

BIBLIOTHÈQUE
LABORATOIRE AIME COTTON
CAMPUS D'ORSAY - BAT 505
91405 ORSAY CEDEX

UNIVERSITE PARIS 7

U.F.R. de PHYSIQUE

Thèse de doctorat présentée par:

Alain SARFATI

**SUJET: EFFETS COLLECTIFS DANS LES AGRÉGATS D'ALCALINS.
EVOLUTION AVEC LA TAILLE.**

Soutenue le 19 mai 1993 devant la commission d'examen:

C. Bréchnignac

Ph. Cahuzac

J.P. Connerade (rapporteur)

C. Guet

J.C. Lévy

D. Spanjaard

J. Treiner (rapporteur)

SECRET
NOT TO BE RELEASED
FOR THE UNITED STATES
ARMY

Merci

Dire Merci est une des choses les plus agréables à faire, et l'une des plus belles, pour peu que ce Merci soit sincère. Et je garderai toute sa beauté à cette page en remerciant Catherine BRECHIGNAC qui m'a accueilli dans son laboratoire, ainsi que Philippe CAHUZAC pour avoir tous deux guidé mes premiers pas dans la "vraie" physique, au sein d'une équipe performante.

Je ne sais plus exactement pourquoi, tant les raisons sont nombreuses, mais je tiens également à dire quelque chose comme Merci à ma "petite soeur", au "chimiste parfait", au "plongeur intemporel", au "héros", à "l'étudiant breton" et au "déménageur danois". Alors Merci, peut être simplement d'exister.

Seule une vision qui s'arrêterait au bout de mon nez (!) me ferait oublier tous les techniciens, mécaniciens, dessinateurs du laboratoire Aimé Cotton, sans le savoir-faire (touchant parfois à l'Art) desquels, les expériences qui sont la substance de cette thèse, n'eurent pas été possibles.

Je n'oublierais en aucun cas Setra, à qui si je dois dire Merci, je dois également dire Pardon. Merci pour ta gentillesse et Pardon pour mes pitreries. Merci aussi à Valérie pour avoir retapé sans jamais perdre le sourire les textes auxquels j'apportais sans cesse des modifications, ainsi qu'à Bernard pour les dessins qu'il a si soigneusement baclés.

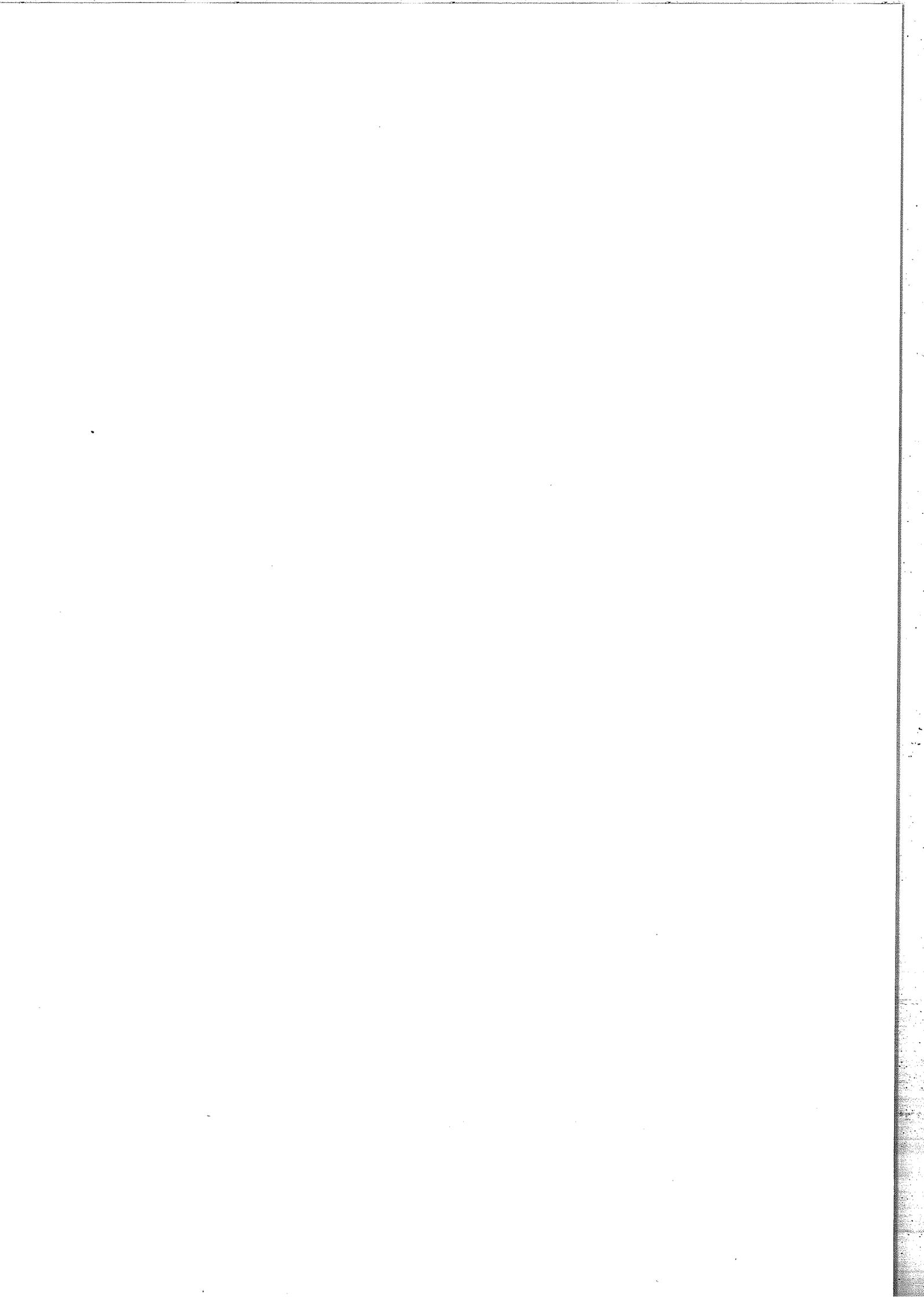
Je voudrais profiter de cette page pour saluer tous les joyeux lurons qu'il m'a été donné de cotoyer durant ces trois années, qu'ils viennent du Brésil, du Canada, de Tunisie, du Maroc, d'Algérie et même de France.

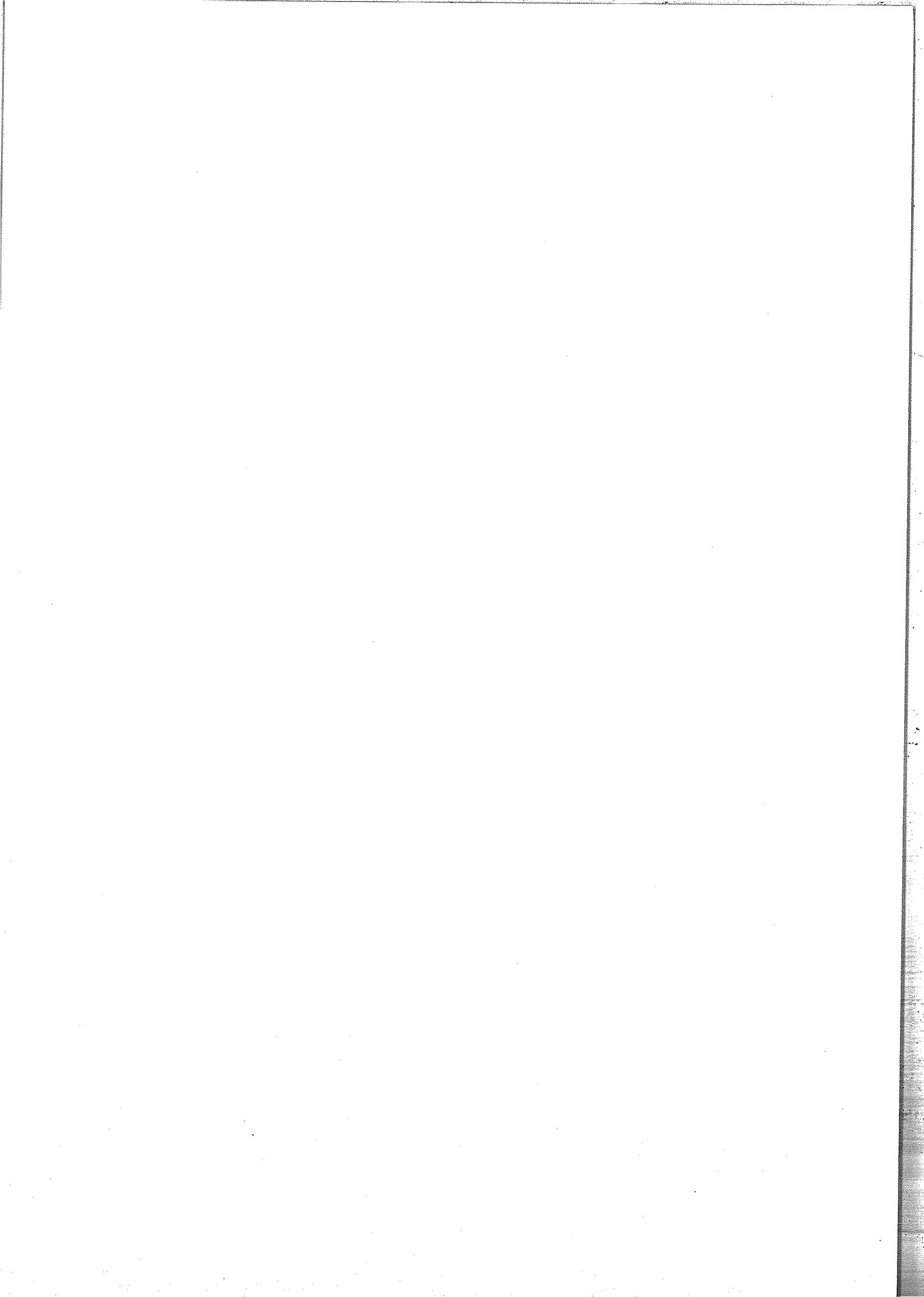
*Merci encore à mes parents de m'avoir fait, à Annie, à André, à mon Père
Merci à Mazal de m'avoir supporté.*

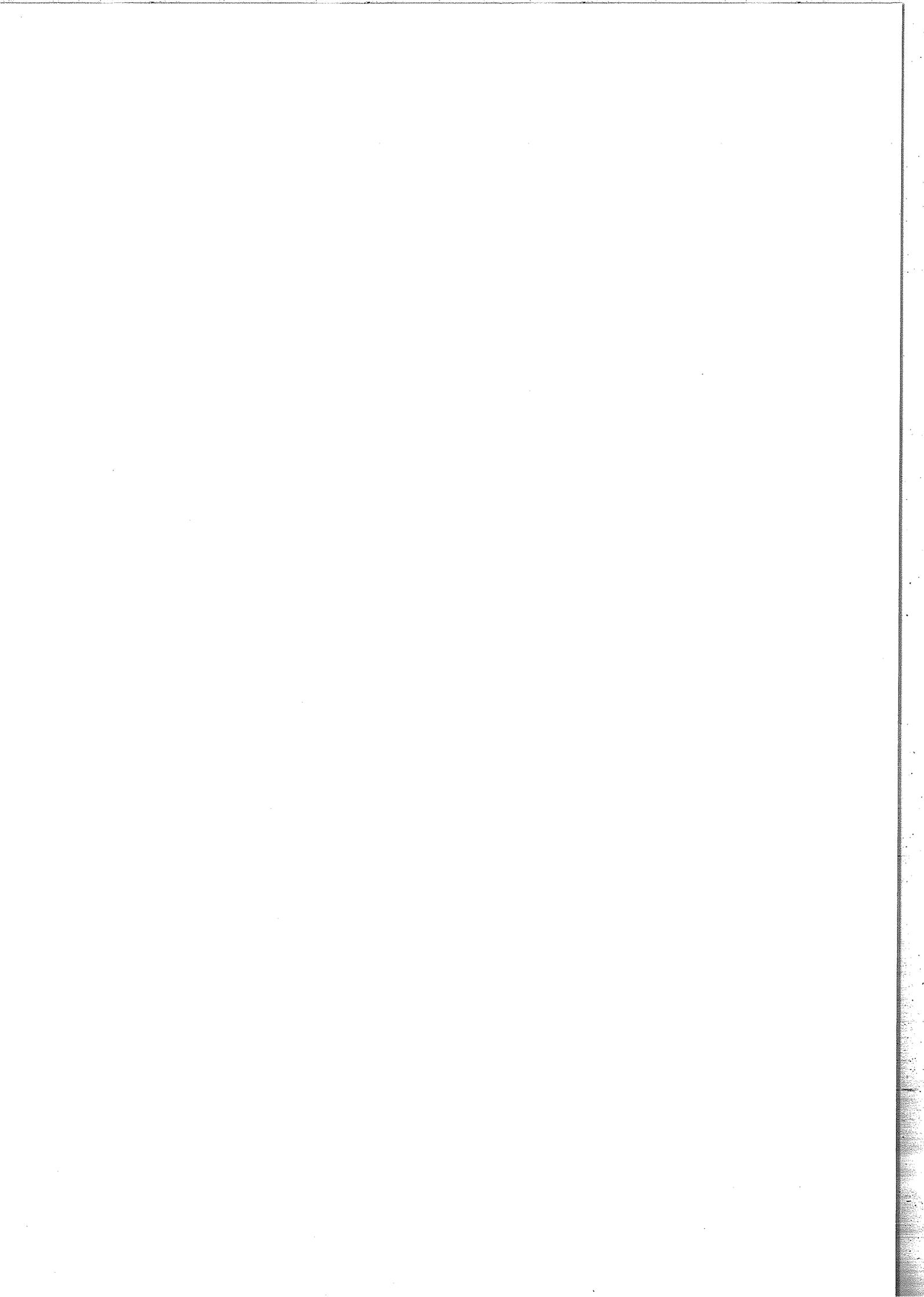
Le temps est passé,

La page est finie,

Il me semble avoir encore des Choses à dire...







I INTRODUCTION

Partant de l'observation, la Physique a toujours cherché à expliquer la matière, en conjecturant d'abord, puis en détectant ses composants les plus ultimes. Dans cette quête de l'infiniment petit, il semble clair que le rêve d'expliquer les propriétés de la matière condensée, à partir des lois régissant quarks et leptons dont elle est constituée, doit rester du domaine du songe, tant les échelles d'énergie et les symétries des lois régissant ces domaines sont différentes.

Par contre, entre l'atome et le solide la disjonction est moins nette, et l'atome est d'ailleurs considéré comme la plus petite représentation d'un corps. Comment se fait le passage de l'atome au solide, comment évoluent leurs propriétés respectives qui sont si différentes...

Autant de questions qui sont du domaine de la physique des agrégats, qui prend le parti de reconstruire la matière plutôt que de la casser.

Les agrégats d'alcalins.

Parmi tous les atomes pouvant constituer des agrégats, il en est une espèce dont la "simplicité" est remarquable, il s'agit des agrégats d'alcalins. Leur simplicité provient du fait que l'électron s de valence de chacun des atomes constituant l'agrégat se trouve délocalisé. C'est la naissance de la liaison métallique. Ces électrons étant responsables de la plupart des propriétés des agrégats métalliques, en particulier la stabilité. Il s'en suit qu'une bonne modélisation de ces agrégats peut être réalisée en considérant un gaz de fermions, les électrons, dans un puits de potentiel. Ce qui présente une analogie certaine avec la physique nucléaire dont plusieurs notions en sont extraites: nombres magiques, supercouches, résonances géantes. Le spectre de masses présenté figure I.1 montre les abondances relatives des agrégats produits au laboratoire par détente adiabatique. Les cassures dans les abondances relatives des intensités correspondent aux fermetures de couches électroniques.

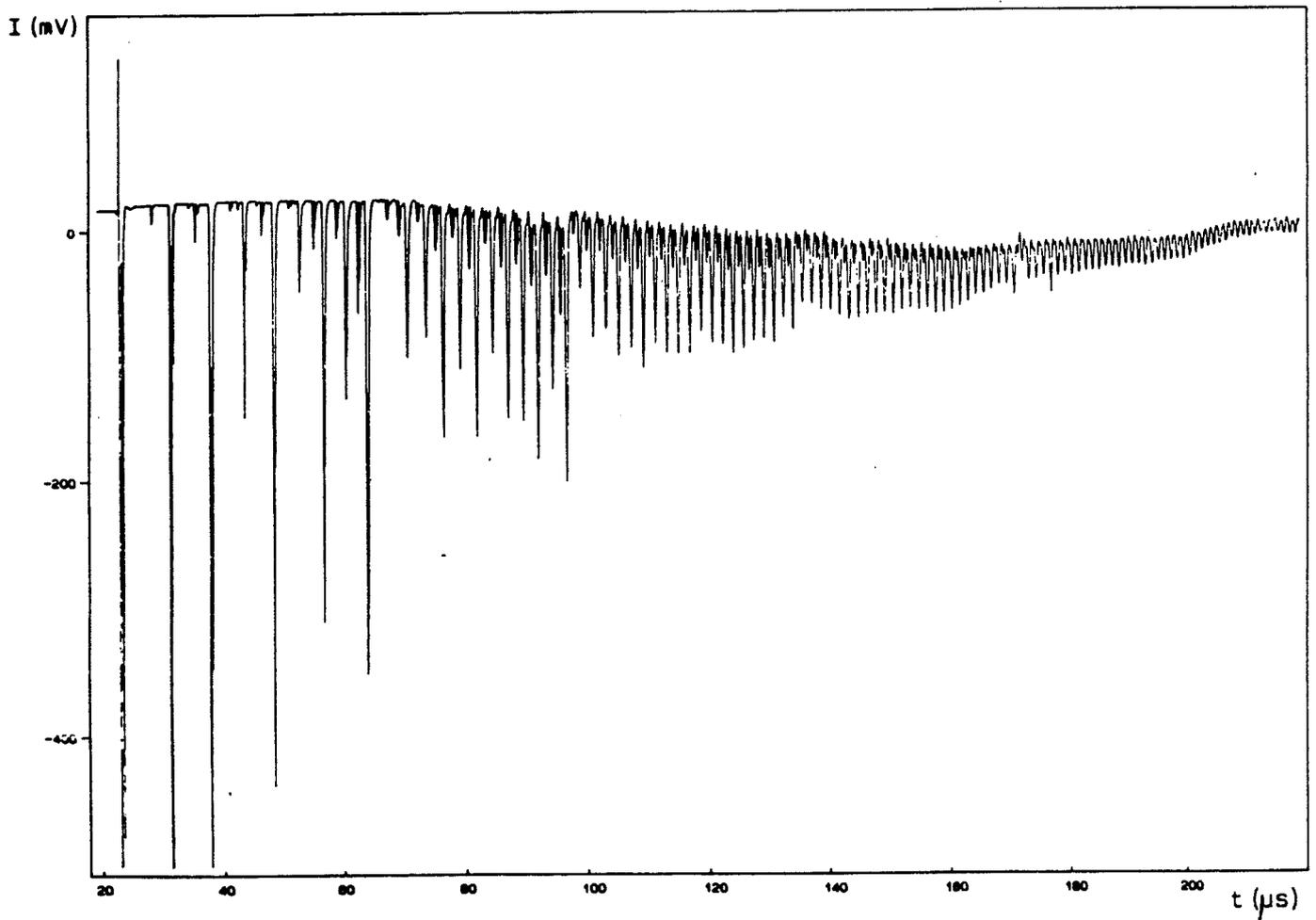


Fig.I.1

Spectre de masses d'agrégats de potassium.

Il existe dans le jet des agrégats hétérogènes NaK_{n-1}^+ (noircis) dont les abondances relatives ont les mêmes caractéristiques que les agrégats K_n^+ .

Ce gaz de fermions, contrairement au noyaux n'est pas limité en nombre de constituants, ce qui autorise l'observation de phénomènes tels que les supercouches [1], qui ne sont visibles que pour des ensembles de plusieurs centaines d'éléments. D'autre part l'interaction mise en cause dans le cas des agrégats est l'interaction coulombienne, mieux connue que l'interaction forte il sera plus aisé de traiter ce problème à N corps, qui est, sans doute, l'autre grande question de la Physique.

Résonances géantes.

Déjà dans les noyaux ont été observées des sections efficaces d'excitation présentant une résonance très large (fig.I.2). Ces phénomènes sont caractéristiques d'un effet collectif, où le gaz de protons oscille par rapport au gaz de neutrons. Dans un agrégat d'alcalins, ce sont les électrons *s* qui peuvent présenter une oscillation collective caractérisée par une résonance géante dans le spectre d'excitation.

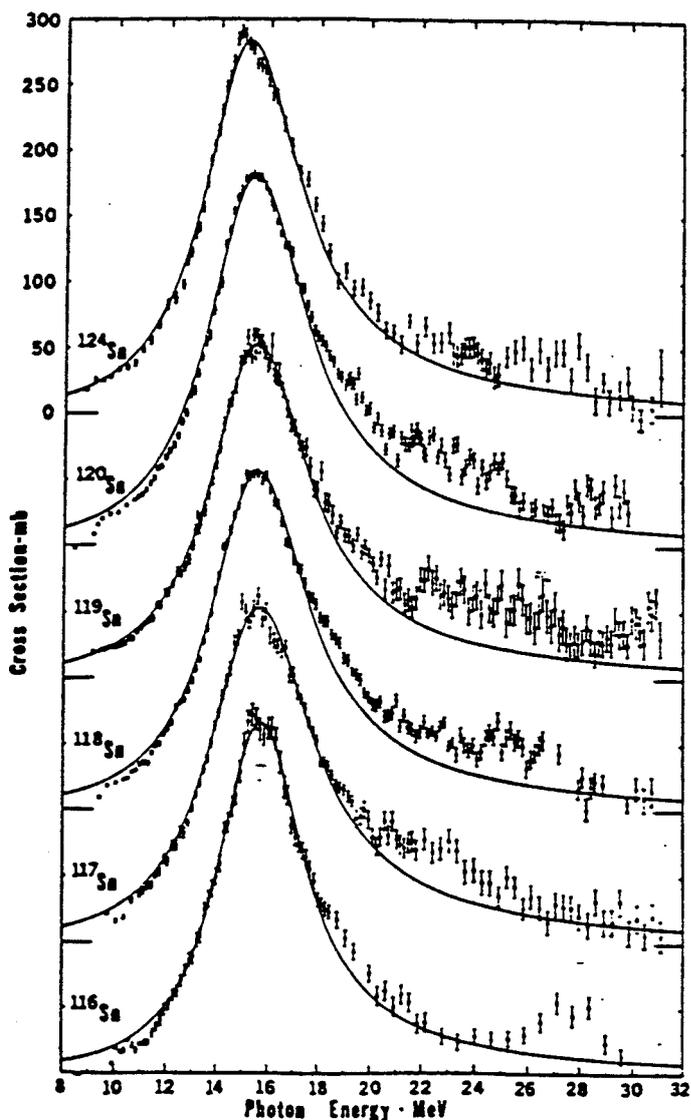


Fig.I.2

Résonances Géantes en physique nucléaire

Tirées de la référence 2.

L'analogie avec la physique nucléaire consiste en l'étude d'un système fini de fermions en interaction les uns avec les autres, excité par un champ électromagnétique extérieur. Mais au niveau de la nature des interactions mises en jeu c'est du côté de la physique du solide qu'il faut alors se tourner.

En effet, il a été montré que l'interaction d'une sphère métallique avec un champ électromagnétique, conduit à une résonance de type Mie [3]. D'autre part l'excitation des électrons de la bande de valence d'un solide, conduit à une onde de densité électronique appelée plasmon.

Que le plasmon soit la limite des résonances géantes observées dans les agrégats n'est pourtant pas évident; en effet, plusieurs effets tels que les transitions interbandes et intrabandes influencent la fréquence de résonance plasmon.

Concernant ces effets collectifs il existe des mesures faites sur des agrégats supportés, mais dans ce cas l'interaction avec la surface ne peut être négligée, et c'est la réponse du système agrégats-surface qui est mesurée. D'autre part des mesures concernant la réponse optique d'agrégats libres, mais non triés en masse, ont été réalisées en extinction. Outre le fait que la distribution de tailles rend difficile de dégager une évolution avec la taille, la mesure de l'atténuation du faisceau exciteur est due non seulement à l'absorption de la lumière par les particules, mais aussi à sa diffusion, ce dont il faut tenir compte lorsque l'on s'intéresse aux agrégats de grandes tailles.

Pour pallier à cet inconvénient les sections efficaces de photoabsorption d'agrégats libres triés en masse sont mesurées par la technique de photoévaporation. Actuellement cette méthode permet de mesurer des sections efficaces d'absorption uniquement pour des tailles ne dépassant pas quelques dizaines d'atomes [4].

Dans l'optique d'étudier l'évolution vers le solide, cette thèse présente les premières mesures de sections efficaces de photoabsorption réalisées sur des agrégats de potassium et de lithium, triés en masse, contenant plusieurs centaines d'atomes. Ces résultats nous permettront de dégager une évolution cohérente de l'atome au solide.

Modélisation théorique.

Divers types de calculs ont été menés sur les agrégats d'alcalins, les modèles de la chimie quantique où la géométrie de l'agrégat est calculée par minimisation de l'énergie [5] sont les plus complets mais ces méthodes ne peuvent être utilisées que pour des édifices de moins d'une vingtaine d'atomes. Aussi, pour le cas qui nous intéresse ici, c'est vers d'autres méthodes qu'il faut se tourner.

Comme cela a déjà été mentionné, les électrons s ont un rôle primordial dans ce type d'agrégats, à tel point que le modèle du jellium, où les ions sont simplement décrit par une densité de charge uniforme, est couramment utilisé pour décrire les agrégats d'alcalins. Quant aux électrons s ils sont étudiés dans un modèle de champ moyen.

Bien que le modèle du jellium ait été appliqué aux agrégats par les physiciens du solide [6], ces méthodes de calculs basées sur un potentiel effectif ont été aussi utilisées depuis longtemps en physique nucléaire. Nous avons adapté un de ces programmes [7] pour calculer la réponse dipolaire des agrégats de lithium et de potassium que nous avons étudié expérimentalement.

Le champ moyen permet de contourner le problème à N corps en considérant une base de fonctions d'onde individuelles, et un potentiel moyen où tous les effets de corrélations entre les électrons sont pris en compte [8]. C'est là bien sur le point crucial de cette théorie, et ces effets apportent de précieux renseignements, via la densité de niveaux, sur les largeurs de résonance.

