbf{r}' \frac{\delta n(\mathbf{r}';\omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

qui, réécrit en termes de  $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$ , devient:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r};\omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r};\omega) + \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \frac{\chi(\mathbf{r}'',\mathbf{r}';\omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}';\omega) \quad (\text{III.20})$$

La constante diélectrique est une quantité physique essentielle qui relie le champ externe appliqué au champ effectif ressenti par les particules dans le système. Elle peut être définie par l'équation suivante:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r};\omega) = \int d\mathbf{r}' \varepsilon^{-1}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}';\omega) \quad (\text{III.21})$$

et peut donc être reliée à la susceptibilité par l'équation:

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}'' \frac{\chi(\mathbf{r}'',\mathbf{r}';\omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \quad (\text{III.22})$$

Le terme  $K(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  décrit le type d'interaction qui lie les particules. Cette interaction adopte une forme très simple, l'interaction coulombienne de type charge-charge, car dans cette description, la fonction réponse  $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$  du système contient tous les effets de couplage entre les particules puisqu'elle est obtenue à partir de l'hamiltonien exact du système de N particules en interaction.

La quantité physique essentielle dans ces calculs est la constante diélectrique car c'est elle qui intervient dans les mesures: elle relie le champ appliqué au champ effectif. Nous remarquons dans la formule (III.22) qu'elle dépend du produit de  $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$  et de  $K(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ . Cette constatation nous laisse la liberté de décrire les effets d'interaction dans  $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$  ou dans  $K(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ .

Il n'est malheureusement pas possible de calculer la réponse exacte du système dans le cas général car l'équation (III.18) est insoluble. Il est donc nécessaire de simplifier le problème. Nous allons maintenant décrire plusieurs approximations qui, comme nous le verrons, sont équivalentes à prendre une forme très simple de  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  et pour  $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , non plus  $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  mais un potentiel correspondant à une interaction impliquant plusieurs électrons à la fois. La fonction  $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  est appelée kernel et en général, elle a la forme suivante:

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + K^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{III.23})$$

### III.3.2.2.- Approximations à une particule dans un potentiel moyen.

Nous allons décrire comment tenir compte de manière approchée des interactions entre particules dans le système perturbé par un champ externe.

#### a) Description générale:

Supposons que l'état fondamental d'un système à N particules en interaction est décrit d'une manière satisfaisante par les équations de Kohn et Sham ( III.2.2.1):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_1^o(\mathbf{r}) + V_{\text{moy}}(\mathbf{r}, n^o) \psi_1^o(\mathbf{r}) = \varepsilon_1^o \psi_1^o(\mathbf{r}) \quad (\text{III.24})$$

avec  $V_{\text{moy}} = V^{\text{ion}} + V^{\text{el}} + V^{\text{xc}}$

De la même manière, le système à N particules soumis à un champ externe peut être décrit dans l'approximation à une particule dans un champ moyen par les suivantes équations de Schrödinger:

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left[ i \hbar \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r},t) \right]^2 + \phi(\mathbf{r},t) + V_{\text{moy}}(\mathbf{r},n) \right\} \psi_1(\mathbf{r},t) = i\hbar \frac{\partial \psi_1(\mathbf{r},t)}{\partial t}$$

on peut choisir une jauge telle que  $\phi$  est nul.

L'équation à une particule  $H_1 \psi_1 = i \frac{\partial}{\partial t} \psi_1$  est le plus souvent résolue pour le cas d'un champ appliqué faible par théorie de perturbations. Les états propres de  $H^0$  constituent la base de fonctions d'onde de départ dans la résolution de  $H$  par *théorie de perturbations*.

Nous pouvons négliger les termes quadratiques en  $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$  et l'hamiltonien  $H$  s'écrit

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{moy}}(\mathbf{r},n) \right] + V_{\text{ext}}(\mathbf{r},t) \quad (\text{III.25})$$

avec 
$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r},t) = \left[ \frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r},t) + \mathbf{A}(\mathbf{r},t) \cdot \mathbf{p}) \right]$$

où  $V_{\text{ext}}(t)$  est une petite perturbation. Il est plus simple de réaliser les calculs pour chaque fréquence  $\omega$  du champ appliqué

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r},t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r},\omega) e^{-i\omega t}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{moy}}(\mathbf{r},n) \right\} \psi_1(\mathbf{r},t) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r},\omega) \psi_1(\mathbf{r},t) = i\hbar \frac{\partial \psi_1(\mathbf{r},t)}{\partial t}$$

(III.26)

Dans la théorie des perturbations, nous obtenons:

$$n(\mathbf{r},\omega) = n^0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r},\omega) \quad \text{où } n^0(\mathbf{r}) = \sum_1 (\psi_1^0(\mathbf{r}))^* \psi_1^0(\mathbf{r})$$

et 
$$V_{\text{moy}}(\mathbf{r},n) = V_{\text{moy}}(\mathbf{r},n^0) + V_{\text{ind}}(\mathbf{r},\delta n) \quad (\text{III.27})$$

$$\text{avec } V_{\text{ind}}(\mathbf{r},\delta n) = \int \frac{\delta V_{\text{moy}}(\mathbf{r},n)}{\delta n(\mathbf{r}';\omega)} \delta n(\mathbf{r}';\omega) d\mathbf{r}'$$

en négligeant les termes d'ordre supérieur.

Le potentiel induit  $V_{\text{ind}}$  contient les mêmes contributions que le potentiel moyen de l'état fondamental, c'est-à-dire

$$V_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \delta n) = \delta V^{\text{el}}(\mathbf{r}, \delta n) + \delta V^{\text{xc}}(\mathbf{r}, \delta n)$$

$$\text{avec } \left. \begin{aligned} \delta V^{\text{el}}(\mathbf{r}, \delta n) &= \int \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ \delta V^{\text{xc}}(\mathbf{r}, \delta n) &= \int \frac{\delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, n)}{\delta n(\mathbf{r}')} \delta n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \right\}$$

nous pouvons donc écrire le champ induit sous la forme

$$V_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \delta n) = \int d\mathbf{r}' \delta n(\mathbf{r}'; \omega) K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{III.28})$$

$$\text{où } K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, n)}{\delta n(\mathbf{r}')}.$$

L'hamiltonien de l'équation de Schrödinger (III.26) peut donc s'écrire

$$H_1 = H_1^0 + V_{\text{eff}} \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + V_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \delta n)$$

Nous constatons qu'il n'est pas suffisant de décrire la corrélation des électrons dans l'état fondamental et qu'il faut réintroduire un terme qui décrit les interactions entre électrons dans l'hamiltonien perturbé. Si ce terme n'est pas introduit, la dynamique d'un processus d'excitation ne peut être correctement décrite car la réponse du système est alors indépendante de l'excitation. En se replaçant dans la description du paragraphe III.3.1., l'écrantage du système est le même autour d'un photoélectron qui part avec un excès d'énergie très grand que lorsqu'il est éjecté lentement.

L'approximation de particules indépendantes néglige totalement l'interaction entre les électrons aussi bien dans le système perturbé que dans le système non perturbé. Elle ne peut donc pas décrire correctement les effets collectifs dans la fonction de réponse du système. Cependant, nous allons voir qu'elle est utilisée pour calculer indirectement la réponse d'un système en interaction.

Si les particules sont indépendantes le potentiel induit est nul. La charge induite par le champ est alors

$$\delta n(\mathbf{r};\omega) = \int d\mathbf{r}' \chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}';\omega) \quad (\text{III.29})$$

où  $\chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$  est la susceptibilité dynamique pour le système de particules indépendantes.

La densité  $\delta n$  est calculée par théorie de perturbations en fonction de  $V_{\text{ext}}$  et des fonctions d'onde du Hamiltonien non perturbé  $H_1^{\circ}$ . Ce calcul permet d'obtenir l'expression de la susceptibilité:

$$\chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) = \sum_{i,j} (f_i - f_j) - \frac{(\psi_i^{\circ}(\mathbf{r}))^* \psi_j^{\circ}(\mathbf{r})(\psi_j^{\circ}(\mathbf{r}'))^* \psi_i^{\circ}(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - (\epsilon_j^{\circ} - \epsilon_i^{\circ})} \quad (\text{III.30})$$

où les fonctions  $\psi_i^{\circ}(\mathbf{r})$  sont les états propres de l'hamiltonien non perturbé  $H_1^{\circ}$  et  $\epsilon_i^{\circ}$  ses valeurs propres.  $f_i$  est le facteur d'occupation de l'état  $i$  donné par la distribution de Fermi-Dirac.

Revenons maintenant au problème d'un système d'électrons en interaction. Nous allons supposer qu'il se comporte comme un système d'électrons indépendants qui ne sont pas directement soumis au champ externe appliqué mais au champ effectif  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r},\omega)$ . Dans ce modèle, la charge induite est donc

$$\delta n(\mathbf{r};\omega) = \int d\mathbf{r}' \chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}';\omega) \quad (\text{III.31})$$

où  $\chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$  est donné par l'équation (III.30) mais dans laquelle les  $\psi_1^{\circ}$  sont maintenant les fonctions d'onde solutions des équations (24).

Cette équation constitue le point de départ de nombreux calculs approchés de la réponse d'un système à N particules. Nous allons en présenter deux exemples fréquemment utilisés.

*b) Approximation de Lindhard ( RPA) et approximation de la densité locale dépendante du temps ( TDLDA):*

L'approximation la plus simple de l'équation (III.31) est connue sous le nom d'approximation de Lindhard ou RPA ( Random Phase Approximation) ( Réf.[15]). Pour simplifier le problème nous supposons que  $\delta V^{\text{xc}} \equiv 0$ . Le champ effectif est

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r};\omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r};\omega) + \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r},\mathbf{r}') \int d\mathbf{r}'' \chi^{\circ}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'';\omega) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}'';\omega)$$

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r};\omega) = \int d\mathbf{r}' \left\{ \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}'' K(\mathbf{r},\mathbf{r}') \chi^{\circ}(\mathbf{r}'',\mathbf{r}';\omega) \right\} V_{\text{eff}}(\mathbf{r}';\omega)$$

et la constante diélectrique s'obtient en remplaçant  $\chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$  par sa valeur dans l'expression

$$\epsilon^{\text{RPA}}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}'' \frac{\chi^{\circ}(\mathbf{r}'',\mathbf{r}';\omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \quad (\text{III.32})$$



Pour le cas d'un système isotrope, cette expression dans l'espace réciproque ( en faisant la transformée de Fourier de l'équation) s'écrit sous une forme plus familière

$$\epsilon^{\text{RPA}}(\mathbf{q};\omega) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi^{\circ}(\mathbf{q};\omega) \quad (\text{III.33})$$

Parfois l'approximation RPA n'est pas suffisante car elle ne décrit pas les effets de corrélation dans le système perturbé. Il est alors nécessaire d'introduire la contribution due au terme d'échange et de corrélation dans le potentiel induit:

$$V_{\text{ind}}(\mathbf{r},\delta n) = \delta V^{\text{el}}(\mathbf{r},\delta n) + \delta V^{\text{xc}}(\mathbf{r},\delta n)$$

Il est également possible de traiter uniquement l'échange en choisissant le terme  $\delta V^{\text{xc}}$  égal au terme exact d'échange des équations de Hartree-Fock. Cette approximation connue sous le nom de RPAE ( RPA avec échange) est très utilisée en physique atomique pour décrire les résonances de formes.

De la même manière que pour l'approximation RPA, la densité de charge est obtenue à partir de l'équation (III.31)

$$\delta n(\mathbf{r};\omega) = \int d\mathbf{r}' \chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}';\omega) \quad (\text{III.34})$$

où le potentiel effectif est

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r};\omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r};\omega) + \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r},\mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}',\omega)$$

$$\text{avec } K(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r},n)}{\delta n(\mathbf{r}')}$$

La charge induite est

$$\delta n(\mathbf{r};\omega) = \int d\mathbf{r}' \chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r};\omega) + \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' K(\mathbf{r},\mathbf{r}') \chi^{\circ}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'';\omega) \delta n(\mathbf{r}'',\omega) \quad (\text{III.35})$$

Dans un système à particules en interaction, la charge induite est

$$\delta n(\mathbf{r};\omega) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}';\omega) \quad (\text{III.36})$$

Pour obtenir  $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$  à partir de  $\chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$ , on remplace l'équation (III.36) dans l'expression (III.35) et on obtient

$$\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) = \chi^{\circ}(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega) + \int d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}''' \chi(\mathbf{r},\mathbf{r}'';\omega) K(\mathbf{r}'',\mathbf{r}''') \chi^{\circ}(\mathbf{r}''',\mathbf{r}';\omega) \quad (\text{III.37})$$

Cette équation permet maintenant de réaliser un calcul autocohérent de  $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}';\omega)$ , ce qui n'était pas le cas de la RPA.

L'équation (III.37) est souvent résolue dans l'approximation de la densité locale. Le potentiel d'échange et de corrélation  $V^{\text{xc}}$  peut être calculé en utilisant l'équation (III.16) et le kernel  $K(\mathbf{r},\mathbf{r}')$  prend la forme suivante

$$K(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{dV^{\text{xc}}}{dn} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \quad (\text{III.38})$$

Cette méthode de résolution de l'équation (III.37) est connue sous le nom d'approximation de densité locale dépendante du temps ( TDLDA) ( Réf.[16]).

### III.4.- Conclusion.

La réponse à une excitation d'un système formé de N particules en interaction peut être fortement marquée par des effets collectifs. De tels effets impliquent que par suite des interactions entre particules, leurs états ne seront pas indépendants et il est donc impossible d'exciter une particule sans modifier celui des autres. Ces comportements sont décrits directement par l'hamiltonien exact du système. Malheureusement, ce problème est trop complexe pour être résolu de manière exacte et nécessite d'importantes simplifications.

L'approximation la plus simple consiste à négliger totalement les interactions (particules indépendantes) mais un tel calcul ne peut décrire les effets collectifs du système et il est indispensable de réintroduire les corrélations entre particules. Nous avons présenté dans ce chapitre plusieurs exemples d'approximations. De manière générale, les particules sont décrites indépendamment les unes des autres mais les couplages sont introduits dans un champ moyen qui impose ainsi des contraintes sur leurs états. L'application de ces modèles dans les différents domaines de la physique a donné des résultats très satisfaisants.

En comparant les expressions du potentiel moyen dans les différentes approximations présentées, on peut déduire une condition nécessaire pour que les effets collectifs soient importants. Le terme  $V^{xc}(\mathbf{r})$  couple les états des différents électrons et sa contribution à l'énergie totale se fait par des termes "croisés":

$$E^{xc} = \sum_{i,j} \langle \psi_i(\mathbf{r}) | V^{xc}(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle$$

La contribution de  $V^d(\mathbf{r}) = V^{ion}(\mathbf{r}) + V^{el}(\mathbf{r})$  par contre couple l'état de l'électron avec lui-même. Ces termes sont des termes "directs":

$$E^d = \sum_i \langle \psi_i(\mathbf{r}) | V^d(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle$$

Si le terme croisé  $E^{xc}$  est négligeable par rapport au terme direct  $E^d$ , les modèles à particules indépendantes sont une bonne approximation aux excitations du système. Si au contraire  $E^{xc}$  est grand face à  $E^d$ , le système peut avoir une dynamique fortement marquée par les effets collectifs et il est indispensable d'utiliser un modèle à plusieurs particules.

REFERENCES:

- [1] F. Bloch  
Z. Phys. 18, 363 (1933).
  
- [2] G. C. Baldwin, G. S. Klaiber  
Phys. Rev. 71, 3 (1947).
  
- [3] B. L. Berman, S. C. Fultz  
Rev. Mod. Phys. 47, 713 (1975).
  
- [4] E. Rudberg  
Proc. Roy. Soc. A127, 111 (1930).
  
- [5] E. Rudberg  
Phys. Rev. 50, 138 (1936).
  
- [6] C. J. Powell, J. B. Swan  
Phys. Rev. 115, 869 (1959).
  
- [7] C. J. Powell, J. B. Swan  
Phys. Rev. 116, 81 (1959).
  
- [8] D. Bohm, D. Pines  
Phys. Rev. 92, 609 (1953).
  
- [9] D. L. Ederer  
Phys. Rev. Lett. 13, 760 (1964).
  
- [10] R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber, C. Kunz  
Phys. Rev. 188, 1375 (1969).
  
- [11] W. Kohn, L. J. Sham  
Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).

- [12] P. Hohenberg, W. Kohn  
Phys. Rev. 136, B864 (1964).
  
- [13] Slater  
J. Chem. Phys. 81, 385 (1951).
  
- [14] Z. Crljen, G. Wendin  
Physica Scripta 32, 359 (1985).
  
- [15] "Tendances actuelles en physique atomique"  
G. Wendin, pag.555,  
Les Houches session XXVIII 1982  
Elsevier Science Publishers (1984).
  
- [16] D. Pines  
"Elementary Excitations in Solids"  
Ed. Benjamin (1963).
  
- [17] A. Zangwill, P. Soven  
Phys. Rev. A, 21, 1561 (1980).







<p style="text-align: center;"><b>CHAPITRE IV</b> <b>RESONANCE DE FORME DANS LES AGREGATS D'ANTIMOINE</b></p>
---

Dans ce chapitre, nous présentons les mesures de photoionisation en couche interne réalisées sur les agrégats d'antimoine à l'aide du rayonnement de synchrotron. L'avantage de ce type d'étude est de sonder localement un atome dans l'agrégat. En effet, les électrons des couches internes sont localisés au voisinage des coeurs ioniques. Dans l'atome d'antimoine, la photoionisation en couche "4d" révèle la présence d'une résonance géante correspondant à la résonance de forme "4d  $\rightarrow$   $\epsilon f$ " (" $\epsilon f$ " désigne des états "f" appartenant au continuum d'ionisation). La question qui se pose est de connaître l'influence de l'environnement sur l'ionisation du niveau "4d" pour différents agrégats.

Dans la première partie, nous rappelons les propriétés essentielles d'une résonance de forme atomique et nous présentons un modèle simple qui permet de la décrire.

Dans la deuxième partie, nous présentons les techniques expérimentales utilisées pour étudier l'ionisation des niveaux "4d" de l'antimoine atomique en phase gazeuse, en phase condensée et plus particulièrement dans les agrégats. Nous résumons également les résultats obtenus antérieurement par d'autres groupes, concernant la vapeur et le solide.

Dans la troisième partie, nous présentons les mesures effectuées sur les agrégats d'antimoine et nous discutons les résultats marquants qui en découlent.

**IV.1.- Effets collectifs dans l'atome: résonance de forme.**

**VI.1.1.- Description générale.**

**IV.1.1.1.- Introduction:**

Vers 1960, les mesures effectuées de la section efficace de photoionisation pour la transition  $4d \rightarrow sf$  dans le xénon ( Réf.[1]) ont apporté la première évidence de l'existence d'effets collectifs dans les atomes. L'interprétation de ces résultats ne pouvait se faire par des modèles à particules indépendantes et a nécessité l'introduction en physique atomique d'une description à N particules ( ici N électrons).

Cette interprétation a longtemps été le sujet de multiples controverses mais les spécialistes en la matière s'accordent aujourd'hui pour reconnaître dans ce type de résonance un effet collectif associé à une sous-couche atomique complète ( Réf.[2]). Ce phénomène est directement relié aux forces électrostatiques de rappel associées aux déformations de la densité de charge des sous-couches atomiques impliquées. Cet effet a été observé dans de nombreux éléments ( Réf.[3,5]).

Nous décrivons dans ce qui suit les caractéristiques essentielles de l'observation des résonances de formes atomiques.

**IV.1.1.2.- Caractéristiques expérimentales:**

Dans le spectre de photoionisation d'une couche interne atomique, il est facile de reconnaître la présence d'une résonance de forme par les propriétés suivantes ( Réf.[6]):

\* elle domine la section efficace et prend une très grande partie de la force d'oscillateur ce qui peut totalement modifier l'ensemble du spectre. Les autres canaux possibles, tels les séries de Rydberg en sont affectés et peuvent disparaître. En effet, l'existence d'un effet collectif implique qu'il s'établit très rapidement une polarisation induite du système de telle manière qu'il n'est plus possible d'exciter individuellement un seul électron avant que l'ensemble n'ait réagi. Ainsi toutes les transitions monoélectroniques impliquant ces électrons sont exclues.

\* elle possède un profil disymétrique très caractéristique correspondant à une courbe de résonance. La résonance possède un minimum situé près du seuil d'ionisation et une aile importante vers les hautes énergies.

Sa largeur est très grande impliquant des durées de vie très courtes, de l'ordre de  $10^2$  ou  $10^3$  fois plus courtes que les temps correspondants aux états autoionisants. Nous présenterons ce profil dans le paragraphe suivant.

\* elle est principalement observée pour des transitions impliquant des états à moment angulaire  $l$  élevé. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III, une résonance de forme n'est observable que si le temps mis par le système pour réagir collectivement (établissement de la polarisation) est plus rapide que l'éjection de l'électron. Ainsi le rôle de la barrière centrifuge est de localiser le photoélectron à courte distance de l'ion pendant un temps suffisamment long pour permettre aux autres électrons de répondre et de créer le potentiel induit.

\* lorsqu'une résonance de forme existe dans l'atome, elle se retrouve en général dans les molécules et substances contenant cet atome, y compris dans la phase solide. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les résonances de forme sont liées à une transition impliquant des électrons localisés près de l'ion atomique. Elles sont donc peu sensibles à toutes les modifications apportées à la structure électronique à longue distance, comme c'est le cas par exemple pour les électrons de valence.

Signalons qu'il existe un autre type de résonances de forme appelées *résonances de forme moléculaires*. Elles se distinguent des résonances de forme atomiques par le fait que le rôle de la barrière centrifuge est remplacé par le potentiel moléculaire qui piège momentanément l'électron. Cette différence explique la disparition de ce type de résonances lorsque la liaison change: en effet, le potentiel moléculaire est modifié et le photoélectron n'est pas piégé suffisamment longtemps pour permettre la mise en place de l'effet collectif ( Réf.[4]).

### IV.1.1.3.- Conditions d'observation d'effets collectifs dans une transition atomique:

Dans le chapitre III, nous avons vu que deux conditions sont nécessaires pour l'observation d'un effet collectif dans un système contenant  $N$  électrons: d'une part, les corrélations entre les électrons impliqués doivent être fortes et d'autre part, l'établissement d'un effet collectif doit être plus rapide que toutes les autres excitations possibles.

#### a) *Corrélations fortes:*

Dans un système atomique, il peut exister des effets collectifs importants lorsque le terme d'énergie correspondant à l'échange et la corrélation entre électrons n'est plus petit devant l'interaction entre électrons et coeur ionique. Cela conduit à une polarisabilité élevée du système et donc à de forts champs induits. En termes d'orbitales atomiques, cette condition est équivalente à exiger que le recouvrement entre la fonction d'onde de l'état initial et celle de l'état final soit très important ( Réf.[7]): il est possible d'obtenir des déplacements de charge importants et donc, des moments dipolaires induits élevés.

Dans un atome, les recouvrements les plus importants s'obtiennent entre les orbitales correspondant aux états appartenant à une même couche principale

( même nombre quantique "n") car elles sont de mêmes dimensions spatiales. Le recouvrement entre orbitales appartenant à différentes couches est beaucoup plus faible et donne des probabilités de transition qui sont d'un ordre de grandeur plus petites. Les corrélations sont donc importantes dans les couches atomiques principales contenant à la fois des sous-couches complètes et vides.

Prenons l'exemple des éléments à niveaux de valence "4f", "5d" et "6s/6p" ( éléments entre le lanthane et le radon). Nous pouvons représenter la structure électronique de l'atome par le schéma de niveaux à une particule suivant:

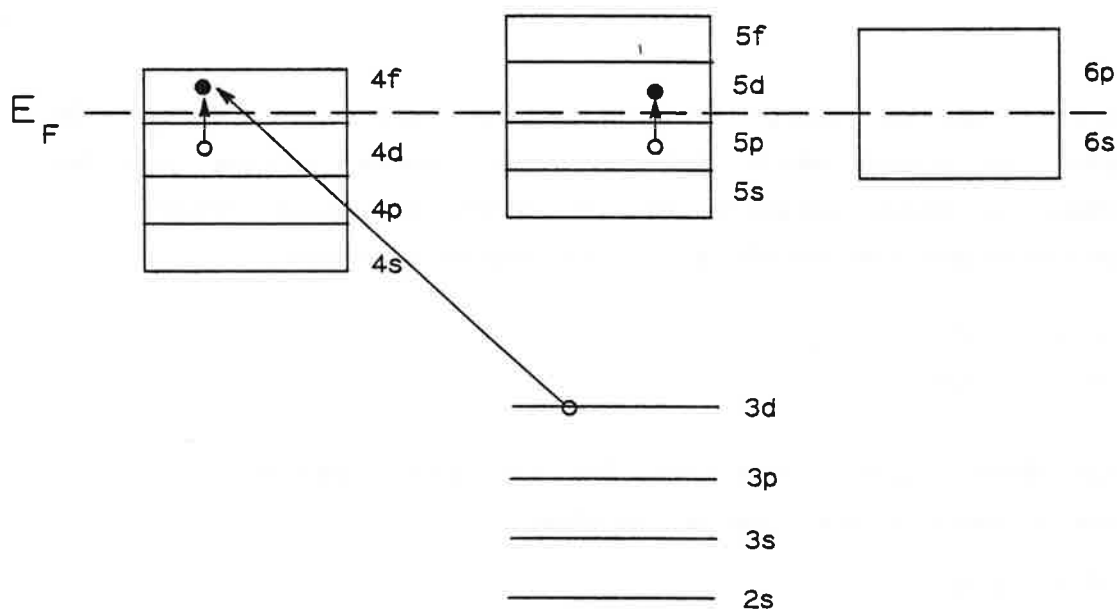


Figure IV.1: Différents types de transitions atomiques pour un élément avec des niveaux de valence "f", "d", "s" ( Réf.[7]).

*Remarque: Il convient d'attirer l'attention sur le fait que les niveaux ne sont pas ordonnés en fonction de leur énergie de liaison. Les niveaux sont présentés selon leur appartenance à chaque couche principale: certaines couches sont "pleines" ( n =3) et d'autres "demi-pleines" ( n = 4, 5, 6).*

Tout d'abord, les niveaux de valence atomique, 6s/6p, 5d, 4f ne présentent pas d'effet collectif important dans l'atome isolé. En effet, les électrons situés dans ces niveaux sont essentiellement présents dans la partie externe de l'atome. Lorsque l'un de ces électrons est arraché, il quitte très vite la région dans laquelle il se trouvait pour se retrouver loin de l'atome. Ainsi le recouvrement entre son état et ceux des électrons plus internes devient nul au bout d'un temps trop court pour induire des effets importants à l'intérieur de l'atome. Cependant il n'est pas possible de donner une description générale de ces électrons, valable pour tous les atomes car leurs propriétés sont fortement marquées par la nature de l'atome et son environnement. Ainsi dans certains cas ( Voir chapitre V), l'ensemble des électrons de valence impliqués dans la liaison d'un système formé de plusieurs atomes peuvent présenter de fortes résonances collectives.