Bien sûr, entre le calcul *ab initio* de la chimie quantique et le jellium, il faut un juste milieu, et c'est une des conclusions mise en évidence par cette thèse.

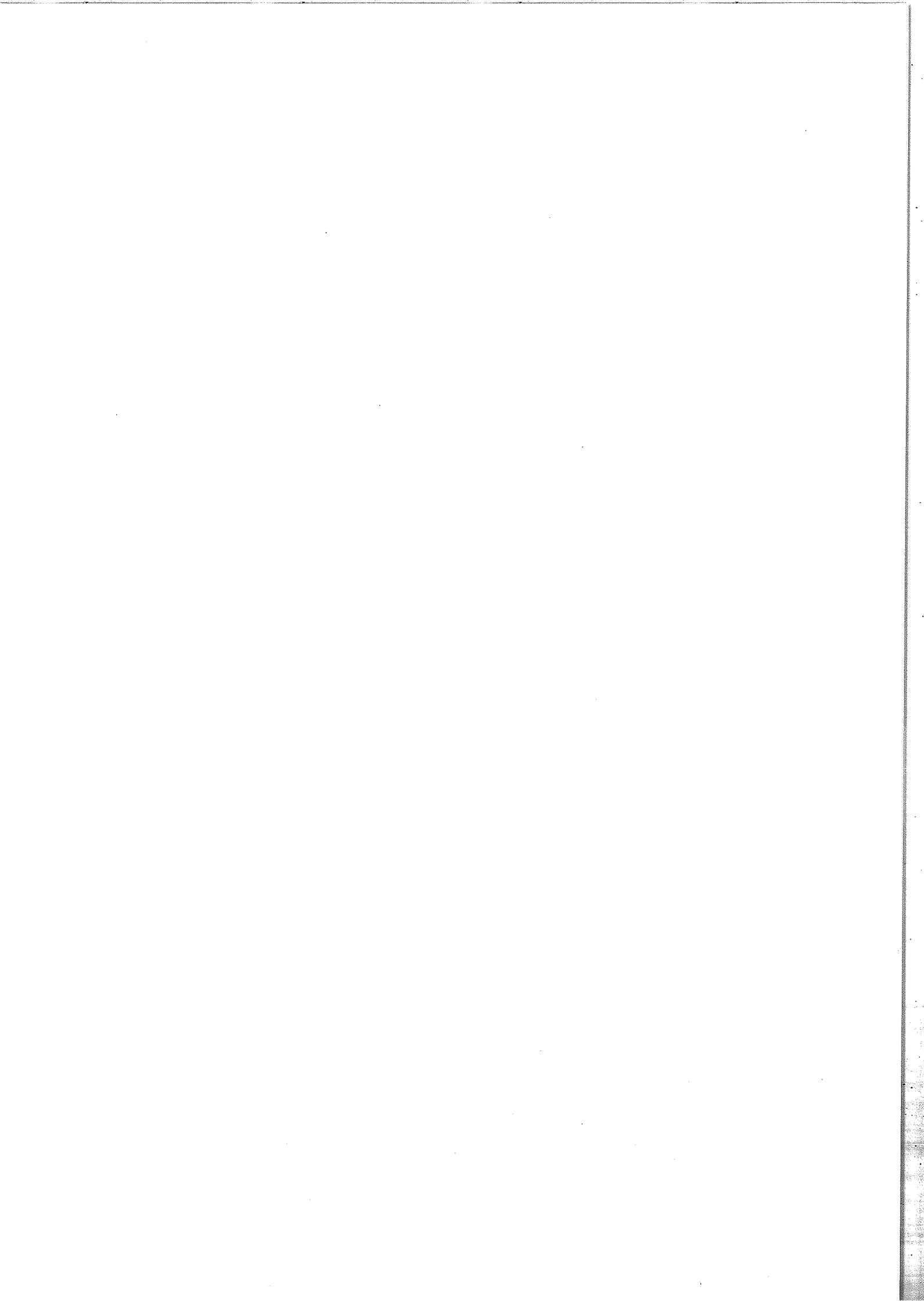
Le chapitre II est consacré à décrire les méthodes expérimentales utilisées pour mesurer certaines propriétés des agrégats libres ayant plus de mille atomes. Au cours du chapitre III, des paramètres caractérisant les agrégats de lithium et de potassium, sont déduits des mesures de seuil de photoionisation, bien décrit par le modèle classique de goutte métallique. Enfin le quatrième chapitre développe dans un premier temps, l'étude expérimentale de la photoabsorption des agrégats et dégagera l'évolution vers

le solide. Puis, dans un deuxième temps, Les résultats théoriques seront détaillés et confrontés à l'expérience.

REFERENCES

- 1: R. Balian and C. Bloch
Ann.Phys. 69, 76 (1972)
- 2: F. Berman and F. Fultz
Rev. of Mod. Phys. 47, 713 (1975)
- 3: G. Mie
Ann.Phys. (Leipzig) 25, 377 (1908)
- 4: C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and J. Leygnier
Chem. Phys. Lett. 164, 433 (1989)
C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. De Frutos and J. Leygnier
Chem. Phys. Lett. 189, 28 (1992)
- 5: J. Koutecky and P. Fantucci
Chem.Rev. 86, 539 (1986)
- 6: W. Eckardt
Phys.Rev.B 29, 1558 (1984)
- 7: G. Bertsch
Comput.Phys.Comm. 60, 247 (1990)
- 8: W. Kohn and L.J. Sham
Phys.Rev. 140, A1133 (1965)







II METHODE EXPERIMENTALE

Ce chapitre, présente la technique utilisée pour obtenir les résultats expérimentaux, ainsi que les concepts mis en oeuvre pour exploiter ces résultats.

Le dispositif expérimental est basé sur un double spectromètre de masse par temps de vol. Il permet d'étudier l'interaction avec la lumière d'agrégats sélectionnés en masse.

La spectroscopie par temps de vol donne accès aux produits d'évaporation ou d'ionisation après interaction; ce qui permet de remonter aux grandeurs physiques, telles que les sections efficaces d'interaction, que l'on cherche à mesurer.

II.1. Dispositif experimental.

Le dispositif expérimental se décompose en 4 parties:

- La source.
- La zone de sélection.
- La zone d'interaction.
- La zone d'analyse.

Les sources.

Deux types de sources ont été utilisées en fonction des agrégats à étudier.

a) Source à détente adiabatique.

La première source utilisée fonctionne selon le principe suivant: une vapeur qui se détend dans le vide se refroidit et se condense. Elle est constituée de deux éléments: le four et la buse (figure II.1).

Le four est une pièce massive chauffée par effet Joule grâce à un

filament de tantale dans lequel passe un courant de quelques ampères. Le matériau du four doit supporter les températures nécessaires à l'obtention d'une pression de vapeur métallique suffisante pour se détendre efficacement à travers la buse.

Que signifie efficacement ?

La formation d'un agrégat de $n+1$ atomes, se fait par accréation d'un atome sur un agrégat de n atomes. L'agrégat nouvellement formé contient un excès d'énergie (qui est l'énergie de dissociation d'un atome pour un agrégat de $n+1$ atomes). Cet excès d'énergie est évacué lors des collisions avec les atomes de la vapeur. Ainsi, plus l'on étend la région où la densité d'atomes est forte, plus on augmente la taille des agrégats formés. Ce qui est réalisé par l'intermédiaire de la buse.

La buse est une petite pièce, percée d'un trou de $100 \mu\text{m}$ de diamètre, placée à l'avant du four et à travers laquelle la vapeur se détend. Selon la taille des agrégats à produire, nous utilisons deux types de buses: conique (fig II.1a) et sonique (fig II.1b). En effet, comme on le voit sur cette figure, la géométrie de la buse définit une zone de nucléation plus ou moins étendue. Dans le cas d'une buse conique, les agrégats restent confinés dans l'espace formé par le cône (qui peut être plus ou moins ouvert), ce qui permet à la nucléation de se poursuivre plus longtemps. Dans le cas d'une buse sonique, les agrégats sont libres dès la détente.

Cette source a été utilisée avec une buse conique (ouverte à 10°), pour l'étude d'agrégats de potassium contenant jusqu'à 900 atomes.

b) Source à condensation gazeuse.

La source, schématisée figure II.2, se distingue de la précédente, principalement par le fait que la condensation se produit dans un jet continu d'hélium refroidi à l'azote liquide. Les collisions atomes de métal - atomes d'hélium assurant l'évacuation de l'excès d'énergie, la buse devenant alors inutile. Ceci a pour avantage de nécessiter des pressions de vapeur métallique moindre et donc des températures de chauffage inférieures à celles de la source à détente adiabatique.

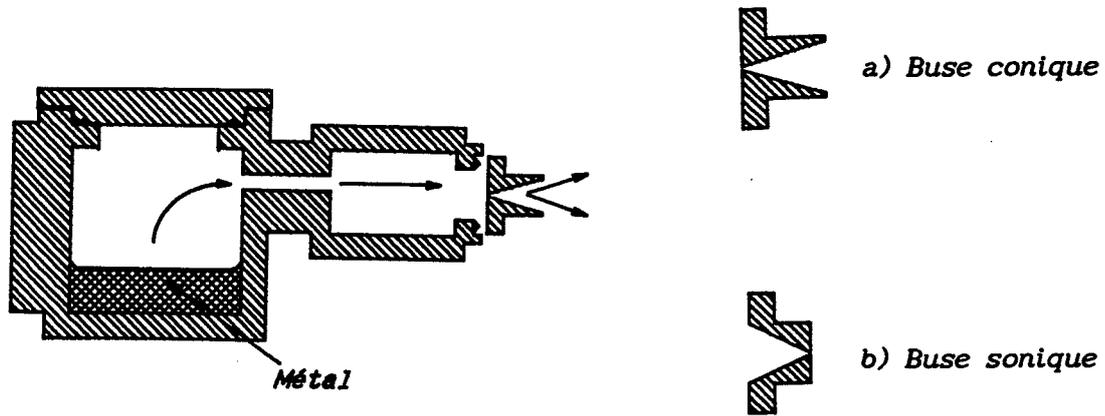


Fig II.1

Source à détente adiabatique

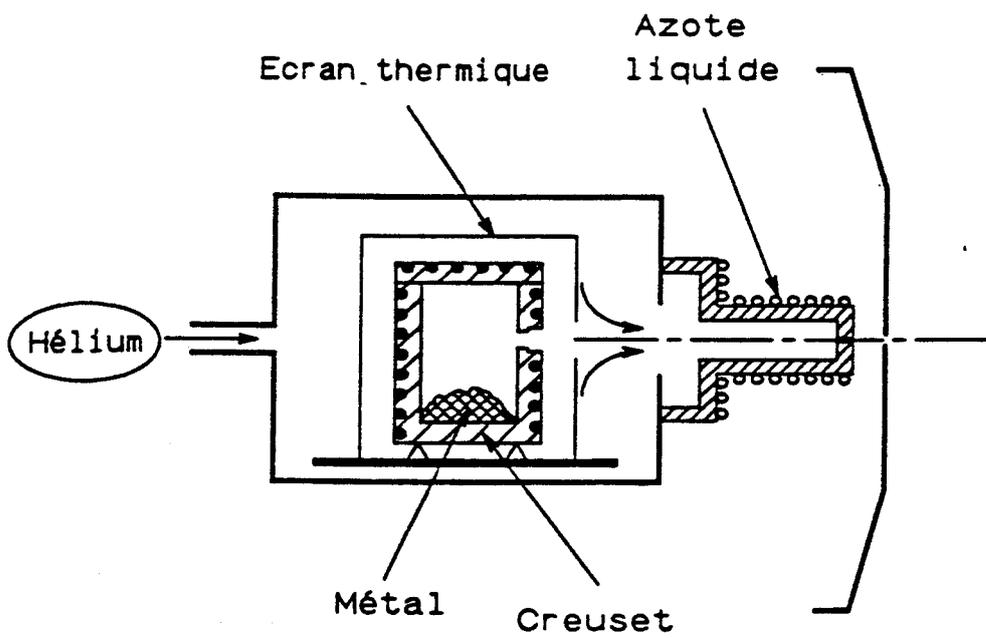


Fig II.2

Source à condensation gazeuse

L'utilisation de cette source a été nécessaire pour former des agrégats de lithium qui demandent des températures difficiles à atteindre avec une source à détente adiabatique.

La zone de sélection.

Une fois les agrégats formés, ils entrent dans la zone de sélection (figure II.3). Cette zone est constituée d'un système de plaques accélératrices au milieu desquelles les agrégats sont ionisés par un laser fonctionnant en impulsion. L'instant d'ionisation définit l'origine des temps. Ce choix est motivé par le fait que c'est le dernier échange d'énergie entre les agrégats et l'extérieur, avant une éventuelle interaction ultérieure.

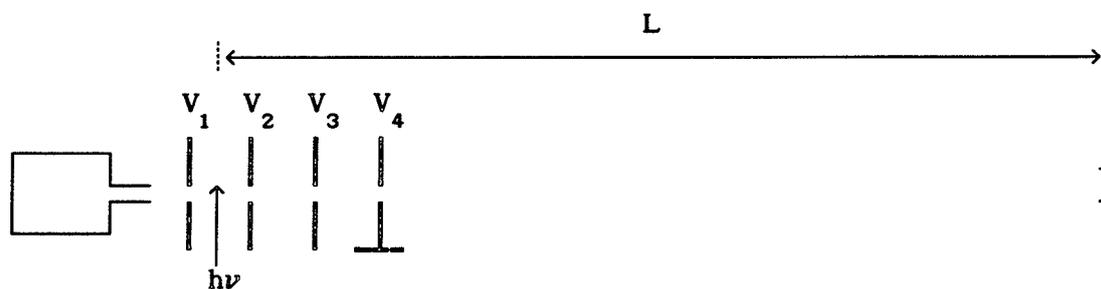


fig. II.3

W.C.Wiley et I.H. Mc Laren ont étudié les propriétés de focalisation de tels systèmes d'accélération, où les différentes plaques font office de lentilles électrostatiques afin d'améliorer la résolution [1]. Les agrégats ionisés y sont accélérés par les champs électriques créés par ces plaques. En négligeant la vitesse thermique initiale de l'agrégat, ce qui est justifié quand on utilise des champs électriques de quelques kV, la vitesse v_n au sortir des plaques, d'un agrégat de charge q , constitué de n atomes de masse atomique m_a , est:

$$\frac{1}{2} n.m_a.v_n^2 = e.(V_3 - V_4) + e.(V_2 - V_3) + e. \frac{(V_1 - V_2)}{2}$$

Soit avec $V_4 = 0$,

$$v_n = \sqrt{\frac{q \cdot (V_1 + V_2)}{n \cdot m_a}} \quad (\text{II.1})$$

A la sortie de la zone d'accélération les agrégats parcourent une zone, libre de tout champ, de longueur L . Ayant des vitesses différentes pour chaque masse, les agrégats arrivent au bout de la zone libre à des temps différents tels que:

$$t_n = \frac{L}{v_n} \quad (\text{II.2})$$

Le signal est détecté par un multiplicateur d'électrons secondaires placé au bout du temps de vol. Ce signal est accumulé sur un grand nombre de tir laser, soit en mode comptage dans le cas de signaux très faibles (analyseur multicanal CTN/M2 IPN SEP 227), soit en mode "moyennage" pour des signaux plus importants (oscilloscope digital LeCroy 9400) (fig.II.4). Un traitement par micro ordinateur est effectué en parallèle.

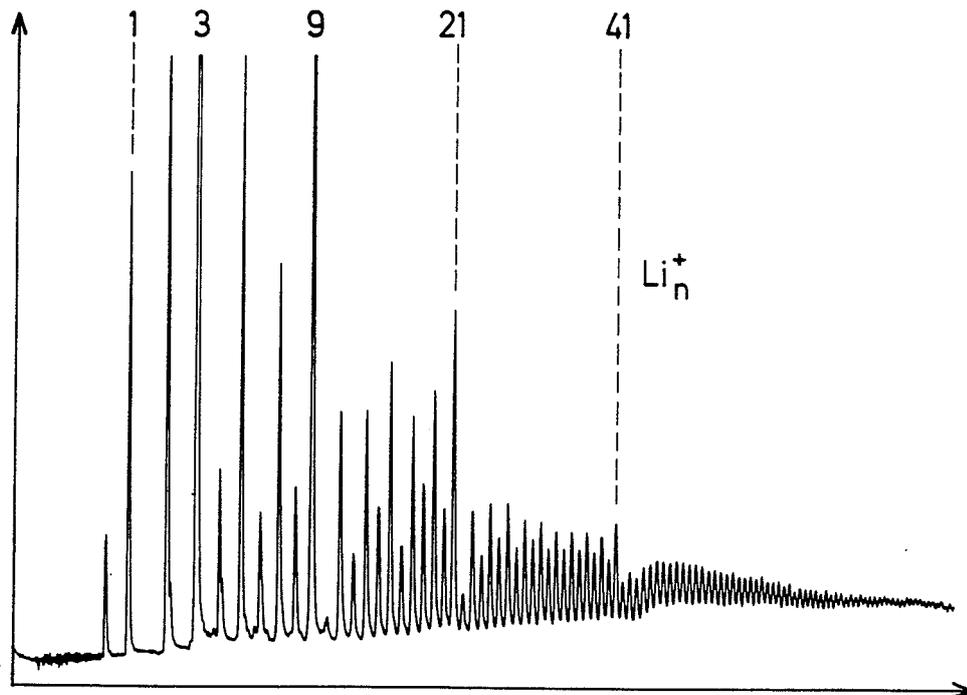


Fig II.4

Spectre de masse d'agrégats de lithium.

Afin de travailler sur une taille déterminée, un système de plaques de deviation schématisé sur la figure II.5 est placé dans la zone libre de champ. Le potentiel V_t , produit un champ électrique transverse que l'on éteint à l'instant L_1 / v_n . Seul le paquet d'agrégats de vitesse v_n n'est pas dévié ce qui permet une sélection en masse des agrégats X_n^+ composés de n atomes.

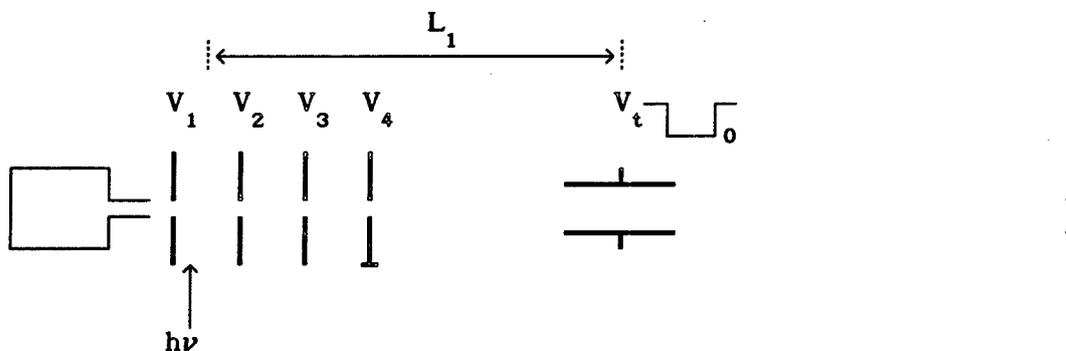


fig.II.5

On dispose à cet instant d'une source d'agrégats ionisés triés en masse.

Les zones d'interaction et d'analyse.

Après la sélection en masse se trouve la zone d'interaction. Elle se compose d'un autre système de plaques décélératrices/accélératrices entre lesquelles on peut faire interagir les agrégats avec un second laser fonctionnant également en impulsion, (figure II.6).

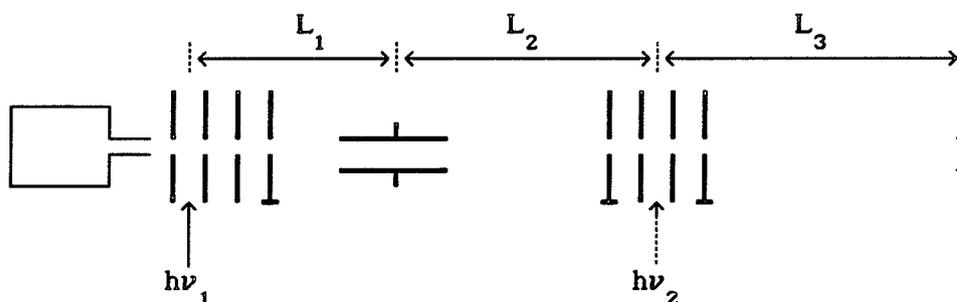


fig.II.6

Les agrégats sont dans un premier temps freinés, puis ils interagissent avec le second laser, et enfin, sont réaccélérés, avant de parcourir une

nouvelle zone libre de tout champ de longueur L_3 . Les tensions de frein et d'accélération sont opposées. Ce dispositif permet de séparer dans le temps les produits ionisés résultant d'une interaction avec la lumière induisant soit un changement de taille soit un changement de charge, des agrégats parents. La figure II.7, montre un paquet d'agrégats sélectionnés en taille (fig.II.7a), et les produits de l'interaction ainsi que les agrégats parents résiduels (fig.II.7b).

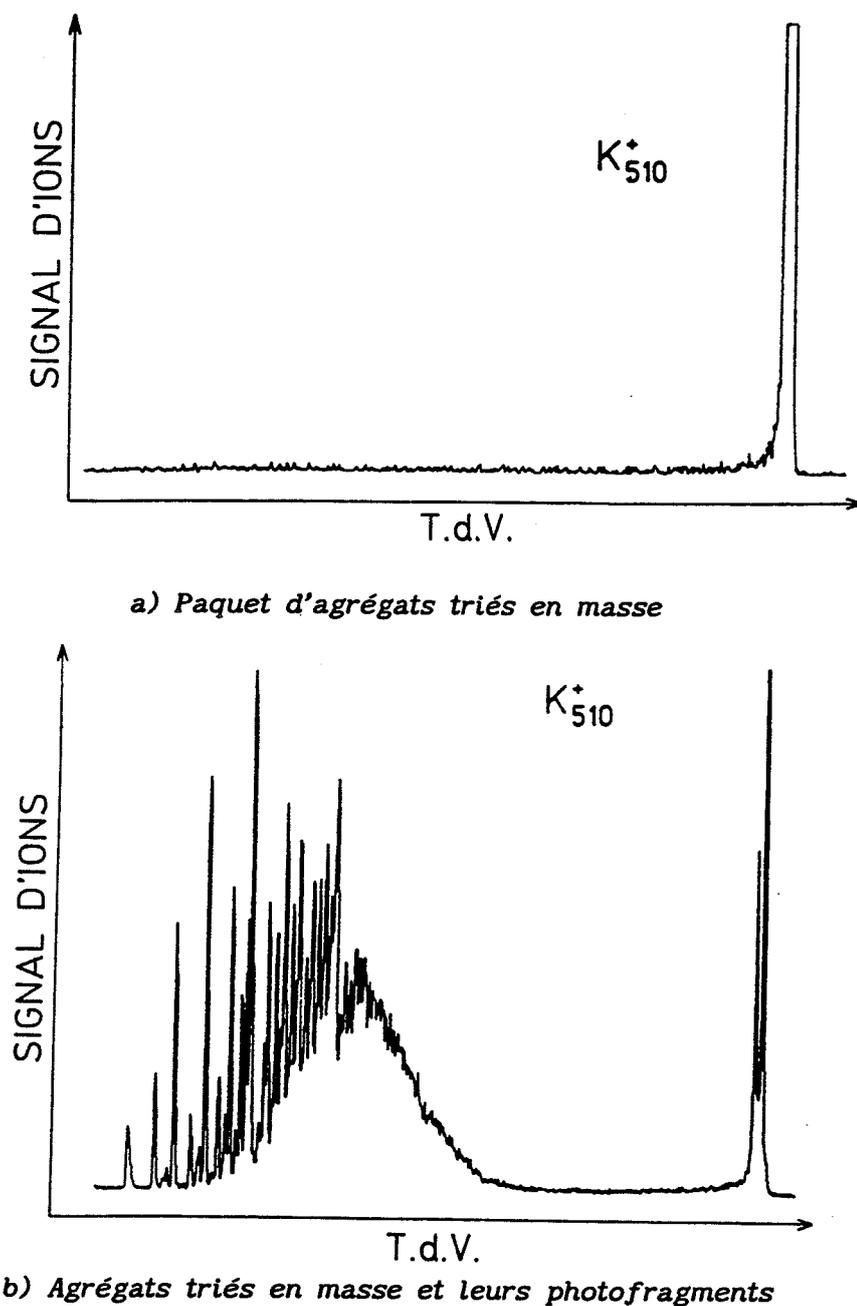


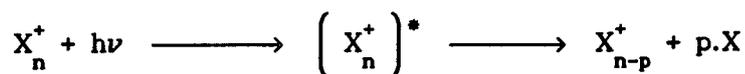
Fig II.7

II.2 Spectroscopie par photoévaporation à un photon dont l'énergie est inférieure au potentiel d'ionisation.

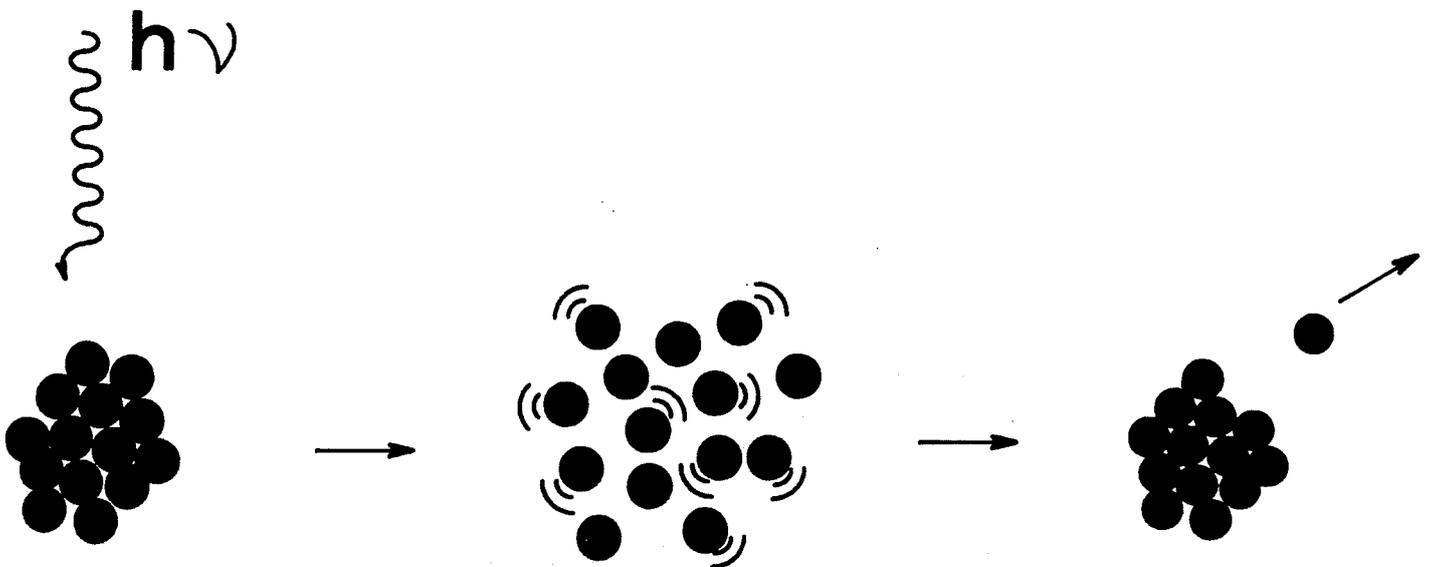
a) Interaction photon-agrégats.

Pour déterminer la section efficace de photoabsorption, la méthode la plus naturelle est de mesurer l'atténuation du faisceau laser irradiant les agrégats. En fait dans nos conditions expérimentales, l'absorption résultante est très faible et ne peut être mesurée ainsi.

L'espoir n'est cependant pas perdu, car l'absorption d'un photon conduit à l'évaporation d'atomes [2], qui est mesurable, selon le processus suivant:



Le photon porte l'agrégat dans un état électronique excité, puis cette énergie relaxe en énergie vibrationnelle des ions: l'agrégat chauffe, ce qui conduit à l'évaporation d'atomes. Comme le schématise le dessin suivant:



Dans l'hypothèse où l'absorption de photons ne conduit qu'à l'évaporation d'atomes il est possible de relier la section efficace d'absorption à la section efficace d'évaporation.

Cette hypothèse est justifiée dans le cas où l'énergie du photon est au dessous du seuil d'ionisation les autres causes de desexcitation: ionisation thermoionique et émission radiative étant négligeables.

Pendant tout photon absorbé ne produit pas une évaporation visible expérimentalement dans la fenêtre de temps imparti. En effet, il faut que cette évaporation ait lieu pendant le temps de résidence des agrégats entre les plaques du système d'analyse, afin que l'accélération finale disperse parent et photofragments.

Intervient donc ici un temps d'évaporation. Ce temps est calculé à partir de modèles statistiques expliqués en détail dans la thèse de J.Leygnier [3], et vaut en utilisant le modèle de Kassel [4]:

$$\tau_n(E_1) = \frac{1}{\nu_0 \cdot n_s} \left(\frac{E_1 - D_n}{E_1} \right)^{-(3n-7)} \quad (\text{II.3})$$

où D_n est l'énergie de dissociation de l'agrégat de n atomes, E_1 l'énergie interne contenue dans l'agrégat, n_s le nombre d'atomes en surface, et ν_0 la fréquence de vibration des ions (l'ordre de 10^{12} Hz pour les agrégats d'alcalins).

C'est donc dans le cas où le photon apporte assez d'énergie pour que τ_n soit inférieur au temps de séjour dans le système d'analyse (c'est à dire dans région des plaques décélératrices/accélératrices) que l'évaporation est observable.

Estimons l'ordre de grandeur de ce temps de séjour:

- Les plaques sont espacées de 1 cm
- La vitesse du parent à l'entrée du système d'analyse est celle donnée en II.1, le potentiel accélérateur est typiquement de l'ordre de 4500 Volts ce qui donne une vitesse dans le cas du potassium:

$$v_n \approx 1.05 \cdot 10^5 \sqrt{n} \text{ m/s}$$

Dans le système d'analyse le paquet d'agrégats est freiné par un potentiel V_a de 1200 Volts ce qui conduit à une vitesse égale à:

$$v'_n \approx 7.7 \cdot 10^4 / \sqrt{n} \text{ m/s}$$

Puis les agrégats entrent en interaction avec le second laser, dans une zone de champs quasi-nul. On peut donc considérer que les agrégats voyagent dans cette zone d'interaction avec une vitesse moyenne de l'ordre de $10^5 / \sqrt{n}$ m/s. D'où un temps de séjour t_s dans la zone d'analyse de l'ordre de:

$$t_s \approx \sqrt{n} \cdot 10^{-7} \text{ s.}$$

Ensuite, parents et fragments sont accélérés par un potentiel $-V_a$ (les parents retrouvent donc la vitesse v_n)

le tableau suivant indique l'énergie interne minimale rapportée à l'énergie de dissociation, que doit contenir l'agrégats de façon à observer l'évaporation.

| n | 5 | 20 | 50 | 100 | 250 | 500 | 1000 | 1500 |
|-------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| t_s (μ s) | 0.2 | 0.45 | 0.7 | 1 | 1.6 | 2.3 | 3.2 | 3.9 |
| $\frac{E_i}{D_n}$ | 1 | 1.03 | 5.1 | 9.6 | 23 | 44 | 86 | 128 |

Tableau II.1

Ces valeurs indiquent deux choses:

Pour des agrégats assez petits, un photon de quelques électrons-volts, d'énergie suffit pour que plusieurs évaporations soient observables pendant la fenêtre d'observation.

Pour des agrégats au delà d'une certaine taille (quelques dizaines d'atomes pour les alcalins) l'énergie nécessaire pour observer une évaporation

est au-dessus du seuil d'ionisation, et même au dessus des énergies de photon disponibles pour des agrégats de quelques centaines d'atomes. Bien que les agrégats entrant dans la zone d'interaction n'aient pas une énergie interne nulle l'absorption d'un seul photon est insuffisante pour provoquer une évaporation détectable. La solution apportée à ce problème fait l'objet du paragraphe suivant.

La figure II.8 montre le nombres d'atomes évaporés en fonction de l'énergie du photon pour différentes tailles d'agrégats.

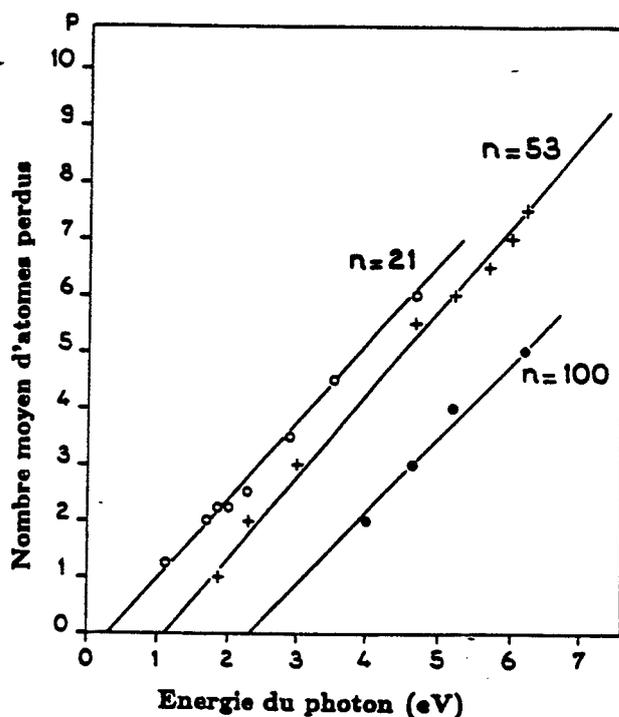


Fig II.8

Nombre d'atomes perdus en fonction de l'énergie du photon pour différentes masses.

Afin de comprendre le comportement linéaire du nombre d'évaporation en fonction de l'énergie du photon, il est utile d'écrire l'équation de conservation de l'énergie.

Soit t_i et t_f les temps correspondant respectivement au début et à la fin de l'interaction; p le nombre d'atomes évaporés; E_c l'énergie cinétique de l'atome neutre évaporé. Il vient:

$$E_1(t_1) + h\nu = E_1(t_f) + \sum_{j=1}^p (D_j + E_{c_j}) \quad (\text{II.4})$$

Les énergies de dissociation varient lentement avec n (hypothèse d'autant plus vraie que n est grand), et les énergies cinétiques étant faibles devant les énergies de dissociation, on notera D et E_c les valeurs moyennes pour un processus d'évaporation.

On a alors:

$$p.(D + E_c) = h\nu + E_1(t_1) - E_1(t_f) \quad (\text{II.5})$$

D'autre part il est possible de définir une température interne de l'agrégat par la relation:

$$E_1 = (3n-7).kT \quad (\text{II.6})$$

En notant T_1 et T_f les températures associées respectivement à $E_1(t_1)$ et $E_1(t_f)$:

$$p.(D + E_c) = h\nu + (3n-7).kT_1 - (3(n-p)-7).kT_f$$

Soit:

$$p.(D + E_c - 3kT_f) = h\nu + (3n-7).k.[T_1 - T_f] \quad (\text{II.7})$$

qui montre une variation linéaire de p en fonction de $h\nu$.

Notons que le facteur multiplicatif de p est positif car $3kT_f$ est inférieur à D . Dans le cas contraire cela signifierait qu'il y a dans le système une énergie interne de l'ordre de D fois le nombre de degrés de liberté, soit assez d'énergie pour évaporer "instantanément".

b) Mesure de la section efficace.

La quantité accessible expérimentalement est le taux d'évaporation (ou de photofragmentation) T défini comme le rapport du signal fragment sur la somme des signaux parent et fragment ionisés (qui correspond au signal d'ion parent avant la photofragmentation). La section efficace de photoabsorption s'exprime à partir du taux d'évaporation en écrivant l'évolution du nombre d'agrégats parents:

Soit: $-X_n(t)$ le nombre d'agrégats contenant n atomes à l'instant t ;
 $-I_L$ le flux de photons par pulse laser;
 $-\sigma_a$ la section efficace d'absorption;

On a alors:

$$dX_n(t) = -\sigma_a \cdot X_n(t) \cdot I_L \cdot dt \quad (\text{II.8})$$

Le nombre d'agrégats de n atomes présents au temps τ (τ étant la durée de l'impulsion laser) est:

$$X_n(t) = X_n(0) \cdot \exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot t) \quad (\text{II.9})$$

D'où:

$$T = \frac{X_n(0) - X_n(\tau)}{X_n(0)} = 1 - \exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot \tau) \quad (\text{II.10})$$

Reste à exprimer la puissance mesurée P_L , en fonction du flux de photons I_L qui apparaît dans l'équation II.10.

$$P_L = n_\gamma \cdot h\nu \cdot f \quad (\text{II.11})$$

où n_γ est le nombre de photons par pulse laser, et f la fréquence du laser.

D'autre part:

$$I_L = \frac{n_\gamma}{S_L \cdot \tau}$$

où S_L est la surface du faisceau laser.

$$\Rightarrow I_L = \frac{P_L}{S_L \cdot \tau \cdot h\nu \cdot f} \quad (\text{II.12})$$

Il vient la relation entre T et P :

$$T = 1 - \exp\left(-\sigma_a \cdot \frac{P_L}{S_L \cdot h\nu \cdot f}\right) \quad (\text{II.13})$$

Il faut, pour pouvoir exploiter correctement les résultats expérimentaux tenir compte du fait que les faisceaux d'ions et de photons ne se recouvrent pas parfaitement. Le faisceau d'ions est en général plus large que le faisceau laser comme cela est schématisé sur la figure II.9.

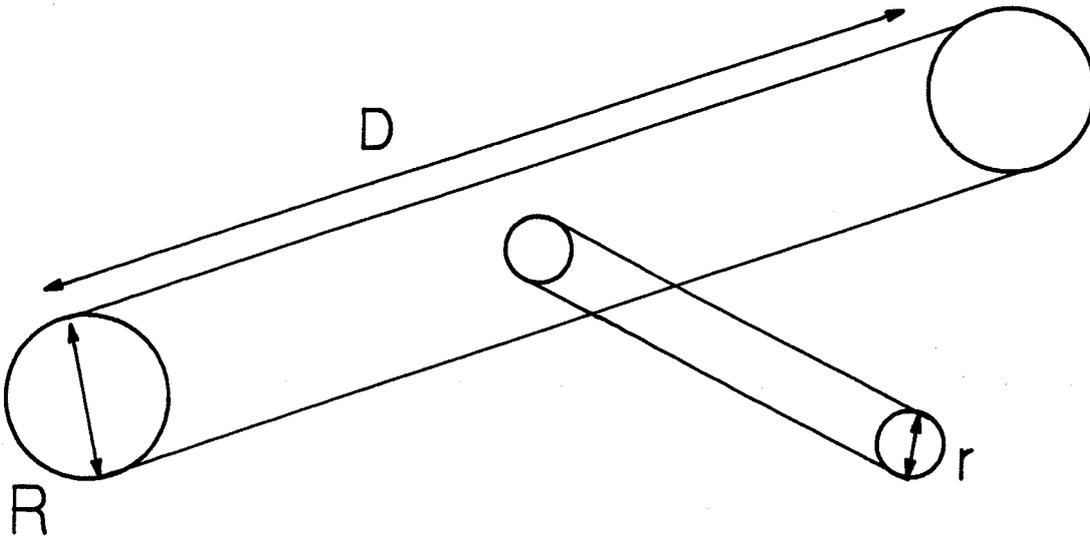


Fig II.9

Pour tenir compte de ce recouvrement partiel il suffit de multiplier l'équation II.11 par un facteur α caractérisant le nombre d'agrégats effectivement en interaction par rapport au nombre total d'agrégats présent dans un paquet d'ions (paquet défini lors de la sélection). ce facteur est, comme on le voit sur la figure II.9, le rapport des surfaces du faisceau laser à celle du paquet d'ions, soit:

$$\alpha = \frac{S_L}{S_1}$$

La section du faisceau d'ions est déterminée à partir de la largeur du pic parent qui donne les temps d'arrivée du début et de la fin des paquets d'ions. Ce qui donne la largeur temporelle de ce paquet, qui est ensuite convertie en largeur spatiale en la multipliant par la vitesse v_n et par le rapport des distances parcourues i.e. $L_3 / (L_1 + L_2)$.

Finalement T s'exprime en fonction de P, par l'expression:

$$T = \alpha \cdot \left(1 - \exp\left(-\sigma_a \cdot \frac{P}{S_L \cdot h\nu \cdot f}\right) \right) \quad (\text{II.14})$$

Ce qui est observé expérimentalement, comme le montre la figure II.10, où sont représentés les taux d'évaporation expérimentaux en fonction de la puissance laser.

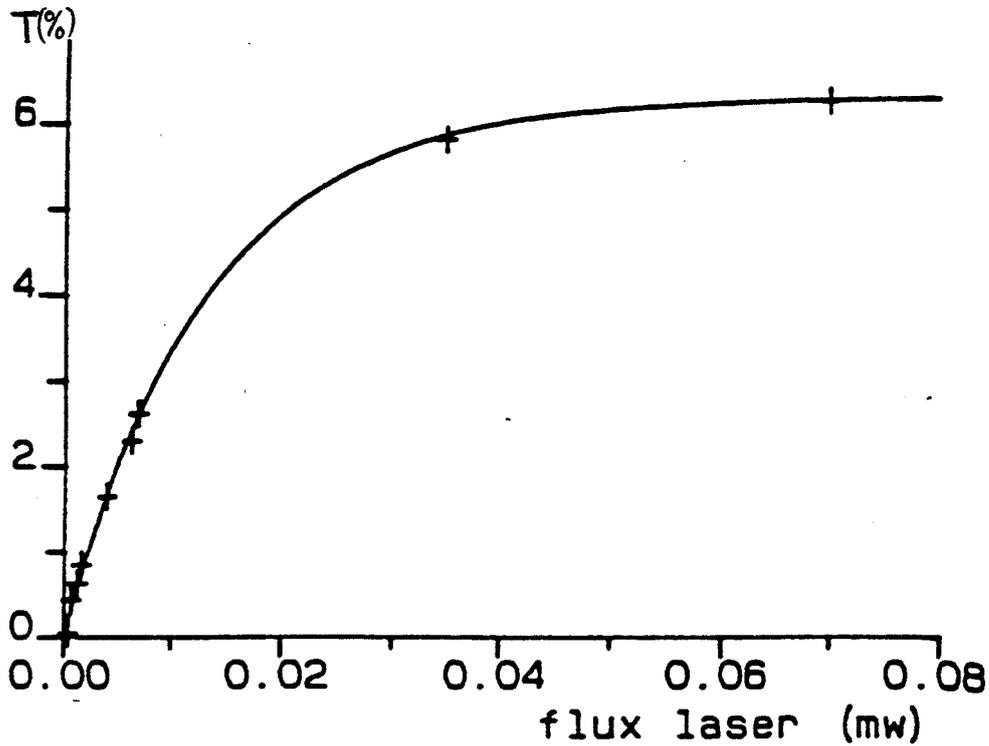


Fig.II.10

Taux d'évaporation mesurés en fonction de la puissance laser.

Pour déterminer expérimentalement la section efficace σ_a , on utilise le fait qu'à faible flux laser l'équation II.14 devient:

$$T = \alpha \cdot \sigma_a \cdot \frac{P_L}{S_L \cdot h\nu \cdot f} \quad (\text{II.15})$$

Soit:

$$\sigma_a = S_L \cdot h\nu \cdot f \cdot \frac{T}{P_L} \quad (\text{II.16})$$

S_L , $h\nu$, et f étant fixé et connus σ_a est directement proportionnel à la pente à l'origine de la courbe représentée, en figure II.10.

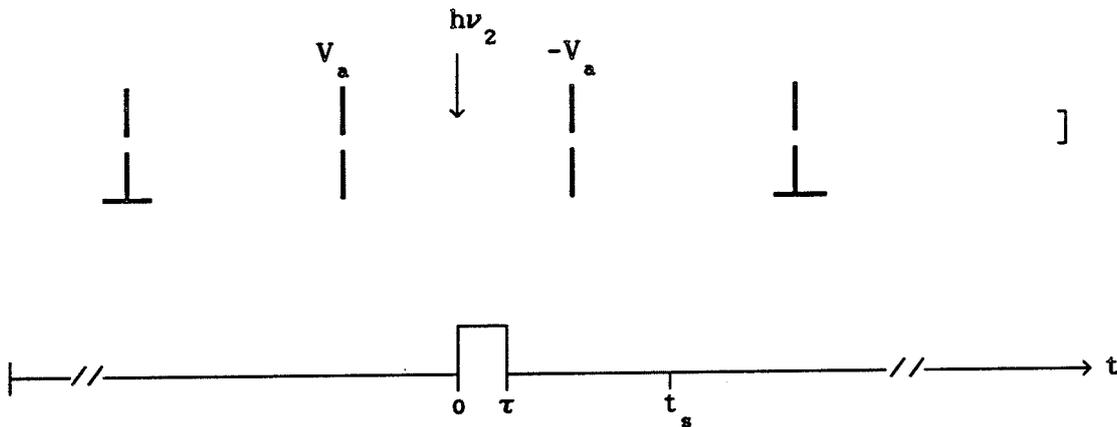
II.3. Spectroscopie par photoévaporation à plusieurs photons sous le seuil d'ionisation.

a) Détermination de la section efficace de photoabsorption.

La figure II.8 montre que l'absorption d'un photon de 2 à 3 eV ne permet pas d'observer l'évaporation d'un agrégat de plus d'une centaine d'atomes. Dans ce domaine de taille et au delà, le très grand nombre de degrés de liberté conduit à des temps moyen d'évaporation supérieur au temps de séjour dans le système d'analyse.

Dans ce cas l'absorption de plusieurs photons est nécessaire pour qu'une évaporation se produise pendant la fenêtre de temps expérimentale. Ceci est rendu possible par l'augmentation du flux laser.

On peut choisir le flux laser tel que plusieurs photons soient absorbés pendant la durée de l'impulsion laser, sans que l'évaporation ne commence avant la fin de cette impulsion. La figure suivante schématise le processus d'évaporation dans le cadre de cette hypothèse.



-De 0 à τ l'agrégat chauffe sans évaporer.

-De τ à t_s l'agrégat évapore dans la fenêtre de temps imparti.

Notons $X_n(q,t)$ le nombre d'agrégats de n atomes ayant absorbés q photons à l'instant t ; $0 \leq t \leq \tau$

σ_a est la section efficace d'absorption et I_L le flux laser. En supposant que σ_a ne dépend pas du nombre de photons absorbés, c'est à dire de la température de l'agrégat:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_n(0,t)}{dt} = -\sigma_a X_n(0,t) I_L \quad (1) \\ \frac{dX_n(1,t)}{dt} = -\sigma_a X_n(1,t) I_L + \sigma_a X_n(0,t) I_L \quad (2) \\ \vdots \\ \frac{dX_n(q,t)}{dt} = -\sigma_a X_n(q,t) I_L + \sigma_a X_n(q-1,t) I_L \quad (q) \end{array} \right. \quad (II.17)$$

Ce système se résout par récurrence:

La solution de (1) est identique à celle de II.8:

$$X_n(0,t) = X_n(0,0) \cdot \exp(-\sigma_a I_L t) \quad (II.18)$$

En remplaçant dans (2) on a:

$$\frac{dX_n(1,t)}{dt} + \sigma_a X_n(1,t) I_L = \sigma_a X_n(0,0) \cdot \exp(-\sigma_a I_L t) \cdot I_L$$

Dont la solution sans second membre est:

$$X_n(1,t) = C(t).exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot t)$$

Soit l'équation:

$$C'(t).exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot t) - \sigma_a \cdot I_L \cdot C(t).exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot t) + \sigma_a \cdot I_L \cdot C(t).exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot t)$$

$$= \sigma_a \cdot X_n(0,0).exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot t).I_L$$

$$\Rightarrow C'(t) = \sigma_a \cdot X_n(0,0).I_L$$

$$\Rightarrow C(t) = X_n(0,0).(\sigma_a \cdot I_L \cdot t)$$

Donc:

$$X_n(1,t) = X_n(0,0).(\sigma_a \cdot I_L \cdot t).exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot t) \quad (\text{II.19})$$

En reportant dans l'équation différentielle suivante on retrouve la même équation sans second membre; et l'équation inhomogène conduit à:

$$C'(t) = X_n(0,0).(\sigma_a \cdot I_L \cdot t)$$

$$\Rightarrow C(t) = X_n(0,0). \frac{(\sigma_a \cdot I_L \cdot t)^2}{2}$$

Et ainsi de suite ce qui donne:

$$X_n(q,t) = X_n(0,0). \frac{(\sigma_a \cdot I_L \cdot t)^q}{q!} . exp(-\sigma_a \cdot I_L \cdot t) \quad (\text{II.20})$$

Lorsque $t = \tau$, $X_n(q, \tau)$ représente le nombre d'agrégats parents X_n ayant absorbés q photons pendant l'impulsion laser.

La solution (II.18) du système présente une distribution poissonnienne du nombre d'agrégats ayant absorbé q photons en fonction de q .

Dans l'optique de déterminer σ_a , il est intéressant de calculer le maximum de cette distribution. En effet, en prenant la dérivée logarithmique, il vient, dans l'approximation de Stirling:

$$\frac{d}{dq} \ln X_n(q, \tau) = \frac{d}{dq} \left[\ln X_n(0,0) - q \ln q + q + q \ln(-\sigma_a \cdot I_L \cdot \tau) - (-\sigma_a \cdot I_L \cdot \tau) \right]$$

Soit, en notant q_M le nombre de photons absorbés correspondant au maximum de la distribution:

$$-\ln q_M + \ln(-\sigma_a \cdot I_L \cdot \tau) = 0$$

D'où la relation très simple entre la section efficace de photoabsorption et le maximum de la distribution.

$$q_M = \sigma_a \cdot I_L \cdot \tau$$

(II.21)

N'ayant accès qu'au nombre d'atomes évaporés, il faut relier le nombre de photons absorbés au nombre d'atomes évaporés. Pour cela, il faut écrire le bilan énergétique dans le cas d'une multiabsorption.

Toujours dans le cadre de l'hypothèse suggérée ci-dessus, consistant à dire que les q photons sont absorbés avant la première évaporation; on a:

$$E_1(t_1) + q \cdot h\nu = E_1(t_f) + \sum_{j=1}^p (D_j + E_c) \quad (II.22)$$

Où t_i est l'instant du début de l'interaction, et t_f l'instant où l'agrégat a fini d'évaporer.

De plus, en conservant l'hypothèse développée dans la première partie, sur la constance de D_j , et la faiblesse de E_c , on a:

$$q.h\nu = p.D + E_i(t_f) - E_i(t_i) \quad (\text{II.23})$$

En utilisant la relation (II.6) il vient:

$$q.h\nu = p.D + (3(n-p)-7).kT_f - (3n-7).kT_i$$

Soit:

$$q.h\nu = p.(D-3.kT_f) + (3n-7).[kT_f - kT_i]$$

Comme on l'a déjà indiqué précédemment $3.kT_f \ll D$; d'où

$$q.h\nu = p.D + (3n-7).[kT_f - kT_i] \quad (\text{II.24})$$

Le nombre d'atomes évaporés est donc proportionnel au nombre de photons absorbés. Le spectre de photofragments doit également présenter une distribution poissonienne. C'est ce qui est observé, comme le montre la figure (II.11) qui présente un spectre typique de photoabsorption à plusieurs photons. La mesure du nombre d'évaporation correspondant à son maximum détermine σ_a de manière absolue, alors que dans un processus à un photon σ_a est déduite d'une mesure de taux d'évaporation.