L'atome possède quatre couches principales ouvertes,  $n = 4, 5, 6$ . En appliquant le critère décrit ci-dessus, nous pouvons affirmer que les transitions fortement marquées par les corrélations entre électrons et susceptibles de présenter des effets collectifs, sont les suivantes:

$$4d \longrightarrow f(4f)$$

$$5p \longrightarrow d(5d)$$

Les éléments dont la sous-couche "5f" est complète peuvent présenter en plus une résonance de forme pour la transition:

$$5f \longrightarrow g(5g)$$

Toutes ces transitions sont très marquées par les effets collectifs et les modèles à particules indépendantes ne sont pas valables. Elles correspondent à des transitions dipolaires géantes.

D'autre part, la corrélation entre les électrons peut se manifester d'une autre manière dans les transitions impliquant les autres niveaux de ces couches principales ouvertes, "5s" et "4s/4p": la désexcitation des trous créés dans ces niveaux se fait par des processus impliquant plusieurs

électrons. Ces processus sont appelés transitions Auger et ils sont schématisés de la manière suivante: lorsqu'un électron est arraché, le système relaxe en comblant le trou créé. L'effet Auger conduit à la recombinaison d'un électron avec le trou et à l'éjection d'un deuxième électron, avec conservation de l'énergie.

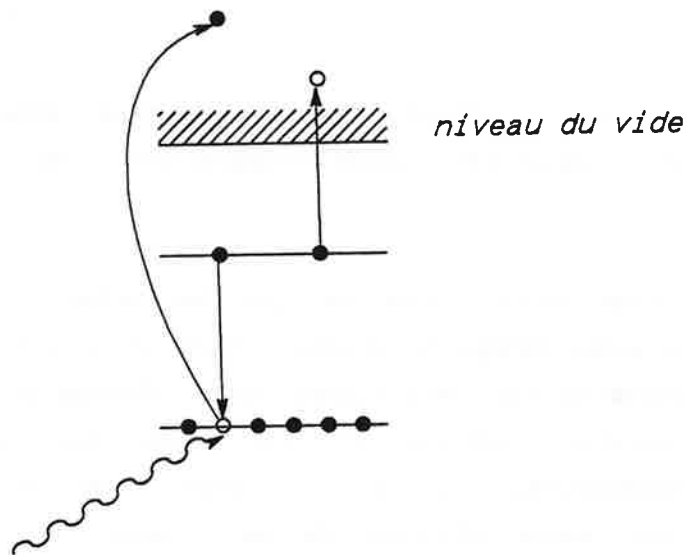


Figure IV.2: Schéma d'une transition Auger.

Par contre, la désexcitation d'un trou créé dans une sous-couche appartenant à une couche principale fermée ( $n = 2, 3$ ) implique forcément une transition entre deux couches principales, ce qui conduit à des probabilités de transition et des polarisabilités qui sont au moins d'un ordre de grandeur plus petites que les transitions à l'intérieur d'une même couche. Dans ces conditions, il n'y a pas d'effet collectif.

*b) Temps de réponse:*

L'autre condition indispensable pour l'observation d'une résonance collective est liée au temps d'établissement dans le système du potentiel effectif créé par les autres électrons. Le photoélectron doit s'échapper

suffisamment lentement pour permettre au système de répondre. Nous avons vu dans le paragraphe IV.1.1.2. que c'est à ce niveau qu'intervient la barrière centrifuge. Ainsi les transitions pouvant présenter des effets collectifs importants sont celles impliquant des niveaux à moment angulaire élevé, c'est-à-dire:

$$d \longrightarrow f$$

$$f \longrightarrow g$$

Ces hypothèses sont confirmées par l'observation expérimentale de résonances de forme atomiques très intenses correspondants à ces transitions.

En résumé, nous pouvons conclure que les effets collectifs sont importants dans un atome lorsque le système remplit les conditions suivantes: premièrement, il existe un fort recouvrement entre orbitales pleines et vides de dimensions spatiales similaires ce qui donne lieu à de fortes polarisabilités. Deuxièmement, l'éjection du photoélectron est assez lente pour permettre aux autres électrons de se polariser (présence d'une barrière).

### IV.1.2.- Modèle quantique de diffusion par un puits de potentiel.

Dans ce paragraphe, nous présentons un calcul réalisé par Connerade ( Réf.[8]) qui permet d'obtenir très simplement la section efficace d'ionisation d'un niveau atomique présentant une résonance de forme.

Ce modèle permet d'établir une "loi universelle" de la dépendance du profil de la section efficace d'ionisation associé à une résonance de forme pour les différents éléments.

#### IV.1.2.1.- Hypothèses:

Soit une transition atomique présentant une résonance de forme. Le



photoélectron est soumis, pendant qu'il s'éloigne, au champ effectif créé par les autres électrons. La résonance peut être décrite par les deux éléments suivants:

- \* un potentiel de courte portée qui représente le potentiel effectif ressenti par l'électron.

- \* l'état final dans lequel est porté l'électron.

Ces deux facteurs permettent de décrire le profil de la résonance car ils déterminent le temps que passe le photoélectron près de l'ion. Autrement dit, ils fixent le temps moyen de désexcitation de la résonance. Ainsi un potentiel effectif profond et la présence d'une barrière centrifuge marquée augmentent la probabilité de présence de l'électron près de l'ion et donc la durée de vie de la résonance.

La description de l'état final n'est pas indépendante de l'état de départ. En effet, les propriétés de l'état initial déterminent le type de réponse du système et ainsi l'état excité qu'il est susceptible d'atteindre. D'autre part, le mode d'excitation impose certaines conditions sur la nature de la transition. Ainsi, l'ionisation par un photon d'énergie donnée impose une transition dipolaire.

En ce qui concerne le potentiel de courte portée, rappelons que les résonances de forme dans les atomes correspondent à des transitions  $d \rightarrow f$  ou  $f \rightarrow g$ . Ces orbitales possèdent un moment angulaire élevé ce qui implique la présence d'une barrière centrifuge très marquée, qui a pour effet de localiser la probabilité de présence de l'électron très près du coeur.

IV.1.2.2.- Application de la méthode des déphasages aux résonances de forme.

Transitions  $d \rightarrow f$ .

Une résonance de forme conduit à un état final appartenant au continuum d'ionisation de l'atome, qui est soumis à un potentiel de courte portée. La

section efficace de photoionisation peut être déterminée en calculant la section efficace de diffusion élastique par le potentiel effectif que voit l'électron dans l'état final.

Ces constatations nous permettent d'utiliser la méthode des déphasages présentée dans l'appendice B pour décrire la section efficace relative à une résonance de forme. La section efficace totale pour un moment angulaire  $l$  donné s'écrit en fonction du déphasage de la manière suivante (équation B.17):

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) \sin^2 \delta_l$$

En ce qui concerne le choix du potentiel, le théorème de Schwinger s'avère d'une très grande utilité: il permet de simplifier notablement les calculs. Ce théorème démontre que le spectre de basse énergie et les états liés d'un potentiel de courte portée ne dépendent pas de la forme exacte du potentiel mais seulement de sa force de liaison ( $a^2D$ ). Il est donc possible de remplacer le potentiel réel par un potentiel quelconque de courte portée, suffisamment simple pour rendre les calculs analytiques.

Soit un puits de potentiel carré sphérique, la fonction d'onde de la particule en coordonnées sphériques est:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{u_{kl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{IV.1})$$

où  $u_{kl}(r)$  est tel que

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right\} u_{kl}(r) = \epsilon_{kl} u_{kl}(r) \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{avec } V(r) = \begin{cases} D & \text{si } r < a \\ 0 & \text{si } r > a \\ \infty & \text{si } r \leq 0 \end{cases}$$

Le potentiel effectif obtenu pour un état de moment angulaire  $l$  est représenté sur la figure IV.3:

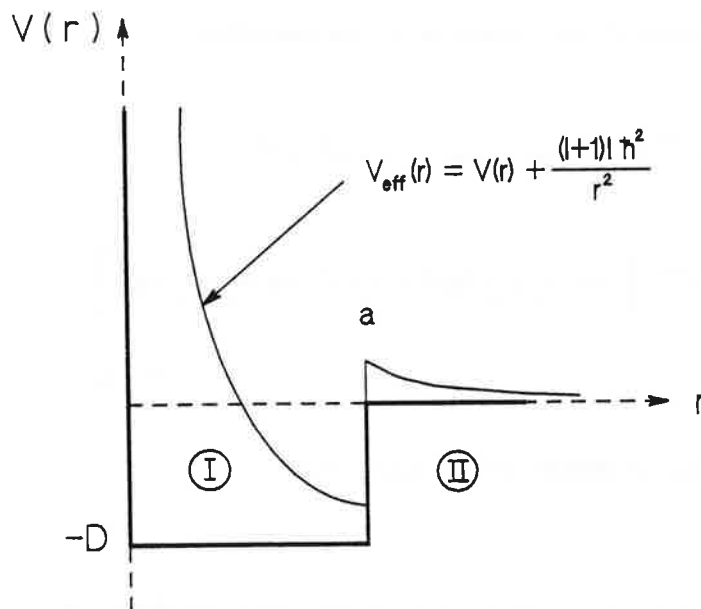


Figure IV.3: Potentiel effectif.

Calculons le spectre pour les énergies positives. L'équation (IV.2) s'écrit dans la région I:

$$\frac{d^2 u_{kl}^I}{dr^2} + \left\{ k^2 + k_o^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u_{kl}^I = 0 \quad (\text{IV.3})$$

$$\text{avec } k_o^2 = \frac{2mD}{\hbar^2} \quad \text{et} \quad k^2 = \frac{2mE_{kl}}{\hbar^2}$$

et dans la région II:

$$\frac{d^2 u_{kl}^{II}}{dr^2} + \left\{ k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} u_{kl}^{II} = 0 \quad (IV.4)$$

La fonction d'onde doit avoir la limite asymptotique donnée par l'équation (A-1.) et pour  $r \rightarrow 0$ , elle doit s'annuler puisque le potentiel est infini. En imposant ces conditions ainsi que la continuité en  $r = a$  ( $u^I(a) = u^{II}(a)$ ), la fonction d'onde prend la forme suivante:

$$\begin{cases} u^I(r) = A r^{1/2} J_{1+\frac{1}{2}}(k'r) & \text{avec } k'^2 = k^2 + k_0^2 \\ u^{II}(r) = A r^{1/2} \left[ \cos \delta_1 J_{1+\frac{1}{2}}(kr) + (-1)^l \sin \delta_1 J_{-1-\frac{1}{2}}(kr) \right] \end{cases} \quad (IV.5)$$

où  $J_l(x)$  sont les fonctions de Bessel avec  $l$  semi-entier.

La dérivée de la fonction d'onde doit aussi être continue en  $r = a$ , ce qui nous donne:

$$\operatorname{tg} \delta_1 = (-1)^{l-1} \frac{k J_{1+\frac{1}{2}}(k'a) J'_{1+\frac{1}{2}}(ka) - k' J_{1+\frac{1}{2}}(ka) J'_{1+\frac{1}{2}}(k'a)}{k J_{1+\frac{1}{2}}(k'a) J'_{-1-\frac{1}{2}}(ka) - k' J_{-1-\frac{1}{2}}(ka) J'_{1+\frac{1}{2}}(k'a)} \quad (IV.6)$$

et en utilisant les relations de récurrence des fonctions de Bessel:

$$\operatorname{tg} \delta_1 = (-1)^l \frac{k J_{l+\frac{1}{2}}(k'a) J_{l-\frac{1}{2}}(ka) - k' J_{l+\frac{1}{2}}(ka) J_{l-\frac{1}{2}}(k'a)}{k J_{l+\frac{1}{2}}(k'a) J_{-l+\frac{1}{2}}(ka) + k' J_{-l+\frac{1}{2}}(ka) J_{l-\frac{1}{2}}(k'a)}$$

(IV.7)

L'expression de la section efficace totale pour un  $l$  donné est alors:

$$\sigma_1(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \frac{\chi_1^2}{1 + \chi_1^2} \quad \text{avec} \quad \chi_1 = \operatorname{tg} \delta_1$$

(IV.8)

Cette expression peut être réécrite sous la forme suivante:

$$\sigma_1(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \frac{1}{1 + 1/\chi_1^2} \quad \text{avec} \quad \chi_1 \geq 1$$

et donc  $\sigma_1(k) \leq \frac{4\pi(2l+1)}{k^2}$ .

Nous allons calculer plus particulièrement le cas  $l = 3$  puisque nous nous sommes intéressés la section efficace de photoionisation de l'antimoine  $4d \rightarrow \epsilon f$ . L'expression utilisée est donc:

$$\sigma_1(k) = \frac{28\pi}{k^2} \frac{\chi_3^2}{1 + \chi_3^2} \quad (IV.9)$$

La figure IV.4 présente les profils de la section efficace obtenus pour différentes valeurs de  $a^2D$ , c'est-à-dire, de la force de liaison du potentiel. Pour obtenir une résonance, il faut choisir des valeurs des paramètres qui

décrivent le potentiel tels qu'il n'existe pas d'états liés dans celui-ci, mais seulement un continuum d'états non liés.

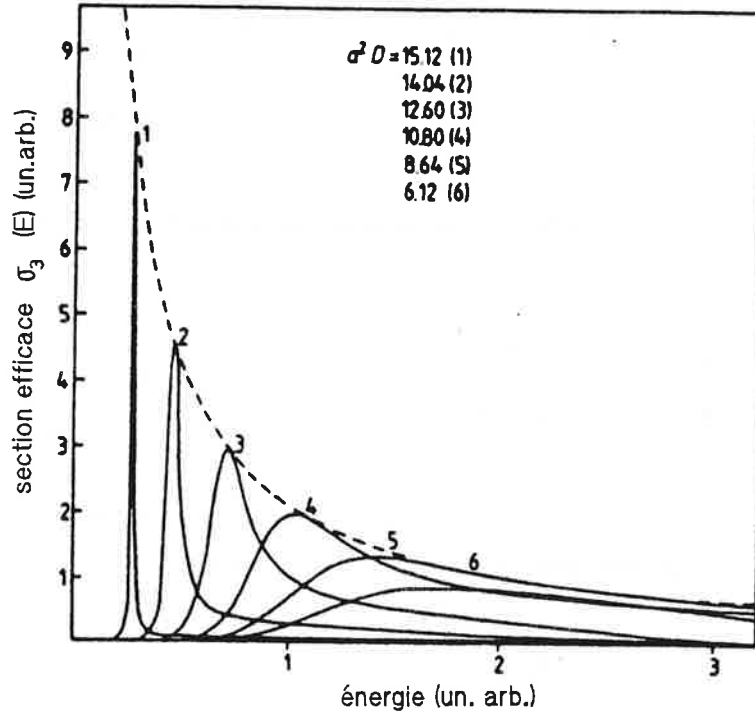


Figure IV.4: Profil de la résonance de forme en fonction de la valeur  $a^2D$  du potentiel ( Réf.[8]).

Nous constatons que pour des valeurs faibles de  $a^2D$ , la section efficace présente une résonance très large centrée à une énergie élevée. Lorsque  $a^2D$  augmente, la résonance descend vers le seuil de photoionisation et devient de plus en plus étroite.

Cela peut se comprendre intuitivement en appliquant le principe d'incertitude : lorsque les niveaux "f" sont très au dessus du seuil d'ionisation, ils sont très instables, les durées de vie sont très courtes et

la résonance très large. Lorsqu'ils s'approchent du seuil d'ionisation, ils deviennent de plus en plus stables et la durée de vie augmente en même temps que la largeur diminue.

Finalement, pour une certaine valeur critique de  $a^2D$ , les niveaux "f" deviennent des états liés dans le puits et la résonance disparaît donnant naissance à des transitions entre états discrets.

### IV.1.2.3.- Loi de variation du profil d'une résonance de forme:

Intéressons-nous à présent à la dépendance du profil de la résonance en fonction de la force de liaison du puits  $a^2D$ . La représentation pour différentes valeurs de ce paramètre, de la largeur de la résonance en fonction de sa position en énergie au dessus du seuil d'ionisation conduit à la figure IV.5, extraite de la référence [8].

Nous voyons qu'il existe une relation linéaire entre ces deux variables. Les points représentés correspondent aux mesures des résonances de forme de différents éléments et nous pouvons voir qu'ils s'alignent remarquablement.

Ce modèle simple nous apporte donc une description du profil de la résonance de forme, valable pour tous les éléments.

Nous avons décrit dans ce paragraphe les effets collectifs dans les atomes qui correspondent à des transitions correspondant à des résonances de forme. Dans le paragraphe suivant, nous allons nous intéresser plus particulièrement au cas de l'antimoine.

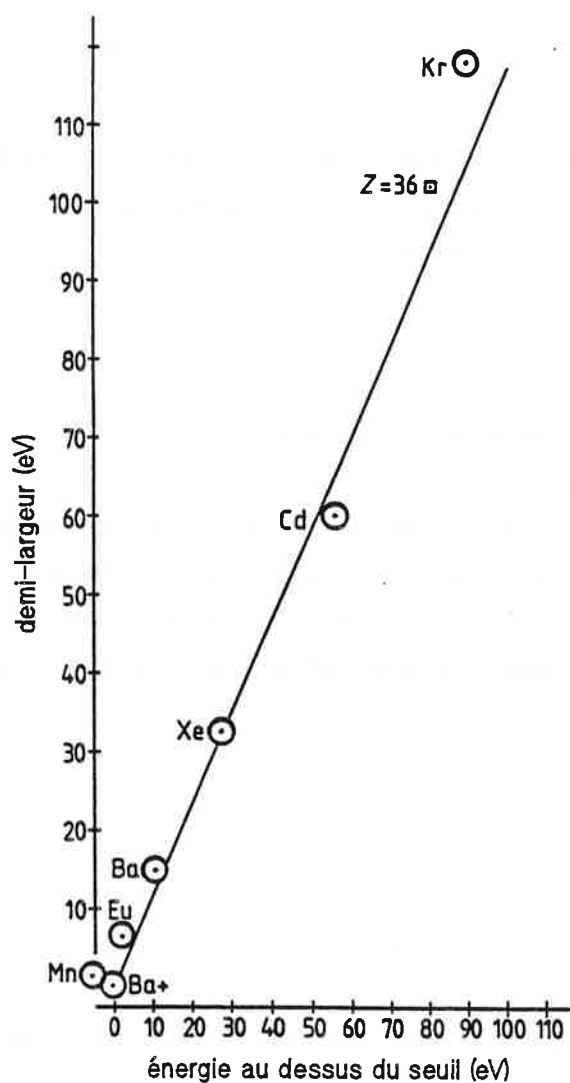


Figure IV.5: Demi-largeur à mi-hauteur de la résonance en fonction de sa position en énergie au dessus du seuil d'ionisation ( Réf.[8]).



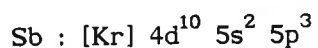
#### IV.2.- Procédures expérimentales utilisées dans l'étude de la couche interne "4d" de l'antimoine atomique: en phase gazeuse, en phase condensée et dans l'agrégat.

Avant de nous intéresser à l'étude des agrégats d'antimoine, nous allons exposer brièvement les résultats publiés concernant la photoionisation de l'antimoine atomique en couche interne "4d". Il est à remarquer que peu de travaux ont été publiés dans ce domaine.

##### IV.2.1.- Antimoine atomique en phase vapeur.

En ce qui concerne l'atome d'antimoine, nous présentons les résultats obtenus en 1989 par Mazzoni et Joshi ( Réf.[9]).

Rappelons tout d'abord la configuration électronique de l'antimoine atomique dans l'état fondamental:



Ces mesures ont été effectuées par photoabsorption d'une vapeur atomique. Un gaz d'atomes d'antimoine ( SbI) est obtenu en implusion par chauffage de l'antimoine solide à l'aide d'une décharge dans une cellule. Un faisceau de photons dont la distribution en fonction de l'énergie est connue, traverse alors le gaz d'atomes. A la sortie de la cellule, un spectrographe permet de mesurer l'intensité transmise pour chaque longueur d'onde et de la comparer à celle obtenue sans le gaz.

Mazzoni et Joshi ont sondé le spectre de photoabsorption de la vapeur d'antimoine atomique dans l'intervalle d'énergies comprises entre 27 et 50 eV. Ils ont essentiellement obtenu deux structures ( figure IV.6):

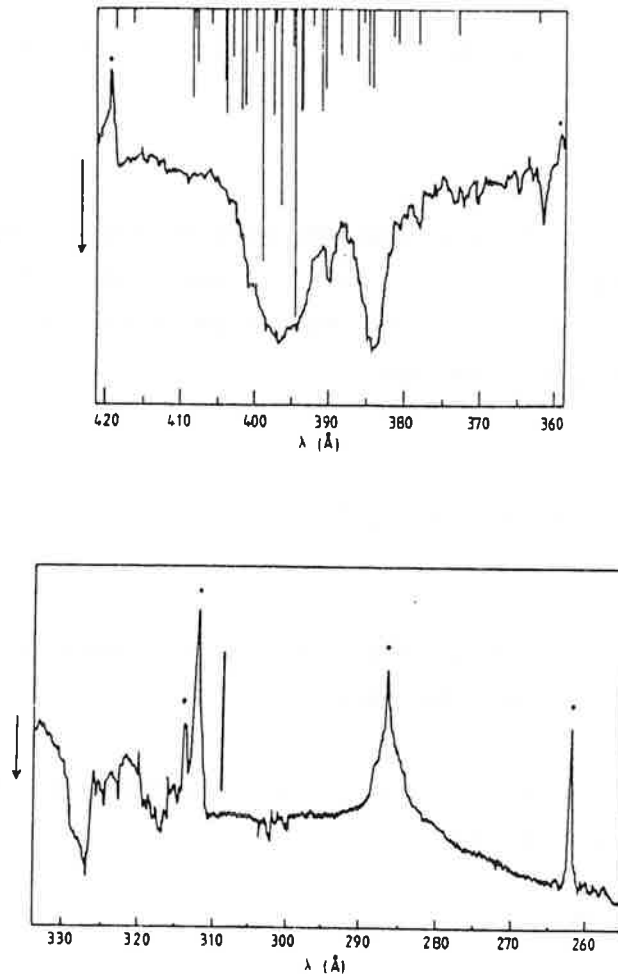


Figure IV.6: Section efficace de photoabsorption de l'antimoine atomique ( Réf.[9]). Les points indiquent l'absorption par des impuretés. Les flèches indiquent le sens de l'absorption.

La structure la plus importante, caractérisée par une largeur d'environ 2 eV, apparaît autour de 31.8 eV et une deuxième structure peut être observée vers 38.7 eV. Les auteurs ont identifié ces pics par des calculs de type Hartree-Fock. La première structure correspond à des transitions  $4d^{10}5s^25p^3 \rightarrow 4d^95s^25p^4$  et la deuxième à  $4d^{10}5s^25p^3 \rightarrow 4d^95s^25p^3np$  ( avec  $n > 5$ ). Pour finir, il existe une petite structure située au dessus du potentiel d'ionisation, vers 41.3 eV qui n'a pas été identifiée.

Chaque composante n'est pas due à une seule transition. Ainsi, la configuration  $4d^9 5s^2 5p^4$  est formée de 26 niveaux différents qui combinés aux cinq niveaux de l'état fondamental  $4d^{10} 5s^2 5p^3$ , donnent lieu à 97 transitions autorisées. Le deuxième pic contient 16 transitions autorisées entre l'état fondamental et l'état  $4d^9 5s^2 5p^3 np$ .

Ces résultats permettent de représenter le schéma de niveaux:

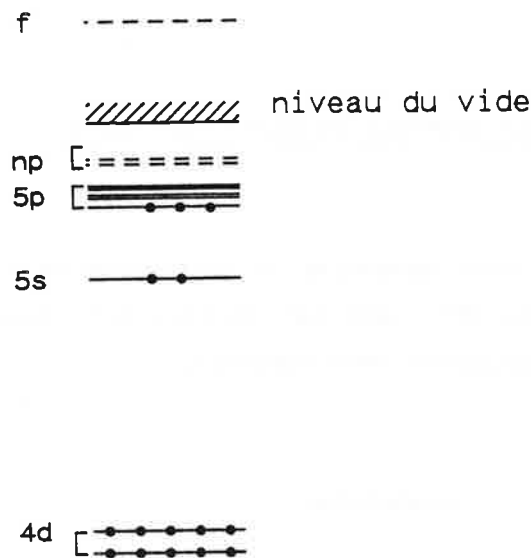


Figure IV.7: Schéma de niveaux de l'atome d'antimoine en phase gazeuse

*Remarque: ce schéma est à l'échelle, exception faite du doublet de niveaux  $4d_{3/2}$  et  $4d_{5/2}$ , dont l'écart n'a pas été déterminé.*

Les transitions observées pour l'atome sont résumées dans le tableau suivant:

Seuil d'ionisation $\text{Sb}(4d^{10}5s^25p^3) \rightarrow \text{Sb}(4d^95s^25p^3)$	40.13 eV
$4d^{10}5s^25p^3 \rightarrow 4d^95s^25p^4$	31.23 eV - 32.29 eV
$4d^{10}5s^25p^3 \rightarrow 4d^95s^25p^3np$	37.92 eV - 40.13 eV
?	41.3 eV

#### IV.2.2.- Antimoine atomique en phase condensée.

Les expériences pour déterminer la photoionisation la couche interne "4d" de l'antimoine ont été effectuées par photoémission dans l'ultraviolet (UPS). Nous allons décrire rapidement cette technique.

##### IV.2.2.1.- Principe de la photoémission:

Lorsqu'un échantillon absorbe un photon d'énergie supérieure à son travail de sortie, un électron est émis. En mesurant l'énergie cinétique du photoélectron, il est possible de déterminer l'énergie de liaison de l'orbitale à partir de laquelle l'électron a été arraché. Cette énergie est calculée à partir de l'équation suivante:

$$E_B(i) = h\nu - E_{\text{kin}}(i) - e\varphi \quad (\text{IV.10})$$

où  $i$  désigne l'orbitale d'énergie de liaison  $E_B(i)$  par rapport au niveau de Fermi et  $\varphi$  est le travail de sortie du solide ( Figure IV.8).