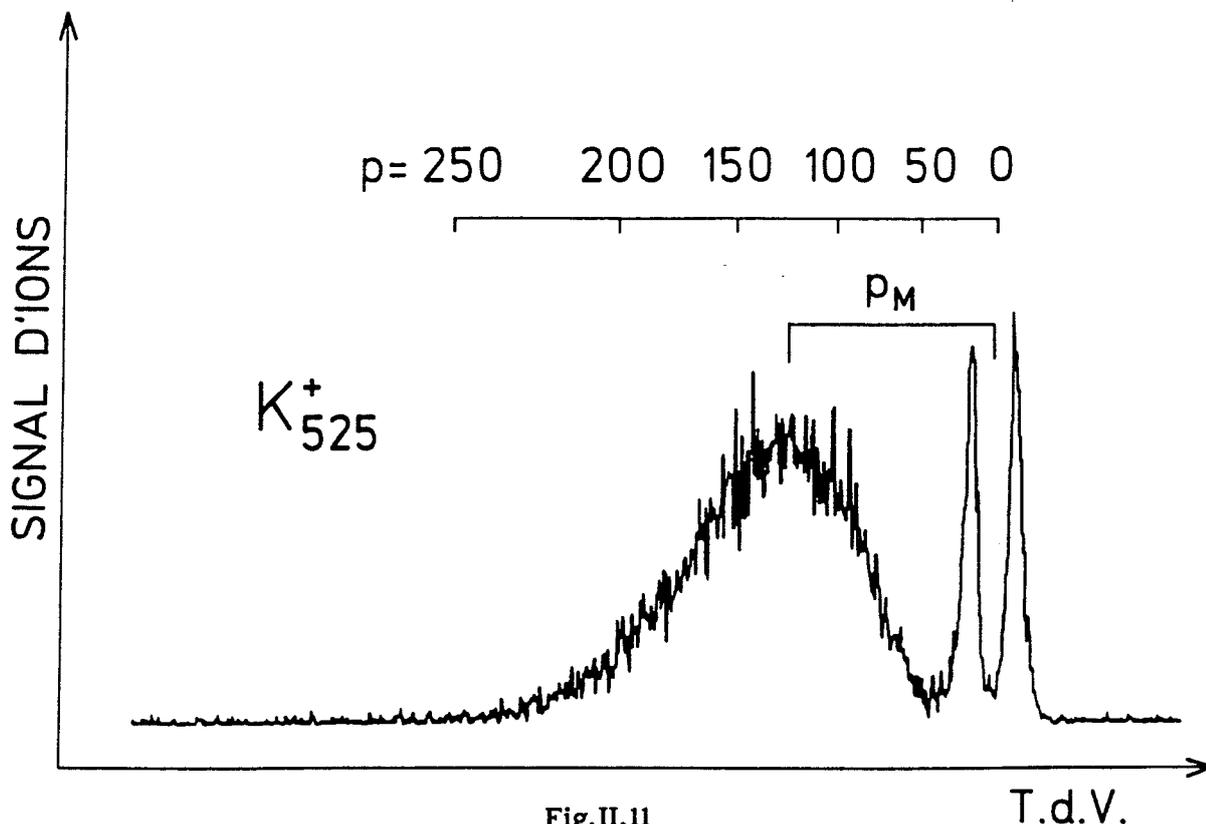


Fig.II.11

Spectre de photoabsorption séquentielle

Sur le spectre précédent, la quantité mesurée est donc le nombre d'atomes perdus p_M correspondant au maximum de la distribution. Comme précédemment, on trace cette quantité en fonction de la puissance laser lue au bolomètre P , qui est reliée au flux laser I_L par la relation (II.11). La figure II.12 montre le résultat expérimentalement pour des agrégats de 900 atomes de potassium irradié par des photons de 1.81 eV.

Il est clair qu'il existe une relation linéaire entre les deux quantités mesurées, dont l'expression théorique est:

$$p_M + \frac{(3n-7) \cdot [kT_f - kT_1]}{D} = \sigma_a \cdot \frac{P}{D \cdot S_L \cdot f} \quad (\text{II.25})$$

La section efficace apparait tout simplement comme proportionnelle à la pente de la droite ci-dessus:

$$\sigma_a = \frac{p_M}{P} \cdot D \cdot S_L \cdot f \quad (\text{II.26})$$

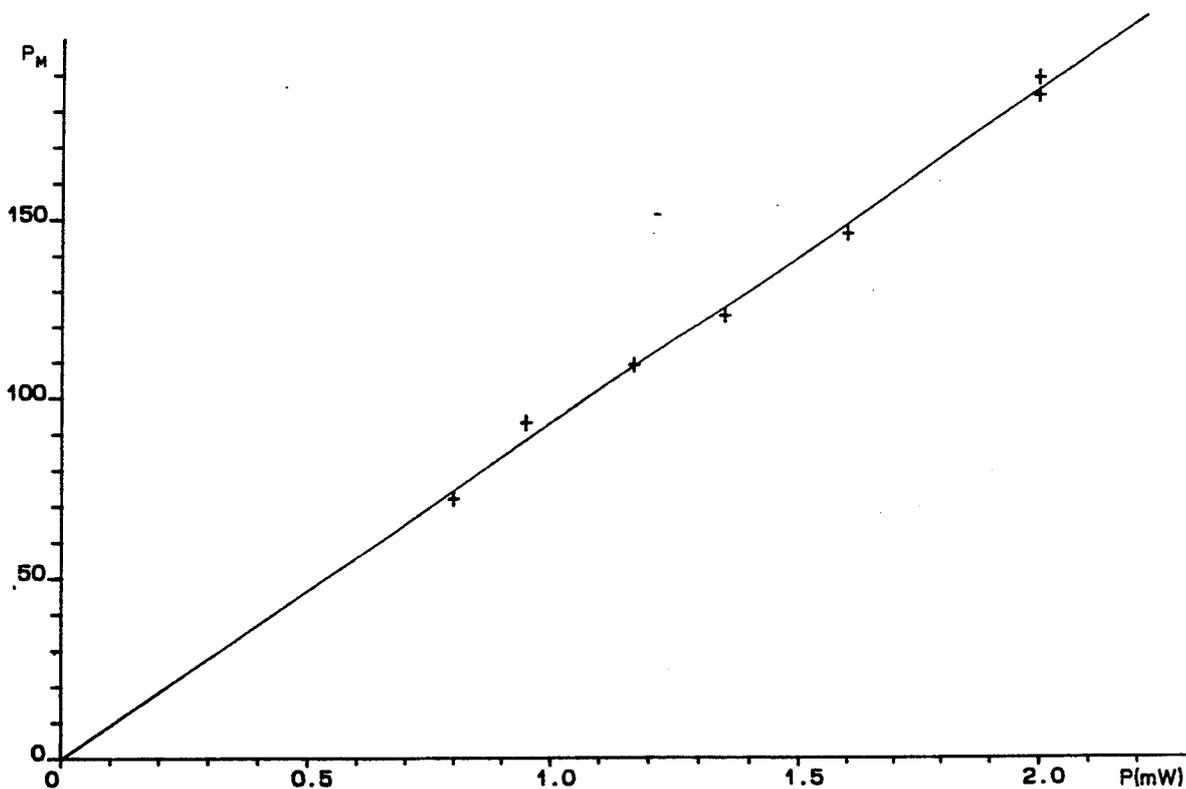


Fig.II.12

Nombre d'évaporations au maximum de la distribution de fragments en fonction de la puissance laser dans le cas d'une multiabsorption

REMARQUES:

1) La relation II.23 indique que la droite représentée en figure II.11 a une abscisse à l'origine non nulle. Or la même figure montre qu'elle est très proche de zéro. Cette abscisse, qui est la différence d'énergie interne des agrégats, avant l'interaction, et après le processus d'évaporation, pour un nombre de photons absorbés fixé, caractérise également le nombre de photons qu'il faut absorber avant que l'agrégat soit assez chaud pour commencer à évaporer avant la sortie des plaques électrostatiques. Elle peut être calculée. Ce calcul sera fait dans la suite de chapitre, lorsque seront abordés les limites à l'évaporation statistique. Signalons simplement ici que cette abscisse est effectivement très petite.

b) Limites de la méthode.

Tout ce qui a été exposé jusqu'ici repose sur deux l'hypothèses:

-Premièrement l'énergie apportée par les photons est dissipée en énergie interne, c'est à dire en vibration des noyaux, suffisamment vite pour que cette énergie ait le temps de se répartir statistiquement sur tous les modes de vibration, avant l'absorption d'un nouveau photon.

-Deuxièmement la première évaporation n'a lieu qu'après la fin de l'impulsion laser.

La première hypothèse est vérifiée tant que le flux de photons correspond à moins d'une absorption toutes les 10^{-12} seconde, qui le temps nécessaire à la dissipation de l'énergie du photon en énergie de vibration [5,6]. Sachant que l'impulsion dure 10^{-8} seconde, cela correspond à 10^4 photons absorbés par impulsion. Or le rapport de la puissance émise à la puissance absorbée est simplement le rapport de la section du faisceau laser à la section efficace d'absorption. Par exemple, pour un agrégat de 900 atomes de potassium, la section efficace est maximale pour $h\nu = 2$ eV, sa valeur est de l'ordre de 1400 \AA^2 [7], la section du faisceau laser étant quant à elle de 3.5 mm^2 . Il faut par conséquent, pour absorber 10^4 photons lors d'une impulsion, une puissance émise de 130 mW , puissance bien au delà de celle utilisée lors de nos expériences.

Quant à la seconde hypothèse, elle, est vérifiée tant que le temps moyen d'évaporation, calculé à partir de la formule II.3, est supérieur à la durée de l'impulsion. Ceci correspond à l'énergie interne maximale que peut contenir l'agrégat sans évaporer pendant l'impulsion laser. Pour connaître sa valeur, il suffit d'inverser la relation (II.3):

$$E_i = \frac{D}{1 - (n_s \cdot \nu_0 \cdot \tau)^{-1/(3n-7)}} \quad (\text{II.28})$$

Toujours pour le K_{900}^+ , on a:

$$n_s \approx 4.n^{2/3} \approx 400.$$

$$\nu_0 \approx 10^{12} \text{ Hz.}$$

$$\tau \approx 10^{-8} \text{ s.}$$

$$D \approx 0.8 \text{ eV}$$

Soit une énergie interne de 150 eV.

Afin de savoir si cette énergie est atteinte avec une puissance laser utilisée, il est nécessaire de décrire comment évolue l'énergie interne d'un agrégat depuis sa sélection jusqu'à l'interaction.

Tout d'abord il faut déterminer l'énergie que possède l'agrégat en sortant du système d'accélération. Pour cela, en suivant la description statistique faite dans la thèse de J. Leygnier [3] au moyen de l'ensemble en évaporation, il faut pour sélectionner un agrégat X_n , qu'en sortie du système d'accélération, son énergie soit inférieure à celle correspondant à un temps moyen d'évaporation de l'ordre du temps de séjour dans les plaques du système de sélection. Pour un agrégat de 900 atomes de potassium le temps de séjour est de 3 μs , ce qui conduit à une énergie interne maximale de 103 eV.

Au sortir de la zone d'accélération, on dispose d'agrégats de 900 atomes avec une énergie interne de 103 eV. Mais ce ne sont pas ces agrégats qui interagissent avec la source lumineuse. En effet avant d'atteindre la zone d'interaction il leur faut parcourir une zone d'un mètre trente. Ce qui dans l'exemple du K_{900}^+ dure 285 μs . Pendant ce temps, ces agrégats se refroidissent en évaporant des atomes. Il est possible de calculer la perte d'énergie par évaporation (et donc la perte d'atomes) durant cette période [3].

En effet, soit un agrégat contenant 900 atomes de potassium et 103 eV d'énergie interne au temps t , au temps $t + \tau_n(E_1)$ il ne contient plus que 899 atomes et $(103 - D)$ eV d'énergie interne. Ce qui permet de déterminer le nouveau temps moyen d'évaporation $\tau_{n-1}(E_1)$. Et ainsi de suite, jusqu'à épuisement du temps disponible, soit ici 285 μs . il vient, en l'occurrence une perte de 17 atomes, soit une énergie restante de 89 eV.

Ce sont donc des agrégats K_{883}^+ contenant 89 eV d'énergie interne qui entrent dans la zone d'interaction.

En irradiant cet agrégat avec des photons de 2 eV, il faut absorber 30 photons pour atteindre les 150 eV nécessaires à une évaporation pendant l'impulsion laser. Ceci est tout à fait réaliste, puisque correspondant à une puissance émise de 0.3 mW.

Si l'absorption est bien séquentielle, dans le sens où chaque photon a le

temps d'être dégradé en énergie vibrationnelle avant l'absorption du photon suivant, une des limites de la méthode décrite ci-dessus, est tout de même atteinte. En effet pour les flux laser les plus forts l'absorption ne peut plus être découplée de l'évaporation et les équations régissant l'évolution du système deviennent plus compliquées. Dans le système d'équations (II.20) une seule taille d'agrégats intervient, et ces agrégats absorbent de 1 à q photons. Ici une autre quantité est variable, c'est la taille des agrégats.

Remarque:

C'est donc sur l'agrégat K_{883}^+ que sont effectuées les mesures; cependant l'écart entre un agrégat de 900 atomes et un de 883 atomes est peu sensible quant aux caractéristiques physiques mesurées.

Afin de justifier la méthode utilisée, et dans un souci d'une meilleure compréhension de l'évaporation des agrégats, il est intéressant de schématiser l'évolution d'un agrégat K_{883}^+ ayant une énergie interne de 89 eV, absorbant un photon de 2 eV toute les 10^{-10} secondes (soit une puissance émise de l'ordre du milliwatt) et qui évapore au cours de l'absorption, puis de comparer le produit détecté à celui qui serait obtenu dans le cas idéal où tous les photons sont absorbés avant la première évaporation.

Dans cette optique il est commode de tracer l'énergie interne de l'agrégat en fonction du temps. Parallèlement au temps est indiqué le nombre d'atomes restant dans l'agrégat. Ce nombre est calculé pour chaque cycle absorption/évaporation(eventuelle) en calculant le temps moyen d'évaporation. Si ce dernier est inférieur au temps entre deux absorptions, alors l'agrégat évapore. On recalcule son énergie interne en considérant que l'absorption d'un photon augmente cette énergie de 2 eV, et que la perte d'un atome la diminue de 0.8 eV.

C'est ce qui est représenté figure II.13 pour un agrégat de 883 atomes de potassium, d'énergie interne initiale de 89 eV et qui absorbe un photon de 2 eV toute les 10^{-10} seconde.

Cette représentation est assez parlante. En effet on voit que l'agrégat commence par absorber des photons sans évaporer: l'agrégat chauffe (c'est ce qui se passe dans le cas de l'évaporation après l'impulsion laser). Ensuite, on se trouve dans une phase à énergie interne constante : l'agrégat absorbe et évapore à température constante, sa taille décroît donc. Enfin, quand le

nombre de degré de liberté devient insuffisant pour contenir autant d'énergie, l'agrégat se met à évaporer si vite que son énergie diminue: il se refroidit.

A la sortie du système d'analyse, il reste, dans cet exemple, un agrégat de 603 atomes, ayant une énergie interne de 61 eV.

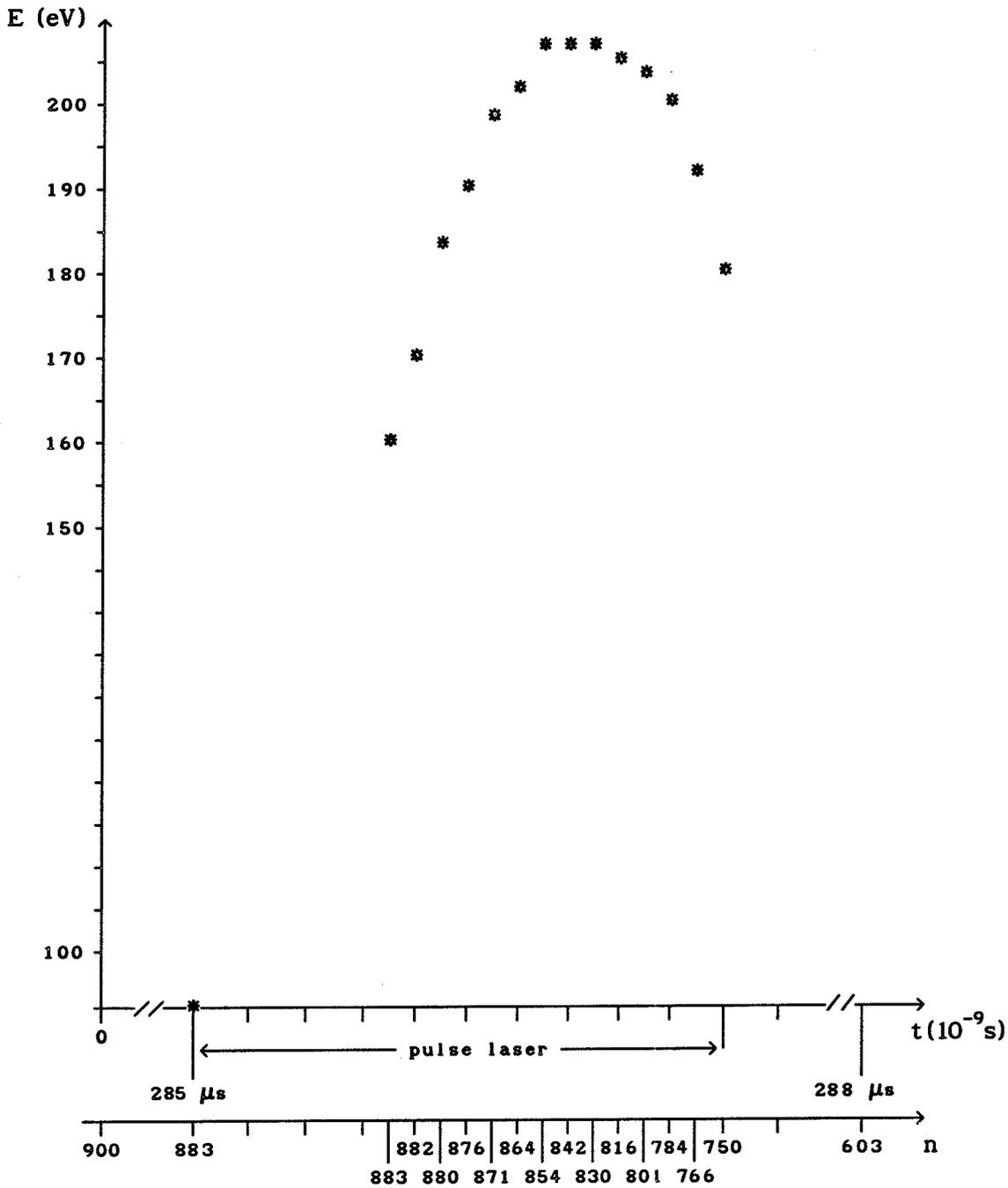


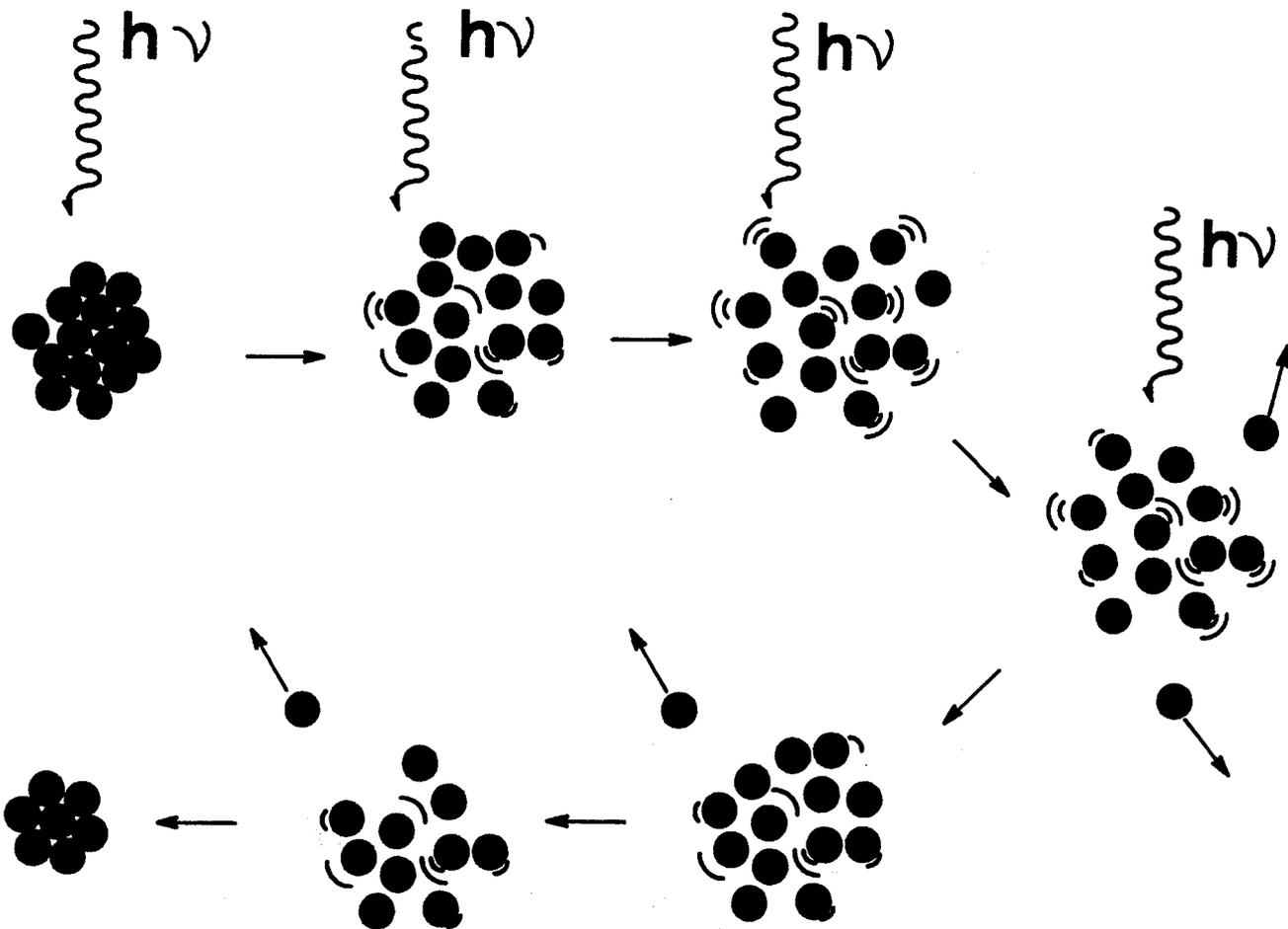
Fig.II.13

Evolution de l'énergie interne et de la taille entre son entrée dans le système d'analyse (285 μs) et sa sortie (288 μs)

Remarque:

Ceci répond à la question posée lors de la remarque 1, ci-dessus. Son objet était la détermination de la puissance minimale permettant de voir la première évaporation. L'équation II.23 indique que cela revient à déterminer la différence d'énergie interne entre l'agrégat pénétrant dans la zone d'analyse et celui qui la quitte. La réponse est donc $89 - 61 = 28$ eV. Soit une puissance émise de 0.04 mW. Comme cela a été suggéré, l'abscisse à l'origine est très proche de zéro.

L'évolution complète d'un tel agrégat est schématisée sur le dessin suivant:



Evolution d'un agrégat évaporant pendant le pulse laser.

Si maintenant on considère le cas où tous les photons sont absorbés par le K_{883}^+ et que les évaporations n'ont lieu qu'après l'impulsion. Soit donc un agrégat de 883 atomes avec 289 eV d'énergie interne, qui évapore librement pendant la durée où il se trouve dans la zone d'analyse, soit environ 3 μ s. Il vient au bout de la chaîne d'évaporation, un agrégat de 601 atomes (et 67 eV d'énergie interne).

L'approximation consistant à découpler l'absorption de l'évaporation s'avère donc correcte, même si des évaporations ont lieu pendant l'impulsion laser. De plus nous avons pu constater expérimentalement que même dans ce cas l'évolution de P_M reste linéaire et avec la même pente que dans le cas des flux laser les plus faibles.

Une autre limite de la méthode utilisée, réside dans le fait que le système d'équation II.17, ne fait pas état d'une condition (pourtant évidente): l'agrégat X_n^+ ne peut pas évaporer plus de n atomes. Ceci n'intervient pas directement dans le système II.17, où l'on s'intéresse au nombre de photons absorbés qui, lui, n'est pas limité. Mais lorsque l'on convertit l'énergie apportée par les photons en nombre d'atomes perdus, ceci n'est vrai que si l'on s'intéresse à des évaporations n'allant pas se heurter au "mur du monomère".

La figure II.14 montre un spectre présentant une distribution de fragments allant jusqu'au monomère. De tels spectres n'ont pas servis à déterminer la section efficace de photoabsorption, le maximum de la distribution étant faussé par l'accumulation sur le monomère.

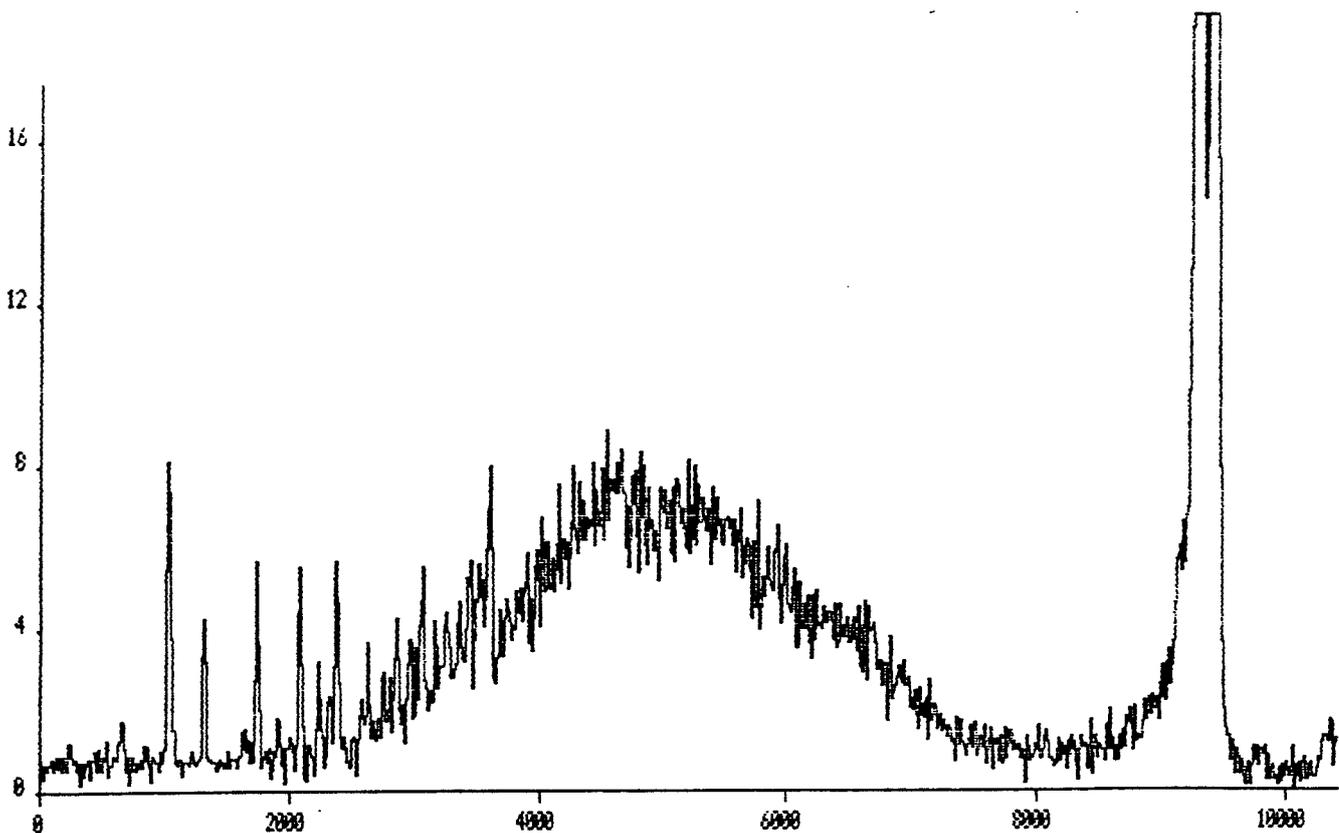


Fig II.14

*Spectre de photoévaporation à fort flux laser
la distribution de fragment allant jusqu'au monomère.*

C'est sur un spectre de ce type, qu'on peut essayer de déceler les traces d'une explosion des agrégats. En effet, une explosion de l'agrégat devrait être caractérisée une énergie cinétique des fragments non négligeable devant kT contrairement à l'évaporation statistique. Or à l'endroit où les agrégats entrent en interaction avec la lumière, les agrégats parents et leur fragments ont la même vitesse (en négligeant l'énergie de recul); et leur énergies cinétiques respectives sont dans le rapport de leur masses. L'énergie cinétique du parent étant fixé par les différents potentiels accélérateurs (puisque par définition le parent n'a pas explosé). Si la zone d'analyse est configurée de la manière suivante:

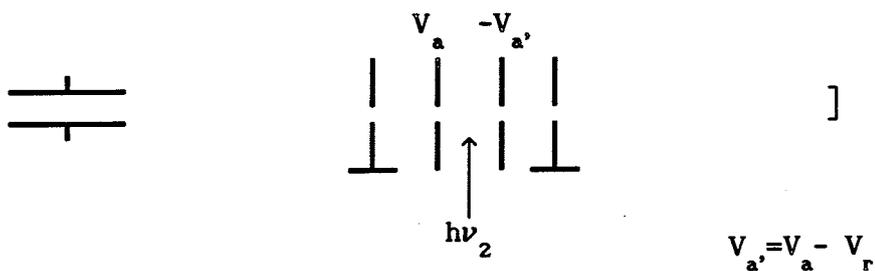


Fig.II.15

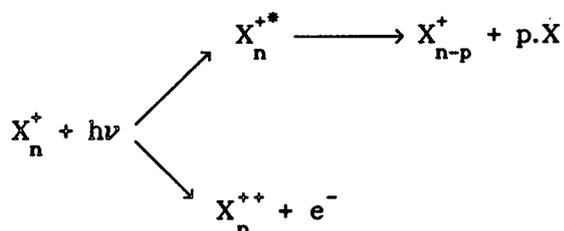
Les agrégats ayant une énergie cinétique égale à V_r seront arrêtés par cette tension. On peut ainsi en ajustant V_r faire disparaître les pics correspondant aux différentes tailles les uns après les autres (figure II.15). Si il y a explosion, les fragments partiront avec plus d'énergie, et par conséquent, il faudra plus d'énergie pour les arrêter.

Or, aux erreurs expérimentales près, la règle du rapport des masses reste vérifiée. La seule conclusion est donc qu'aucune explosion n'a pu être mise en évidence.

Ce tour d'horizon des limites de la méthode, montre qu'elle est tout à fait justifiée dans le cas des gros agrégats, cas auquel elle s'applique.

II.4 Spectroscopie au dessus du seuil d'ionisation.

Lorsque l'énergie du photon est supérieure au seuil d'ionisation, un deuxième canal, l'ionisation, est permis comme voie de desexcitation de l'agrégat:



L'étude de l'absorption de photons au dessus du seuil d'ionisation se fait dans deux optiques différentes:

- a) Déterminer les seuils d'ionisation des agrégats déjà ionisés.
- b) Déterminer la section efficace de photoionisation en fonction de l'énergie du photon (pour ces mêmes agrégats ionisés).

a) Détermination des seuils d'ionisation.

Le seuil d'ionisation est défini "expérimentalement" comme l'énergie du photon la plus basse, à partir de laquelle l'ionisation est détectée.

La détermination expérimentale du seuil de la réaction:



est la suivante: à énergie de photon fixée on diminue la taille de l'agrégat sélectionné jusqu'à ce que l'ion doublement chargé n'apparaisse plus dans le spectre de masse après interaction. L'énergie du photon qui a été fixée est alors le potentiel d'ionisation de la masse la plus petite ayant donné un signal d'ion doublement chargé. La même procédure est reprise pour différentes énergies de photon. On obtient ainsi les seuils de deuxième ionisation; point par point, pour une grande gamme de taille [8].

La figure suivante montre l'ensemble des spectres ayant permis de déterminer le seuil d'ionisation de l'agrégat K_n^+ avec $70 < n < 80$.

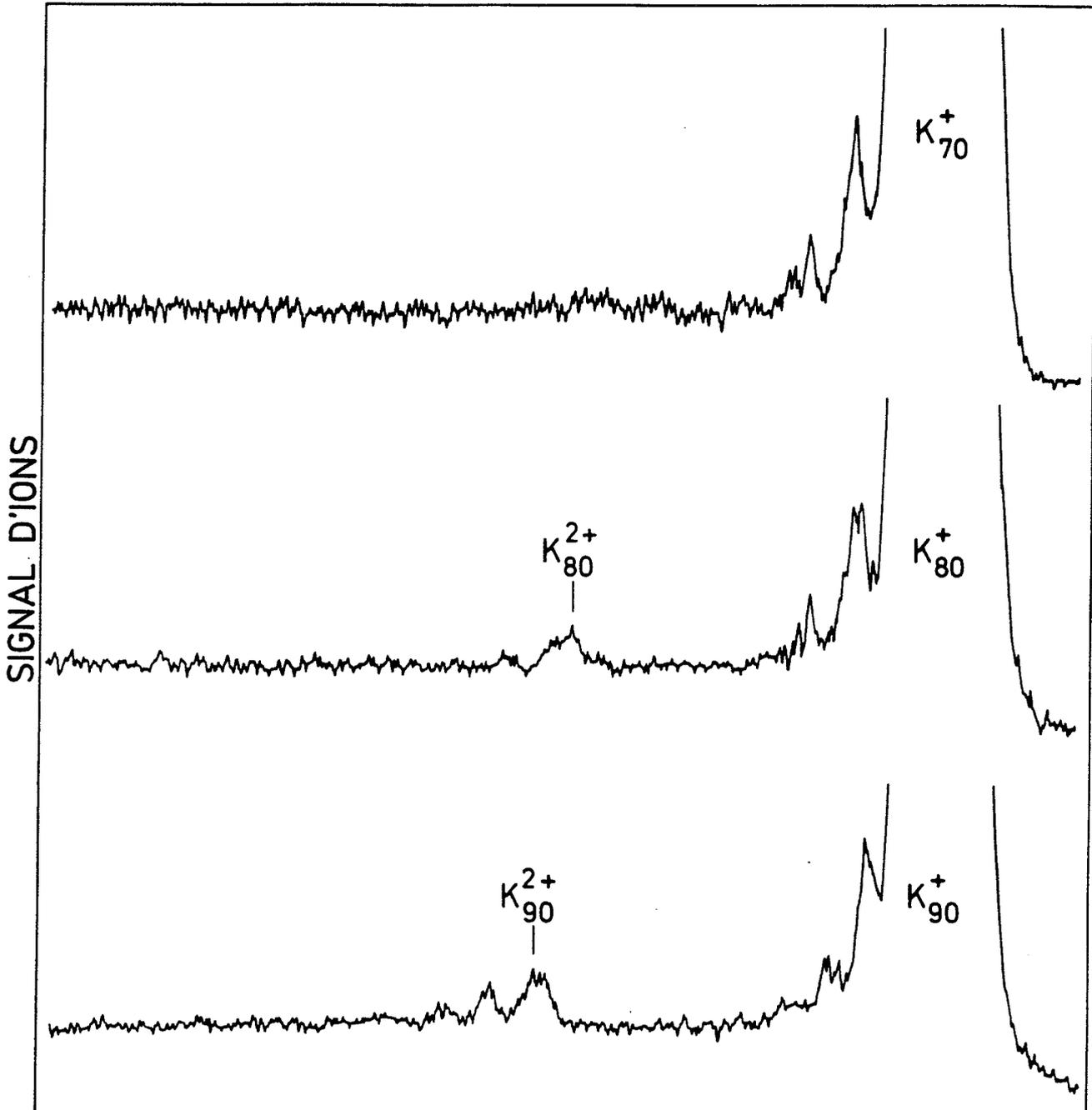


Fig.II.16

Spectres de photoionisation à $h\nu = 4.01$ eV, pour différentes tailles.

Il est également possible de mesurer les seuils de multi-ionisation. En effet lorsque le flux de photons est suffisant, un processus d'ionisation séquentiel se produit:

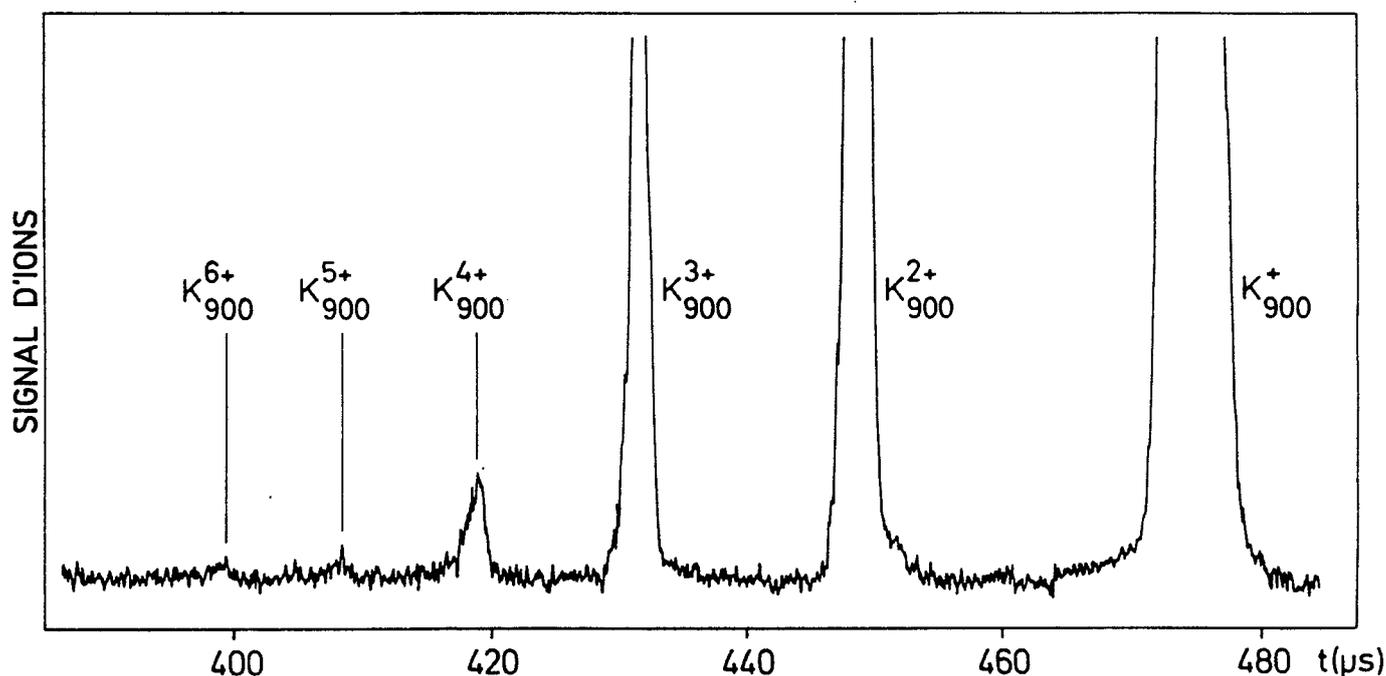
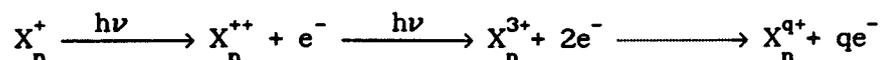


Fig II.17

Spectre de photoionisation séquentielle

La procédure décrite précédemment permet alors de déterminer les seuils de $q^{1\text{ème}}$ ionisation, définis comme l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un agrégat chargé $(q-1)$ fois.

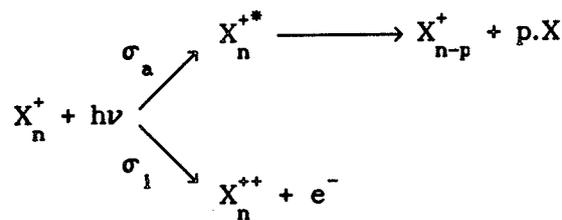
La cascade d'ionisation représentée figure II.17 se termine sur l'agrégat six fois chargé. Deux raisons peuvent être invoquées; soit l'énergie du photon est inférieure au seuil de septième ionisation. Soit la répulsion coulombienne est trop importante dans cet agrégat pour accepter plus de six charges. Cette dernière interprétation met en évidence la présence de tailles critiques pour une charge q , au dessous desquelles l'agrégat ne peut être stable. Les processus de fission coulombienne dans les agrégats métalliques ont fait l'objet de différents travaux [9,10].

b) Détermination de la section efficace de photoionisation à un photon.

Contrairement à la photoévaporation, la photoionisation est un processus "quasiment" instantané. De plus, le temps de vol évoluant en $\sqrt{q/n}$, il n'y a pas de problèmes liés à l'identification du produit de la réaction.

La détermination de la section efficace de photoionisation σ_1^+ de l'agrégat ionisé X_n^+ , se fait donc par la mesure directe du taux d'ionisation.

Dans un processus à un photon, il peut y avoir compétition entre évaporation et ionisation.



Avec σ_a la section efficace d'absorption conduisant à l'évaporation et σ_1 la section efficace d'ionisation.

Les équations différentielles qui régissent le système sont:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 d X_n^+(t) = -(\sigma_1 + \sigma_a).X_n^+(t).I_L.dt \\
 d X_n^{+*}(t) = \sigma_a.X_n^+(t).I_L.dt \\
 d X_n^{++}(t) = \sigma_1.X_n^+(t).I_L.dt
 \end{array} \right. \quad (II.29)$$

posons $\sigma = \sigma_1 + \sigma_a$

Ces équations sont identiques à celle régissant l'absorption à un photon. Aussi la solution est:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_n^+(t) = X_n^+(0) \cdot \exp(-\sigma \cdot I_L \cdot t) \\ X_n^{+*}(t) = \frac{\sigma_a}{\sigma} \cdot X_n^+(0) \cdot [1 - \exp(-\sigma \cdot I_L \cdot t)] \\ X_n^{++}(t) = \frac{\sigma_i}{\sigma} \cdot X_n^+(0) \cdot [1 - \exp(-\sigma \cdot I_L \cdot t)] \end{array} \right. \quad (\text{II.30})$$

On définit alors le taux d'ionisation T_1 , par le nombre d'agrégats ionisés divisé par le nombre d'agrégats susceptibles de l'être; c'est à dire le nombre d'agrégats illuminés.

Deux cas se présente alors:

1) fragmentation n'est pas détectable, alors $\sigma_a = 0$ et le taux d'ionisation est:

$$T_1 = \frac{X_n^{++}(\tau)}{X_n^+(0)} = \frac{X_n^{++}(\tau)}{X_n^{++}(\tau) + X_n^+(\tau)} = \alpha \cdot [1 - \exp(-\sigma_i \cdot I_L \cdot \tau)] \quad (\text{II.30})$$

A faible flux $T_1 = \alpha \cdot \sigma_i \cdot I_L \cdot \tau$

Soit:

$$\sigma_i = S_1 \cdot h\nu \cdot f \cdot \frac{T_1}{P} \quad (\text{II.31})$$

2) La fragmentation est détectable, alors le taux d'ionisation est donné par:

$$T_1 = \frac{X_n^{++}(\tau)}{X_n^+(0)} = \frac{X_n^{++}(\tau)}{X_n^{++}(\tau) + X_n^+(\tau) + X_{n-p}^+(\tau)} = \alpha \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_a} \cdot \exp(-\sigma \cdot I_L \cdot \tau) \quad (\text{II.32})$$

A faible flux $T_1 = \alpha \cdot \sigma_1 \cdot I_L \cdot \tau$

Soit exactement la même relation entre la section efficace et le taux d'ionisation, pourvu que l'on tienne compte des fragments évaporés.

c) Ionisation-évaporation séquentielles.

Le problème réside dans le fait qu'il est difficile de déterminer, comme indiqué sur la figure II.18, si les fragments doublement ionisés sont les produits de la fragmentation de l'agrégat parent doublement chargé, ou si au contraire ce sont les produits de l'évaporation du parent simplement chargé qui sont ionisés. Dans le premier cas on peut mesurer la section efficace de photoabsorption de l'agrégat doublement chargé par la même méthode que celle développée pour les simplement chargés. On peut de plus mesurer le taux de photoionisation, et donc la section efficace, en considérant tous les fragments doublement ionisés comme un pic de double ions.

Si par contre l'évaporation a lieu avant l'ionisation, alors on a accès à la section efficace de photoévaporation, en considérant la distribution des agrégats doublement chargés comme s'il s'agissaient de simplement chargés. Quant à la section efficace d'ionisation, elle ne peut plus se déduire comme précédemment, car ce sont des agrégats de différentes tailles qui sont alors ionisés.

En fait, entre ces deux hypothèses la première est la plus probable. En effet, comme on le verra plus tard, le potentiel d'ionisation diminue lorsque la taille croît. Aussi, dans le cas d'une ionisation après fragmentation, la distribution devrait souffrir d'un manque de fragments "légers". Or la distribution des agrégats doublement chargés présente des fragments légers.

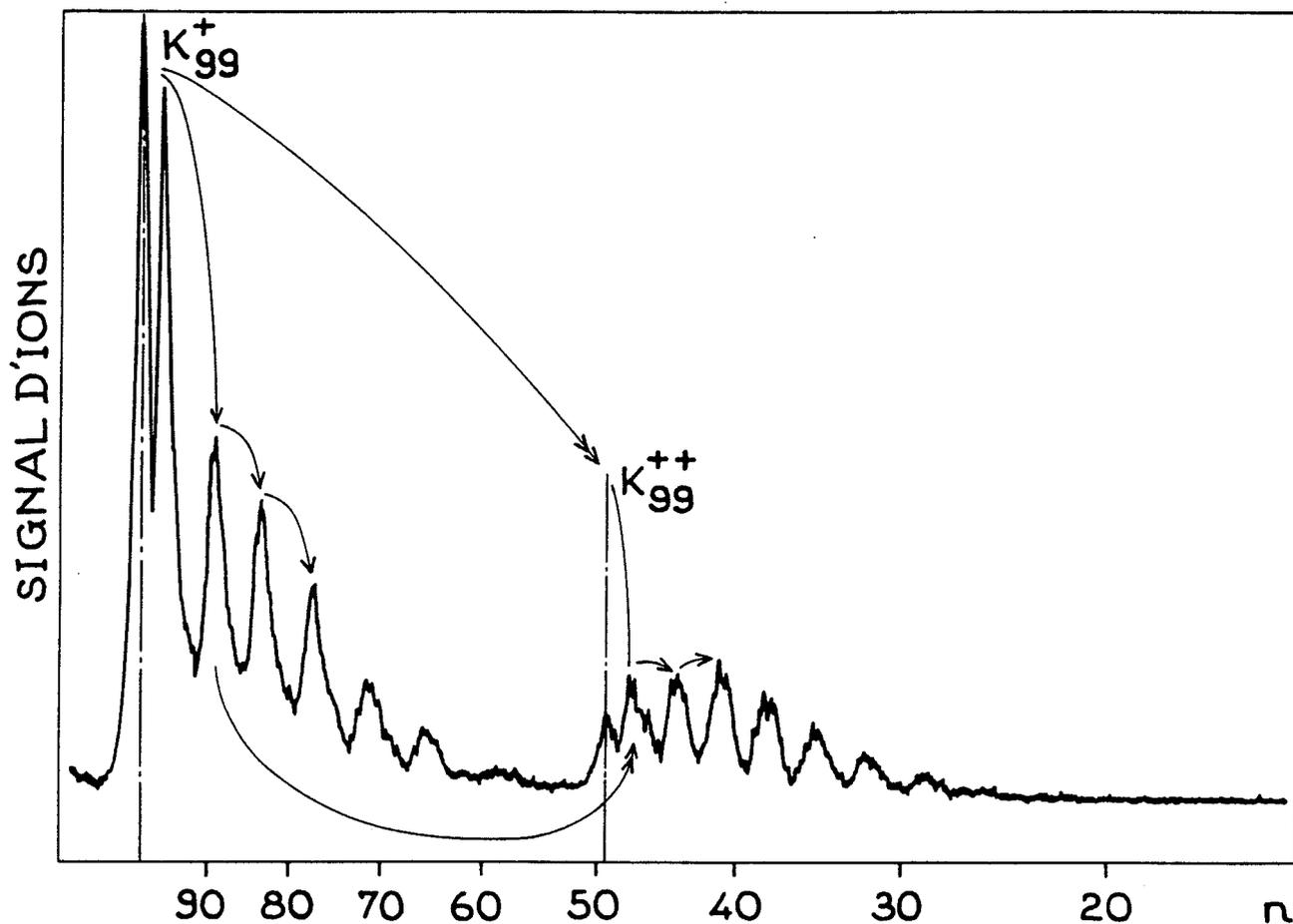
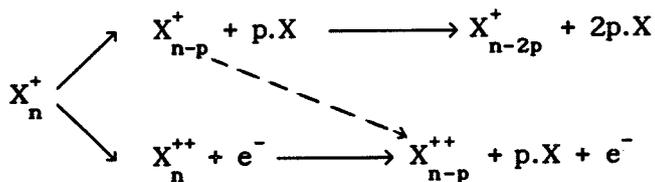


Fig.II.18

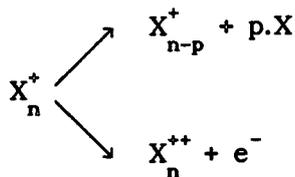
Spectre de photoabsorption conduisant à un mélange d'évaporation et d'ionisation. Les doubles flèches indiquent l'ionisation, les simples l'évaporation.

Mais cette vision est trop simple. En effet, que l'on observe évaporation ou ionisation, c'est toujours l'absorption de photons qui est en cause. Ce n'est que la dissipation de l'énergie ainsi absorbée qui donne lieu à ces deux phénomènes observables. Le problème étant du au fait que l'absorption n'est mesurée qu'indirectement. De plus, lors de l'absorption de plusieurs photons le rapport de branchement entre l'ionisation et la fragmentation

dépend de la taille de l'agrégat.