La même équation avec le niveau du vide comme référence s'écrit:

$$E_B(i) = h\nu - E_{kin}(i) \quad (IV.11)$$

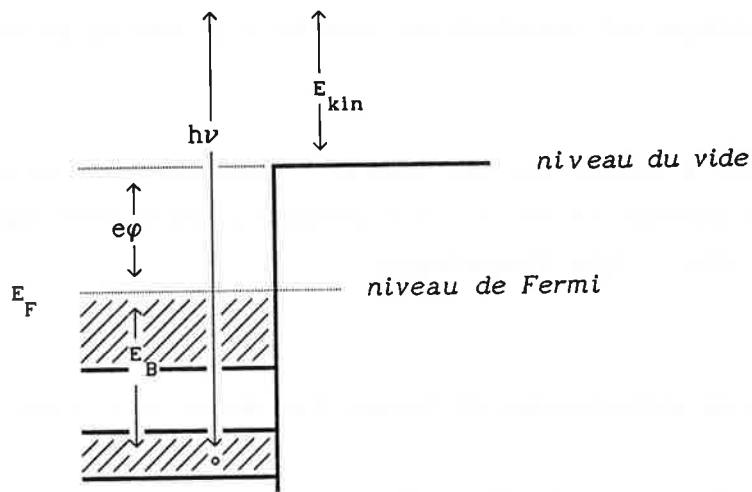


Figure IV.8: Principe de la photoémission.

Ainsi avec une énergie  $h\nu$  de photon donnée, il est possible de mesurer la position en énergie des niveaux par rapport au niveau de Fermi ( équation IV.10) ou au niveau du vide ( équation IV.11).

D'autre part, la section efficace de photoionisation peut être déterminée de la manière suivante. L'intensité du signal d'électrons mesuré pour un niveau donné varie avec l'énergie du photon utilisé pour le sonder. Ces variations sont directement reliées aux variations de la section efficace de ce niveau. En effet, la section efficace mesure la probabilité de transition qui dépend non seulement du niveau de départ mais aussi du niveau d'arrivée. Cette probabilité n'est pas la même pour les différentes énergies de photons utilisées. La section efficace peut donc être obtenue en traçant l'intensité du signal de photoélectrons en fonction de l'énergie du photon.

Le problème est en réalité plus complexe et il faut tenir compte entre autres, des phénomènes liés au transport. Dans un solide, un électron arraché à un atome n'est pas forcément détecté: il faut que celui-ci puisse sortir. Par exemple, s'il subit des collisions il peut induire des électrons secondaires qui sont détectés à des énergies différentes. Cette probabilité dépend beaucoup de son libre parcours moyen dans le milieu, qui est déterminé par son énergie cinétique. Dans l'UV, le libre parcours moyen des électrons est petit et la technique est essentiellement sensible à la surface du solide.

Pour terminer, précisons que les mesures de photoémission nécessitent une source intense de photons UV ou X. Le rayonnement synchrotron est donc une source privilégiée pour ce type d'expériences.

#### IV.2.2.2.- Mesures de photoémission de l'atome d'antimoine dans le solide:

La structure des bandes 4d, 5p et 5s de l'antimoine en phase solide a été déterminée en photoémission sur un échantillon d'antimoine polycristallin par Pollak ( Réf.[10]).

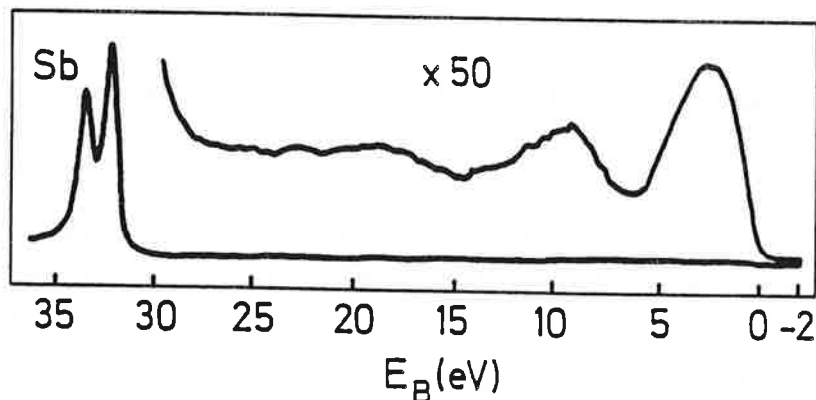


Figure IV.9: Structure des bandes 4d, 5p et 5s de l'antimoine déterminées par photoémission ( Réf.[10]).

Ces spectres présentent plusieurs structures. Tout d'abord, les bandes "5s" et "5p" situées à 9.1 eV et 2.35 eV par rapport au niveau de Fermi et d'une largeur à mi-hauteur de 4.0 eV et 3.9 eV, respectivement. D'autre part, la structure de la bande "4d" présente deux pics différents centrés à 33.44 eV ( $4d_{3/2}$ ) et 32.14eV ( $4d_{5/2}$ ) par rapport au niveau de Fermi, correspondants au dédoublement du niveau dû au couplage spin-orbite.

Ces valeurs permettent de représenter le schéma de niveaux:

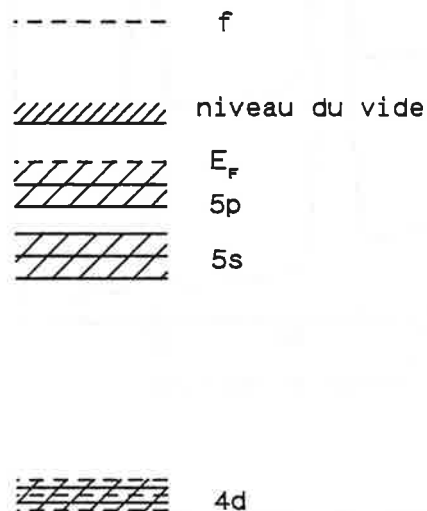


Figure IV.10: Schéma de niveaux de l'antimoine en phase condensée.

En ce qui concerne la section efficace de photoionisation des niveaux 4d, les mesures n'ont malheureusement pas été réalisées sur l'antimoine pur. Les seuls résultats existants ont été obtenus dans un cristal de GaSb par Johansson, Lindau et Hecht ( Réf.[11]).

Les spectres obtenus sont donnés dans la figure IV.11.

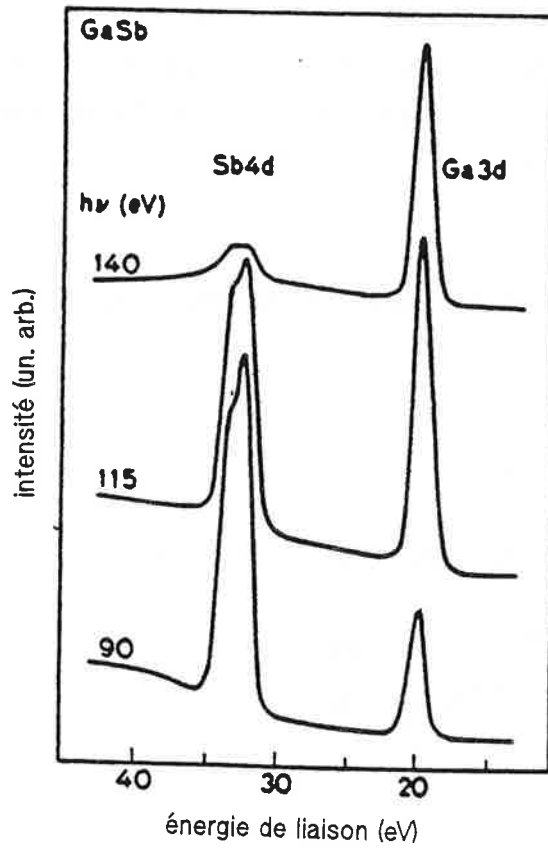


Figure IV.11: Profil de photoémission d'un cristal de GaSb. La référence pour l'énergie de liaison est le niveau de Fermi ( Réf.[11]).

Nous pouvons observer la structure correspondant aux niveaux "4d" de l'antimoine centrée vers 33 eV et d'une largeur d'environ 2 eV, en bon accord avec les valeurs obtenues par Pollak pour l'antimoine solide polycristallin.

La section efficace de photoionisation est déterminée à partir de ces résultats par la méthode décrite dans le paragraphe IV.2.2.1. Les résultats obtenus sont les suivants ( Figure IV.12):



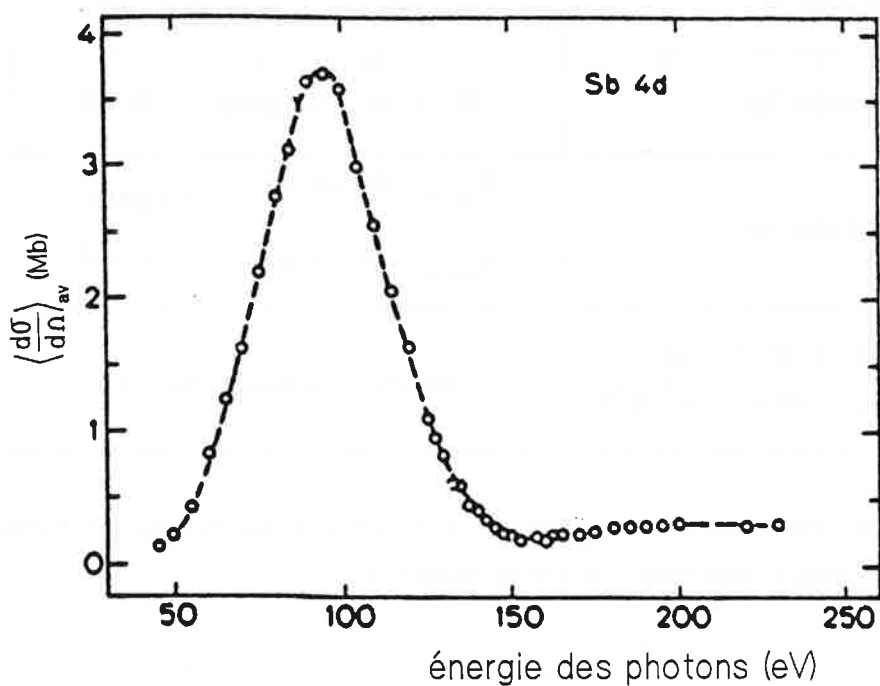


Figure IV.12: Section efficace des niveaux "4d" de l'antimoine en phase condensée ( Réf.[11]).

Cette courbe de section efficace présente une forte résonance centrée vers 94 eV et d'une largeur de 50 eV, correspondant à l'ionisation des niveaux "4d" par le processus  $4d^{10}5s^25p^3 \rightarrow 4d^95s^25p^3ef$  qui met en jeu la résonance de forme de l'antimoine atomique.

Les résultats concernant l'antimoine en phase solide que nous avons donnés dans ce paragraphe sont résumés dans le tableau suivant:

Travail de sortie Sb	4.08 eV
bande 5s	9.1 eV, largeur 4.0 eV
bande 5p	2.35 eV, largeur 3.9 eV
bande 4d	$4d_{3/2}$ 33.44 eV    largeur $4d_{5/2}$ 32.14 eV    0.76 eV
résonance de forme $4d^{10}5s^25p^3 \rightarrow 4d^95s^25p^3\epsilon f$	94 eV, largeur 50 eV

Toutes ces valeurs sont données par rapport au niveau de Fermi et les largeurs sont mesurées à mi-hauteur.

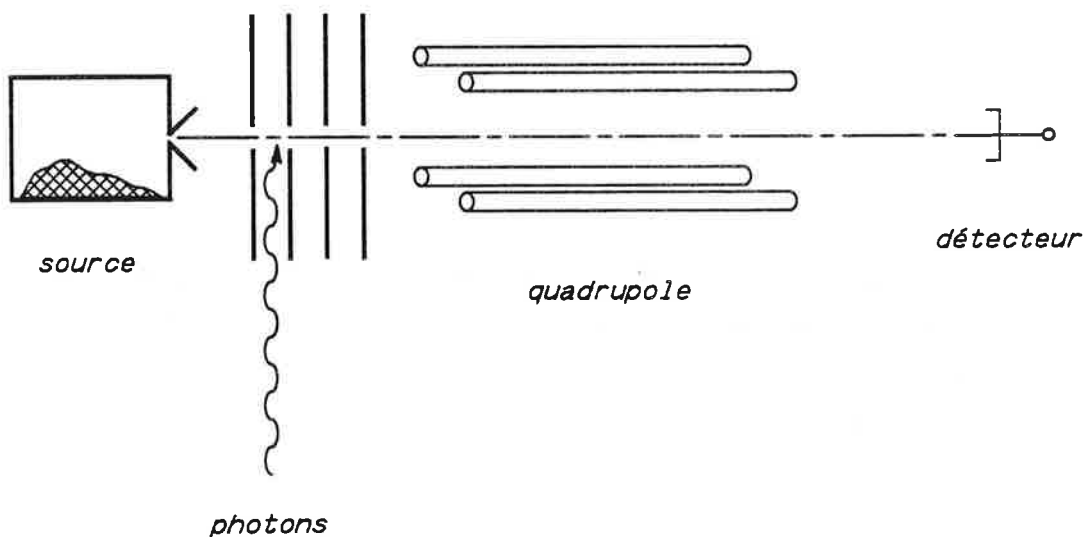


Figure IV.13: Dispositif expérimental.

IV.2.3.- Antimoine atomique dans les agrégats.

IV.2.3.1.- Procédure expérimentale.

a) *Montage expérimental:*

La figure IV.13 présente le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour réaliser ces mesures.

Les agrégats d'antimoine sont formés neutres dans la source à condensation gazeuse décrite dans le chapitre II. Comme nous l'avons déjà signalé, les conditions de nucléation peuvent varier conduisant à des spectres de masse d'allures différentes.

Les agrégats sont ensuite ionisés par un flux de photons focalisé perpendiculairement au jet. Le taux d'ionisation pour chaque taille est variable avec l'énergie des photons utilisés. Pour observer ces variations, les agrégats sont d'abord accélérés puis triés en masse à l'aide d'un spectromètre quadrupolaire. Le signal d'agrégats est détecté à l'aide d'un channeltron, relié à un système de comptage.

Le nombre d'agrégats peut ainsi être enregistré en fonction de deux variables: l'énergie des photons d'ionisation et la taille des agrégats.

b) *Source de photons:*

Pour réaliser les mesures de photoionisation des agrégats d'antimoine en couche interne "4d", nous avons besoin de photons dans l'ultraviolet lointain, d'énergies comprises entre 25 et 120 eV. L'utilisation du rayonnement de synchrotron s'impose donc.

Ces mesures ont été réalisées sur une sortie du Super Anneau de Collisions d'Orsay ( SuperACO) possédant un onduleur, ce qui permet d'obtenir des flux élevés de l'ordre de  $10^{14}$  photons par angström et par seconde.

Le faisceau est filtré en énergie par un spectromètre à réseau. Pour être

utilisable dans les mesures, le signal d'agrégats ionisés doit être normalisé par rapport au flux incident de photons.

Le spectre du rayonnement électromagnétique obtenu dans un synchrotron est une courbe douce, très large, s'étendant de l'infrarouge aux rayons X les plus durs. Cependant, l'utilisation d'un onduleur pour augmenter le flux introduit de fortes oscillations du nombre de photons en fonction de la longueur d'onde. Les réseaux ont aussi un facteur de transmission variable avec l'énergie. Il est donc indispensable de déterminer le flux de photons en fonction de la longueur d'onde.

Pour cela, on mesure le courant d'électrons produits dans une mince feuille d'or lorsque celle-ci est placée dans un faisceau de photons. Le rapport entre le courant produit et le nombre de photons absorbés est donné par la courbe de rendement photoélectrique de l'or ( Figure IV.14) et permet de déduire le flux incident.

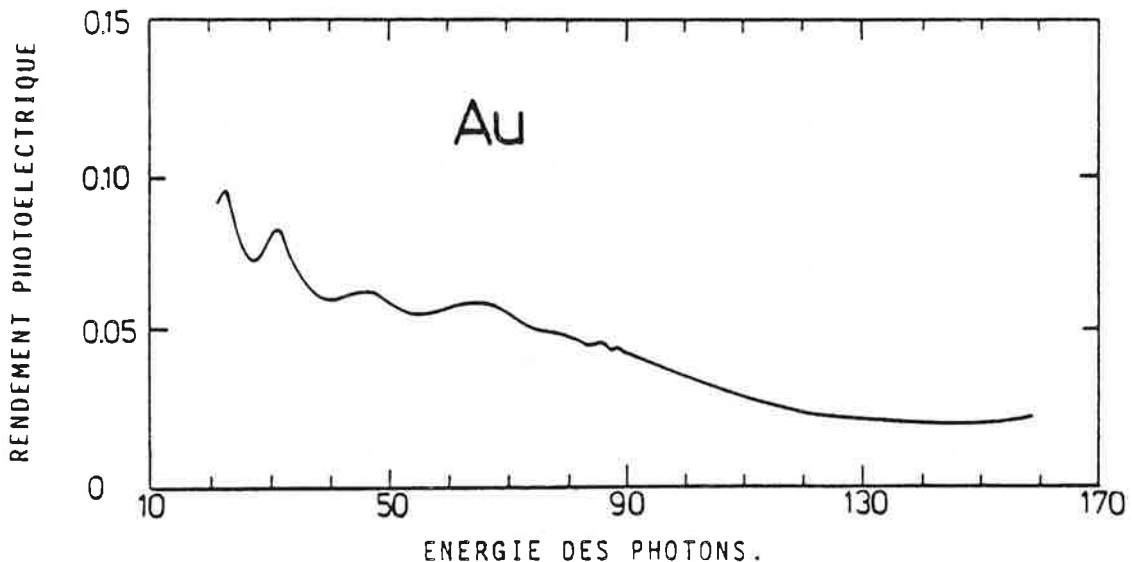


Figure IV.14: Rendement photoélectrique de l'or.

En utilisant cette technique, nous avons déterminé le profil du réseau après l'onduleur. L'exemple présenté figure IV.15 correspond à un réseau comptant 300 traits par millimètre.

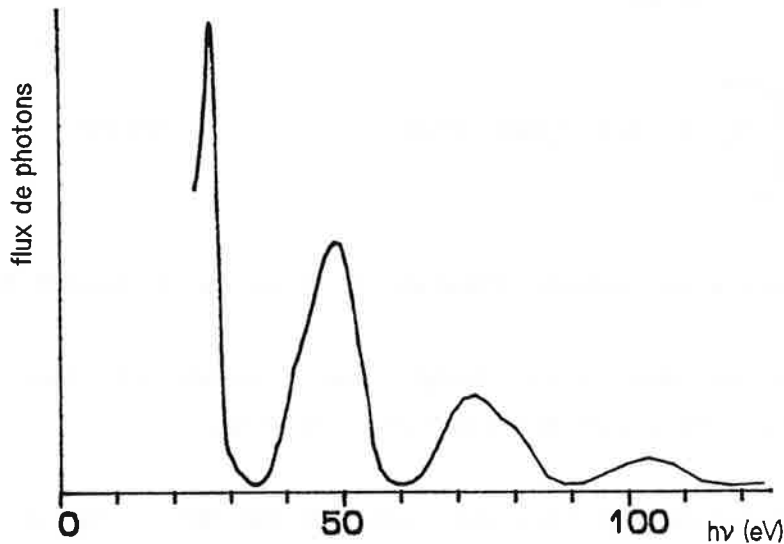


Figure IV.15: Flux de photons fourni par l'onduleur après passage par le réseau.

*c) Principe de mesure:*

Soit  $N_i$  le nombre d'agrégats neutres de taille  $i$  présents dans le jet à l'instant précédent l'ionisation. Le nombre  $N_i^1(h\nu)$  d'agrégats  $Sb_i$  ionisés pour chaque énergie de photon est donné par l'expression:

$$N_i^1(h\nu) = N_i n_{ph}^1(h\nu) \sigma_i(h\nu) \quad (IV.12)$$

où  $n_{ph}^1(h\nu)$  est le nombre de photons d'énergie  $h\nu$  obtenus à l'ordre un, mesuré par la feuille d'or.

$\sigma_i(h\nu)$  est la section efficace d'ionisation de l'agrégat neutre de taille  $i$  pour l'énergie  $h\nu$ .

A l'ordre zéro du réseau, tous les photons jusqu'à environ 120 eV sont transmis. Le nombre d'agrégats de taille  $i$  détecté dans ces conditions est:

$$N_i^0 = \int_{h\nu_1}^{120} N_i n_{ph}^0(h\nu) \sigma_i(h\nu) d(h\nu) \quad (IV.13)$$

$n_{ph}^0(h\nu)$  est le nombre de photons d'énergie  $h\nu$  transmis à l'ordre zéro du réseau.

$h\nu_1$  correspond à la plus petite énergie avec laquelle on peut ioniser l'agrégat de taille  $i$ , c'est-à-dire, son potentiel d'ionisation.

Nous pouvons supposer en bonne approximation que cette valeur est à peu près constante dans l'intervalle de tailles qui fait l'objet de notre étude.

Le rapport des deux quantités, (IV.12) et (IV.13), est:

$$\frac{N_i^1(h\nu)}{N_i^0} = \frac{n_{ph}^1(h\nu) \sigma_i(h\nu)}{\int_{h\nu_1}^{120} n_{ph}^0(h\nu) \sigma_i(h\nu) d(h\nu)} \quad (IV.14)$$

Nous constatons que l'expression obtenue ne dépend plus du nombre initial  $N_i$  de neutres pour chaque taille d'agrégats mais uniquement de leur section efficace. L'utilisation de cette méthode de normalisation permet d'une part d'estimer la force d'oscillateur comprise dans la région d'énergie sondée à l'ordre un par rapport à celle obtenue à l'ordre zéro ( l'intervalle est plus large).

D'autre part, cela nous permet de comparer les intensités des spectres

obtenus pour les différents agrégats qui reflètent les variations de la section efficace.

Expérimentalement, l'équation (IV.13) correspond à l'intensité de chaque taille d'agrégats dans le spectre de masse obtenu par ionisation des agrégats neutres avec les photons fournis à l'ordre zéro du réseau ( Figure IV.16).

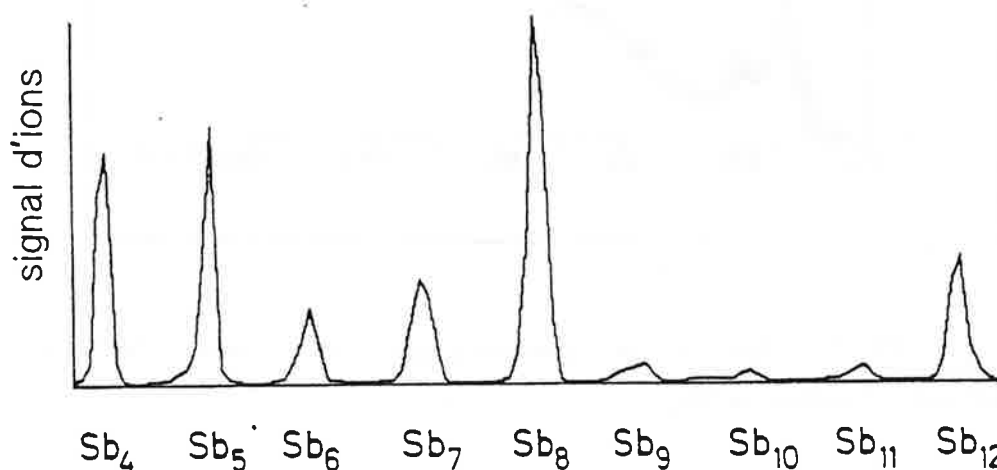


Figure IV.16: Spectre de masse obtenu à l'ordre zéro du réseau.

Les intensités sont maximales pour les agrégats à nombres d'atomes multiples de quatre, ce qui correspond à une croissance essentiellement par collages successifs de tétramères ( voir paragraphe I.3.3).

Les mesures de photoionisation de la couche interne "4d" concernant les agrégats d'antimoine  $Sb_n$  de tailles comprises entre 4 et 36 atomes ont été réalisées dans ces conditions de nucléation.

La figure suivante présente le spectre de photoionisation en couche "4d" des agrégats  $Sb_4$ , normalisé par la méthode décrite ci-dessus:

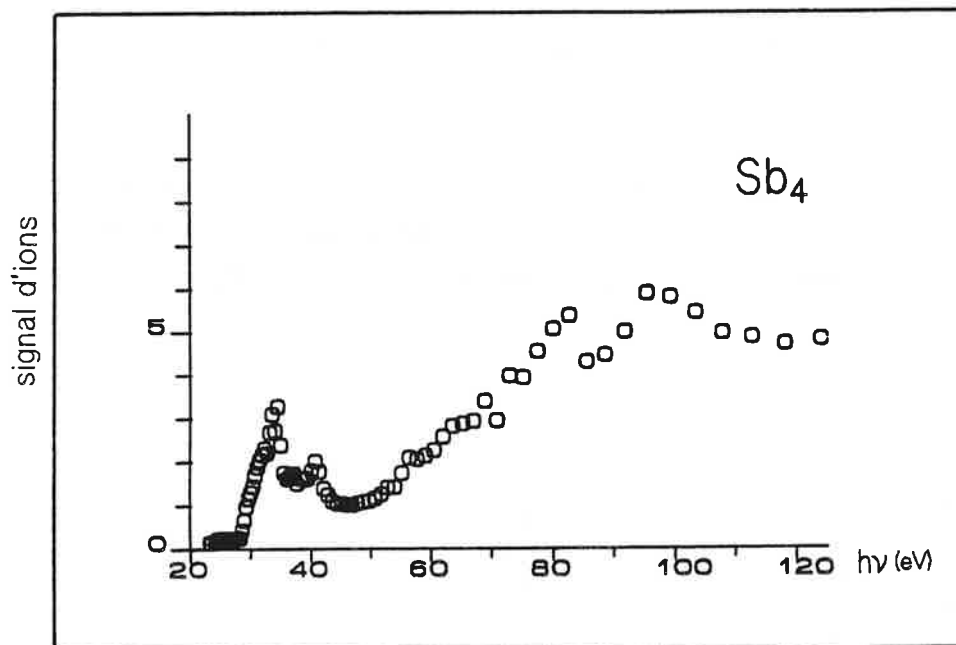


Figure IV.17: Spectre de photoionisation en couche "4d" des agrégats d'antimoine  $Sb_4$ .

### IV.3.- Résultats et discussion.

Dans cette partie, nous discutons les résultats obtenus pour les agrégats d'antimoine. Tout d'abord, nous allons essayer d'identifier les structures en les comparant à celles observées dans l'atome et le solide.

#### IV.3.1.- Résultats obtenus dans l'antimoine atomique en phase gazeuse et solide.

Dans le solide, la photoémission permet de déterminer la position en énergie des bandes par rapport au niveau de Fermi ( ou au niveau du vide) en arrachant directement un électron de ce niveau et en mesurant son énergie cinétique. Les niveaux vides liés situés entre le niveau de Fermi et le niveau



du vide ne peuvent donc pas être déterminés par cette technique.