Concernant le processus élémentaire:

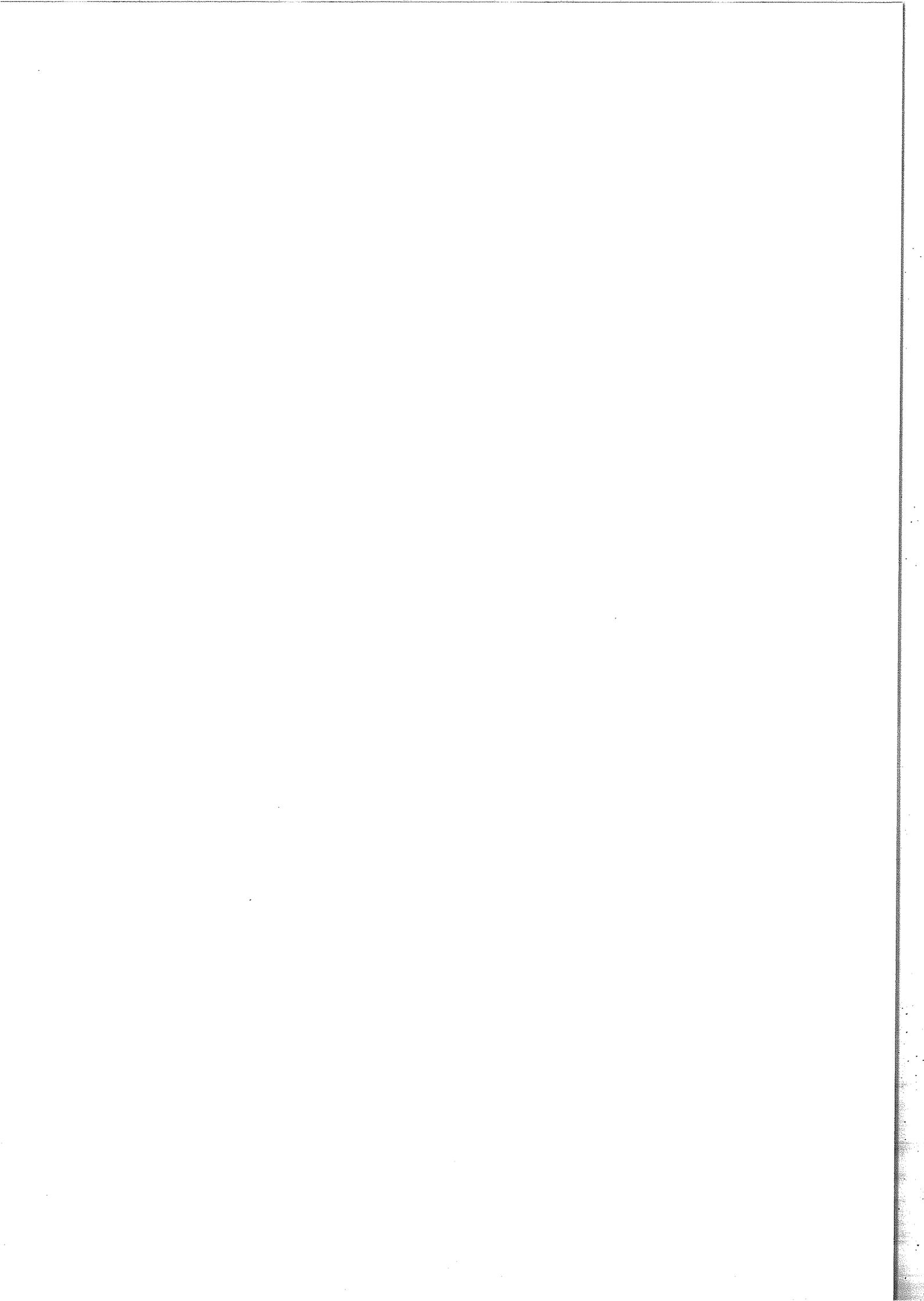


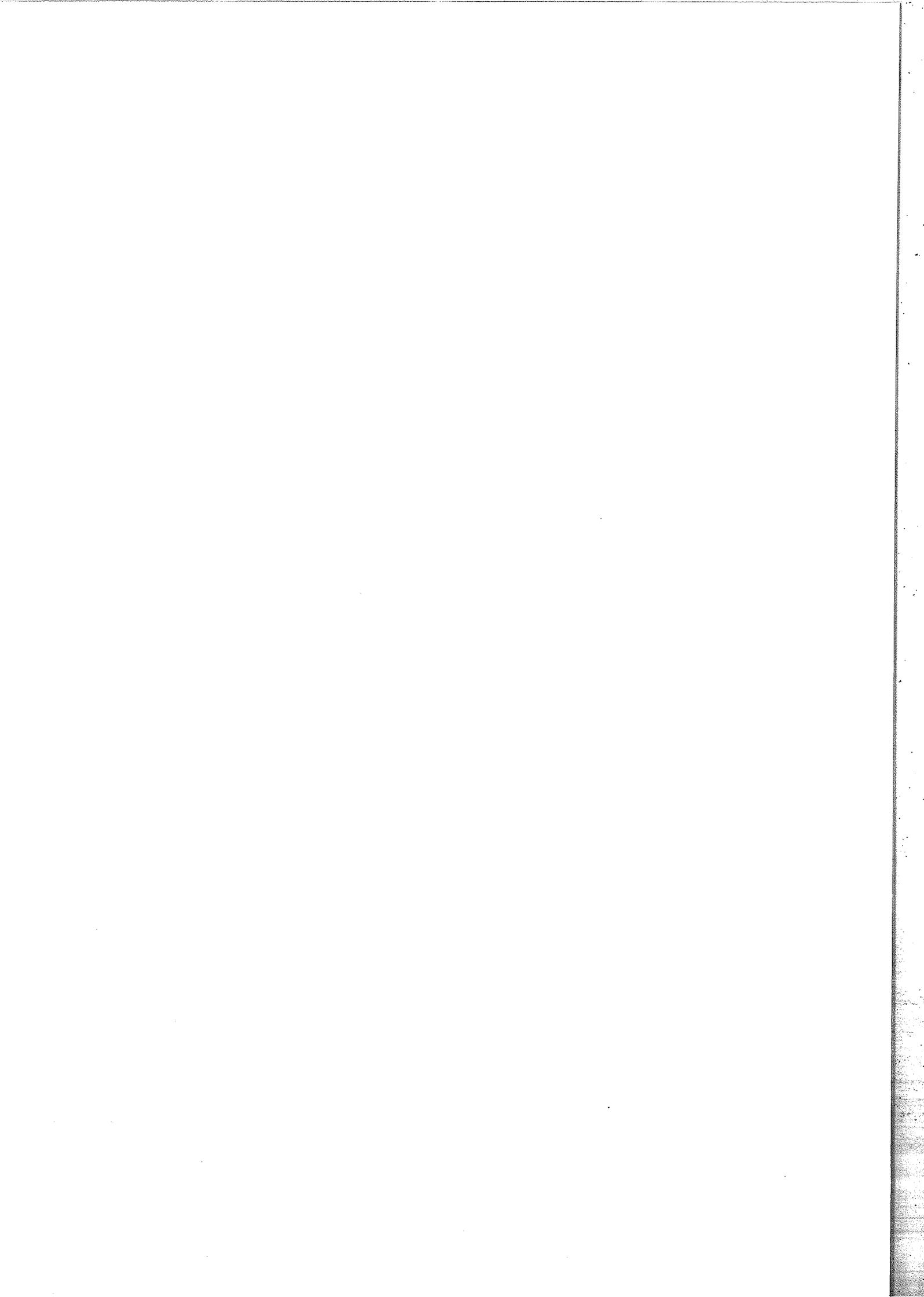
on aborde alors un problème crucial, à savoir, l'ionisation est-elle un processus direct, autrement dit l'énergie absorbée porte-t-elle directement l'agrégat dans un niveau qui conduit à l'éjection d'un électron. Ou bien cette énergie porte-t-elle l'agrégat dans un niveau qui se désexcite soit un vibration des ions, soit en éjection d'un électron.

Ce chapitre ayant vocation à exposer les méthodes mises en oeuvres pour déterminer des résultats physiques à partir de données expérimentales, une discussion plus illustrée sur ce problème est abordée dans les chapitres suivants.

REFERENCES

- 1 : W.C. Willey and J.M. MacLaren
Rev.Scie.Inst.26 1150 (1955)
- 2 : C.Bréchignac, Ph.Cahuzac, J.Leygnier, R. Pflaum, J.Ph. Roux and J. Weiner
Z. Phys. D 12 199 (1989)
- 3 : Thèse de J. Leygnier 1988 (Orsay)
- 4 : L.S. Kassel
J.Phys.Chem.32 225 (1928)
- 5 : Kittel, *Physique de l'état solide*,
Dunod, chapitre 4 et 5
- 6 : N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, *Solid State Physics*,
Holt-Saunders International Edition, Tokyo 1981, p.461
- 7 : C.Bréchignac, Ph.Cahuzac, N.Kebaïli, J.Leygnier and A.Sarfati
Phys.Rev.Lett. 61 3916 (1992)
- 8 : C.Bréchignac, Ph.Cahuzac, F.Carlier, J.Leygnier
Phys.Rev.Lett.63 1368 (1989)
- 9 : U.Näher, H.Göhlich, T.Lange and T.P.Martin
Phys.Rev.Lett. 68 3416 (1992)
- 10 : C.Bréchignac, Ph.Cahuzac, F.Carlier, J.Leygnier and A.Sarfati
Phys.Rev.B 44 11386 (1991)





| |
|----------------------------|
| III PHOTOIONISATION |
|----------------------------|

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux concernant les seuils et les sections efficaces d'ionisation d'agrégats d'alcalins (potassium et lithium). Grâce au modèle de la goutte métallique, qui décrit l'évolution moyenne des potentiels d'ionisation avec la taille, il est possible de déterminer à partir de l'expérience les paramètres physiques qui caractérisent la densité moyenne d'électrons, ainsi que la limite du potentiel d'ionisation lorsque n tend vers l'infini.

III.1. Modélisation du problème.

a) Position du problème.

Le problème à résoudre, est de déterminer l'énergie à fournir à l'agrégat pour lui arracher un électron. Les résultats expérimentaux obtenus par le groupe de Knight sur des agrégats K_n^+ [1] montrent une décroissance avec n , ainsi que des effets de couches pour les petites valeurs de n .

Les calculs quantiques basés sur le modèle du jellium [1], donnent des valeurs trop élevées par rapport à l'expérience (fig.III.1). D'autres calculs plus sophistiqués (*ab initio*) [2], et tenant compte de la structure du coeur ionique, se révèlent plus performant mais ne peuvent être envisagés pour des systèmes contenant plus d'une vingtaine d'atomes.

Un des faits marquant concernant les agrégats métalliques, est que les aspects quantiques, que sont les effets de couches et d'appariement, s'estompent quand la taille augmente, et ce, plus rapidement que ne le prévoit le Jellium quantique. Il ne subsiste alors qu'un comportement moyen, qui peut être décrit par le modèle classique dit de la goutte métallique.

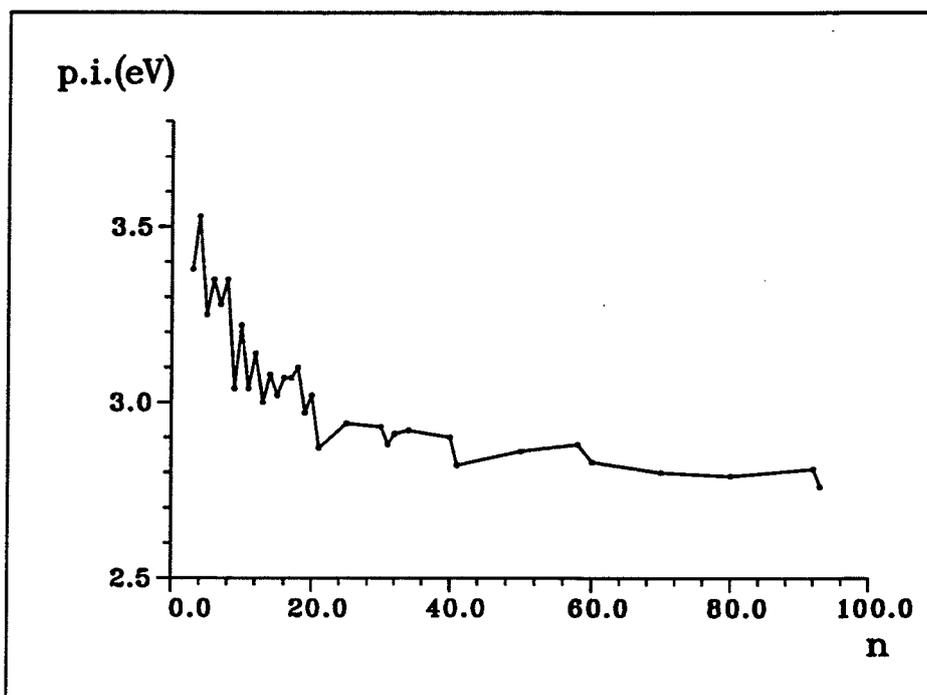


Fig.III.1a

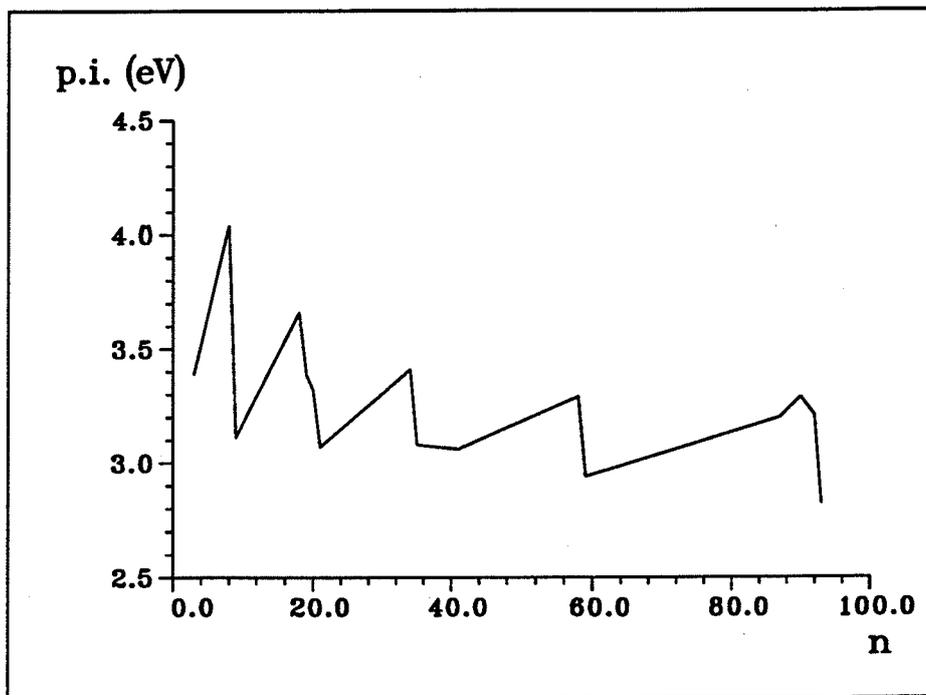


Fig.III.1b

Potentiels d'ionisation d'agrégats de potassium neutres.
 a) résultats expérimentaux b) calculs à partir du Jellium

b) Modèle de la goutte métallique.

Ce modèle pourrait être appelé "jellium classique". En effet, l'agrégat est schématisé par une sphère homogène et métallique, donc uniformément chargée. Dans ce cadre l'énergie nécessaire, pour arracher une charge $-e$ de la surface d'une sphère métallique, et la porter à l'infini donne le potentiel d'ionisation.

Considérons le cas général de l'ionisation d'un agrégat de charge Ze :



Le potentiel d'ionisation W_n^Z d'un agrégat de charge Ze , constitué de n atomes s'obtient en calculant l'énergie potentielle $V(r)$ d'un électron situé à une distance r d'une sphère métallique de rayon R , et de charge $(Z+1)e$. Ce potentiel $V(r)$ vaut à l'extérieur de la sphère (en prenant l'origine de l'énergie potentielle à l'infini), [3] :

$$V(r) = \frac{-e^2 \cdot R}{2 \cdot (r^2 - R^2)} - \frac{(Z+1)e^2 - e^2 \cdot R/r}{2 \cdot r} - \frac{(Z+1)e^2}{2 \cdot r} \quad (\text{III.1})$$

Le potentiel d'ionisation W_n^Z est alors, simplement, la limite de $-V(r)$ quand r tend vers R . Le premier terme de cette expression diverge en $r=R$, on s'affranchi de cette divergence en posant :

$$\frac{1}{2} \frac{R}{r^2 - R^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2 \cdot (r-R)} - \frac{1}{2 \cdot (r+R)} \right)$$

On fait alors le changement de variable:

$$r = R \cdot (1 + \delta)$$

Il vient :

$$\frac{1}{2} \frac{R}{r^2 - R^2} = \frac{1}{4R \cdot \delta} - \frac{1}{4 \cdot (2+\delta) \cdot R}$$

Le potentiel d'ionisation est alors obtenu en faisant tendre δ vers zéro. La divergence est toujours présente, dans le terme $\frac{e^2}{4R \cdot \delta}$; or celui-ci représente l'énergie potentielle d'un électron à une distance $R \cdot \delta$ d'un plan conducteur infini. Avec le choix de l'origine des énergies potentielles prise à l'infini, ce terme tend, quand δ tend vers zéro, vers le travail de sortie du solide W_∞ .

Finalement:

$$\lim_{r \rightarrow R} V(r) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{-e^2}{4R \cdot \delta} + \frac{e^2}{8 \cdot R} - \frac{Ze^2}{2 \cdot R} - \frac{Ze^2}{2 \cdot R} - \frac{e^2}{R}$$

Or,

$$W_n^Z = V(\infty) - V(R)$$

Donc:

$$W_n^Z = W_\infty + \left(Z + \frac{3}{8}\right) \cdot \frac{e^2}{R} \quad (\text{III.2})$$

Remarque:

la divergence présente dans l'équation III.1, a été supprimée en introduisant le travail de sortie du solide. On peut étoffer ce traitement mathématique, d'une interprétation physique du processus. En effet la divergence est due au fait que, lorsque l'électron se rapproche de la sphère son caractère ponctuel (qui est une approximation sous-entendue dans ce type de calcul) n'est plus justifié. En particulier, les interactions avec les électrons de la sphère, au moment où l'électron quitte la sphère, ne sont plus négligeables. Ce sont de toutes ces interactions que tient compte le travail de sortie.

Afin d'être tout à fait complet, et dans l'optique de sonder les propriétés des agrégats en fonction de leur taille, il convient d'exprimer le

rayon R de l'agrégat en fonction du nombre d'atomes le constituant.

Considérant l'agrégat sphérique, le volume V dans lequel est astreint le gaz d'électrons est n fois le volume moyen occupé par un électron:

$$V = \left(\frac{4 \cdot \pi}{3} R^3 \right) = n \cdot \left(\frac{4 \cdot \pi}{3} r_s^3 \right) \quad (\text{III.3})$$

Soit:

$$R = r_s \cdot n^{1/3} \quad (\text{III.4})$$

Ce rayon tel qu'il a été défini, ne tient pas compte du débordement des électrons à la surface de l'agrégat. Or pour une sphère de taille finie, les électrons de la surface ne "ressentent" pas la même interaction que ceux du volume. Cet effet de bord se traduit par un débordement que l'on appelle *spill-out*, et que l'on note δ .

En supposant constant ce débordement avec la taille, il vient:

$$R = r_s \cdot n^{1/3} + \delta \quad (\text{III.5})$$

Soit:

$$W_n^Z = W_\infty + \left(Z + \frac{3}{8} \right) \cdot \frac{e^2}{r_s \cdot n^{1/3} + \delta} \quad (\text{III.6})$$

III.2 Mesure des seuils d'ionisation.

Les potentiels d'ionisation d'agrégats de potassium et de lithium ont été mesurés par la méthode exposée au chapitre II. Le modèle de la goutte métallique prévoyant un comportement simple en $n^{-1/3}$, les résultats seront présentés selon cette abscisse.

a) Agrégats de potassium.

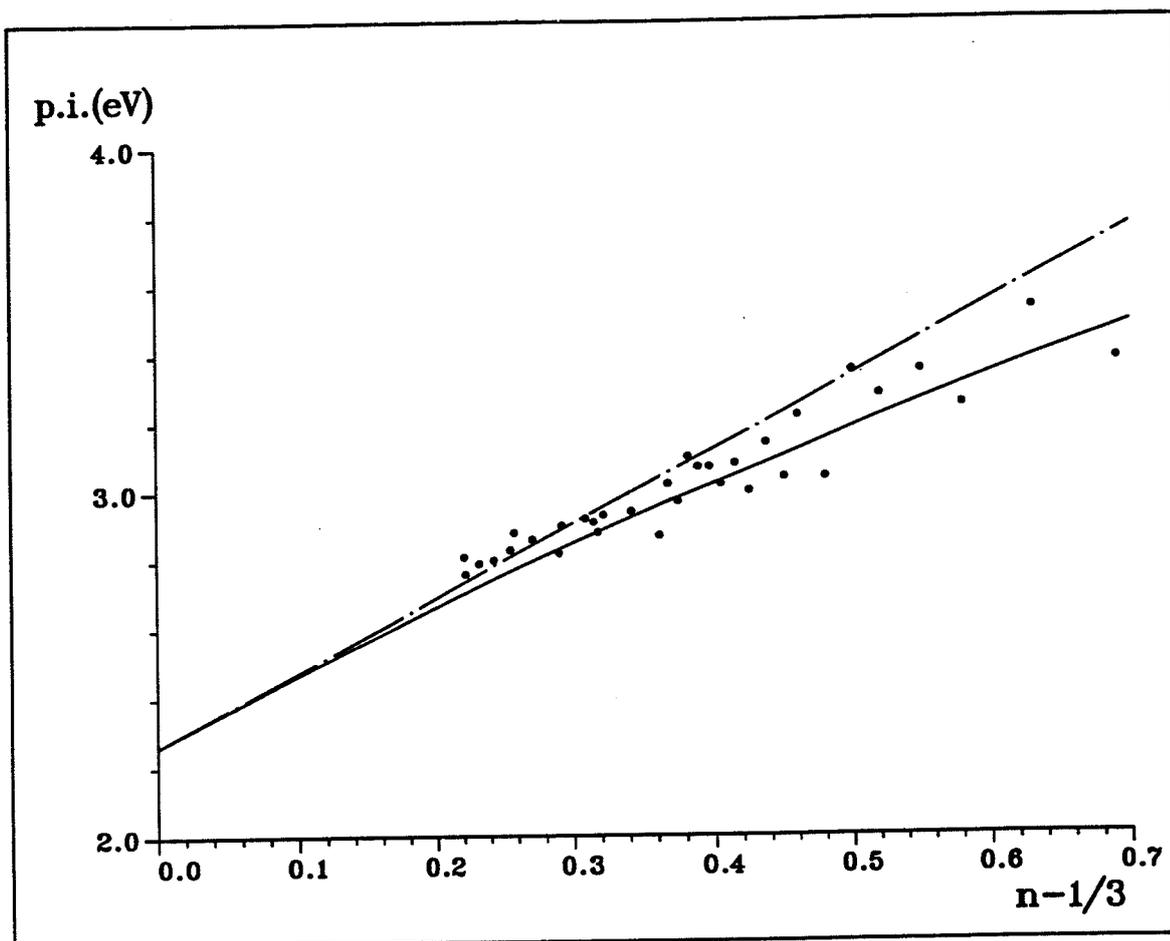
Il est possible de tirer de la relation précédente, les valeurs de r_s et de W_∞ . La première approximation à la relation III.6 consiste à négliger le spill-out, ce qui revient à négliger les effets de surface par rapport au volume. Ceci est justifié dans la limite des grandes tailles, le rapport $R/(R-\delta)$ étant de l'ordre de 10 % dès une taille de trente atomes.

Dans cette limite la formule III.6 peut être mise sous la forme:

$$W_n^Z = W_\infty + \left(Z + \frac{3}{8}\right) \cdot \frac{e^2}{r_s} n^{-1/3} \quad (\text{III.7})$$

Sur les figures III.2 (a, b, c) sont représentés les potentiels de première, deuxième et troisième ionisation en fonction de $n^{-1/3}$.

Figurent également, les représentations graphiques des expressions III.7 et III.6. La première est obtenue par ajustement des paramètres r_s et W_∞ , ce qui n'est valable que pour la région des grandes tailles. La seconde est obtenue en ajustant le paramètre δ pour les tailles plus petites, en conservant les paramètres précédents.



- 1) — . — relation III.7
 2) — — — relation III.6

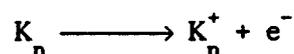


Fig.III.2 a

Potentiels d'ionisation d'agrégats de potassium neutres

(d'après la référence 1)

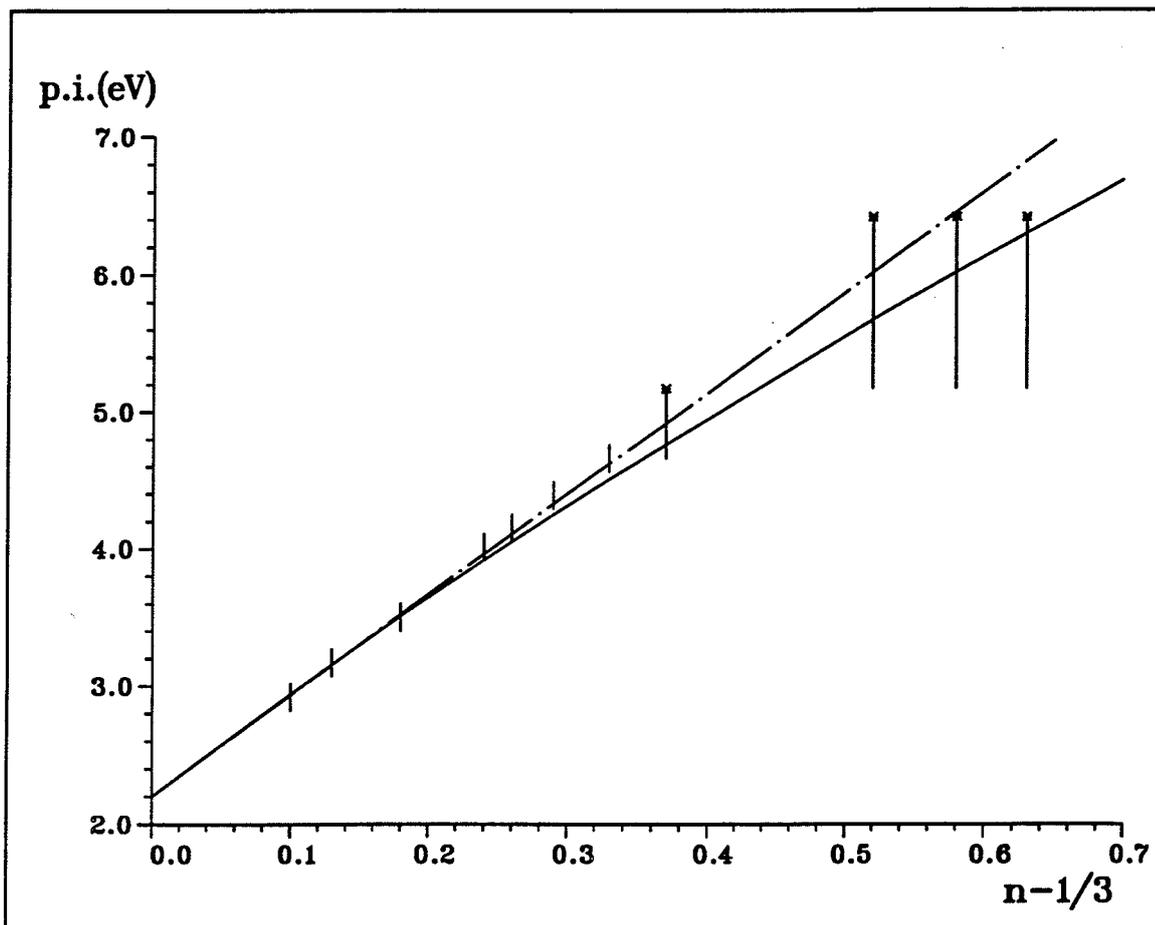
La droite 1 ajustée sur les points correspondant aux tailles les plus grandes permet de déterminer r_s et W_∞ . La courbe 2 ajustée en tenant compte, cette fois, de tout les points, permet de déduire une valeur de δ .

Les valeurs déduites sont:

$$r_s = 2.5 \pm 0.3 \text{ \AA}$$

$$W_\infty = 2.26 \pm 0.2 \text{ eV}$$

$$\delta = 0.8 \mp 0.2 \text{ \AA}$$



- 1) — . — relation III.7
 2) — — — relation III.6

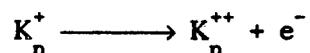


Fig.III.2b

Potentiels d'ionisation d'agrégats de potassium de charge e
(d'après les références 4 et 5)

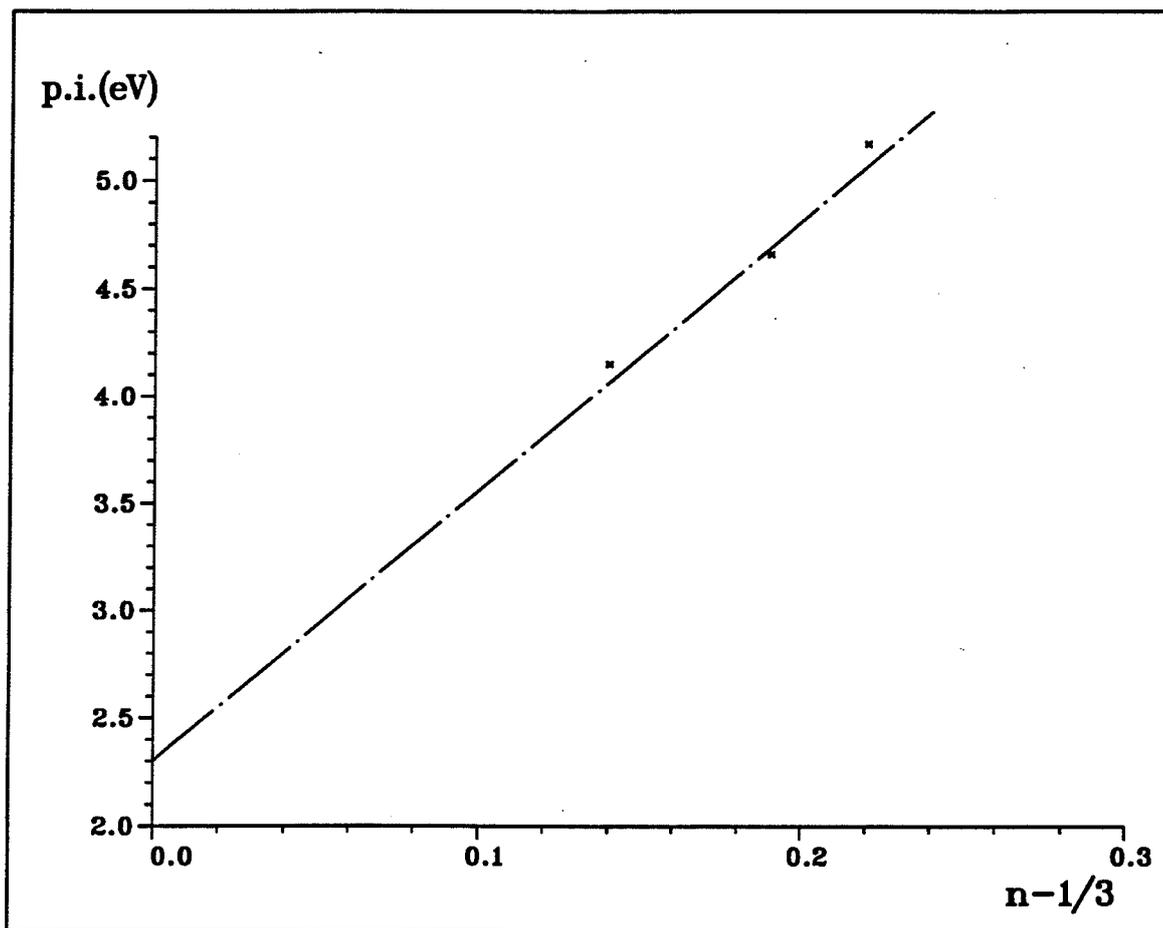
Les valeurs déduites sont:

$$r_s = 2.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$$

$$W_\infty = 2.2 \pm 0.1 \text{ eV}$$

$$\delta = 0.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$$

Comme il existe plus de mesures à n élevé pour des agrégats K_n^+ que pour des agrégats K_n , la détermination de r_s et W_∞ est plus fine.



1) —.— relation III.7

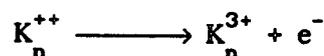


Fig. III.2c

Potentiels d'ionisation d'agrégats de charge $2e$

(d'après la référence 4)

Ne disposant pas de valeur du potentiel de troisième ionisation pour de petits agrégats de potassium, il n'est pas possible de déterminer une valeur de δ à partir de ces dernières mesures. Cependant elles apportent une confirmation des mesures précédentes de r_s et W_∞ .

Les valeurs déduites sont:

$$r_s = 2.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$$

$$W_\infty = 2.3 \pm 0.1 \text{ eV}$$

Le tableau suivant résume les résultats expérimentaux obtenus pour les agrégats de potassium.

| | Agrégat K_n | Solide |
|------------|---------------------------|--------------------------|
| r_s | $2.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ | 2.57 \AA^* |
| W_∞ | $2.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ | 2.3 eV^{**} |
| δ | $0.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ | 0.62 \AA^{***} |

* Tirée de la référence 6.

** La valeur du travail de sortie est souvent mal définie, en raison de la possibilité de différentes structures cristallines. Cependant, dans le cas du potassium, elle est déterminée avec une assez bonne précision à 2.3 eV [7], valeur tout à fait en accord avec les mesures présentées ici.

*** Tirée de la référence 8, on peut également comparer la valeur déterminée pour l'agrégat à celle calculée par Perdew [9] qui de 0.61 Å pour le potassium.

b) Agrégats de lithium.

La façon dont le modèle de la goutte métallique décrit le comportement des potentiels d'ionisation des agrégats de potassium, est si bonne eu égard à la simplicité du modèle, qu'il est particulièrement intéressant de procéder à la même démarche pour des agrégats de lithium.

Malheureusement, il existe moins de mesures de potentiel d'ionisation d'agrégats de lithium qu'il n'en existe pour les agrégats de potassium. En particulier nous ne disposons pas de mesures faites, dans les mêmes conditions, sur une gamme de tailles suffisamment large, pour déterminer à partir des mêmes mesures, la correction de surface et les paramètres r_s et W_∞ .

La figure III.3.a présente les potentiels de seconde ionisation d'agrégats de lithium pour des tailles allant de 170 à 1500 atomes. Ce qui permet de déterminer r_s et W_∞ . La figure III.3.b donne une estimation du paramètre δ .

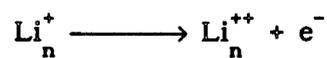
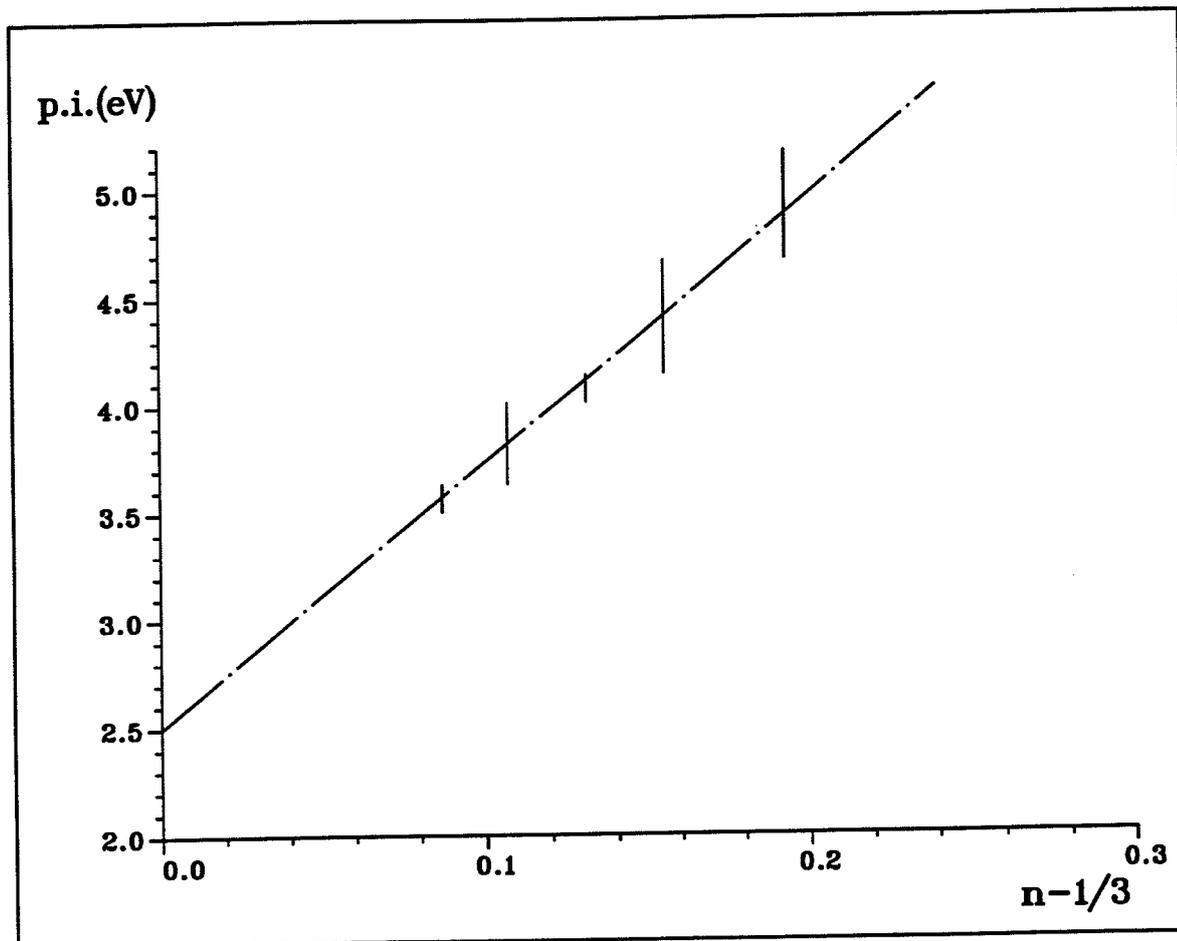


Fig III.3.a

Potentiels d'ionisation d'agrégats de lithium de charge e
(d'après la référence 10)

Les valeurs déduites sont:

$$r_s = 1.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$$

$$W_\infty = 2.5 \pm 0.1 \text{ eV}$$

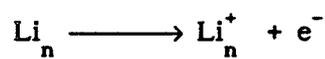
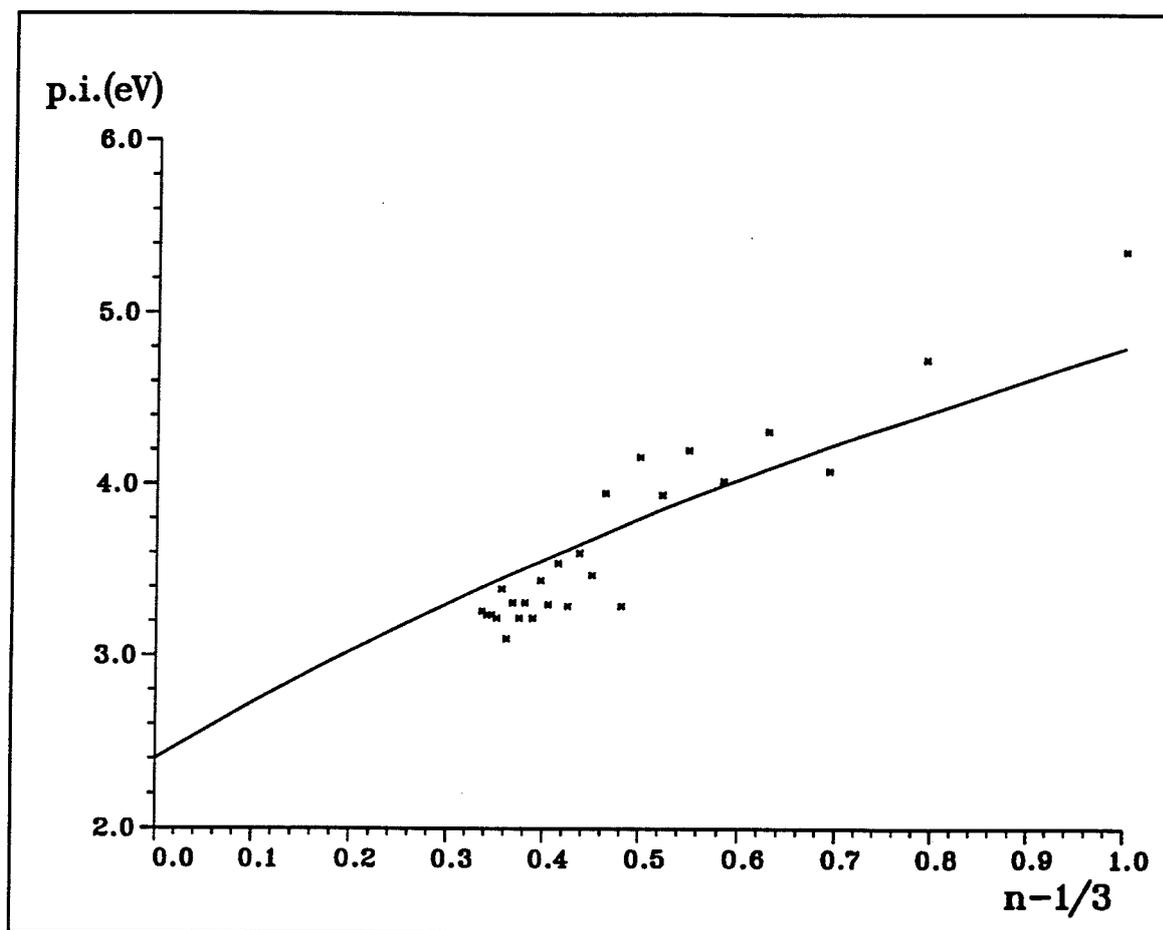


Fig III.3.b

Potentiels d'ionisation d'agrégats neutres de lithium
(d'après la référence 11)

Les valeurs déduites sont:

$$r_s = 1.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$$

$$W_\infty = 2.5 \pm 0.1 \text{ eV}$$

$$\delta = 0.65 \pm 0.15 \text{ \AA}$$

Comme pour le potassium le tableau suivant présente la comparaison entre les valeurs expérimentales de r_s et W_∞ pour des agrégats et dans le solide massif.

| | Agrégat Li_n | Solide |
|------------|----------------------------|--------------------------|
| r_s | $1.7 \mp 0.2 \text{ \AA}$ | 1.72 \AA^* |
| W_∞ | $2.5 \mp 0.1 \text{ eV}$ | 2.49 eV^{**} |
| δ | $0.65 \mp 0.2 \text{ \AA}$ | 0.69 \AA^{***} |

*Concernant le rayon de Wigner-Seitz la valeur du solide est de 1.72 \AA [6] ce qui est en accord total avec les résultats ci-dessus.

**Quant à la limite pour n tendant vers l'infini, les deux déterminations ci-dessus sont cohérentes, et donnent une valeur de l'ordre de 2.5 eV . Par contre, la mesure du travail de sortie est plus controversée. En effet selon les auteurs elle varie de 2.28 [12] à 2.9 [6]. Cependant, la mesure considérée comme la plus fiable donne un travail de sortie de 2.49 eV [12]; qui est tout à fait compatible avec nos résultats.

***La détermination du *spill-out* est ici plus délicate, cependant on peut noter que compte tenu de la barre d'erreur elle est compatible avec la valeur indiquée pour le solide [8] comme avec celle de Perdew [9] qui est de 0.69 \AA pour le lithium.

Ainsi, de la même façon que pour le potassium, les agrégats de lithium sont très bien décrits par ce modèle classique.

c) Conclusion.

Ces mesures ont trois intérêts principaux:

- La détermination des potentiels d'ionisation en eux-même.
- L'accord avec le modèle de la goutte métallique.

-La détermination non à priori des constantes r_s et W_∞ et de la correction due au "*spill-out*".

Il faut noter que ce modèle a deux degrés d'approximation: premièrement il ne traite pas les électrons quantiquement. Deuxièmement il ne tient pas compte du coeur ionique, en dehors du fait de considérer un r_g différent.

La première approximation ne permet pas de prédire les effets de couches pourtant visibles expérimentalement. Quant à la deuxième elle semble n'avoir aucune conséquence. Le fait de considérer r_g ne sert dans le modèle qu'à fixer la taille de la goutte. Il faut voir là le fait que seuls les électrons de valence jouent un rôle dans la détermination des potentiels d'ionisation. De la même façon qu'il a été montré que ce sont ces électrons de valence qui caractérisent la stabilité des agrégats d'alcalins.

Le point commun à ces deux caractéristiques est qu'elles concernent les électrons proches du niveau de Fermi, puisque la stabilité est dictée par la fermeture d'une couche, et que l'ionisation est l'éjection d'un électron externe.

Il sera donc particulièrement intéressant de mesurer un effet mettant en jeu d'autres électrons de valence que ces seuls électrons du niveau de Fermi, comme cela sera le cas dans les résonances faisant l'objet du chapitre suivant.

III.3 Section efficace de photoionisation des agrégats de potassium de charge e.

Deux types d'informations peuvent être tirées des mesures de sections efficaces de photoionisation. Premièrement, l'évolution avec la taille de la section efficace, pour une énergie de photon fixée. Deuxièmement, le profil de section efficace en fonction de l'énergie du photon, pour une taille fixée.

a. Evolution avec la taille.

La section efficace de photoionisation est obtenue d'après la procédure décrite au chapitre II. Elle est mesurée pour différentes énergies de photon, en faisant varier la taille de l'agrégat photoionisé.

L'évolution avec la taille est représentée figure III.4:

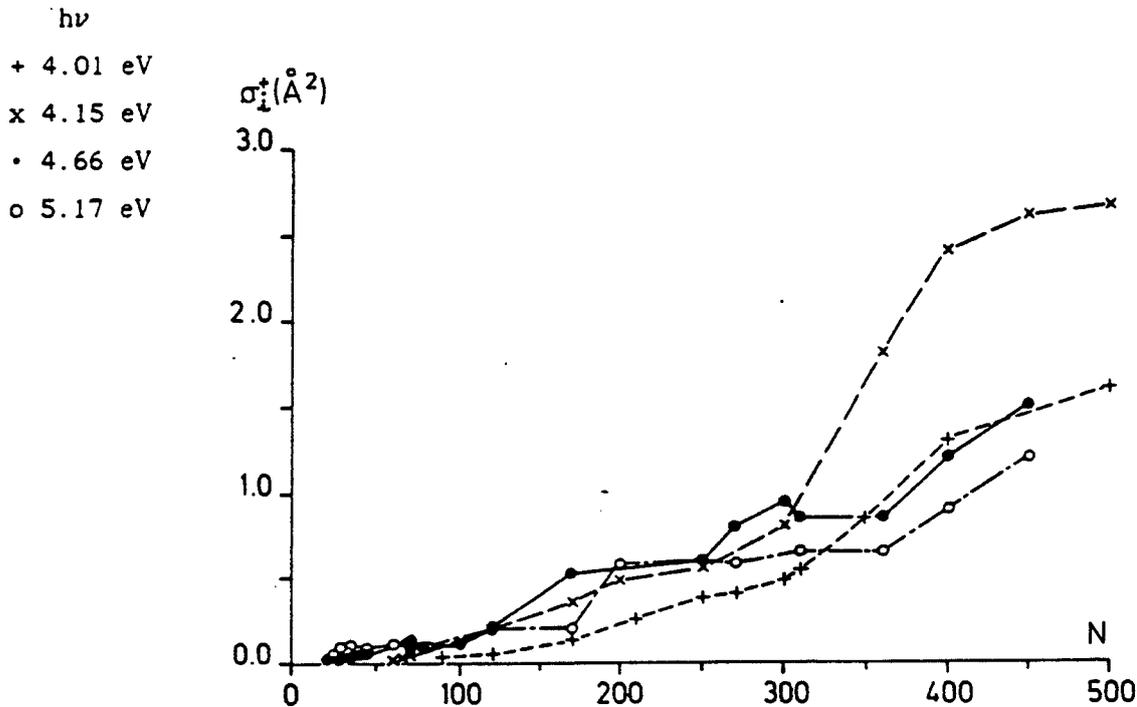


Fig III.4

Section efficace de photoionisation de K_n^+ en fonction de n pour différentes énergies de photons.

Le comportement général est une croissance avec n , linéaire ou d'ordre supérieur. La linéarité en n est l'indication de la dégérescence des électrons de valence; ce qui est sous-entendu dans le modèle de la goutte métallique.

b. Profil de photoionisation.

Ces mesures sont réalisées pour une taille donnée, en mesurant la section efficace d'ionisation en fonction de l'énergie $h\nu$ du photon.

Concernant les agrégats contenant plus d'une centaine d'atomes les résultats sont représentés figure III.5.

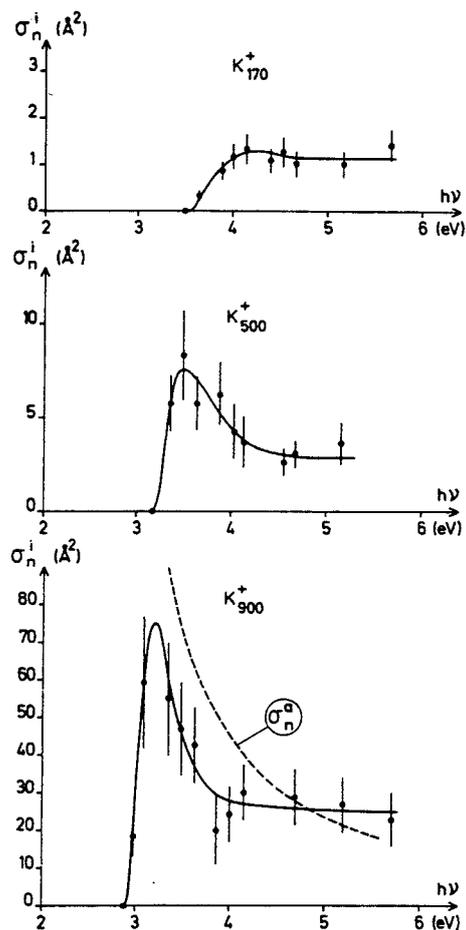


Fig.III.5

Section efficace de photoionisation en fonction de l'énergie du photon pour différentes tailles.

Ces profils montrent que pour une énergie élevée (environ un eV au dessus du seuil d'ionisation) la section efficace de photoionisation est constante.

Par contre pour des énergies plus faibles, il existe une résonance d'autant plus grande que la taille est grande.

Deux explications de ce phénomène ont été avancées, sans pouvoir réellement trancher. La première consiste en un couplage entre le continuum d'ionisation et un état excité de l'agrégat, le "plasmon". Ceci fera l'objet du chapitre IV. L'évolution de la "fréquence plasmon" avec la taille étant beaucoup moins rapide que celle du potentiel d'ionisation, il serait alors envisageable que ce niveau excité soit au-dessous du seuil d'ionisation pour de petits agrégats, alors qu'il passerait au-dessus pour des agrégats plus gros.

La seconde interprétation consiste en une résonance de forme [13]. Ce type de phénomène correspond également à un effet collectif. Ce ne sont plus alors tous les électrons délocalisés sur l'agrégat qui participent à cet effet collectif, mais ceux d'une sous-couche atomique de moment cinétique élevé. En effet, lorsqu'un électron d'une telle couche est arraché il lui faut franchir une barrière telle que le temps nécessaire à l'électron pour s'en aller permet aux autres électrons de se réarranger, si bien qu'ils peuvent l'écranter.

III.4 Conclusion.

Les mesures de seuil d'ionisation sont bien comprises, à partir d'un modèle simple. Ceci a permis d'en déduire des paramètres physiques avec une bonne précision. Il en est autrement des sections efficaces de photoionisation.

En effet, d'une part l'évolution avec la taille n'est pas toujours linéaire en n , comme le laisserait prévoir une simple interprétation en terme de dégénérescence. D'autre part, il est pour l'instant impossible de donner une interprétation définitive à la résonance près du seuil d'ionisation.

Que cela soit une motivation supplémentaire pour étudier, au cours du prochain chapitre, les résonances géantes de type plasmons.

REFERENCES

- 1: W. de Heer, W.D.Knight, M.Y.Chou and M.L.Cohen *Solid State Physics*
H. Ehrenreich and D. Turnbull (Academic, New York, 1987) Vol.40, p.93
- 2: J. Koutecky, P. Fantucci
Chem.Rev. 86 539 (1986)
- 3: J.D. Jackson *Classical Electrodynamics*
(J. Wiley & Sons Inc., 1962)
- 4: C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and J. Leygnier
Phys.Rev.Lett. 63 1368 (1989)
- 5: C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. De Frutos, J. Leygnier, J.Ph.
Roux and A. Sarfati
J.Phys.II France 2 971 (1992)
- 6: N.W. Ashcroft and N.D. Mermin *Solid State Physics*
(Holt Saunders, Tokyo 1981)
- 7: H.B. Michaelson
J.App.Phys. 48 4729 (1977)
- 8: N.D. Lang and W. Kohn
Phys.Rev. B 7 3541 (1973)
- 9: J.P.Perdew
Phys.Rev. B 37 6175 (1988)
- 10: C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and A. Sarfati
Phys.Rev.Lett. 70, 2036 (1993)
- 11: Ph. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, B. Vezin, J. Chevalere, M. Broyer
Chem.Phys.Lett. 197, 433 (1992)
- 12: Handbook of Chemistry and Physics
- 13: G. Wending *Giant Resonances in atoms, molecules and solids*
NATO ASI Series B: Physics vol. 151 (Plenum, New York 1987)



IV PHOTOEXCITATION

Ce chapitre est relatif à l'étude de la photoabsorption des agrégats de potassium et de lithium.

Après une présentation des résultats expérimentaux dont l'évolution avec la taille est discutée, l'interprétation quantique de ces résultats est basée sur un calcul R.P.A.-L.D.A. dans l'approximation du jellium.

IV.A Résultats expérimentaux.

La technique décrite au chapitre II, permet de déterminer les sections efficaces de photoabsorption des agrégats de potassium et de lithium, contenant entre 100 et 1500 atomes, dans le domaine spectral de 200 à 600 nm. Les résultats sont analysés dans l'optique de dégager l'évolution avec la taille des grandeurs mesurées. La limite pour n grand est comparée aux grandeurs correspondantes du solide massif.

IV.A.1 Potassium.

Les figures suivantes représentent les sections efficaces de photoexcitation des agrégats de potassium ionisés contenant 500 et 900 atomes, pour des énergies de photons allant de 1.16 à 2.98 eV [1]. Il faut rappeler que les potentiels de deuxième ionisation étant respectivement 3.0 et 3.15 eV, ces résultats peuvent être analysés par la technique décrite au chapitre II, sans avoir à tenir compte d'une éventuelle perturbation due à l'ionisation.