Pour l'atome, la situation est différente: les niveaux sont bien définis et les structures présentes dans le spectre de photoabsorption sont l'enveloppe résultant d'un grand nombre de transitions entre ces niveaux. Les raies observées correspondent donc à des énergies de transition et non pas à des positions de niveaux. Ainsi par exemple, on observe une structure correspondant à la transition entre les niveaux "4d" et le niveau lié vide "np", qui n'est pas obtenue dans le solide.

Les mesures concernant l'atome et le solide peuvent toutefois être comparées à partir des positions des niveaux dans les deux systèmes. Nous avons choisi ici de prendre pour référence commune le niveau du vide. Les schémas de niveaux obtenus sont rappelés dans la figure suivante:

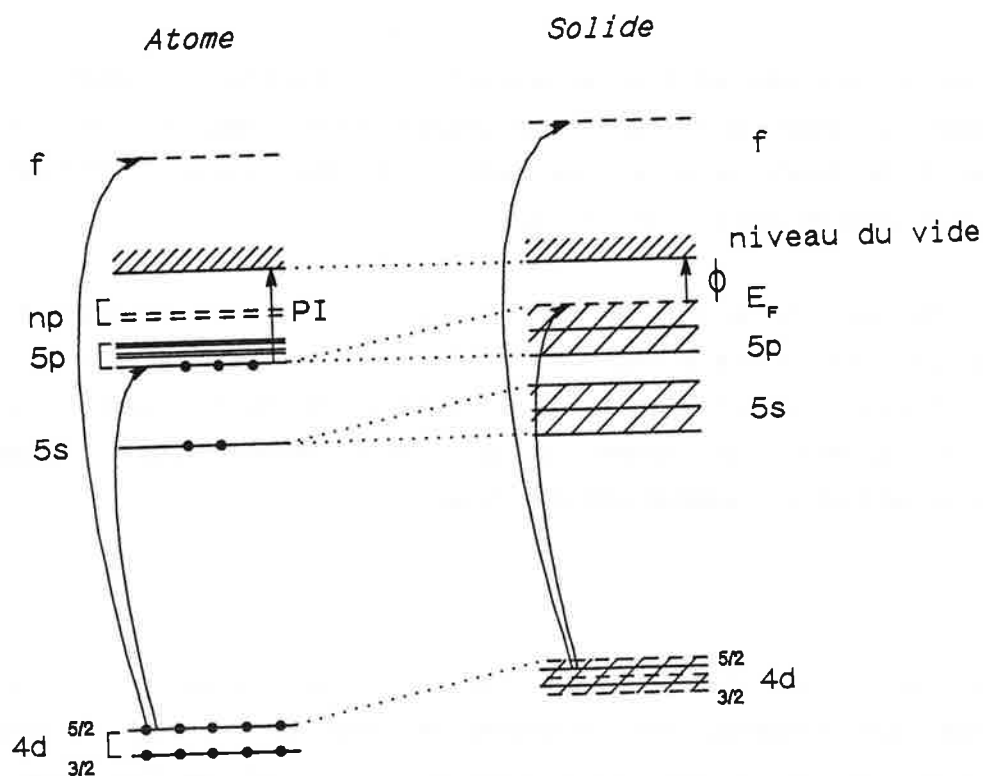


Figure IV.18: Schémas de niveaux de l'atome et du solide.

Grâce à ces schémas, nous pouvons déterminer les énergies correspondantes aux transitions indiquées sur la figure pour les deux systèmes:

Atome (eV)		Solide (eV)	
4d $\rightarrow$ 5p	31.23 - 32.29 eV	4d $\rightarrow$ E <sub>F</sub>	4d <sub>5/2</sub> 4d <sub>3/2</sub>
			32.14 - 33.44 eV
4d $\rightarrow$ np	37.92 - 40.13 eV	-	-
?	41.3 eV	-	-
4d $\rightarrow$ $\epsilon$ f	-	4d $\rightarrow$ $\epsilon$ f	94 eV larg = 50 eV

Il est à noter une autre différence entre les résultats de l'atome et du solide. Dans le solide, la présence d'un nombre infini d'atomes conduit à la formation d'une bande large et les mesures de photoémission reflètent la densité de niveaux en fonction de l'énergie.

Dans le cas présent, les pics observés correspondent à la structure de la couche interne "4d" et non à celle des niveaux de valence car ils forment une large distribution, donnant une densité de niveaux qui varie doucement. Dans l'atome, les niveaux sont discrets et les profils correspondants à chaque transition dépendent des niveaux initial et final.

Nous allons nous intéresser dans le paragraphe suivant aux agrégats d'antimoine. Les résultats sont présentés en deux parties: les structures observées au dessous du seuil d'ionisation du niveau "4d" de l'antimoine et puis celles observées au dessus du seuil.

IV.3.2.- Résultats obtenus dans les agrégats.

IV.3.2.1.- Identification des structures.

a) *Structures en dessous du seuil d'ionisation du niveau "4d":*

Le seuil d'ionisation du niveau "4d" des agrégats n'a pas été directement mesuré mais il doit être situé à une valeur intermédiaire entre celle de l'atome ( 41.2 eV) et celle du solide ( 37.2 eV). L'intervalle en énergie situé entre 20 et 50 eV a été sondé pour les agrégats de tailles comprises entre 4 et 36 atomes ( Figure IV.19).

Les structures observées ( Réf.[12]) correspondent comme dans le cas de l'atome à des énergies de transition. Elles sont situées en dessous du seuil d'ionisation et sont donc associées à des transitions à partir de la couche "4d", suivies de l'éjection d'un électron par effet Auger.

La position des composantes dépend de l'écart entre les niveaux initial et final. Le niveau de départ appartient à la couche interne "4d" et le niveau final à la couche "p". Nous constatons que leur position varie peu entre l'atome et le solide. Dans l'agrégat, elle est également faiblement modifiée.

En ce qui concerne les niveaux finals, ils sont constitués par les niveaux de valence. Dans l'agrégat, la présence des électrons appartenant aux différents atomes implique qu'ils se réordonnent pour donner de nouveaux niveaux responsables de la liaison de l'agrégat. Le nombre de constituants des agrégats considérés est cependant trop petit pour que des bandes se forment. Ils s'organisent donc pour donner une structure discrète.

Malgré cette différence, nous conserverons pour plus de simplicité la notation atomique. Nous dénoterons par niveaux "5p" les niveaux de valence de l'agrégat formés par la superposition des niveaux de valence "5p" des atomes qu'il contient.

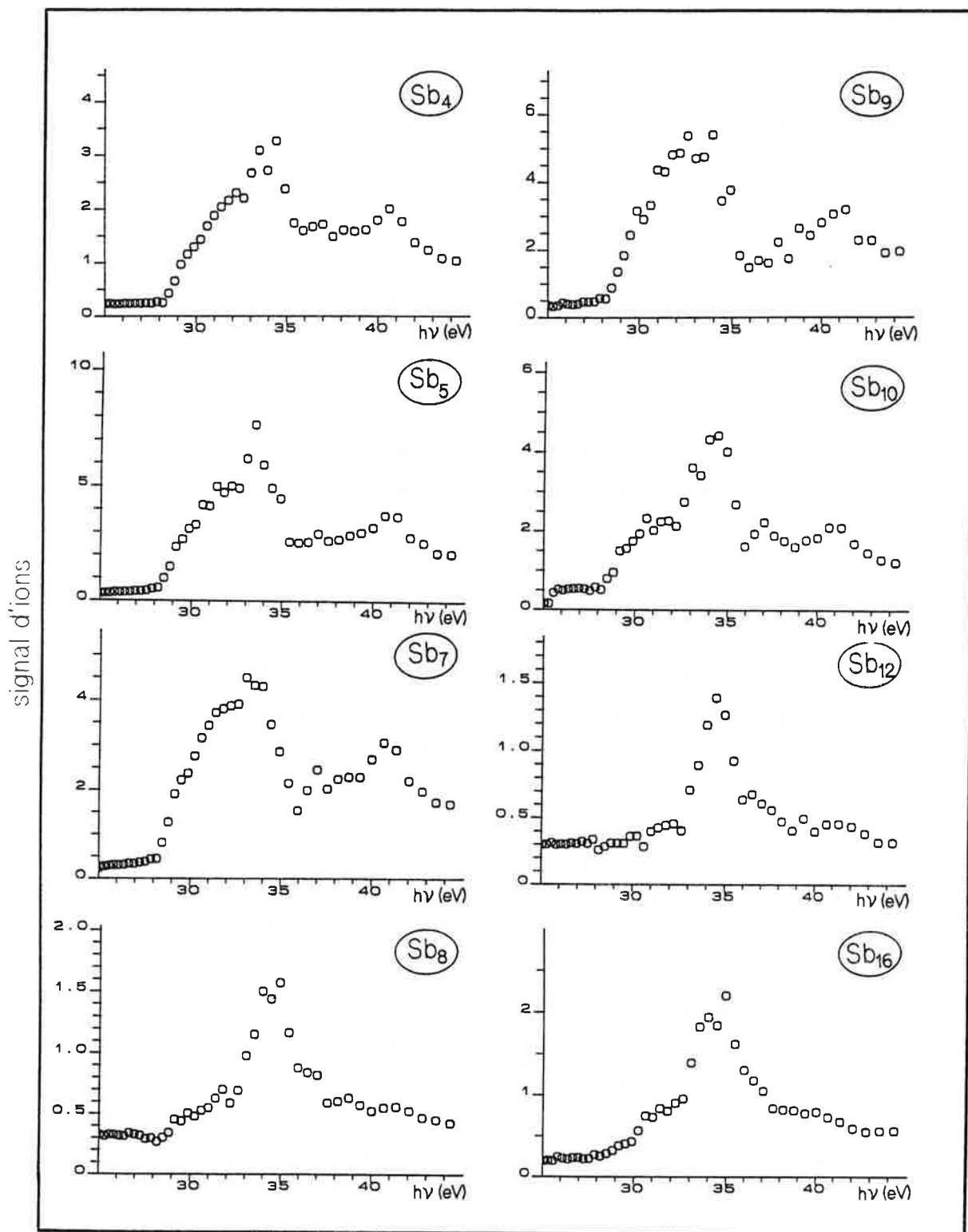


Figure IV.19: Spectres de photoionisation des agrégats d'antimoine dans la région comprise entre 25 et 50 eV.

\* *Composante centrée à 32 eV*: elle correspond à la transition de "4d" vers le niveau vide de plus basse énergie, suivie de l'ionisation par un processus Auger. Ce pic est à comparer aux valeurs de l'atome, 31.23 eV et 32.29 eV, pour les transitions  $4d^{10}5s^25p^3 \rightarrow 4d^95s^25p^4$ , et à celles du solide, 32.14 eV et 33.44 eV, correspondant à l'écart entre la bande "4d" et le niveau de Fermi.

\* *Composante centrée à 34,5 eV*: cette composante existe dans les spectres de tous les agrégats mais n'est pas toujours visible car elle est masquée par la transition à 32 eV, beaucoup plus intense. La disparition de cette dernière pour les agrégats  $Sb_{4n}$  révèle la présence du pic à 34.5 eV. Cette raie n'a pu être identifiée et aucune structure n'est connue à cette énergie dans l'atome.

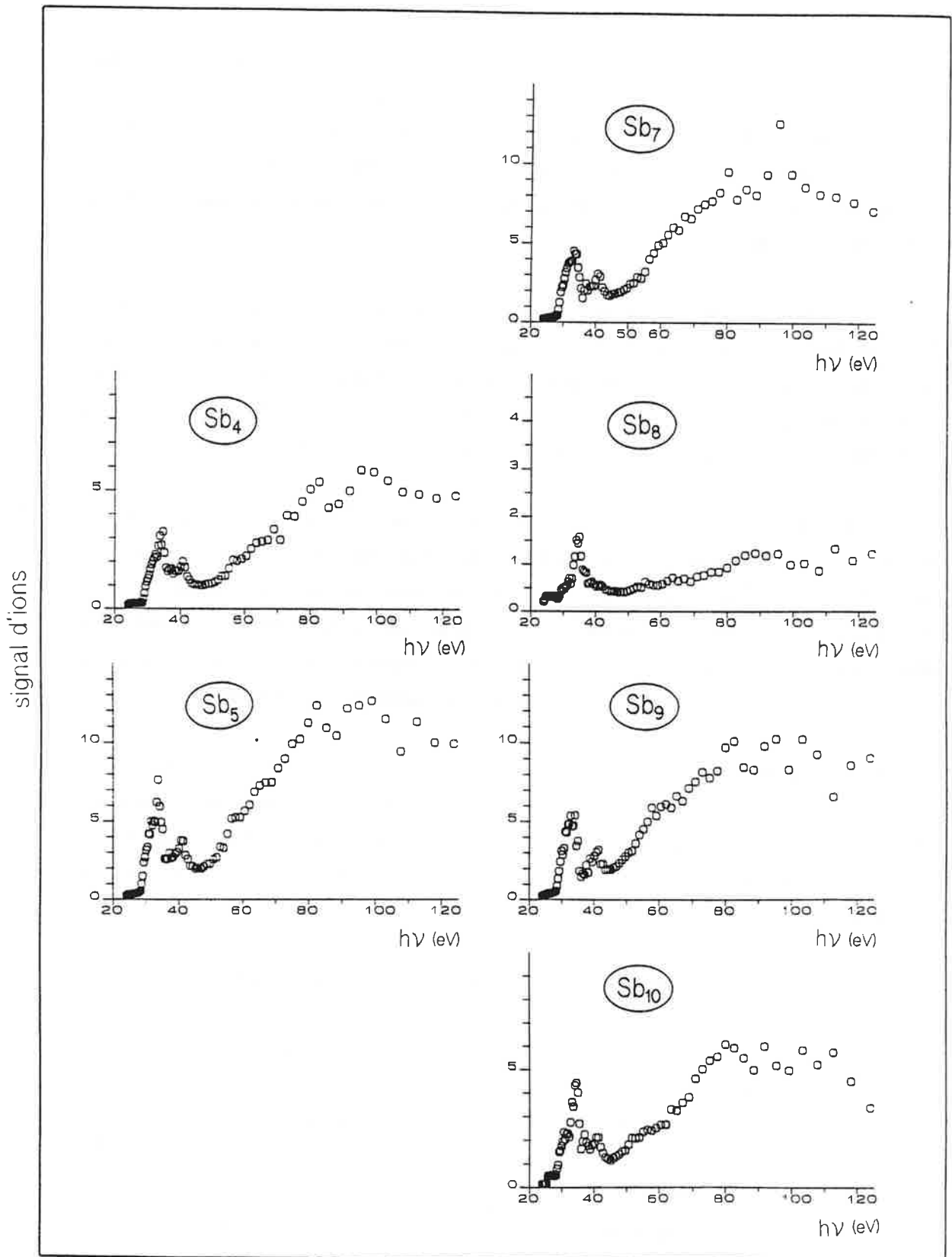
\* *Composante centrée à 37 eV*: cette petite structure est proche en énergie de la structure présente dans l'atome, liée aux transitions  $4d^{10}5s^25p^3 \rightarrow 4d^95s^25p^3np$ . Nous pouvons supposer qu'elle correspond à des transitions de même type dans les agrégats. Ces composantes ne sont pas observées par photoémission dans le solide: l'ionisation se fait directement à partir d'un niveau interne jusqu'à un niveau du continuum d'ionisation.

Nous constatons que les positions des structures observées dans les agrégats ne varient pas d'une taille à l'autre: elles sont intermédiaires entre l'atome et le solide dont les valeurs sont très proches. La faible variation observée confirme que les niveaux "4d" sont des niveaux de coeur peu perturbés par la liaison.

b) *Structures au dessus du seuil d'ionisation du niveau "4d"*:

Au dessus du seuil d'ionisation, l'éjection de l'électron se produit directement dans un état du continuum. Les mesures sondent ainsi la probabilité de transition entre le niveau "4d" et les niveaux du continuum, autrement dit, la section efficace de photoionisation directe.

Les spectres de photoionisation au dessus du seuil du niveau "4d" ont été sondés pour les agrégats de tailles comprises entre 4 et 36 atomes (figure IV.20).



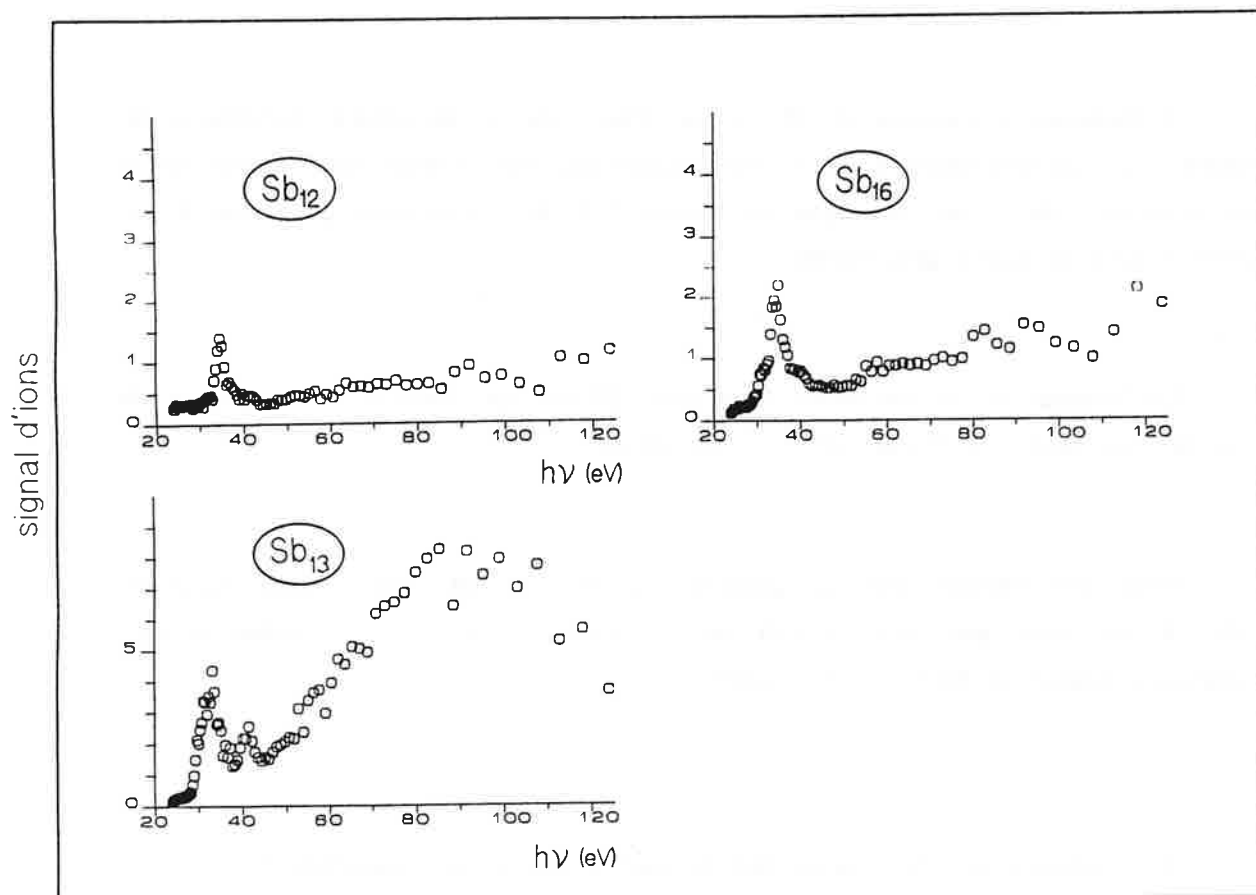


Figure IV.20: Spectres de photoionisation des agrégats d'antimoine dans la région comprise entre 25 et 120 eV. Il est à noter la différence importante entre les intensités des profils correspondant aux différentes tailles d'agrégats.

Nous observons deux structures:

\* *Composante centrée à 41 eV*: ce pic n'a pas pu être identifié. Cependant, il est à signaler qu'il se situe au dessus du seuil d'ionisation de l'atome et de celui du solide. Une petite structure proche en énergie a été observée à 41.3 eV ( Réf.[9]) dans l'atome mais elle n'a pas été interprétée.

\* *Résonance centrée à 88 eV*: il s'agit de la structure dominante du spectre de photoionisation. Elle est facilement identifiable et correspond à la résonance de forme atomique du niveau "4d" de l'antimoine que nous avons décrite dans la partie précédente.

La largeur de la résonance ( environ 100 eV) correspond à des durées de vie de l'excitation de l'ordre de  $10^{-16}$  secondes.

Nous remarquons que sa position, 88 eV, et sa très grande largeur, 100 eV, ne sont pas tout à fait en accord avec les valeurs obtenues par Johanson, Lindau et Hecht pour le GaSb.

Représentons sur la courbe déduite par le calcul de Connerade les valeurs expérimentales des paramètres décrivant la résonance de forme que nous avons obtenu dans les agrégats d'antimoine.



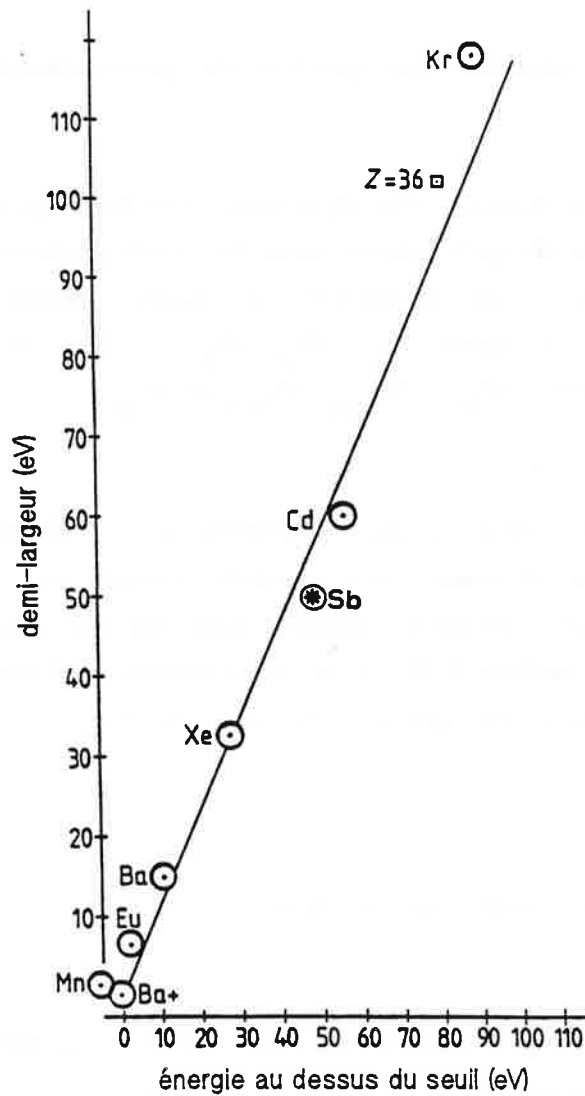


Figure IV.21: Comparaison entre les valeurs obtenues expérimentalement de la largeur et de la position de la résonance de forme dans les agrégats d'antimoine et les valeurs prédites par le modèle de Connerade décrit dans le paragraphe IV.1.2.

Nous constatons que l'accord est remarquable. Les valeurs pour l'antimoine atomique dans du GaSb ( paragraphe V.2.2.2) ne s'ajustent pas

convenablement aux valeurs prévues pour l'atome.

#### IV.3.2.2.- Variations de l'intensité des spectres de photoionisation avec la taille.

En ce qui concerne l'intensité des structures obtenues, nous observons sur les figures IV.19 et IV.20 qu'il existe dans les profils obtenus pour les différentes tailles d'agrégats une périodicité de quatre atomes: ainsi les allures des spectres des agrégats  $Sb_5$ ,  $Sb_6$ ,  $Sb_7$  et  $Sb_8$  se retrouvent respectivement pour les agrégats  $Sb_{4p+1}$ ,  $Sb_{4p+2}$ ,  $Sb_{4p+3}$  et  $Sb_{4p}$ .

Il existe essentiellement trois types de profils: tout d'abord, celui des agrégats à nombre impair d'atomes qui présente toutes les composantes énumérées dans le paragraphe précédent. Ensuite, dans les spectres des tailles  $Sb_4$  et  $Sb_{4n+2}$ , la structure centrée à 32 eV et la résonance de forme diminuent notablement. Finalement, dans les profils des agrégats  $Sb_{4n}$ , il ne subsiste que la composante à 34.5 eV .

#### IV.3.2.3.- Variations de l'intensité de la résonance avec les conditions de formation des agrégats:

Dans le but de comprendre l'origine du comportement des agrégats  $Sb_{4n}$ , nous avons fait varier les conditions de nucléation pour mettre en évidence une possible influence du processus de croissance et donc de la structure géométrique de l'agrégat sur ses propriétés électroniques.

Nous avons réalisé les mêmes mesures sur les agrégats  $Sb_8$  pour les conditions de croissance qui conduisent au spectre présenté dans figure I.13(b). Rappelons que ce type de spectre de masse s'obtient lorsque la vapeur ne contient pas seulement des tétramères, mais aussi d'autres types de molécules ( par exemple atomes, trimères, etc...).

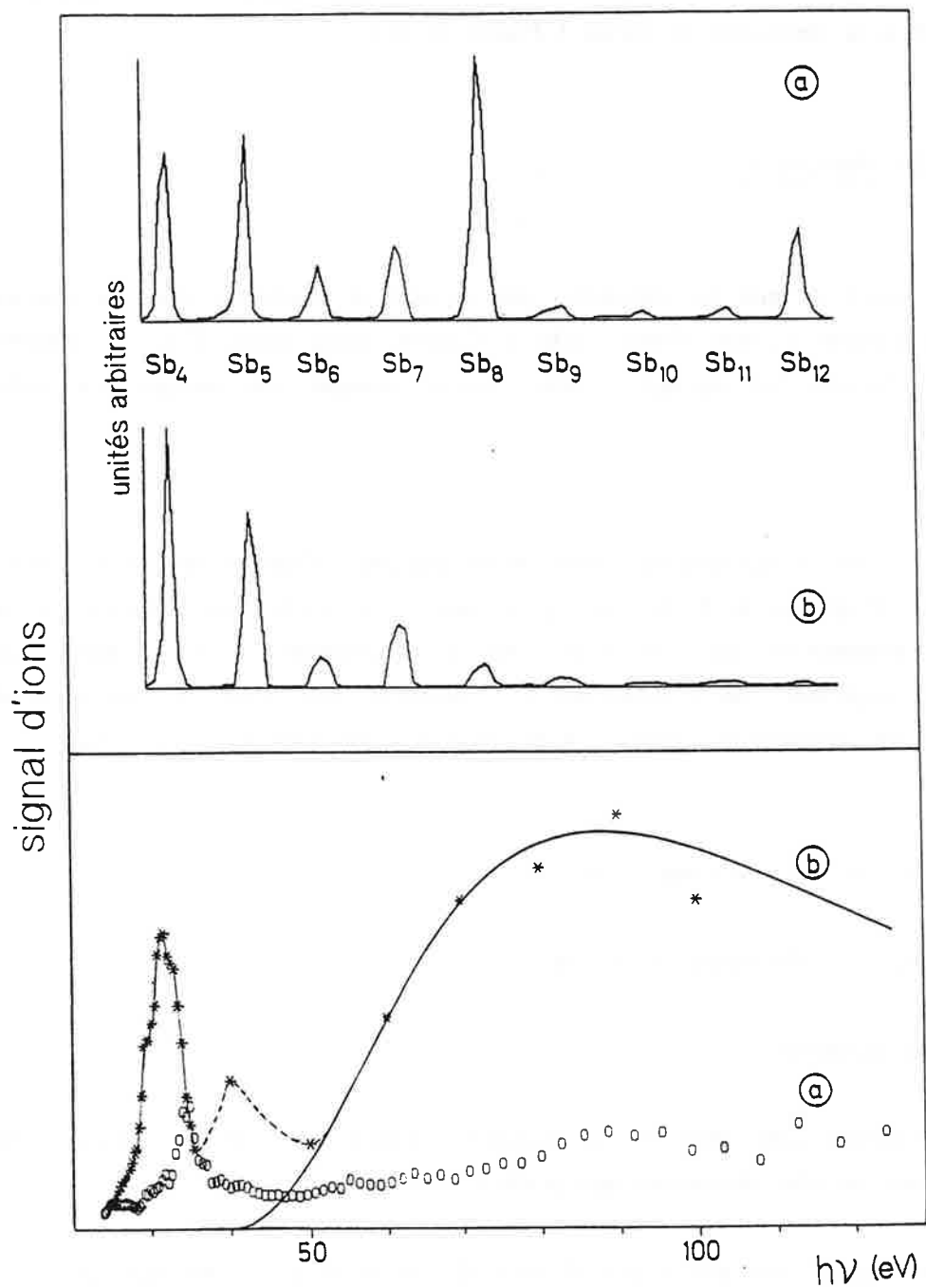


Figure IV.22: Profils de photoionisation de la couche "4d" des agrégats  $Sb_n$  dans les conditions de nucléation correspondantes aux spectres présentés.

Nous constatons que la variation du mode de croissance conduit à une réapparition spectaculaire des structures correspondant aux transitions discrètes et à la résonance de forme ( Figure IV.22).

### IV.3.3.- Discussion.

Nous avons vu que les intensités des structures observées dans le spectre de photoionisation varient d'une taille à l'autre, mais aussi avec la manière dont sont formés les agrégats. Nous allons essayer de comprendre cette dépendance.

Deux types d'explications sont envisageables: l'excitation peut varier d'une taille d'agrégat à l'autre et, pour une même taille, en fonction de sa structure, déterminée par les conditions de formation. Mais il est aussi possible de supposer que l'excitation est identique pour tous les agrégats et d'attribuer les différences observées à la fragmentation lors de l'ionisation.

#### IV.3.3.1.- Effets liés à la fragmentation.

Nous pouvons distinguer trois cas:

##### *a) Etat dissociatif:*

La première hypothèse est la suivante: l'excitation de l'électron porte l'agrégat dans un état dissociatif qui produit sa fragmentation.

En supposant que des états dissociatifs existent pour les agrégats, on peut supposer qu'ils varient avec le nombre de constituants. Ainsi pour une énergie de photon donnée, certaines tailles d'agrégats se retrouvent dans un état dissociatif et d'autres, non. La fragmentation doit donc être une fonction de la taille.

Nous avons vu que certains agrégats possèdent des propriétés électroniques qui dépendent des conditions de formation. Pour expliquer ces résultats par l'excitation d'états dissociatifs, il faut supposer que ces états varient pour une taille donnée lorsque les conditions de nucléation changent. Ce comportement peut se comprendre en supposant que différents isomères d'un même agrégat  $Sb_n$  sont obtenus, avec des propriétés et donc des états dissociatifs différents. Les cas intermédiaires tels  $Sb_4$ ,  $Sb_6$  et  $Sb_{10}$  indiqueraient la présence simultanée de deux types d'isomères.

### *b) Relaxation en énergie de vibration:*

Dans le chapitre V, nous verrons que les excitations des agrégats d'alcalins dans la région visible du spectre relaxent après un certain temps en énergie de vibration des ions. Supposons que ce mécanisme soit aussi présent dans le cas des agrégats d'antimoine, même lorsqu'ils sont excités très au dessus du seuil d'ionisation.

L'énergie d'excitation de la résonance de forme, environ 90 eV, est grossièrement deux fois l'énergie d'atomisation de l'agrégat  $Sb_8$ . La relaxation de cette énergie en énergie de vibration devrait donc produire la fragmentation totale de l'agrégat, ce qui expliquerait la diminution des structures observées dans le spectre de photoionisation.

Cette explication n'est cependant pas totalement satisfaisante et n'éclaircit pas le problème. En effet, pour que les différents agrégats ne fragmentent pas de la même manière, il faut supposer que le couplage entre les excitations électroniques et le continuum de vibration varie beaucoup avec la taille. De manière équivalente, les variations de l'allure du spectre de photoabsorption avec les conditions de nucléation pour une taille donnée impliquent également une dépendance directe des mécanismes de relaxation avec la structure géométrique de l'agrégat qui n'est pas expliquée.

### c) *Fission:*

La dernière hypothèse que nous abordons ici est liée à la formation d'agrégats doublement ionisés.

Lorsqu'un agrégat est ionisé plusieurs fois, il existe une taille minimale, appelée *taille critique*, capable de supporter la répulsion coulombienne produite par les charges ( Réf.[13]). Au dessous de cette limite, l'agrégat se casse en deux fragments chargés ( Réf.[14]). Ce phénomène est appelé *fission*.

Supposons que l'absorption d'un photon conduise à la double ionisation des agrégats et que pour les tailles étudiées, les doubles ions  $Sb_n^{++}$  obtenus soient situés en dessous des tailles critiques de stabilité.

Dans ce contexte, la disparition partielle ou quasi totale des composantes dans les spectres des agrégats à nombre pair d'atomes peut s'expliquer par la formation d'agrégats  $Sb_n^{++}$  et leur fission en deux agrégats impairs une fois chargés. L'obtention de fragments à nombre impair d'atomes et non de ceux à nombre pairs peut s'expliquer par des arguments liés à la stabilité, équivalents à ceux concernant l'évaporation unimoléculaire, exposés dans le chapitre II.

Pour expliquer la réapparition des structures dans le profil des agrégats  $Sb_8$ , la variation des conditions de nucléation doit changer la stabilité des agrégats formés de telle manière que les canaux de fission correspondent soit à des fragments impairs, soit à des fragments pairs.

Cependant, plusieurs problèmes demeurent. Les agrégats impairs doublement ionisés devraient se dissocier uniquement en fragments impairs et exclure totalement les fragments  $Sb_{4n}^+$ .

Un problème commun subsiste quelque soit le cas de figure. Si la

diminution des structures dans les spectres de photoionisation de certains agrégats est liée à la fragmentation, ce phénomène doit s'accompagner d'une diminution notable de leur intensité dans le spectre de masse enregistré à l'ordre zéro, ce qui n'a pas été observé ( Figure IV.22).

En résumé, nous ne pouvons pas totalement exclure des effets liés à la fragmentation mais il semble difficile d'expliquer entièrement les comportements observés par ce mécanisme.

### IV.3.3.2.- Effets liés à l'excitation.

La deuxième explication que nous avons suggérée correspond à une différence dans l'excitation produite dans chaque agrégat. Nous allons distinguer deux cas:

#### *a) Modification du potentiel:*

Il existe quelques cas connus de modification des profils de photoionisation d'une couche atomique interne lorsque l'environnement de l'atome varie. Ces changements sont en général liés à une modification du potentiel effectif des états impliqués dans la transition. Par exemple, le potentiel peut devenir plus attractif ce qui provoque une "descente" des niveaux dans le puits.

Ainsi les états du continuum  $\epsilon f$ , états finaux de l'excitation d'une résonance de forme, peuvent devenir des états liés du système. Ce déplacement conduit à la disparition, en général partielle, de la résonance et à son remplacement par des transitions entre niveaux discrets.

Le cas de l'atome de barium dans ses différents états de charge ( $Ba$ ,  $Ba^+$ ,  $Ba^{++}$ ) est un exemple de ce type de modification ( Figure IV.23).

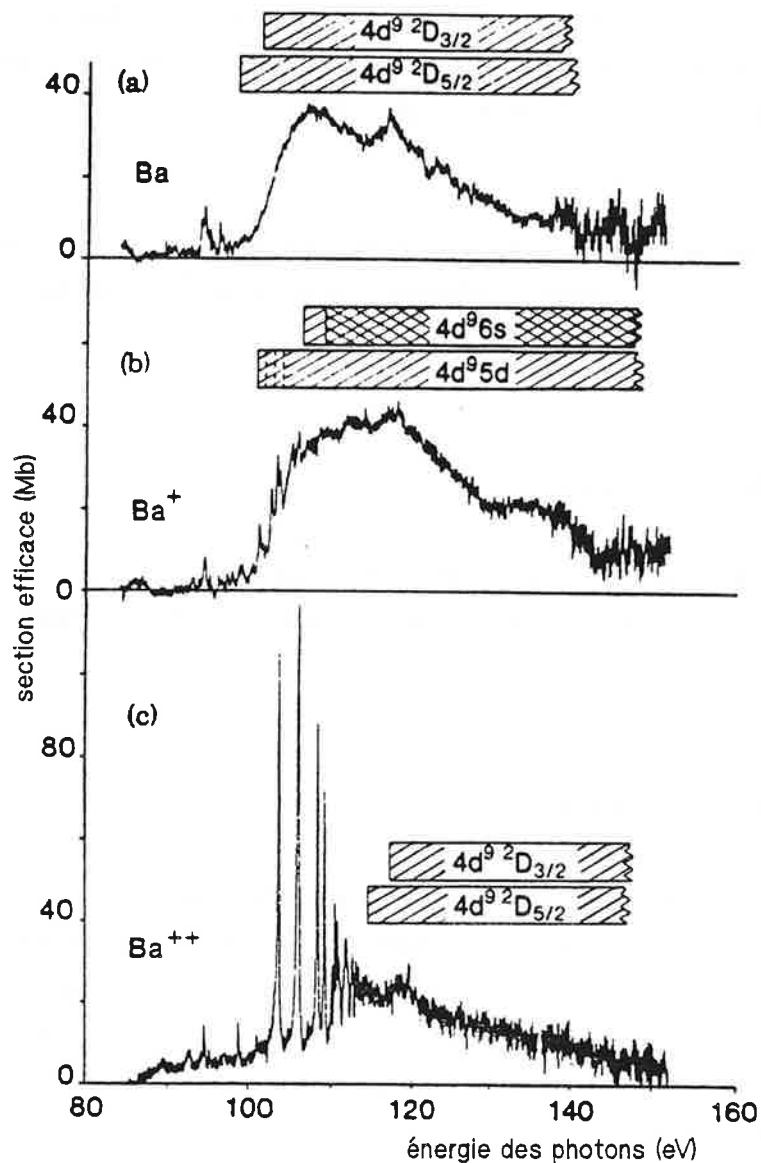


Figure IV.23: Modifications de la résonance de forme du niveau "4d" du barium en fonction de son état de charge ( Réf.[15]).

Dans le cas des agrégats d'antimoine, cette explication ne semble pas satisfaisante. Lorsqu'un phénomène de ce genre se produit, des transitions discrètes apparaissent dans la même région que la résonance de forme ce qui



n'est pas le cas pour les agrégats d'antimoine. En effet, la résonance disparaît mais il n'apparaît aucune autre structure dans l'intervalle d'énergie compris entre 25 et 120 eV.

Nous pouvons plutôt penser que la force d'oscillateur est transférée vers des énergies inférieures à 25 eV: les agrégats sont présents dans le spectre de masse, ce qui signifie qu'ils sont ionisés efficacement à l'ordre zéro du réseau. Par exemple, l'agrégat  $Sb_8$  présente une très grande intensité dans le spectre de masse de la figure IV.22(a), supérieure à celle du  $Sb_7$ , et cependant la force d'oscillateur présente à l'ordre un du réseau est très faible dans l'intervalle entre 25 et 120 eV. Rappelons qu'à l'ordre un, les photons d'énergies inférieures à 25 eV ne sont pas transmis.

Nous pouvons conclure que la force d'oscillateur qui permet l'ionisation à l'ordre zéro mais pas à l'ordre un est localisée dans un intervalle compris entre le potentiel d'ionisation et 25 eV.

D'autre part, les modifications sont, dans le cas présent, très importantes car elles impliquent non seulement la disparition de la résonance de forme mais aussi celle de la transition  $4d \rightarrow 5p$ . Il faut donc imaginer une perturbation non seulement des niveaux "ef" mais aussi des niveaux internes "4d". Il est difficile de penser qu'un changement de la structure de l'agrégat implique une telle modification du potentiel.

### *b) Transfert de la force d'oscillateur vers une autre transition:*

Les transitions que nous avons énumérées dans le paragraphe IV.3.2. impliquent le niveau "4d" qui est un niveau interne de l'atome. La variation des spectres avec la taille et les conditions de nucléation semble malgré tout indiquer que les niveaux participant à la transition sont très fortement modifiés par l'environnement de l'atome.

Nous pouvons imaginer qu'il existe deux types d'isomères correspondant à ces deux modes de croissance mais la raison d'un tel transfert de la force

d'oscillateur lié à la géométrie, n'est pas claire.

Si nous reprenons la description de la chronologie d'un processus de photoionisation donnée dans le chapitre III, il faut noter que l'électron arraché à l'atome ne sort pas directement dans le vide. Il doit traverser le nuage formé par les électrons de valence qui permettent la cohésion de l'édifice. Si l'électron est éjecté très vite, il interagit faiblement avec les électrons de valence qui n'ont pas le temps de répondre. Mais le couplage peut ne pas être négligeable et produire des effets induits importants. Cette idée peut constituer le point de départ de l'interprétation du surprenant comportement des agrégats  $Sb_{4n}$ .

En nous basant sur ces considérations, nous pouvons imaginer que lorsque l'électron est éjecté, il produit des effets de champ induit dans les électrons de valence: la réponse dépend du type de liaison et donc de la géométrie de l'agrégat. Dans certains cas, l'électron arraché peut être couplé à une autre excitation. Signalons par exemple que le plasmon de l'antimoine solide est situé à 15.1 eV.

#### IV.4.- En conclusion:

La présence d'intenses résonances de forme dans les spectres de photoionisation des certains niveaux atomiques révèle l'existence d'effets collectifs importants dans les atomes. Ces effets sont liés à l'excitation collective des électrons appartenant à une même sous-couche et impliquent l'existence de forts champs induits.

Lorsqu'une résonance de forme est présente dans le spectre de photoionisation d'un niveau atomique, elle se retrouve en général dans les spectres de toutes les substances contenant l'atome, y compris dans la phase solide. Cette constatation suggère le même comportement dans le cas des agrégats.

Les mesures des sections efficaces de photoionisation en couche "4d" des agrégats d'antimoine présentent cependant un comportement très inattendu. Ainsi, la résonance de forme est présente pour certaines tailles d'agrégats mais disparaît totalement pour d'autres. Cette modification affecte aussi toutes les structures correspondant à des transitions à partir du niveau "4d".

Nous n'avons pu donner une explication définitive des comportements observés. Cependant, toutes les possibles interprétations avancées semblent indiquer que la dépendance des profils avec les conditions de nucléation et donc le mode de croissance implique l'existence de différents isomères d'une même taille d'agrégats.

Les variations liées à la taille ou la géométrie de l'agrégat révèlent un fort couplage entre la structure géométrique de l'agrégat et ses propriétés électroniques. L'influence de l'environnement de l'atome dans l'agrégat est donc primordiale et conduit à la modification de certaines transitions internes.

REFERENCES:

- [1] D. L. Ederer  
Phys. Rev. Lett. **13**, 760 (1964).
- [2] G. Wendin  
"Giant Resonances in Atoms, Molecules and Solids", page 171  
édité par J. P. Connerade, J. M. Esteva, R. C. Karnatak  
NATO ASI Series. Series B: Physics vol 151 ( Plenum, New York, 1987).
- [3] R. Haensel, G. Keitel, P. Scheiber, C. Kunz  
Phys. Rev. **188**, 1375 (1969).
- [4] F. Keller, H. Lefebvre-Brion  
Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters, **4**, 15 (1986).
- J. L. Dehmer, D. Diel  
Phys. Rev. Lett. **35**(5), 213 (1975).
- [5] J. P. Connerade, M. Pantelouis  
J. Phys. B, At. Mol. Phys. **17**, L173 (1984).
- [6] J. P. Connerade  
"Giant Resonances in Atoms, Molecules and Solids", page 3  
édité par J. P. Connerade, J. M. Esteva, R. C. Karnatak  
NATO ASI Series. Series B: Physics vol 151.
- [7] G. Wendin  
"New Trends in Atomic Physics", page 555  
Les Houches, session XXXVIII, 1982  
Eds. G. Grynberg, R. Stora  
Elsevier Science publishers B. V., 1984

- [8] J. P. Connerade  
J. Phys. B, At. Mol. Phys. **17**, L165 (1984).
- [9] M. Mazzoni, Y. N. Joshi  
J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys. **22**, 2485 (1989).
- [10] R. A. Pollak, S. Kowalczyk, L. Ley, D. A. Shirley  
Phys. Rev. Lett. **29**(5), 274 (1972).
- [11] L. I. Johansson, I. Lindau, M. Hecht  
Phys. Rev. B, **20**(10), 4126 (1979).
- [12] C. Bréchnignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, P. Labastie,  
J. Ph. Roux  
Phys. Rev. Lett. **67**(10), 1222 (1991).
- [13] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier  
Phys. Rev. Lett. **63**, 1368 (1989).
- [14] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos  
Phys. Rev. Lett. **64**, 2893 (1990).
- [15] T. Lucatorto, T. J. Mc Ilrath, J. Sugar, S. M. Younger  
Phys. Rev. Lett. **47**, 1124 (1981).









<p style="text-align: center;"><b>CHAPITRE V</b> <b>RESONANCES GEANTES DANS LES AGREGATS D'ALCALINS</b></p>
---

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les propriétés des agrégats d'antimoine dont la caractéristique essentielle est l'existence d'une résonance géante dans le profil de photoionisation du niveau "4d". L'origine de cette résonance est atomique (résonance de forme) mais son observation dans les agrégats est fortement marquée par l'environnement de l'atome dans l'agrégat.

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser aux agrégats de métaux alcalins qui présentent eux aussi une résonance géante dont l'origine est différente: elle est associée à l'excitation collective des électrons de valence. Ce phénomène ne peut donc pas exister dans l'atome d'alcalin isolé mais il existe dans le métal solide (plasmon).

L'énergie d'excitation de cette résonance est située dans le visible. Nous avons sondé les propriétés de l'agrégat avec des photons dans cette région d'énergie.

Dans le premier paragraphe, nous expliquons la méthode de mesure et nous présentons les résultats que nous interprétons dans le deuxième paragraphe.

#### **V.1.- Mesures des sections efficaces de photoabsorption des agrégats d'alcalins.**

Nous avons effectué les mesures de section efficace de photoabsorption sur les agrégats d'alcalins ionisés et triés en masse (partie I.2). Les propriétés (stabilité, liaison,...) des agrégats d'alcalins sont essentiellement gouvernées par leur nombre d'électrons de valence et peuvent être décrites de manière satisfaisante dans le cadre du modèle du jellium

( Réf.[7]). Ainsi, on peut penser que les résultats pour les agrégats  $A_{n+1}^+$  sont similaires à ceux obtenus pour les agrégats  $A_n$ .

V.1.1.- Dispositif expérimental.

Le montage utilisé pour étudier l'interaction des agrégats d'alcalins avec des photons est le suivant:

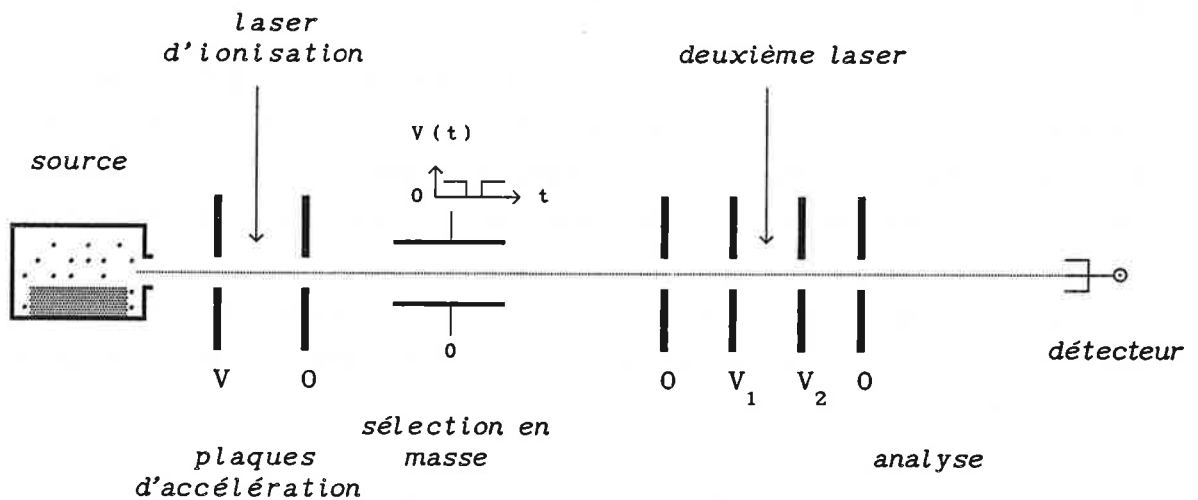


Figure V.1: Montage expérimental utilisé pour étudier les sections efficaces de photoabsorption.

La première partie du montage a été décrite dans le chapitre I (Figure I). Les agrégats sont produits neutres dans la source à détente adiabatique et sont ensuite ionisés par un laser à azote fonctionnant en impulsions et produisant des photons d'énergie  $h\nu = 3.67$  eV. Une paire de plaques déflectrices permet d'obtenir des agrégats triés en masse.

La deuxième partie du montage comprend une région d'interaction des

agrégats avec un deuxième laser ainsi qu'un deuxième temps de vol qui permet l'analyse des fragments produits. Le tir du laser s'effectue avec un retard ajustable par rapport au laser d'ionisation pour assurer le meilleur recouvrement spatial possible avec le paquet d'agrégats. L'interaction a lieu au milieu d'un système de plaques. Ces plaques permettent d'abord de freiner les agrégats avant leur interaction avec le laser puis de les réaccélérer afin de les disperser en masse. Les masses des fragments produits sont identifiées à partir de leur temps de vol. La figure V.2 présente des exemples de spectre obtenus à faible et fort flux laser.

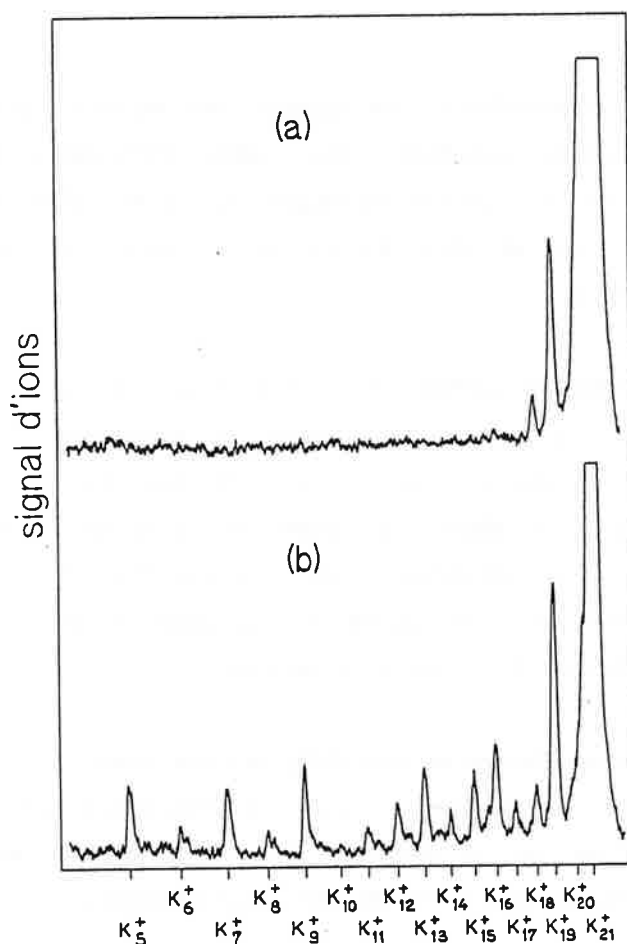


Figure V.2: Spectres de photofragmentation des agrégats  $K_{21}^+$  obtenus à faible flux (a) et à fort flux laser (b).

V.1.2.- Principe de mesure: spectroscopie par photoévaporation.

La manière la plus directe d'obtenir la section efficace de photoabsorption des agrégats est de mesurer l'atténuation du faisceau laser lorsqu'il traverse le jet d'agrégats. Il n'est cependant pas possible de réaliser ce type de mesures car les variations de l'intensité du faisceau seraient trop faibles pour être mesurées.

Il faut donc effectuer la mesure différemment, en s'intéressant au résultat produit par l'absorption d'un photon sur les agrégats ionisés eux-mêmes.

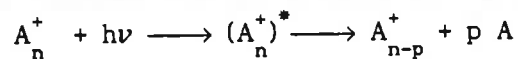
Lorsqu'un photon est absorbé par un agrégat comprenant un grand nombre de degrés de liberté, l'énergie apportée relaxe selon différentes voies. Si l'on est capable de mesurer les pertes correspondant aux différentes voies de redistribution de l'énergie, on peut déduire la probabilité de photoabsorption et donc la section efficace.

De manière générale, un agrégat peut dissiper de l'énergie en éjectant un électron, un atome ou en émettant un photon. L'importance relative de ces différents canaux dépend du système et de l'énergie d'excitation. A faible flux laser, si l'énergie du photon absorbée se situe en dessous du seuil d'ionisation, l'éjection d'un électron n'est pas possible. Dans les mesures que nous avons réalisées pour les agrégats d'alcalins, l'intervalle en énergie considéré se situe en dessous du potentiel d'ionisation.

En ce qui concerne l'émission radiative, aucune mesure n'a été réalisée pour les agrégats. Si ce deuxième canal de relaxation de l'énergie est possible, il faut ajouter les probabilités de transition des deux processus pour obtenir la section efficace totale de photoabsorption.

Des études antérieures ont montré que dans la limite de précision des mesures, l'énergie absorbée est dissipée en énergie de vibration ( Réf.[23]).

L'excitation conduit à l'évaporation de fragments neutres, en général des monomères ou éventuellement des dimères:



La fragmentation peut donc être considérée comme la trace de l'absorption d'un photon par l'agrégat. La section efficace de photoabsorption est obtenue à partir du taux de fragmentation de la manière suivante.

Soit un paquet d'agrégats triés en masse de taille  $n$  que nous allons modéliser par un cylindre de densité  $\rho(n)$  d'agrégats par unité de volume.

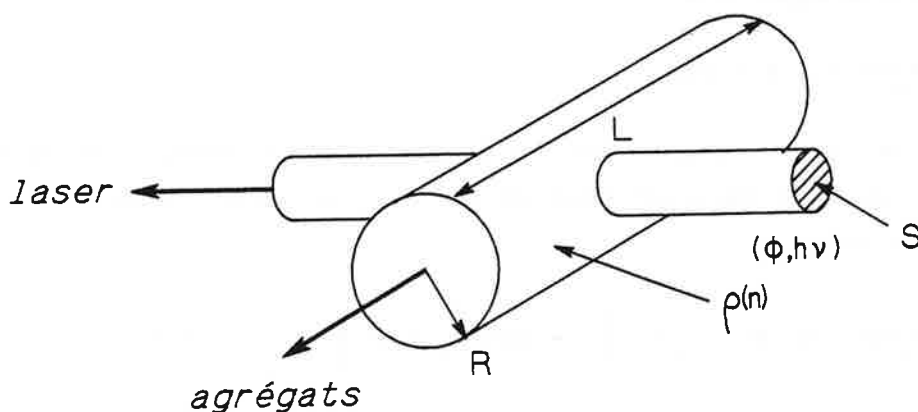


Figure V.3: Schéma du faisceau laser croisant le jet d'agrégats.

Le nombre d'agrégats contenus dans le paquet est:

$$N_n = 4\pi R^2 L \rho(n) \quad (V.1)$$

Le faisceau laser est focalisé de telle manière que ses dimensions soient plus petites que celles du paquet d'agrégats. Parmi les  $N_n$  agrégats présents dans le paquet, seuls sont susceptibles d'absorber un photon et d'évaporer ceux situés dans la région formée par l'intersection entre le paquet d'agrégats et le faisceau laser.

Pendant la fenêtre de temps d'observation, les agrégats qui absorbent un photon évaporent. La variation correspondante  $dN_n(t)$  dans l'intervalle de temps  $dt$  du nombre  $N_n(t)$  d'agrégats  $A_n^+$  de taille  $n$  qui ont interagit avec le laser est

$$dN_n(t) = - N_n(t) \sigma_n \phi dt \quad (V.2)$$

où  $\sigma_n$  est la section efficace des agrégats  $A_n^+$  et  $\phi$  est le flux de photons.

Cette expression devient après intégration

$$N_n(t) = N_n(0) \exp[-\sigma_n \phi t] \quad (V.3)$$

où  $N_n(0)$  est le nombre d'agrégats  $A_n^+$  exposés à l'instant  $t=0$  au faisceau laser. D'après la figure V.3:

$$N_n(0) = 2 R S \rho(n)$$

Parmi les  $N_n(0)$  agrégats qui interagissent avec le laser, il en subsiste  $N_n(\tau)$  à la fin d'une impulsion laser de durée  $\tau$ . Le nombre d'agrégats ayant fragmenté est donc:

$$N_n(0) - N_n(\tau) = N_n(0) \left\{ 1 - \exp(-\sigma_n \phi \tau) \right\} \quad (V.4)$$

Les quantités mesurables expérimentalement sont les suivantes:

- \* la fraction  $F$  d'agrégats ayant fragmenté est le rapport entre le nombre  $N_n$  d'agrégats parents incident et le nombre de fragments obtenus, donné par l'équation (V.4).
- \* la puissance moyenne  $\mathcal{P}$  du laser qui est reliée à la fréquence  $f$  de tir du laser et à la durée  $\tau$  des pulses.
- \* l'énergie des photons  $h\nu$ .
- \* la section du faisceau laser  $S$  au point de croisement du jet d'agrégats.

Le flux de photons s'écrit en fonction des quantités mesurées de la

manière suivante:

$$\phi = \frac{\mathcal{P}}{h\nu S f \tau}$$

La fraction d'agrégats qui ont fragmenté sur l'ensemble du paquet d'agrégats est

$$F(\mathcal{P}) = \frac{N_n(0) - N_n(\tau)}{N_n} \quad (\text{V.5})$$

En substituant les équations (V.1) et (V.4), l'expression précédente devient:

$$F(\mathcal{P}) = \frac{S}{2\pi RL} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\sigma_n}{\tau S h \nu} \mathcal{P}\right) \right\} \quad (\text{V.6})$$

La figure V.4 présente un exemple de mesure de F en fonction de la puissance  $\mathcal{P}$ :

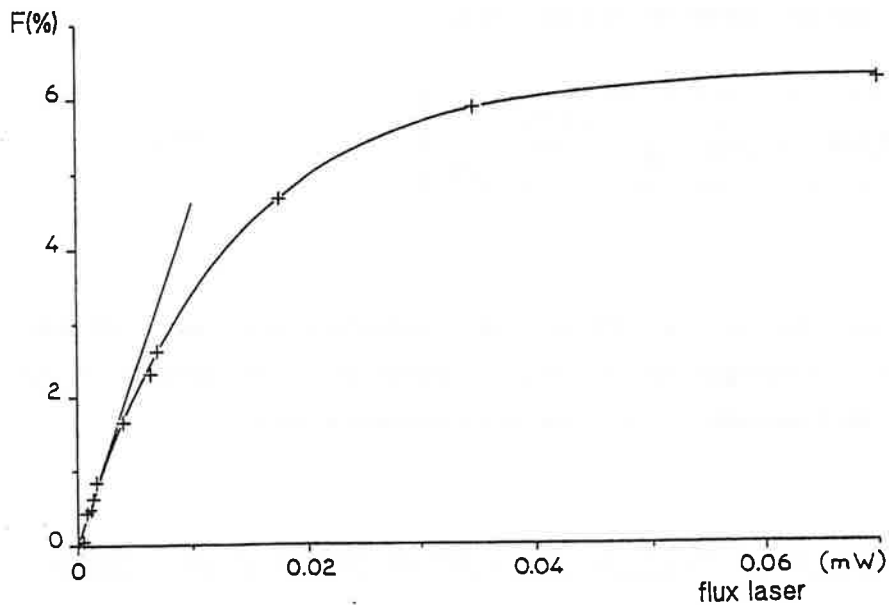


Figure V.4: Exemple de mesure du taux de fragmentation en fonction du flux de photons. Les paramètres A et B sont déterminés à partir de la courbe.

Définissons pour simplifier les paramètres A et B tels que

$$A = \frac{S}{2\pi RL} \quad \text{et} \quad B = \frac{\sigma_n}{\tau Sh\nu} .$$

La dérivée de l'équation (V.6) par rapport à la puissance  $\mathcal{P}$  est pour  $\mathcal{P} = 0$ :

$$\left. \frac{dF(\mathcal{P})}{d\mathcal{P}} \right|_{\mathcal{P}=0} = AB \quad (V.7)$$

ce qui correspond à la tangente de la courbe à l'origine.

A est la valeur de saturation de  $F(\mathcal{P})$  (Figure V.4), c'est-à-dire,  $\lim_{\mathcal{P} \rightarrow \infty} F(\mathcal{P})$ . Elle peut être obtenue d'après la courbe ou directement en mesurant les dimensions du paquet d'agrégats.

La section efficace d'absorption est calculée à partir des valeurs de A et B obtenues par la courbe de la figure V.4:

$$\boxed{\sigma_n(h\nu) = \frac{1}{\tau Sh\nu} \frac{1}{A} \left. \frac{dF(\mathcal{P})}{d\mathcal{P}} \right|_{\mathcal{P}=0}} \quad (V.8)$$

En résumé, la section efficace de photoabsorption est calculée pour chaque valeur de l'énergie des photons en mesurant la dépendance du taux de fragmentation de l'agrégat en fonction de la puissance laser.

### V.1.3.- Sections efficaces des agrégats de sodium et de potassium.

Les sections efficaces de photoabsorption ont été mesurées pour les agrégats ionisés triés en masse de sodium,  $\text{Na}_9^+$ ,  $\text{Na}_{11}^+$  et  $\text{Na}_{21}^+$  ( Réf.[2]), et de potassium,  $\text{K}_9^+$  et  $\text{K}_{21}^+$  ( Réf.[1]). Les résultats obtenus sont les suivants:



\* Agrégats de potassium:

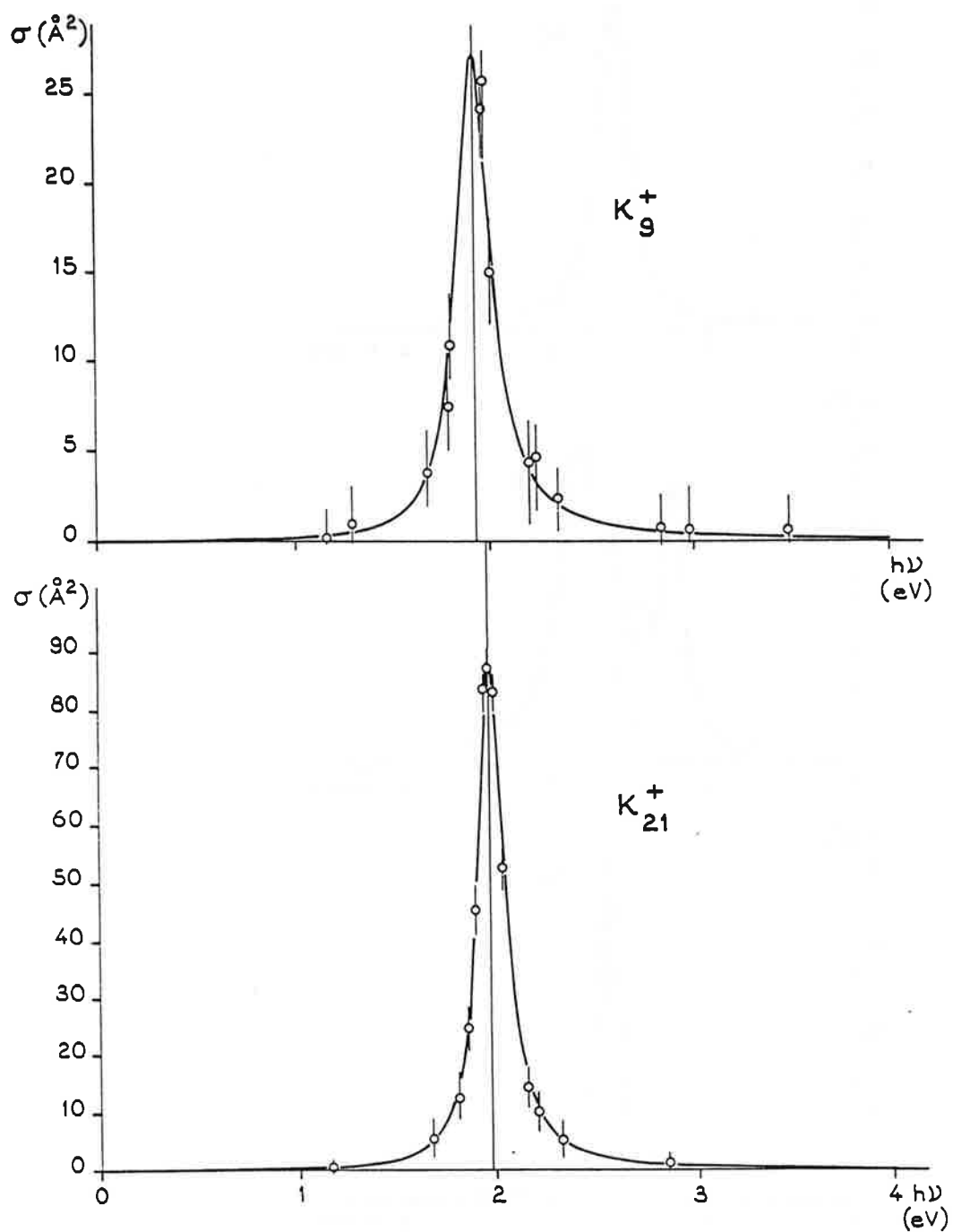


Figure V.5: Sections efficaces de photoabsorption des agrégats  $K_9^+$  et  $K_{21}^+$ .

\* Agrégats de sodium:

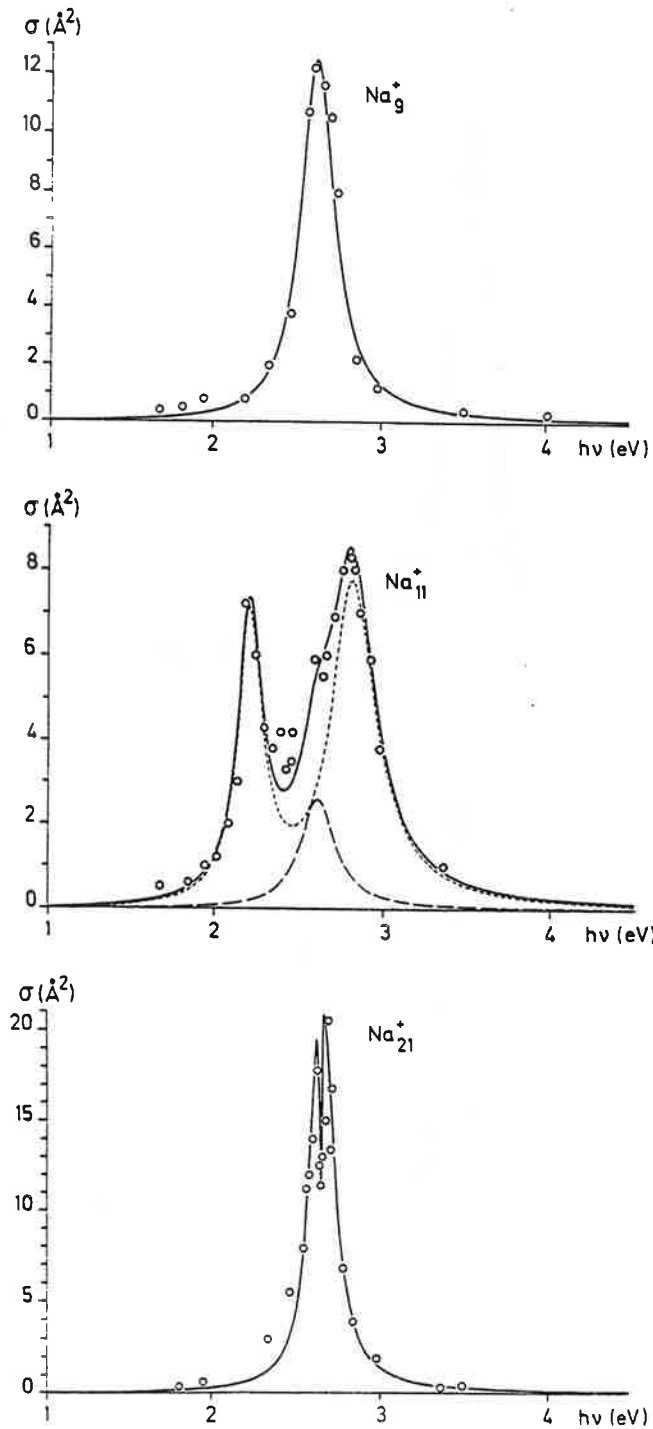


Figure V.6: Sections efficaces de photoabsorption des agrégats Na<sub>9</sub><sup>+</sup>, Na<sub>11</sub><sup>+</sup> et Na<sub>21</sub><sup>+</sup>.

Précisons que la courbe en pointillés sur le profil du  $\text{Na}_{11}^+$  correspond à la section efficace des agrégats  $\text{Na}_9^+$ , présents dans le paquet de  $\text{Na}_{11}^+$  par dissociation unimoléculaire ( Réf.[3]).

En effet, nous avons vu dans le chapitre II que les agrégats dissipent leur excès d'énergie interne, en évaporant des atomes neutres. Ainsi, entre le premier et deuxième systèmes de plaques d'accélération, les agrégats sélectionnés se fragmentent. Cependant l'absence de champ dispersif implique que les agrégats parents et fragments conservent la même vitesse. Au moment de l'impact du deuxième laser, le paquet contient des agrégats  $\text{Na}_{11}^+$  mais aussi une proportion de fragments  $\text{Na}_9^+$  issus de l'évaporation unimoléculaire. Ces agrégats contribuent à la section efficace mesurée.

Des mesures effectuées sur les agrégats de sodium ( Réf.[3]) ont montré que le taux d'évaporation des agrégats  $\text{Na}_{11}^+$  en  $\text{Na}_9^+$  est de 18% entre le moment de l'ionisation et la dispersion en masse et celui de l'impact du laser de photofragmentation. Connaissant le profil de section efficace du  $\text{Na}_9^+$ , nous avons soustrait sa contribution pour obtenir la section efficace du  $\text{Na}_{11}^+$ . Pour les autres agrégats  $\text{Na}_9^+$ ,  $\text{Na}_{21}^+$ ,  $\text{K}_9^+$  et  $\text{K}_{21}^+$  la correction n'a pas pu être faite car les profils de section efficaces des agrégats fragments ( $\text{Na}_8^+$ ,  $\text{Na}_{20}^+$ ,  $\text{K}_8^+$  et  $\text{K}_{20}^+$ ) ne sont pas connus. Cependant comme dans le cas du  $\text{Na}_{11}^+$ , la contribution doit être faible.

## V.2.- Interprétation et discussion des résultats expérimentaux.

Les résonances observées dans les sections efficaces des agrégats d'alcalins sont trop larges et trop intenses pour être dues à des transitions monoélectroniques entre états discrets. Nous allons voir qu'elles peuvent être attribuées à l'excitation collective des électrons de valence. Cette résonance est équivalente au plasmon observé dans le solide. Comme tout effet collectif ( chapitre III), elle a pour origine de fortes corrélations entre électrons.

Nous allons d'abord présenter un calcul classique simple permettant de calculer la section efficace d'un agrégat à partir de l'expression de la constante diélectrique du métal dont il est formé. La constante diélectrique est obtenue dans le modèle de Drude.

Pour finir, nous énumérerons quelques résultats obtenus en utilisant des modèles quantiques pour décrire la réponse du système.

### V.2.1.- Calcul classique: modèle de Drude.

#### V.2.1.1.- Agrégats sphériques:

Soit un agrégat d'un métal alcalin. Les électrons de valence qui assurent la cohésion de l'édifice sont fortement délocalisés. Cela nous permet de modéliser l'agrégat par une sphère métallique de rayon R. Nous allons calculer classiquement sa réponse lorsqu'il est soumis à un champ externe:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

La constante diélectrique d'un gaz d'électrons peut être décrite classiquement par le modèle de Drude en supposant que les électrons sont libres et indépendants. En réalité, les électrons ne sont pas du tout libres. Ils sont soumis à d'importantes interactions: ils sont attirés par les ions et ressentent l'écrantage des autres électrons. Cependant en première approximation, ils peuvent être considérés comme libres car les forces s'exerçant sur eux se compensent presque totalement.

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (\text{V.9})$$

$$\text{avec } \omega_0^2 = \frac{e^2}{m\epsilon_0} \frac{N}{V}$$

Lorsque  $\Gamma=0$ , la fréquence  $\omega_0$  est la fréquence de coupure d'un gaz infini d'électrons libres sans interaction, de densité  $n_e = \frac{N}{V}$ . Pour des valeurs de  $\omega$

supérieure à  $\omega_0$ , le solide est transparent et ne répond pas à l'excitation. Pour  $\omega$  inférieur à  $\omega_0$ , le solide est réflecteur.

La fréquence  $\omega_0$  prend la valeur  $\omega_p$  de la fréquence plasmon du métal solide obtenue dans le modèle de Drude pour le solide massif lorsque la densité électronique  $n_e$  est égale à celle du métal massif, c'est-à-dire:

$$n_e^{\text{sol}} = 3 / 4\pi r_s^3 \quad (\text{V.10})$$

où  $r_s$  est le rayon de Wigner-Seitz qui définit le volume moyen occupé par un électron.

La fréquence de plasma du solide s'écrit en fonction de  $r_s$ :

$$\omega_p^2 = \frac{3e^2}{4\pi m \epsilon_0 r_s^3} \quad (\text{V.11})$$

La polarisabilité dynamique d'une sphère isotrope de rayon R et de volume V de petite dimension est reliée à la constante diélectrique par l'expression

$$\alpha_N(\omega) = \alpha_N(0) \frac{\epsilon(\omega)-1}{\epsilon(\omega)+2} \quad (\text{V.12})$$

où  $\alpha_N(0) = 4\pi R^3$  est la polarisabilité statique d'une sphère calculée classiquement.

La polarisabilité  $\alpha_N(0)$  s'écrit en fonction de  $\omega_0$  en utilisant l'équation (V.10):

$$\alpha_N(0) = 3 \frac{Ne^2}{m \epsilon_0 \omega_0^2} \quad (\text{V.13})$$

En remplaçant l'équation (V.9) dans l'expression (V.12), on obtient

$$\alpha(\omega) = - \alpha_N \frac{\omega_0^2}{(3\omega^2 - \omega_0^2) + i3\Gamma\omega} \quad (\text{V.14})$$

D'autre part, pour un système de petite dimension par rapport à la longueur d'onde du champ appliqué, c'est-à-dire, lorsque l'approximation dipolaire est valable, le rapport entre la polarisabilité  $\alpha(\omega)$  et la section efficace est:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{c} \text{Im}[\alpha(\omega)] \quad (\text{V.15})$$

Nous obtenons l'expression de la section efficace de la sphère:

$$\sigma(\omega) = \frac{N e^2}{m c \epsilon_0} \frac{\Gamma \omega^2}{[(\omega_{os})^2 - \omega^2]^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (\text{V.16})$$

avec  $\omega_{os}$  tel que

$$\omega_{os} = \omega_o / \sqrt{3} \quad (\text{V.17})$$

ou encore:

$$(\omega_{os})^2 = \frac{1}{3} \frac{e^2 N}{m \epsilon_0 V} \quad (\text{V.18})$$

Il est donc indispensable de connaître la valeur de la densité électronique  $N/V$  pour déterminer la fréquence de résonance de la sphère. Nous verrons dans le paragraphe V.2.2. que cette dépendance nous permet de comprendre les variations de  $\omega_{os}$  avec la taille et l'état de charge de l'agrégat.

Ce modèle classique nous a permis d'évaluer l'influence de la symétrie du système: en effet, la fréquence de résonance de la sphère apparaît à une valeur différente de celle du gaz infini d'électrons (symétrie de translation) de même densité.

Le calcul présenté décrit l'existence d'un seul pic de résonance pour les agrégats de forme sphérique (isotrope). Pour les agrégats non sphériques, la polarisabilité ne sera plus isotrope et nous

devons calculer le tenseur de polarisabilité  $\begin{bmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{bmatrix}$ .

V.2.1.2.- Agrégats déformés:

De manière analogue aux noyaux en physique nucléaire, l'existence d'agrégats déformés s'explique dans le cadre du modèle en couches. Dans ce modèle, seuls les agrégats les plus stables, correspondant à un nombre d'électrons qui complète une couche, c'est-à-dire, à 8, 20, 40, 92, etc,... sont sphériques.

Le modèle du jellium ( Réf.[7]) permet de démontrer que les agrégats à couche ouverte minimisent leur énergie pour des formes de leur nuage électronique qui ne sont pas sphériques mais ellipsoïdales. Autrement dit, la forme la plus stable d'un agrégat à couche ouverte est un ellipsoïde qui peut avoir dans le cas le plus général trois axes différents.

On peut démontrer ( Réf.[8]) qu'un agrégat de forme ellipsoïdale d'équation:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (V.19)$$

présente une fréquence de résonance différente associée à chaque axe:

$$\left. \begin{aligned} \omega_{ox} &= \omega_o \sqrt{3A} \\ \omega_{oy} &= \omega_o \sqrt{3B} \\ \omega_{oz} &= \omega_o \sqrt{3C} \end{aligned} \right\} \quad (V.20)$$

où A, B, C sont des fonctions de a, b, c, qui pour un ellipsoïde avec trois axes différents n'ont pas d'expression analytique simple.

La valeur de  $\omega_o$  s'obtient à partir des valeurs  $\omega_{oi}$  :

$$\omega_o^3 = \frac{\omega_{ox} \omega_{oy} \omega_{oz}}{3 \sqrt{ABC}} \quad (V.21)$$

L'équation (V.16) pour un agrégat à symétrie sphérique peut donc être généralisée dans le cas d'un agrégat ellipsoïdal:

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2}{mce_0} \frac{1}{3} \sum_{\substack{i= \\ x,y,z}} \frac{\Gamma_i \omega^2}{(\omega^2 - \omega_{oi}^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \quad (V.22)$$

Dans le cas d'un ellipsoïde à symétrie de révolution, on définit un paramètre de déformation  $\gamma$ :

$$\gamma \equiv \frac{3}{2} \frac{b^2 - a^2}{b^2 + 2a^2} \quad (V.23)$$

Si  $\gamma$  est petit, les équations (V.20) et (V.21) s'écrivent plus simplement sous la forme:

$$\left. \begin{aligned} \omega_{\perp} = \omega_x = \omega_y &\approx \omega_o \left( 1 + \frac{1}{5} \gamma \right) \\ \omega_z &\approx \omega_o \left( 1 - \frac{2}{5} \gamma \right) \\ \omega_o^3 &\approx \omega_{\perp}^2 \omega_z \left\{ 1 - \frac{3\gamma^2}{25} \right\}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (V.24)$$

### V.2.2.- Interprétation des résultats dans le modèle classique.

#### V.2.2.1.- Ajustage des résultats expérimentaux:

##### a) Agrégats ionisés:

L'équation (V.16) de la section efficace permet d'ajuster les résultats expérimentaux pour les agrégats  $Na_9^+$ ,  $Na_{21}^+$ ,  $K_9^+$  et  $K_{21}^+$  en utilisant  $\hbar\omega_o$ ,  $\sigma_{\max}$  et  $\Gamma$  comme paramètres. Les valeurs obtenues sont les suivantes:



	$K_9^+$	$K_{21}^+$	$Na_9^+$	$Na_{21}^+$
$\hbar\omega_0$	1.93 eV	1.98 eV	2.62 eV	2.65 eV
$\hbar\Gamma$	0.22 eV	0.16 eV	0.29 eV	0.23 eV
$\sigma_{max}$	26 Å <sup>2</sup>	88 Å <sup>2</sup>	12.5 Å <sup>2</sup>	50 Å <sup>2</sup>

D'autre part, d'après le modèle présenté, les agrégats  $Na_{11}^+$  sont ellipsoïdaux: l'équation (V.22) doit donc être utilisée pour ajuster le profil de section efficace. En choisissant trois paramètres pour chaque pic ( $\hbar\omega_1$ ,  $\sigma_{max,1}$ ,  $\Gamma_1$  et  $\hbar\omega_2$ ,  $\sigma_{max,2}$  et  $\Gamma_2$ , respectivement), nous obtenons les valeurs suivantes:

	$Na_{11}^+$	
$\hbar\omega_1$	2.21 eV	2.82 eV
$\hbar\Gamma_1$	0.18 eV	0.23 eV
$\sigma_{max,1}$	7.5 Å <sup>2</sup>	8.5 Å <sup>2</sup>

*b) Agrégats neutres:*

Comparons les résultats que nous avons obtenus pour les agrégats ionisés à ceux des agrégats neutres de même taille étudiés par d'autres groupes. Les premières mesures de section efficace de photoabsorption ont été réalisées par Knight ( Réf.[4]) par la méthode de déplétion. Les profils des agrégats sphériques  $Na_8$  et  $Na_{20}$  présentent une seule résonance principale et celui de  $Na_{10}$ , de forme ellipsoïdale, en compte deux.

Kappes ( Réf.[5]) a récemment renouvelé ces mesures pour les agrégats  $Na_8$  et  $Na_{20}$  avec une plus grande résolution ce qui lui a permis de mettre en

évidence des composantes plus petites au voisinage de la résonance principale.

En ce qui concerne les agrégats de potassium neutres, aucune mesure n'a été faite jusqu'à présent.

En utilisant la méthode d'ajustage décrite dans le paragraphe précédent pour les agrégats ionisés, les valeurs obtenues pour décrire la résonance collective des agrégats neutres sont:

	$\text{Na}_8^{(a)}$	$\text{Na}_{10}^{(b)}$		$\text{Na}_{20}^{(a)}$	
$\hbar\omega_o$	2.54 eV	2.02 eV	2.67 eV	2.42 eV	2.78 eV
$\hbar\Gamma$	0.22 eV	-	-	0.2 eV	0.4 eV
$\sigma_{\max}$	11 Å <sup>2</sup>	8 Å <sup>2</sup>	12 Å <sup>2</sup>	21 Å <sup>2</sup>	7.5 Å <sup>2</sup>

(a) d'après les mesures de Kappes ( Réf.[5])

(b) d'après les mesures de Knight ( Réf.[4]).

Nous constatons que les valeurs de la fréquence de résonance des agrégats neutres sont décalées vers les basses énergies par rapport à celles des ions. Malgré la simplicité du modèle classique présenté dans le paragraphe V.2.1., nous allons voir qu'il permet de comprendre les variations de la position de la résonance avec l'état de charge de l'agrégat.

La dépendance n'est pas décrite explicitement dans le modèle que nous avons présenté mais nous pouvons raisonner sur la modification produite sur la densité électronique ( équation (V.18)):

$$(\omega_{os})^2 = \frac{1}{3} \frac{e^2}{m\epsilon_0} \frac{N}{V} \quad (V.25)$$

Par rapport à l'agrégat neutre  $A_N$ , les  $N$  électrons de  $A_{N+1}^+$  sont soumis à une force de rappel plus forte due aux  $N+1$  ions ( $N$  pour  $A_N$ ), ce qui provoque une contraction du nuage électronique. La densité est donc plus élevée et la fréquence de résonance de l'ion est décalée vers les hautes énergies par rapport à celle de l'agrégat neutre ayant le même nombre d'électrons de valence. Cette dépendance est en accord avec les comportements observés.

Nous pouvons évaluer la contraction du nuage électronique de l'ion à partir des valeurs expérimentales des fréquences de résonance:

$$\frac{(\omega_{o}^{ion})^2}{(\omega_{o}^{neutre})^2} = \frac{V^{neutre}}{V^{ion}} = 1.072$$

ce qui représente une diminution de la densité électronique du neutre par rapport à celle de l'ion d'environ 7% .

*c) Valeurs calculées dans le modèle classique:*

D'après l'équation (V.18), les variations de la fréquence de résonance  $\omega_{os}$  sont liées aux modifications de la densité électronique. Il faut donc estimer la valeur de  $n$  pour calculer la valeur de la fréquence.

Supposons tout d'abord que la sphère est taillée dans le *métal infini* et que la densité n'est pas modifiée. Elle est donc égale à  $n^{sol}$  et le rayon de l'agrégat est:

$$R = r_s N^{1/3}$$

La fréquence  $\omega_{os}$  est alors:

$$\omega_{os} = \omega_p / \sqrt{3} \quad (V.26)$$

Avec cette estimation, la valeur de  $\omega_{os}$  est la même pour tous les agrégats, indépendamment de leur taille.

En réalité, l'existence d'une surface dans les agrégats modifie la densité électronique: le gaz des électrons de valence a tendance à s'étendre au delà de la surface définie par les ions. Le paramètre d'extension du nuage électronique est défini par la distance  $\delta$  de débordement des électrons par rapport au rayon  $R$  défini par les ions ( Réf.[20]).

Le rayon du gaz électronique est maintenant égal à:

$$R = r_s N^{1/3} + \delta \quad (V.27)$$

et  $\omega_{os}$  est

$$(\omega_{os})^2 = \frac{1}{3} \frac{e^2 N}{m \epsilon_0 (r_s N^{1/3} + \delta)^3}$$

soit

$$\omega_{os} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \left\{ 1 + \frac{\delta}{r_s N^{1/3}} \right\}^{-3/2} \quad (V.28)$$

Nous constatons dans l'équation (V.28) que la fréquence obtenue varie avec la taille de l'agrégat: sa valeur augmente avec le nombre  $N$  d'atomes en accord avec les résultats expérimentaux.

La valeur du paramètre de  $\delta$  pour les agrégats d'alcalin a été calculée quantiquement et varie peu avec la taille ( Réf.[20]). Les valeurs de  $r_s$  et de  $\delta$  utilisées sont présentées dans le tableau suivant:

	$r_s$ (Å)	$\delta$ (Å)
potassium	2.57	0.83
sodium	2.08	0.94

Les valeurs de  $r_s$  sont celles obtenues pour le métal massif ( Réf.[22]).

Comparons les valeurs de  $\omega_{os}$  obtenues expérimentalement à celles calculées en utilisant les expressions (V.26) et (V.28).

(eV)	Sodium					
	$Na_8$	$Na_9^+$	$Na_{10}$	$Na_{11}^+$	$Na_{20}$	$Na_{21}^+$
$\hbar\omega_o^{exp}$	2.53	2.62	2.46	2.62	2.57	2.65
$\hbar\omega_p$ (V.11)	6.2					
$\hbar\omega_o$ (V.26)	3.58					
$\hbar\omega_o$ (V.28)	2.64	-	2.69	-	2.84	-

(eV)	Potassium			
	$K_9$	$K_9^+$	$K_{21}$	$K_{21}^+$
$\hbar\omega_o^{exp}$	-	1.93	-	1.98
$\hbar\omega_p$ (v. )	4.43			
$\hbar\omega_o$ (v. )	2.56			
$\hbar\omega_o$ (v. )	2.04	-	2.16	-

Pour  $Na_{10}$  et  $Na_{11}^+$ ,  $\hbar\omega_o^{exp}$  est obtenu grace à l'équation (V.24) et pour  $Na_{20}$ ,  $\hbar\omega_o^{exp}$  est obtenu en faisant la moyenne pondérée des deux pics présents dans le profil.

Nous constatons que les valeurs calculées sont encore supérieures aux valeurs expérimentales ( de l'ordre de 5%). Cette différence entre les valeurs calculées dans le modèle du jellium et les valeurs expérimentales ( Réf.[24]) existe aussi dans le solide: elle est attribuée à des effets plus subtils tels la polarisabilité des ions, la masse effective, etc...

D'après les calculs présentés, les agrégats  $\text{Na}_{20}$  et  $\text{Na}_{21}^+$  sont sphériques et pourtant présentent eux-aussi deux composantes. L'interprétation liée à une déformation n'est donc pas suffisante.

### V.2.3.- Excitation monoélectronique.

L'existence d'une structure dans le spectre de photoabsorption de  $\text{Na}_{21}^+$  peut s'interpréter en supposant que le profil correspondant à la résonance géante est modifié par la présence d'une transition monoélectronique proche en énergie. Supposons que le profil de la transition monoélectronique soit d'allure lorentzienne:

$$\chi^{\text{mono}} = \frac{F \omega_e^2}{\omega_e^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (\text{V.29})$$

où  $\omega_e$  définit l'énergie à laquelle est centrée la transition, F l'intensité maximum et  $\gamma$  est sa largeur.

Si le milieu présente uniquement cette transition, la constante diélectrique est

$$\epsilon^{\text{mono}} = 1 + \frac{F \omega_e^2}{\omega_e^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (\text{V.30})$$

et elle décrit la réponse du système à un champ externe

$$\epsilon^{\text{mono}} V^{\text{total}} = V^{\text{ext}} \quad (\text{V.31})$$

De la même manière, si le milieu présente uniquement l'excitation collective, la constante diélectrique est telle que

$$\epsilon^{\text{plasm}} V^{\text{total}} = V^{\text{ext}} \quad (\text{V.32})$$

avec

$$\epsilon^{\text{plasm}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad \text{avec } \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{Vm\epsilon_0} \quad (\text{V.33})$$

Supposons maintenant que les deux effets soient présents dans le milieu. Au premier ordre, nous pouvons supposer que chaque type d'excitation est ressentie par l'autre comme une contribution au champ externe appliqué:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon^{\text{plasm}} V^{\text{total}} &= V^{\text{mono}} + V^{\text{ext}} \\ \epsilon^{\text{mono}} V^{\text{total}} &= V^{\text{plasm}} + V^{\text{ext}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.34})$$

et le champ total contient les termes suivants

$$V^{\text{total}} = V^{\text{plasm}} + V^{\text{mono}} + V^{\text{ext}}$$

La constante diélectrique totale du milieu est telle que

$$\epsilon V^{\text{total}} = V^{\text{ext}} \quad (\text{V.35})$$

En additionnant les équations (V.34) et en leur soustrayant l'expression (V.35) qui définit  $\epsilon$ , nous obtenons

$$\boxed{\epsilon = \epsilon^{\text{plasm}} + \epsilon^{\text{mono}} - 1} \quad (\text{V.36})$$

c'est-à-dire

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + \frac{F \omega_e^2}{\omega_e^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (\text{V.37})$$

Un calcul similaire à celui réalisé dans le paragraphe V.2.1.1. nous donne la section efficace d'une sphère taillée dans ce milieu

$$\sigma(\omega) = \alpha_N \frac{\omega}{c} \operatorname{Im} \left\{ \frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+2} \right\} \quad (\text{V.38})$$

dans laquelle apparaissent maintenant les paramètres  $\omega_e$ ,  $\omega_o = \omega_p / \sqrt{3}$ ,  $\gamma$ ,  $\Gamma$  et  $F$ .

L'équation (V.38) nous permet d'ajuster les points expérimentaux en faisant varier les valeurs des paramètres. Les valeurs obtenues sont les suivantes

	$\text{Na}_{21}^+$		$\text{Na}_{21}^+$
$\hbar\omega_e$	2.65 eV	$\hbar\omega_o$	2.65 eV
$\hbar\gamma$	0.01 eV	$\hbar\Gamma$	0.23 eV
$F$	0.0006	$\sigma_{\max}$	50 $\text{\AA}^2$

Les valeurs de  $\omega_o$  et de  $\Gamma$  sont celles données dans le tableau page 16.

Le modèle présenté est très simple et n'apporte aucune preuve quant à la nature de la structure observée. Le terme croisé entre  $\varepsilon^{\text{plasm}}$  et  $\varepsilon^{\text{mono}}$  contenu dans l'expression de la section efficace explique le bon accord avec l'expérience.

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons vu que le comportement général des résonances collectives dans les agrégats d'alcalin se comprend dans un modèle classique. L'évaluation de la densité électronique est déterminante pour l'accord entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux. Une première estimation classique de ce paramètre a été présentée. Cependant, un calcul quantique est nécessaire d'une part, pour obtenir des valeurs plus précises et, d'autre part, pour étudier explicitement les variations avec la taille et l'état de charge de l'agrégat.



V.2.4.- Calculs quantiques de la section efficace de photoabsorption.

De nombreux calculs quantiques ont été réalisés récemment par de nombreux groupes pour décrire la section efficace de photoabsorption des agrégats d'alcalins. Nous nous proposons ici de résumer les résultats théoriques obtenus et de les comparer à nos résultats expérimentaux.

Comme dans le cas classique, le calcul quantique de la section efficace d'absorption nécessite l'évaluation de la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$ .

V.2.4.1.- Expression de  $\epsilon(\omega)$  dans l'approximation RPA:

Un calcul de type RPA est décrit dans la référence [10] pour les petites particules métalliques. Soient,  $\lambda$  la longueur d'onde du champ appliqué,  $\lambda_F$  la longueur d'onde de Fermi et  $L$  la dimension caractéristique du système. Supposons que  $\lambda \gg L \gg \lambda_F$ . Cette hypothèse équivaut à se placer dans un système homogène ( $1/\lambda \rightarrow 0$ ) et à utiliser l'approximation dipolaire électrique. Dans cette approximation, l'expression de la constante diélectrique dans l'espace réciproque est

$$\epsilon(\omega) = \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right] - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{N m} \sum_{i,j} \frac{(f_i - f_j) |\langle i | p_E | j \rangle|^2}{E_i - E_j - \hbar\omega}$$

(V.45)

où  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$  sont les états propres de l'hamiltonien non perturbé.

$p_E$  est la projection sur la direction du champ électrique appliqué de l'opérateur quantité de mouvement

$f_i$  est le facteur d'occupation de l'état  $|i\rangle$  donné par la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

Nous pouvons distinguer deux termes dans l'expression (V.45) de la constante diélectrique:

$$\epsilon^{\text{Drude}}(\omega) = \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right] \quad (\text{V.46})$$

$$\epsilon^{\text{quant}}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{N m} \sum_{i,j} \frac{(f_i - f_j) |\langle i | p_E | j \rangle|^2}{E_i - E_j - \hbar\omega} \quad (\text{V.47})$$

Le premier correspond à la valeur de la constante diélectrique obtenue dans le modèle de Drude qui supposent les électrons libres et indépendants. Le deuxième terme correspond aux corrections quantiques apportées par l'approximation RPA.

V.2.4.2.- Comparaison entre les valeurs expérimentales et les calculs quantiques.

De nombreux calculs quantiques ont été réalisés pour les agrégats de sodium ( RPA: réf.[11], TDLDA: réf.[12]). Pour les agrégats déformés  $\text{Na}_{10}$  et  $\text{Na}_{11}^+$ , la résolution du problème est plus complexe que pour les agrégats sphériques car il est nécessaire d'introduire une symétrie ellipsoïdale de l'agrégat ( Réf.[13,14]). Les résultats de ces calculs sont résumés dans le tableau suivant:

( eV )	$\text{Na}_8$	$\text{Na}_9^+$	$\text{Na}_{10}$	$\text{Na}_{11}^+$	$\text{Na}_{20}$	$\text{Na}_{21}^+$
exp	2.53	2.62	2.09-2.64	2.21-2.82	2.42-2.78	2.65
RPA <sup>a</sup>	2.80	3.10	-	-	2.60-2.90	3.00
TDLDA	2.72 <sup>b</sup>	-	2.14-2.94 <sup>c</sup>	-	<2.80> <sup>b</sup>	-

(a) réf.[11], (b) réf.[12], (c) réf.[14].

Nous pouvons apporter plusieurs commentaires à ces résultats:

\* Tout d'abord, nous constatons que les résultats théoriques sont en bon

accord avec les valeurs mesurées ce qui confirme l'interprétation du profil de photoabsorption des agrégats d'alcalins en terme d'excitation collective.

\* Contrairement au cas du  $\text{Na}_{21}^+$ , les calculs quantiques prédisent l'existence de deux pics pour l'agrégat  $\text{Na}_{20}$  en très bon accord avec l'expérience. Ce résultat peut se comprendre de la manière suivante: dans un agrégat neutre, la résonance géante est située plus près du potentiel d'ionisation que l'agrégat ionisé à même nombre d'électrons. Cela produit dans le cas du  $\text{Na}_{20}$  une plus grande dispersion de la force d'oscillateur ( Réf.[11]).

\* L'agrégat  $\text{Na}_{21}^+$  possède d'après tous les calculs quantiques effectués une seule composante et la seule interprétation existante actuellement de son profil est celle donnée dans le paragraphe V.2.3. qui invoque la présence d'une transition monoélectronique proche en énergie de la résonance collective.

Nous constatons cependant que, exception faite de l'approximation de Thomas-Fermi, les valeurs obtenues de la fréquence de résonance sont trop élevées. Certaines corrections peuvent être apportées à ces approximations pour expliquer ces différences.

#### V.2.4.3.- Corrections supplémentaires:

L'écart résiduel théorie-expérience peut être dû à

\* l'utilisation de l'approximation de la densité locale dans tous les calculs de type RPA présentés ( Réf.[15]). Cette approximation surestime l'écrantage car l'expression du potentiel d'échange et de corrélation est une fonction de la densité totale électronique et contient donc aussi la

contribution à  $\psi_1 \psi_1^*$  qui correspond à l'interaction de l'électron avec lui-même. Ce terme diminue l'interaction des électrons avec le champ appliqué puisqu'il est trop écranté et la polarisabilité du système est sous-évaluée. D'après l'équation (V.44), cela conduit à une fréquence de résonance trop petite.

Malgré les excellents résultats obtenus ( Réf.[21]), ce problème existe aussi dans les calculs effectués dans le cadre de la physique atomique. Cependant dans ces systèmes, l'erreur liée au surécrantage du potentiel appliqué est compensée par une autre erreur ( Réf.[15]) présente dans l'approximation LDA: les énergies de liaison des niveaux occupés les plus hauts sont trop faibles. Cela a pour conséquence d'une part, de prédire des potentiels d'ionisation trop faibles et d'autre part, de surestimer la densité de charge vers l'extérieur de l'atome et ainsi la polarisabilité.

Dans les atomes, l'excellent accord entre les calculs et les mesures est accidentel car les deux effets décrits se compensent pour les densités électroniques caractéristiques des orbitales atomiques. Dans le cas des agrégats, les densités sont beaucoup plus faibles et c'est le premier effet qui domine conduisant à un accord moins satisfaisant. Toutefois, ces différences n'impliquent pas que le modèle soit moins valable dans le cas des agrégats que dans celui des atomes.

Certains auteurs ( Réf.[15]) ont effectué des calculs en utilisant un terme d'échange et de corrélation différent pour corriger ce défaut de l'approximation "LDA". Cette correction porte le nom de *self-interaction correction* ( SIC) et le potentiel effectif choisi est du type:

$$V_{\text{eff}}^{\text{SIC}} [n]_i = V_{\text{eff}}^{\text{LDA}} [n] - V_{\text{eff}}^{\text{LDA}} [n_i] \quad \text{où } n_i = \psi_1 \psi_1^*$$

Le potentiel effectif de la LDA qui est indépendant de l'état est remplacé ici par un potentiel auquel on retire la contribution de

l'interaction de l'électron avec lui-même  $V_{\text{eff}}^{\text{LDA}}[n_1]$ . Ce potentiel complique beaucoup les calculs car il dépend de l'état  $\psi_1$  dans lequel se trouve l'électron au travers de sa densité  $n_1$ . Les calculs exacts de la polarisabilité dynamique n'ont pas été faits. Cependant des calculs utilisant une forme approchée du potentiel  $V_{\text{eff}}^{\text{SIC}}[n_1]$  ont montré que cette correction tend à rapprocher les valeurs théoriques des résultats expérimentaux.

\* Un autre "défaut" possible des approximations présentées et que certains auteurs ont tenté de corriger est celui qui est lié à l'utilisation du modèle du jellium. En effet, dans tous les calculs dont nous avons parlé, on suppose que la structure des coeurs ioniques peut être totalement négligée et que la densité d'électrons ne varie pas avec la taille et est égale à celle du solide. Même si le bon accord avec les résultats expérimentaux laisse à penser que cette approximation est raisonnable, on peut supposer que pour des calculs précis il est nécessaire de tenir compte de l'existence d'une structure. L'introduction d'une telle correction peut se faire en superposant au jellium des pseudopotentiels qui modélisent les ions et en minimisant l'énergie du système par rapport à la position de ces ions.

Des calculs de ce type ( Réf.[17]) ont été effectués et laissent à penser que la densité ionique n'est pas constante sur tout l'agrégat et qu'elle est plus importante près de la surface.

\* Le dernier effet dont nous allons parler est celui lié à la polarisabilité des ions. Si les ions sont polarisables, il faut tenir compte de leur contribution à la polarisabilité du système. L'importance de cette correction varie beaucoup d'un élément à l'autre. Pour les alcalins, les valeurs obtenues pour la fréquence de résonance du solide comparées à la fréquence classique  $\omega_p$  sont les suivantes:

	Li	Na	K
$\hbar\omega_p$	8.02	5.95	4.29
$\hbar\omega_p^*$	7.96	5.58	3.86
$\hbar\omega_p^{\text{exp}}$	7.17 <sup>[24]</sup>	5.78 <sup>[25]</sup>	3.80 <sup>[25]</sup>

$\hbar\omega_p$  est la valeur classique ( $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0}$ ),  $\hbar\omega_p^*$  est la même valeur corrigée de la polarisabilité des ions et  $\hbar\omega_p^{\text{exp}}$  est la valeur expérimentale.

Nous constatons que la correction est beaucoup plus faible pour le lithium que pour les autres alcalins, ce qui peut s'expliquer par la petite taille de l'atome de lithium qui contient très peu d'électrons et est donc peu polarisable. Cet effet est assez faible pour les métaux alcalins mais il peut devenir d'une importance primordiale lorsque les ions sont très polarisables et lorsque leur effet se situe dans la même région d'énergie que celle du plasmon. Le profil de la résonance plasmon s'en trouve alors fortement perturbé.

C'est le cas pour certains éléments présentant une résonance de forme dans l'une de leurs couches internes. Ainsi l'argent solide qui devrait présenter une résonance de plasmon à 9 eV lorsqu'on considère uniquement les électrons "s", en présente une située vers 4 eV à cause de l'influence de la résonance de forme des électrons "4d" ( Réf.[17,18]). Cette influence se retrouve aussi dans les agrégats d'argent dans lesquels la résonance géante dipolaire est située très loin de la valeur calculée classiquement ou quantiquement en ignorant les effets des ions ( Réf.[19]).

**V.3.- Conclusion.**

Les profils de section efficace de photoabsorption des agrégats d'alcalins présentent des résonances géantes dipolaires qui sont attribuées à l'excitation collective des électrons de valence de l'agrégat.

Les modèles quantiques collectifs donnent des valeurs de la fréquence de la résonance géante dipolaire qui sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux. Le petit décalage subsistant peut avoir différentes causes physiques dont l'importance relative est difficile à évaluer. Il ne faut donc pas espérer obtenir des valeurs précises des fréquences de résonance avec des modèles qui négligent ce genre d'effets.

REFERENCES:

- [1] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, J. Leygnier  
Chem. Phys. Lett. 164, 433 (1989).
- [2] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier  
Chem. Phys. Lett. 189 (1), 28 (1992).
- [3] C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner  
J. Chem. Phys. 90, 1492 (1988).
- [4] W. A. de Heer, K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Chatelain,  
W. D. Knight  
Phys. Rev. Lett. 59, 1805 (1987).
- [5] C. R. Wang, S. Pollack, D. Cameron, M. Kappes  
J. Chem. Phys. 93 3787 (1990).
- [6] S. Pollack, C. R. Wang, M. Kappes  
J. Chem. Phys. 94 (4) 2496 (1991).
- [7] W. Ekardt  
Phys. Rev. B 29, 1558 (1984).
- [8] E. Lipparini, S. Stringari  
Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters, 18, 193 (1991).
- [9] W. Ekardt  
Phys. Rev. B 31(10), 6360 (1985).
- [10] D. M. Wood, N. W. Aschroft  
Phys. Rev. B 25, 6255 (1982).
- [11] C. Yannouleas, R.A. Broglia, M. Brack, P. F. Bortignon,  
Phys. Rev. Lett. 63, 255 (1989).



- [12] S. Saito, G. F. Bertsch, D. Tomanek  
Phys. Rev. B **43**, 6804 (1991).
- [13] W. Ekardt, Z. Penzar  
Phys. Rev. B **43**, 1322 (1991-I).
- [14] W. Ekardt, Z. Penzar, A. Rubio  
Phys. Rev. B **42**(8), 5040 (1990-I).
- [15] P. Stampfli, K. H. Bennemann  
Phys. Rev. A **39**(3), 1007 (1989).
- [16] M. P. Iñiguez, M. J. Lopez, J. A. Alonso  
Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters, **11** 163 (1989).
- [17] T. Bornemann, J. Eickmans, A. Otto  
Solid Stat. Commun. **65**(5), 381 (1988).
- [18] A. Otto, E. Petri  
Solid Stat. Commun. **20**, 823 (1976).
- [19] J. Tiggesbäumler, L. Köller, H. O. Lutz, K. H. Meiwes Broer  
Chem. Phys. Lett. **190**, 42 (1992).
- [20] J. P. Perdew  
Condensed Matter Theories, vol 4  
ed J. Keller (Plenum N. Y. 1989).
- [21] A. Zangwill, P. Soven  
Phys. Rev. A, **21**(5) 1561 (1980).
- [22] "Solid State Physics"  
N. W. Ashcroft, N. D. Mermin  
Saunders College, HRW International Editions (1976).

- [23] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, J. Leygnier  
J. Chem. Phys. 93(10), 7449 (1990).
- [24] P. C. Gibbons, S. E. Schnatterly, J. J. Ritsko, J. R. Fields  
Phys. Rev. B 13, 2451 (1976).
- [25] A. vom Felde, J. Sprösser-Prou, J. Fink  
Phys. Rev. B 40(15), 10181 (1989-II).





IMPACT ELECTRONIQUE

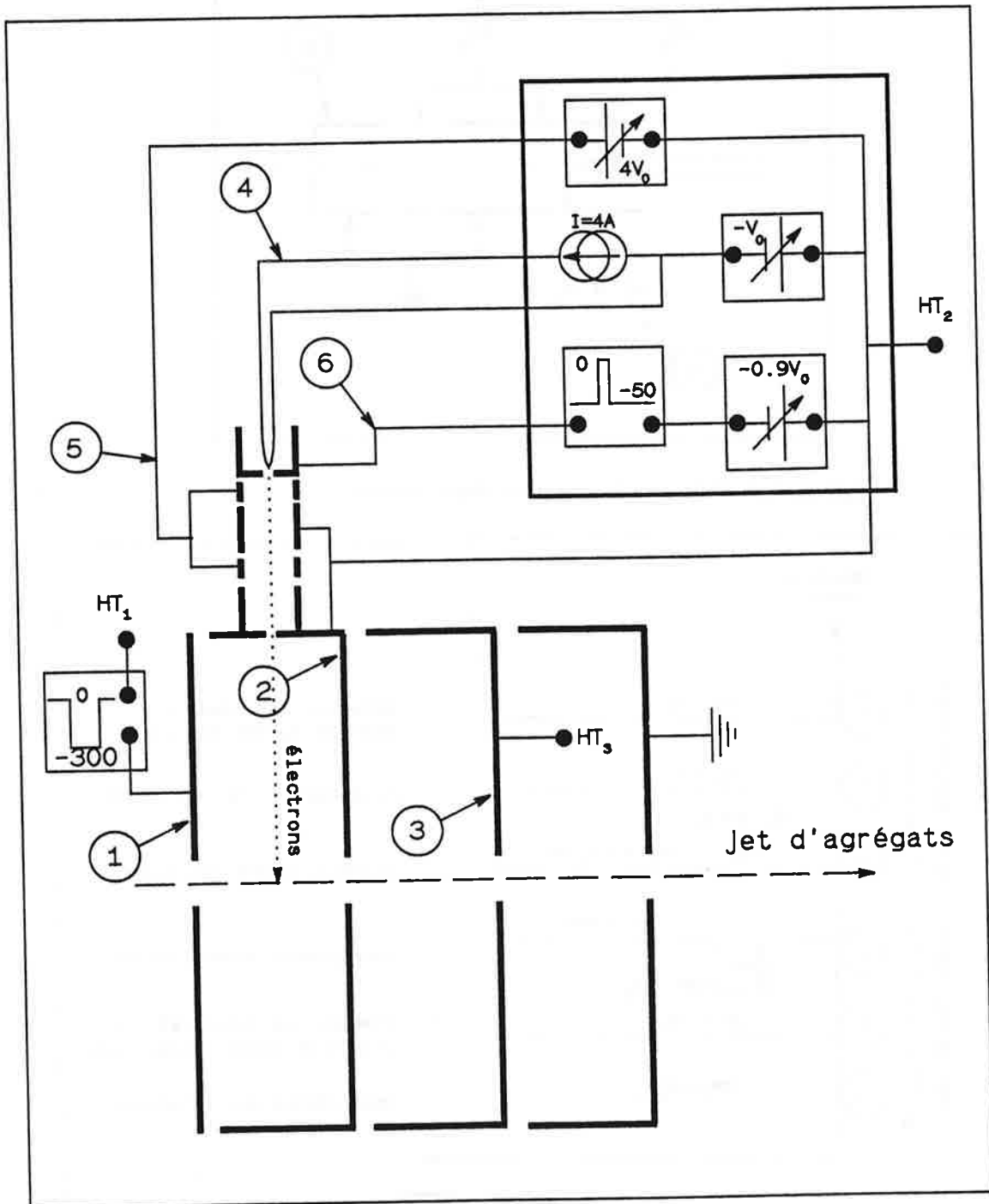


Figure A.1: Schéma de l'impact électronique et du système de plaques d'accélération ( Réf.[3]).

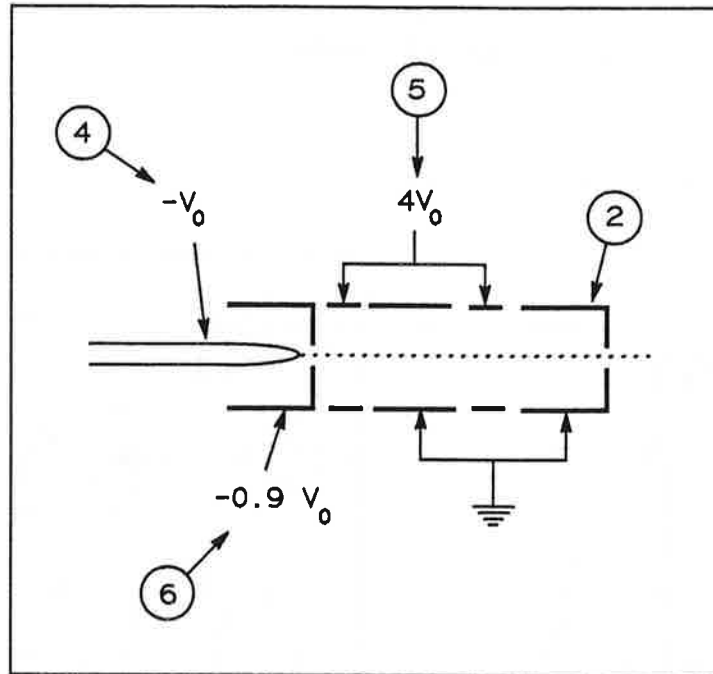


Figure A.2: Schéma de l'impact électronique.

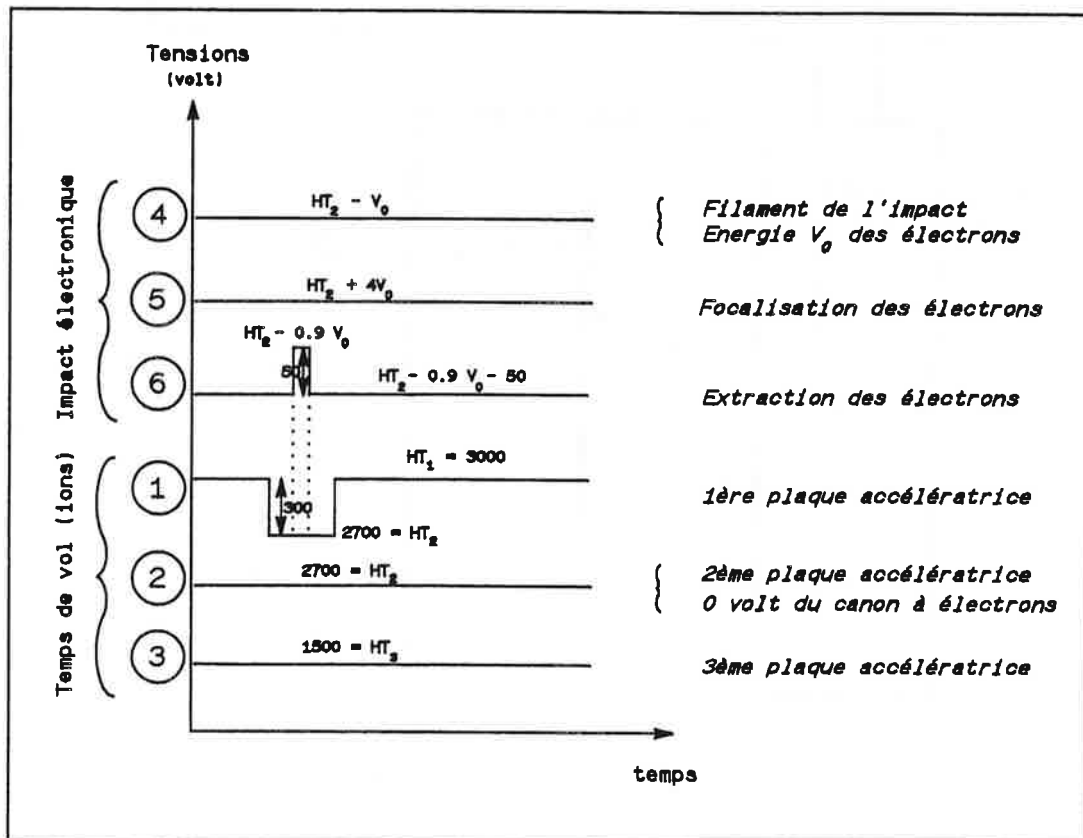
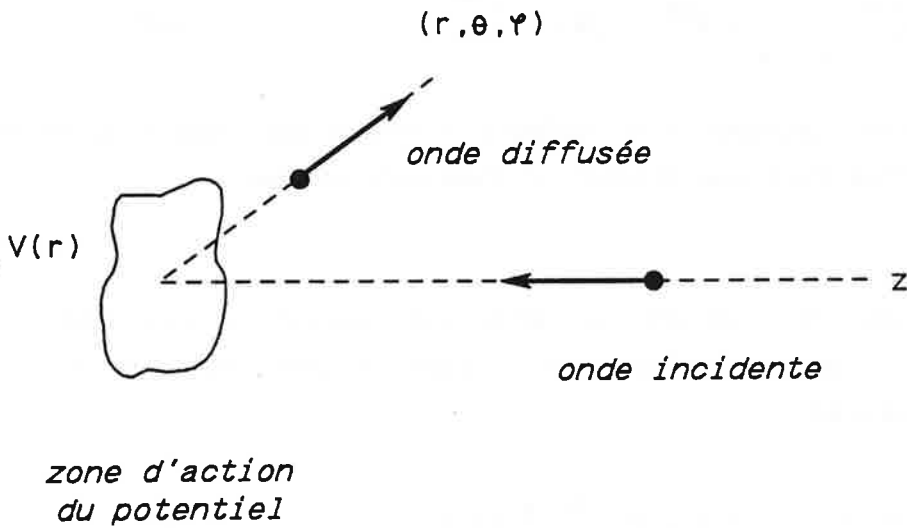


Figure A.3: Tensions appliquées aux différentes parties du système.

**APPENDICE B**  
**METHODE DES DEPHASAGES**

Dans cet appendice, nous décrivons la méthode des déphasages ( Réf.[1] et [2]).

Soit une particule de masse  $m$  diffusée par un potentiel central  $V(r)$ , tendant vers zéro à l'infini plus vite que  $1/r$ .



L'équation de Schrödinger du système est:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right\} \phi(r) = E \phi(r) \quad (B.1)$$

Calculons les états stationnaires de la particule pour  $E > 0$  et donc pour  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ .

$$\left\{ \nabla^2 + k^2 - U(r) \right\} \phi(r) = 0 \quad \text{avec } U(r) = 2mV(r) / \hbar^2 \quad (B.2)$$

Toutes les solutions de l'hamiltonien ne peuvent pas décrire le processus de diffusion. Les états stationnaires de diffusion  $v_k^{\text{diff}}$  doivent satisfaire les conditions suivantes: pour un potentiel tendant vers zéro, la particule se comporte comme une particule libre et la fonction d'onde à l'infini est une onde plane.

Lorsqu'on ajoute le potentiel, la forme asymptotique de la fonction d'onde possède en plus un terme correspondant à une onde sphérique due à la diffusion de l'onde plane par le potentiel et dont l'amplitude dépend de la direction  $(\theta, \varphi)$ . Nous avons donc:

$$v_k^{\text{diff}} \xrightarrow{r \rightarrow +\infty} e^{ikz} + f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{B.3})$$

Les états stationnaires de diffusion s'écrivent donc pour  $r$  grand comme la superposition d'une onde incidente et d'une onde diffusée.

Calculons les courants de probabilité associé à ces deux ondes. Pour une fonction d'onde  $\phi(\mathbf{r})$ , le courant de probabilité est défini par l'équation suivante:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{1}{m} \text{Re} \left[ \phi^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \phi(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{B.4})$$

L'onde incidente est  $\phi(\mathbf{r}) = e^{ikz}$  ce qui correspond à un courant:

$$J_{\text{inc}} = \frac{\hbar k}{m} \quad (\text{B.5})$$

L'onde diffusée est  $\phi(\mathbf{r}) = f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$ , ce qui correspond à un courant de probabilité  $J_d$  ( exprimé en coordonnées sphériques)



$$\left. \begin{aligned} (J_d)_r &= \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{r^2} |f_k(\theta, \varphi)|^2 \\ (J_d)_\theta &= \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{r^3} \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{i} f_k^*(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} f_k(\theta, \varphi) \right] \\ (J_d)_\varphi &= \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{r^3} \frac{1}{\sin \theta} \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{i} f_k^*(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} f_k(\theta, \varphi) \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.6})$$

Pour  $r$  grand, les termes  $(J_d)_\varphi$  et  $(J_d)_\theta$  sont négligeables face à  $(J_d)_r$  et donc le courant diffusé est radial. Le flux incident par unité de surface étant  $J_{\text{inc}} = \hbar k/m$ , le flux  $dF$  diffusé par unité de surface est égal à:

$$dF = \mathbf{J}_d \cdot d\mathbf{S} = (J_d)_r r^2 d\Omega = \frac{\hbar k}{m} |f_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = J_{\text{inc}} |f_k(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (\text{B.7})$$

Mais nous pouvons aussi définir la section efficace différentielle de diffusion comme le rapport entre le flux diffusé par unité de surface et le flux incident, ce qui conduit à l'expression:

$$\sigma(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{dF}{J_{\text{inc}}} \quad (\text{B.8})$$

En comparant les équations (B.7) et (B.8), on obtient

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2 \quad (\text{B.9})$$

Les états stationnaires de diffusion peuvent s'écrire dans une base d'états propres communs à  $H$ ,  $L^2$  et  $L_z$ , de la manière suivante:

$$v_k^{\text{diff}} = \sum C_{klm} \phi_{klm}(r)$$

avec  $\phi_{klm}(\vec{r}) = \frac{u_{kl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$  où  $u_{kl}(r)$  est solution de l'équation:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right\} u_{kl}(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} u_{kl}(r) \quad (\text{B.10})$$

avec la condition à l'origine  $u_{kl}(0) = 0$ . Pour un potentiel central, la symétrie de révolution autour de l'axe Oz implique que l'expression de  $v_k^{\text{diff}}$  ne contient que des fonctions  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  avec  $m = 0$ .

Nous voyons que le problème se réduit pour la partie radiale de la fonction d'onde à un problème à une dimension avec un potentiel effectif:

$$V_{\text{eff}}(r) = \begin{cases} V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} & \text{pour } r \geq 0 \\ \infty & \text{pour } r < 0 \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

Pour  $r$  grand, l'équation (B.10) se réduit à celle d'une particule libre et les solutions sont une superposition d'ondes planes:

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A e^{ikr} + B e^{-ikr} \quad (\text{B.12})$$

comme  $u_{kl}(0) = 0$ , il n'y a pas d'onde transmise et donc le courant incident est égal au courant diffusé, ce qui implique que  $|A| = |B|$ . Nous obtenons donc:

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C \sin \left( kr - l \frac{\pi}{2} + \delta_l \right) \quad (\text{B.13})$$

si  $\delta_l$  est égal à zéro, l'expression est le développement asymptotique d'une onde sphérique libre.

Cela nous permet d'écrire  $v_k^{\text{diff}}(r)$  sous la forme:

$$v_k^{\text{diff}}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_l^0(\theta) \left\{ \frac{e^{-l(kr-l\pi/2)} - e^{l(kr+l\pi/2)}}{2ikr} - \frac{e^{lkr}}{r} \frac{1}{k} e^{-l(\pi/2+\delta_l)} \sin \delta_l \right\} \quad (\text{B.14})$$

Le premier terme entre accolades correspond au développement asymptotique de l'onde plane  $e^{ikz}$ .  $v_k^{\text{diff}}(\mathbf{r})$  doit avoir la forme asymptotique donnée par l'équation (B.13), ce qui implique:

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_l^0(\theta) e^{l\delta_l} \sin \delta_l \quad (\text{B.15})$$

et donc la section efficace différentielle sera:

$$\sigma(k, \theta) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_l^0(\theta) e^{l\delta_l} \sin \delta_l \right|^2 \quad (\text{B.16})$$

On en déduit la section efficace totale en intégrant sur les angles et en utilisant la relation d'orthonormalisation des harmoniques sphériques:

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (\text{B.17})$$

Nous constatons qu'il est possible de calculer la section efficace de diffusion à partir des déphasages de l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente. Cette méthode n'est utilisable que si le potentiel produit un nombre de déphasages  $\delta_l$  fini. C'est le cas en particulier pour les potentiels de courte portée.

REFERENCES:

- [1] "The Theory of Atomic Collisions"  
N. F. Mott, H. S. Massey, page 19  
Ed. Oxford, Clarendon (1965).
  
- [2] "Mécanique Quantique"  
C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, page 912  
Ed. Hermann (1986).
  
- [3] P. W. Erdman, E. C. Zipf  
Rev. Sci. Instrum. 53(2), 225 (1982).





INTRODUCTION	p.1
--------------	-----

---

**CHAPITRE I: TECHNIQUES DE FORMATION, D'IONISATION ET DE SPECTROMETRIE  
DE MASSE DES AGREGATS.**

<b>I.1.- Formation des agrégats</b>	p.4
I.1.1.- <u>Source à détente adiabatique</u>	p.4
I.1.2.- <u>Source à condensation gazeuse</u>	p.7
<b>I.2.- Ionisation et spectrométrie de masse</b>	p.10
I.2.1.- <u>Ionisation</u>	p.10
I.2.1.1.- L'ionisation pour le tri en masse	p.11
a) <i>L'ionisation par laser</i>	p.11
b) <i>L'ionisation par impact électronique</i>	p.13
I.2.1.2.- L'ionisation utilisée comme sonde	p.13
I.2.2.- <u>Spectrométrie de masse</u>	p.14
I.2.2.1.- Temps de vol	p.14
I.2.2.2.- Spectrométrie de masse continue	p.16
a) <i>Filtre de Wien</i>	p.16
b) <i>Quadrupole</i>	p.18
<b>I.3.- Quelques exemples de spectres de masse obtenus</b>	p.21
I.3.1.- <u>Agrégats de métaux alcalins</u>	p.21
I.3.2.- <u>Agrégats de terres rares</u>	p.24
I.3.3.- <u>Agrégats d'antimoine</u>	p.28
I.3.4.- <u>Agrégats de lithium oxydés</u>	p.31
I.3.5.- <u>Autres agrégats possibles</u>	p.33
<b>I.4.- En conclusion</b>	p.34
<b>Références</b>	p.35

**CHAPITRE II: STABILITE DES AGREGATS.**

<b>II.1.- Evaporation unimoléculaire. Ensemble en évaporation</b>	p.37
II.1.1.- <u>Evaporation unimoléculaire. Canaux de fragmentation</u>	p.37
II.1.2.- <u>Notion d'ensemble en évaporation. Energie de dissociation</u>	p.41
<b>II.2.- Technique expérimentale</b>	p.43
II.2.1.- <u>Dispositif</u>	p.43
II.2.2.- <u>Principe de mesure</u>	p.45
II.2.2.1.- Mesure des canaux de dissociation	p.45
II.2.2.2.- Mesure des taux de dissociation Energies de dissociation	p.46
<b>II.3.- Evaporation unimoléculaire des agrégats d'alcalins</b>	p.49
<b>II.4.- Evaporation unimoléculaire des agrégats d'antimoine</b>	p.52
<b>Références</b>	p.59



## CHAPITRE III: EFFETS COLLECTIFS DANS UN SYSTEME A N PARTICULES.

III.1.- Introduction.	p.60
III.2.- Hamiltonien d'un système à N particules non perturbé.	p.67
III.2.1.- <u>Hamiltonien exact.</u>	p.67
III.2.2.- <u>Résolution approchée du problème de N électrons en interaction.</u>	p.70
III.2.2.1.- Approximation à une particule dans un champ moyen.	p.70
a) <i>Description générale.</i>	p.70
b) <i>Formalisme de la fonctionnelle de la densité.</i>	p.71
III.2.2.2.- Méthode variationnelle.	p.72
III.2.2.3.- Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.	p.72
III.2.2.4.- Corrélations.	p.76
III.3.- Réponse du système à un champ externe.	p.79
III.3.1.- <u>Description dynamique dans l'espace réel d'un processus de photoexcitation ou de photoionisation.</u>	p.79
III.3.2.- <u>Calcul de la réponse d'un système soumis à une excitation.</u>	p.82
III.3.2.1.- Hamiltonien exact.	p.82
III.3.2.2.- Approximations à une particule dans un potentiel moyen.	p.85
a) <i>Description générale.</i>	p.85
b) <i>Approximation de Lindhard (RPA) et approximation de la densité locale dépendante du temps (TDLDA).</i>	p.89
III.4.- En conclusion.	p.92
Références	p.94

**CHAPITRE IV: RESONANCE DE FORME DANS LES AGREGATS D'ANTIMOINE.**

<b>IV.1.- Effets collectifs dans l'atome: résonance de forme.</b>	p.97
IV.1.1.- <u>Description générale.</u>	p.97
IV.1.1.1.- Introduction.	p.97
IV.1.1.2.- Caractéristiques expérimentales.	p.97
IV.1.1.3.- Conditions d'observation d'effets collectifs dans une transition atomique.	p.99
a) <i>Corrélations fortes.</i>	p.99
b) <i>Temps de réponse.</i>	p.102
IV.1.2.- <u>Modèle quantique de diffusion par un puits de potentiel.</u>	p.103
IV.1.2.1.- Hypothèses.	p.103
IV.1.2.2.- Application de la méthode des déphasages aux résonances de forme. Transitions $d \rightarrow f$ .	p.104
IV.1.2.3.- Loi de variation du profil d'une résonance de forme.	p.110
<b>IV.2.- Procédures expérimentales utilisées dans l'étude de la couche interne "4d" de l'antimoine atomique: en phase gazeuse, en phase condensée et dans l'agrégat.</b>	p.112
IV.2.1.- <u>Antimoine atomique en phase vapeur.</u>	p.112
IV.2.2.- <u>Antimoine atomique en phase condensée.</u>	p.115
IV.2.2.1.- Principe de la photoémission.	p.115
IV.2.2.2.- Mesures de photoémission de l'atome d'antimoine dans le solide.	p.117
IV.2.3.- <u>Antimoine atomique dans les agrégats.</u>	p.122
IV.2.3.1.- Procédure expérimentale.	p.122
a) <i>Montage expérimental.</i>	p.122
b) <i>Source de photons.</i>	p.122
c) <i>Principe de mesure.</i>	p.124

<b>IV.3.- Résultats et discussion.</b>	p.127
IV.3.1.- <u>Résultats obtenus dans l'antimoine atomique en phase gazeuse et solide.</u>	p.127
IV.3.2.- <u>Résultats obtenus dans les agrégats.</u>	p.130
IV.3.2.1.- Identification des structures.	p.130
a) <i>Structures en dessous du seuil d'ionisation du niveau "4d".</i>	p.130
b) <i>Structures au dessus du seuil d'ionisation du niveau "4d".</i>	p.132
IV.3.2.2.- Variations de l'intensité des spectres de photoionisation avec la taille	p.137
IV.3.2.3.- Variations de l'intensité de la résonance avec les conditions de formation des agrégats	p.137
IV.3.3.- <u>Discussion.</u>	p.139
IV.3.3.1.- Effets liés à la fragmentation.	p.139
a) <i>Etat dissociatif.</i>	p.139
b) <i>Relaxation en énergie de vibration.</i>	p.140
c) <i>Fission.</i>	p.141
IV.3.3.2.- Effets liés à l'excitation.	p.142
a) <i>Modification du potentiel.</i>	p.142
b) <i>Transfert de la force d'oscillateur vers une autre transition.</i>	p.144
<b>IV.- En conclusion.</b>	p.146
<b>Références</b>	p.147

**CHAPITRE V: RESONANCES GEANTES DANS LES AGREGATS D'ALCALINS.**

<b>V.1.- Mesures des sections efficaces de photoabsorption des agrégats d'alcalins.</b>	p.149
V.1.1.- <u>Dispositif expérimental.</u>	p.150
V.1.2.- <u>Principe de mesure: spectroscopie par photoévaporation.</u>	p.152
V.1.3.- <u>Sections efficaces des agrégats de sodium et de potassium.</u>	p.156
<b>V.2.- Interprétation et discussion des résultats expérimentaux.</b>	p.159
V.2.1.- <u>Calcul classique: modèle de Drude.</u>	p.160
V.2.1.1.- Agrégats sphériques.	p.160
V.2.1.2.- Agrégats déformés.	p.163
V.2.2.- <u>Interprétation des résultats dans le modèle classique.</u>	p.164
V.2.2.1.- Ajustage des résultats expérimentaux.	p.164
a) <i>Agrégats ionisés.</i>	p.164
b) <i>Agrégats neutres.</i>	p.165
c) <i>Valeurs calculées dans le modèle classique.</i>	p.167
V.2.3.- <u>Excitation monoélectronique.</u>	p.170
V.2.4.- <u>Calculs quantiques de la section efficace de photoabsorption.</u>	p.173
V.2.4.1.- Expression de $\varepsilon(\omega)$ dans l'approximation de RPA.	p.173
V.2.4.2.- Comparaison entre les valeurs expérimentales et les calculs quantiques.	p.174
V.2.4.3.- Corrections supplémentaires.	p.175
<b>V.3.- Conclusion.</b>	p.178
<b>Références</b>	p.180

## Sommaire

---

<b>Appendice A</b>	p.183
<b>Appendice B</b>	p.185
<b>Références</b>	p.190



## RESUME

Les effets collectifs, conséquence essentielle des interactions entre particules dans un système à N corps, ont été étudiés dans les agrégats.

Préalablement à leur étude spectroscopique, la stabilité des agrégats d'antimoine a été étudiée en mesurant leur évaporation unimoléculaire. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus préalablement pour les agrégats d'alcalins, révèle dans le cas de l'antimoine une liaison fortement influencée par la structure géométrique des ions et non pas comme dans le cas des métaux alcalins, une liaison qui dépend uniquement du nombre d'électrons de valence.

Deux types d'effets collectifs de nature différente sont observés: le premier, d'origine atomique, a été étudié dans les agrégats d'antimoine. Dans l'atome d'antimoine, il correspond à l'excitation de l'ensemble des électrons de la sous-couche "4d" ce qui se traduit dans le profil de photoionisation de ce niveau par une intense résonance (résonance de forme). Cette caractéristique atomique a été sondée dans les agrégats par spectroscopie de photoionisation à l'aide du rayonnement de synchrotron. Les spectres de photoionisation observés dépendent d'une manière critique de la taille de l'agrégat mais aussi, à taille fixée avec les conditions de formation de l'agrégat. Cette constatation met en évidence l'existence d'un couplage important entre les propriétés des électrons "4d" et la structure géométrique de l'agrégat.

Le second effet collectif est associé à l'excitation collective du nuage électronique formé par les électrons de valence qui assure la cohésion des agrégats métalliques. Les sections efficaces de photoabsorption des agrégats d'alcalins (sodium et potassium) ont été sondées par spectroscopie de photofragmentation. Les profils obtenus sont dominés par une forte résonance, similaire à celles observées dans les noyaux.

Mots clés:

Agrégats	Résonance de forme
Effets collectifs	Décomposition unimoléculaire
Antimoine	Alcalins
Synchrotron	Plasmons