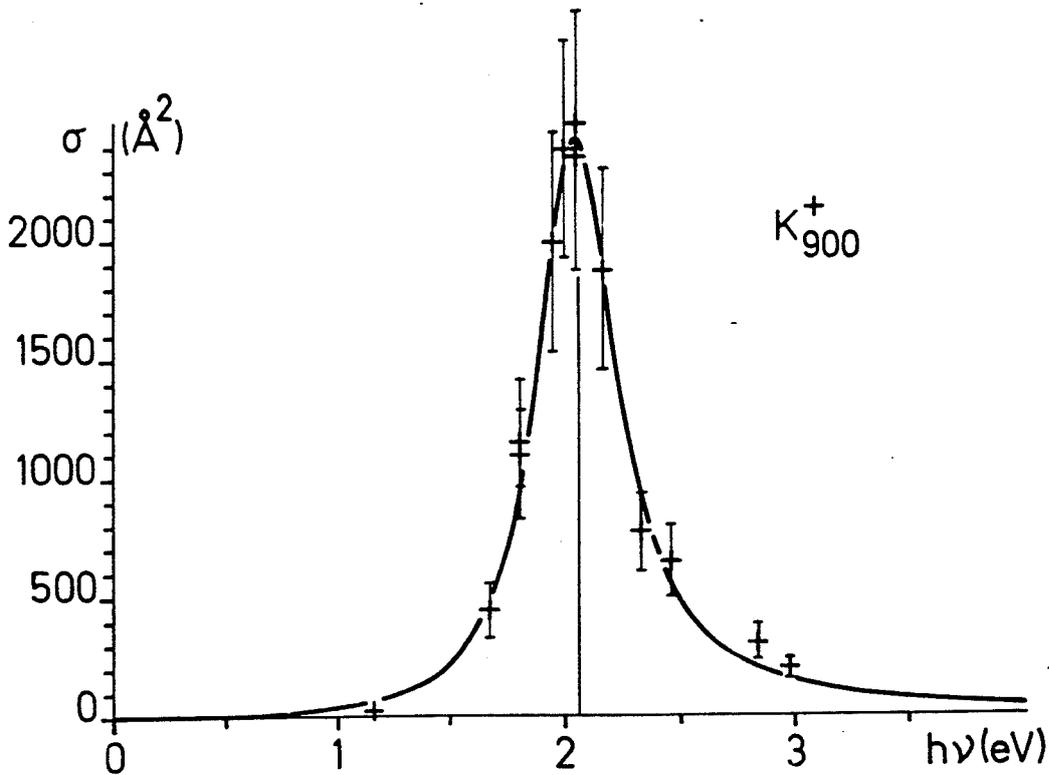
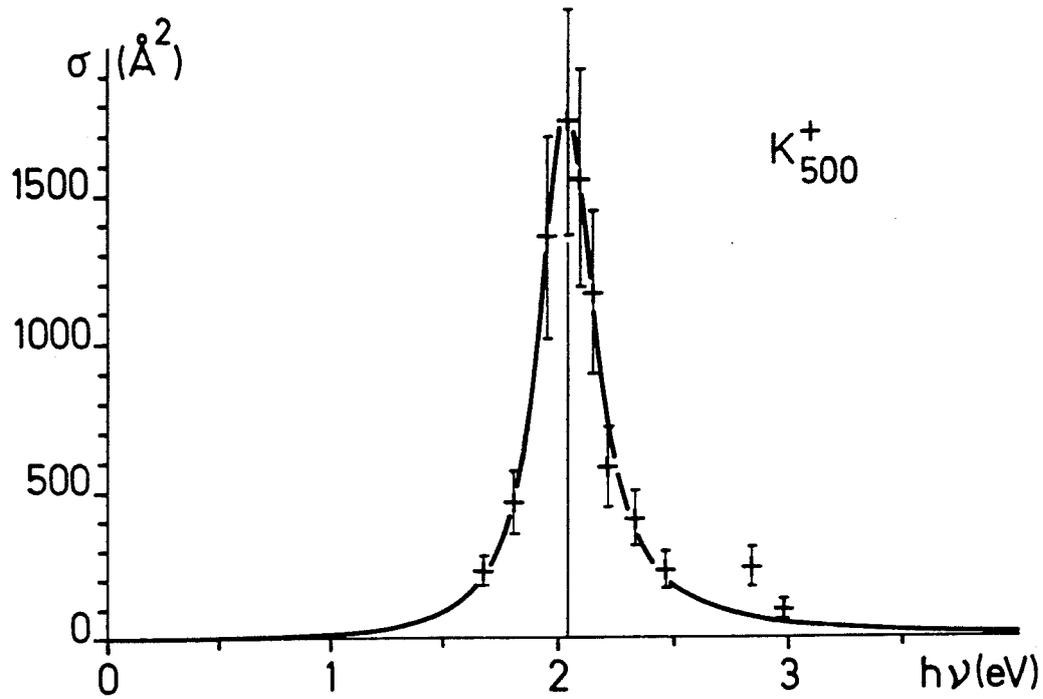


Fig.IV.A.1

Section efficace de photoabsorption des agrégats K_{500}^+ et K_{900}^+

IV.A.2 Agrégats de lithium.

Les mesures ont été effectuées pour des agrégats contenant 139, 270, 440, 820 et 1500 atomes, pour des énergies de photons allant de 2.01 à 5.17 eV [2]. Les potentiels d'ionisation de ces agrégats sont respectivement de l'ordre de 4.7, 4.4, 4.1, 3.8, et 3.5 eV, aussi contrairement aux agrégats de potassium, le canal ionisant est possible. Il faut donc tenir compte de cette perturbation. En particulier dans la situation où $\sigma_1 > \sigma_a$ (loin dans l'aile de la résonance) on se retrouve dans la situation où la distribution de fragments n'apparaît que sur X_n^{2+} . La mesure dont le principe a été décrit au chapitre II donne accès à $\sigma_a(X_n^{2+})$ et non directement à $\sigma_a(X_n^{2+})$. Cependant pour les tailles en question (au dessus de 500 atomes) il est réaliste de faire l'approximation que la section efficace de photoabsorption d'un agrégat deux fois chargé est proche de celle de l'agrégat de même taille une fois chargé.

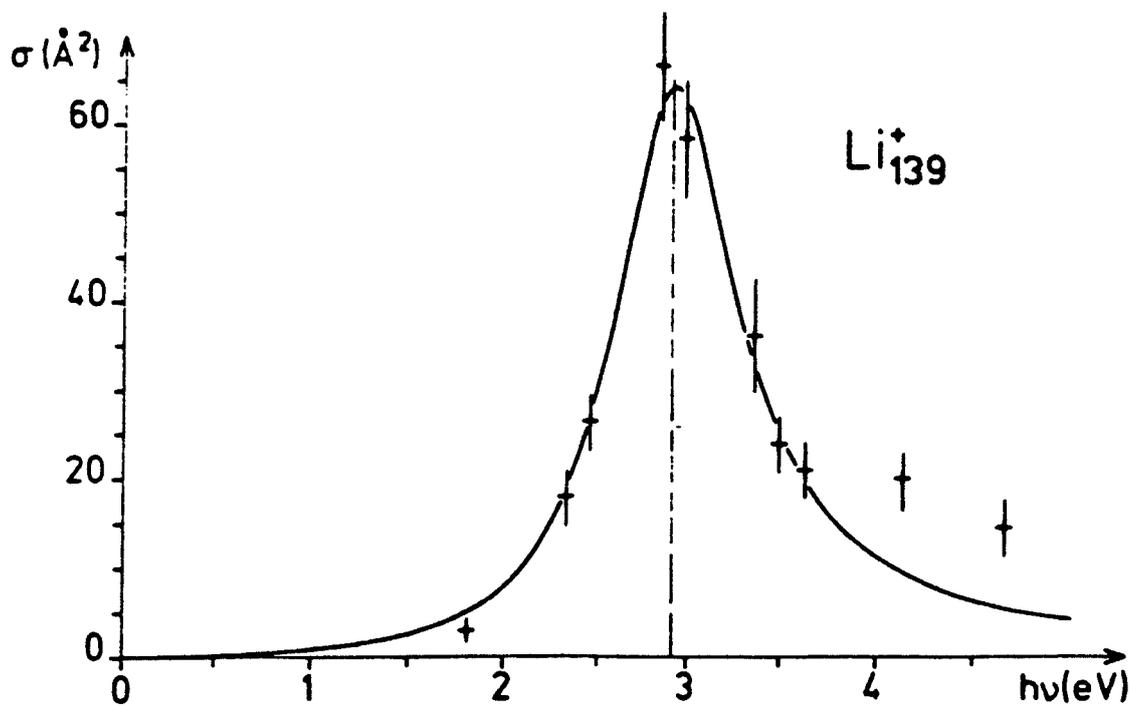


Fig.IV.A.2

Section efficace de photoabsorption des agrégats Li_{139}^+

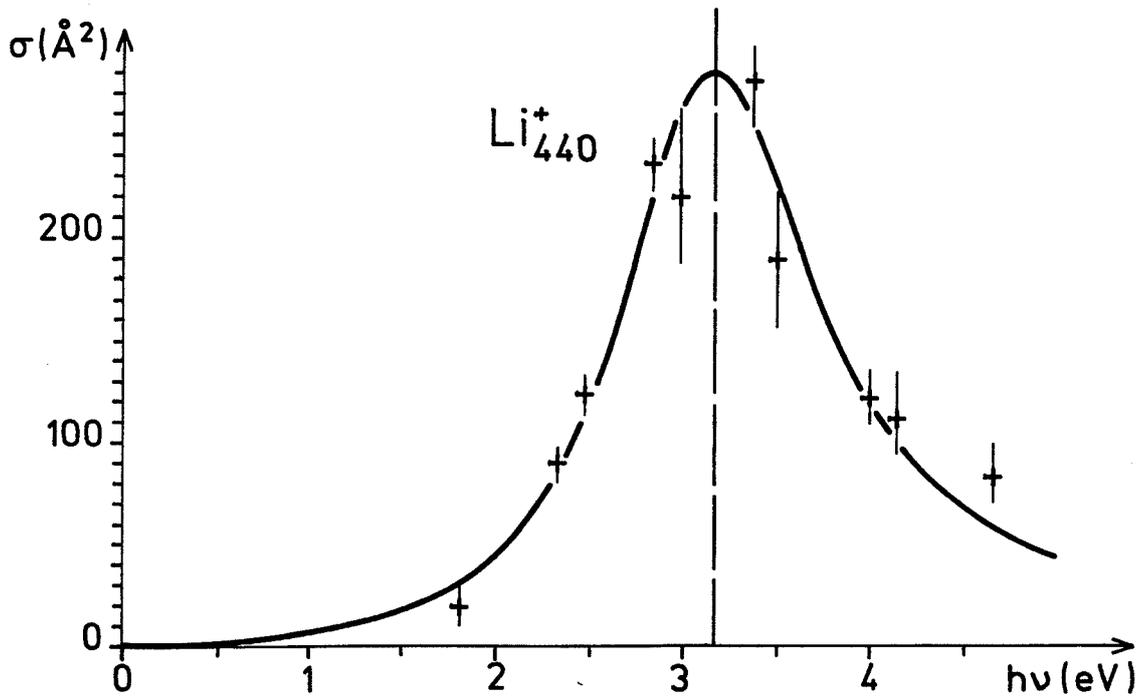
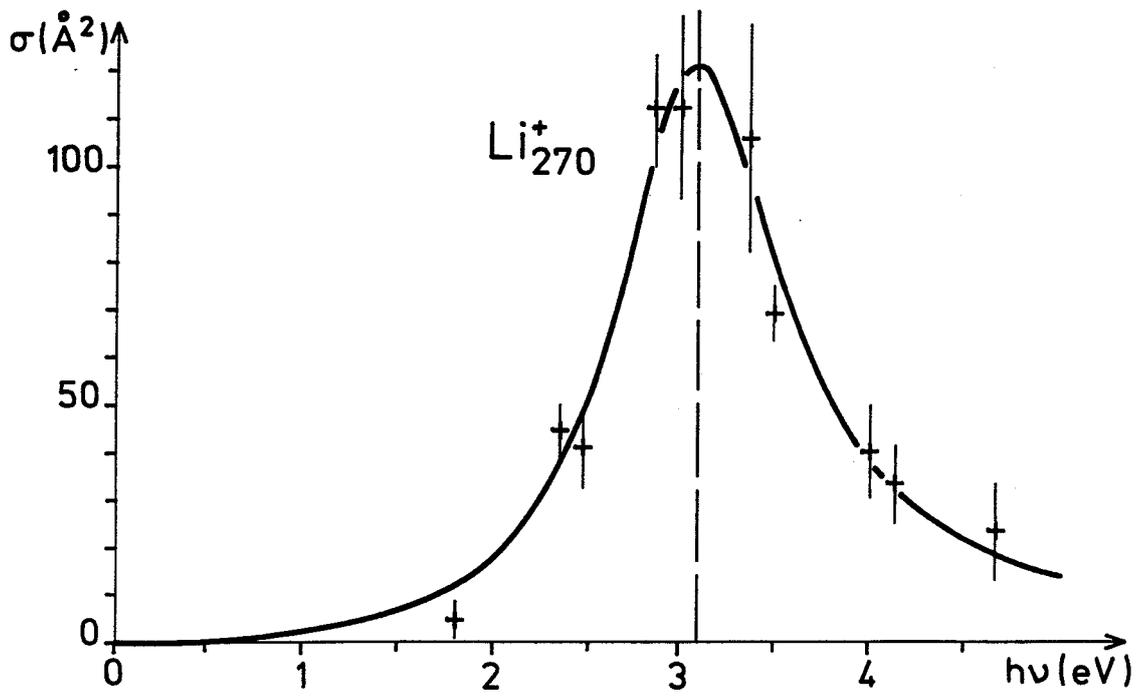


Fig.IV.A.3

Section efficace de photoabsorption des agrégats Li_{270}^+ et Li_{440}^+

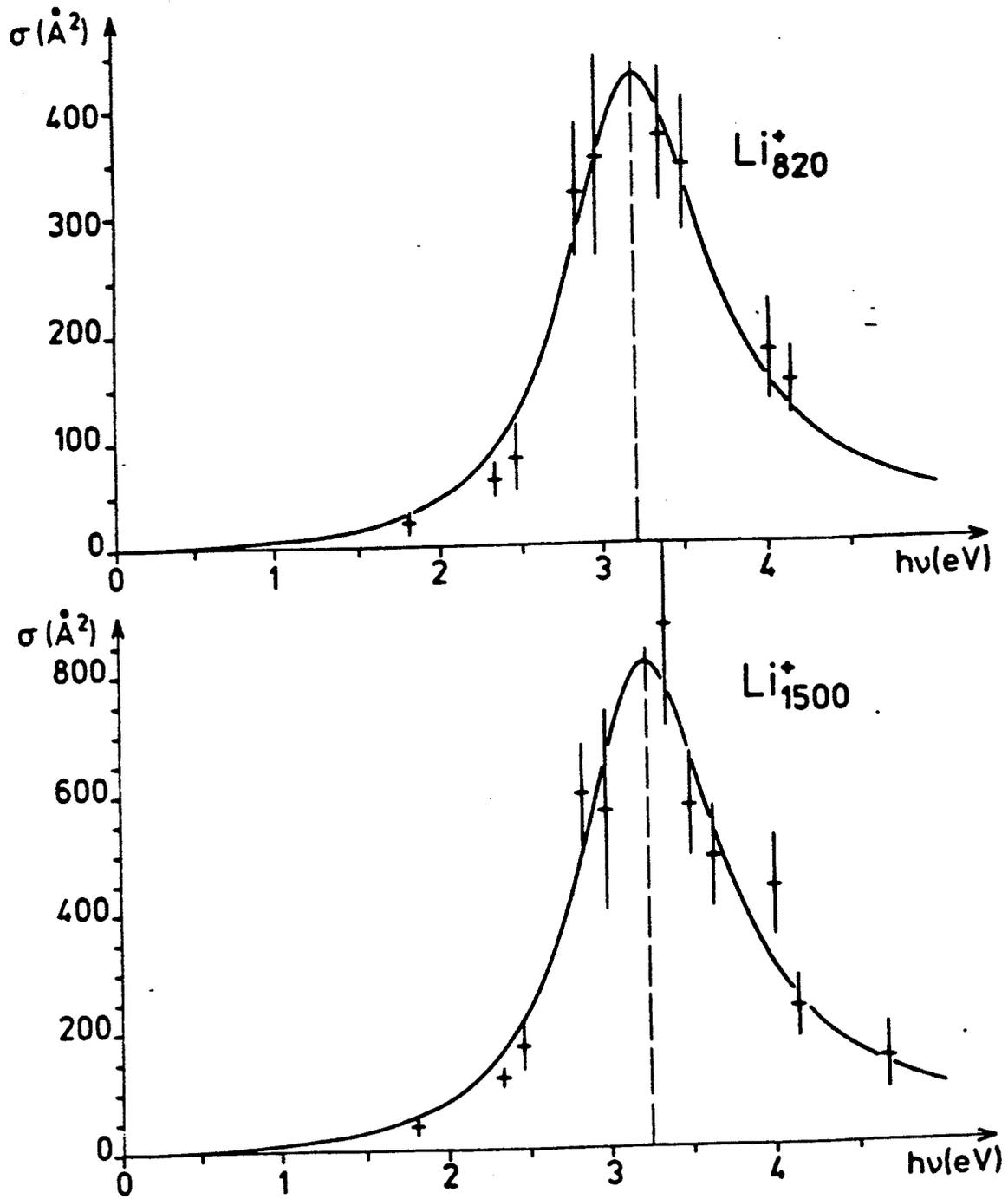


Fig.IV.A.4

Section efficace de photoabsorption des agrégats Li_{820}^+ et Li_{1500}^+

IV.A.3 Analyse des résultats.

Ces sections efficaces en fonction de $h\nu$ sont analysées en terme de courbe de résonance:

$$\sigma(h\nu) = \sigma_{\max} \frac{(\hbar\omega_0\Gamma)^2}{\left[(\hbar\omega)^2 - (\hbar\omega_0)^2 \right]^2 + (\hbar\omega\Gamma)^2} \quad (\text{IV.A.1})$$

caractérisée par trois paramètres:

- a) la section efficace maximale σ_{\max} ,
- b) la fréquence de résonance ν_0 ,
- c) la largeur Γ ,

Cette courbe de résonance peut être justifiée de manière qualitative, en considérant les électrons de l'agrégat comme un gaz d'électrons confinés dans une sphère. Ceci est dans le droit fil de l'interprétation classique donnée pour expliquer les processus d'ionisation. Lorsque que cette sphère est soumise à l'influence du champ électrique du laser, on obtient la résonance de Mie [3], qui est une oscillation du gaz d'électrons par rapport au coeur ionique. Cette vision n'est pas sans rappeler celle des résonances géantes en physique nucléaire [4] où c'est le gaz de neutrons qui oscille par rapport au gaz de protons.

C'est dans l'optique de mieux comprendre l'évolution vers le solide qu'ont été réalisées les mesures sur de gros agrégats, sujet de cette thèse.

En effet, depuis toujours l'étude de l'évolution des propriétés physiques de l'atome au solide a été une des préoccupations majeures des physiciens des agrégats. Lorsque les résonances dans la section efficace d'absorption ont été mises en évidence, elles ont immédiatement été assimilées aux plasmons du solide [5].

Ces plasmons, qui sont une excitation collectives des électrons de la bande de conduction, se traduisent par une onde de densité électronique se propageant soit à la surface du métal (on parle alors de plasmon de surface),

soit dans le volume du solide (plasmon de volume). Les résonances observées dans les agrégats, rappellent ce phénomène. Elles sont interprétée comme une variation de la densité électronique sous l'effet du champ électrique de l'onde lumineuse.

Les tableaux IV.A.1 pour le potassium et IV.A.2 pour le lithium résument les valeurs des paramètres introduits avec la relation IV.A.1. Il y figure également les résultats concernant de petits agrégats de potassium [6].

| Agrégat | $h\nu_0$ (eV) | Γ (eV) | σ_{\max} (\AA^2) |
|-------------|---------------|---------------|------------------------------------|
| K_9^+ | 1.93 | 0.22 | 26 |
| K_{21}^+ | 1.98 | 0.16 | 88 |
| K_{500}^+ | 2.03 | 0.28 | 1750 |
| K_{900}^+ | 2.05 | 0.4 | 2500 |

Tableau IV.A.1

| Agrégat | $h\nu_0$ (eV) | Γ (eV) | σ_{\max} (\AA^2) |
|---------------|---------------|---------------|------------------------------------|
| Li_{139}^+ | 2.92 | 0.9 | 62 |
| Li_{270}^+ | 3.06 | 1.15 | 120 |
| Li_{440}^+ | 3.17 | 1.32 | 280 |
| Li_{820}^+ | 3.21 | 1.10 | 440 |
| Li_{1500}^+ | 3.25 | 1.15 | 830 |

Tableau IV.A.2

a) Section efficace maximale σ_{\max}

En raison de la géométrie des faisceaux laser et d'agrégats et de l'imprécision dans la mesure de la densité du flux laser, il est difficile d'obtenir une valeur absolue de la section efficace avec une précision meilleure que 30 %. Cependant, les profils sont obtenus par des mesures en série effectuées au cours d'une même expérience donc avec des paramètres expérimentaux identiques, la position relative des points de chaque profil présente une incertitude moindre. Il en ressort une évolution proportionnelle au nombre d'atomes constituant l'agrégat qui conduit à des sections efficaces très grandes, comme pour l'agrégat K_{900}^+ , où elle est de l'ordre de 2500 \AA^2 . Ce type de comportement est caractéristique d'un effet collectif, où les n électrons participent au processus.

Cette proportionalité est à relier à la règle de somme. En effet, l'intégration de l'expression IV.1 donne:

$$\int \sigma(x) dx = \frac{\pi}{2} \cdot \sigma_{\max} \cdot \Gamma$$

D'autre part l'intégrale de la section efficace correspond à la force d'oscillateur totale du système qui est proportionnelle à n , le rapport $(\sigma_{\max} \cdot \Gamma) / n$ doit donc être constant, et égal à $0.7 \text{ \AA}^2 \cdot \text{eV}$ [7].

Ceci n'est pas tout à fait vérifié, comme l'indique le tableau suivant:

| X_n | K_9^+ | K_{21}^+ | K_{500}^+ | K_{900}^+ | Li_{139}^+ | Li_{270}^+ | Li_{440}^+ | Li_{820}^+ | Li_{1500}^+ |
|-----------------------------------|---------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| $\frac{\sigma_m \cdot \Gamma}{n}$ | 0.72 | 0.70 | 0.98 | 1.11 | 0.4 | 0.5 | 0.84 | 0.59 | 0.64 |

Cependant, compte tenu de la précision des mesures, en particulier sur σ_{\max} , ces valeurs laissent penser que la majeure partie de la force d'oscillateur est concentrée sur ces résonances.

b) Largeur de résonance Γ .

Ces largeurs varient de 0.16 à 0.4 eV pour des agrégats de potassium, en s'élargissant avec la taille, et de 0.9 à 1.32 pour les agrégats de lithium.

La différence significative existante entre le lithium et le potassium est également présente dans le solide comme on peut le voir sur la figure suivante tirée de la référence 5.

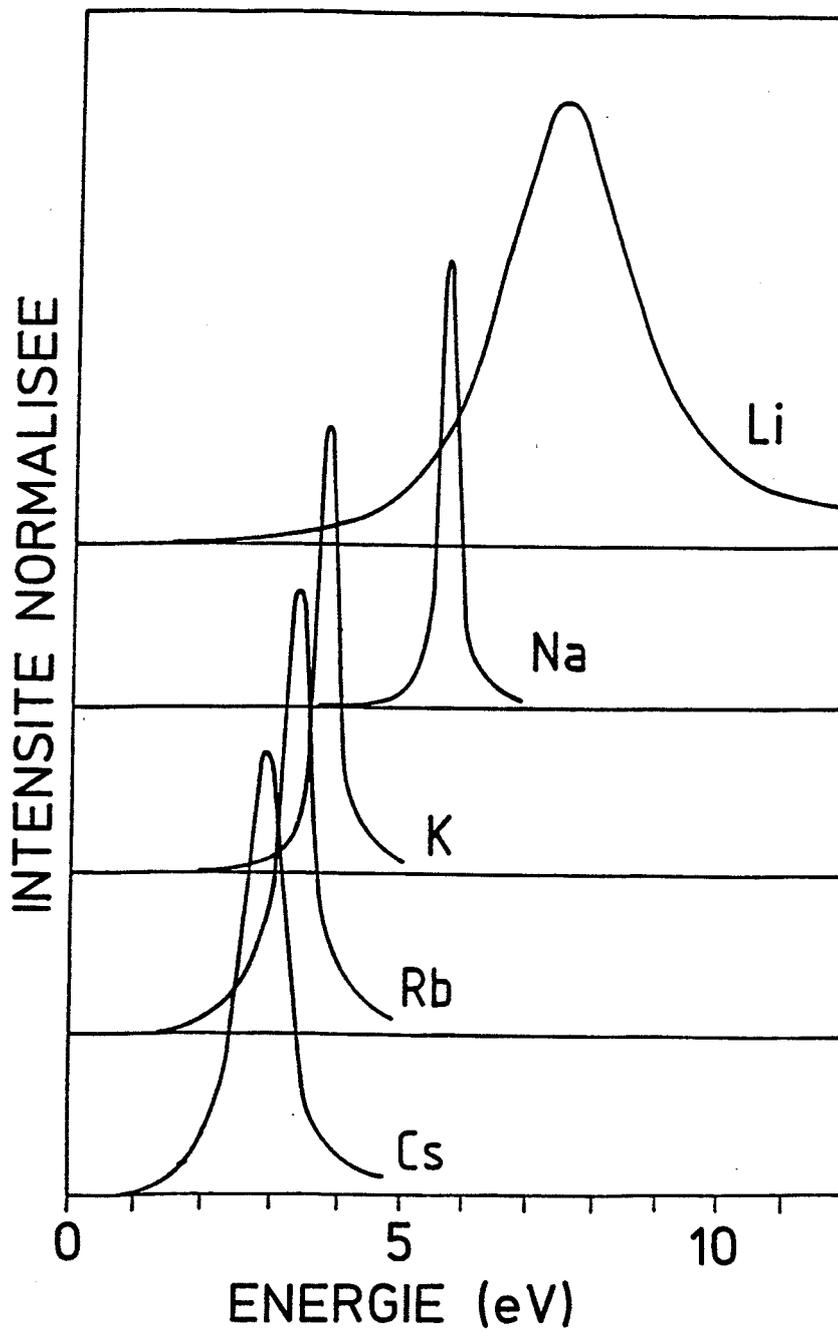
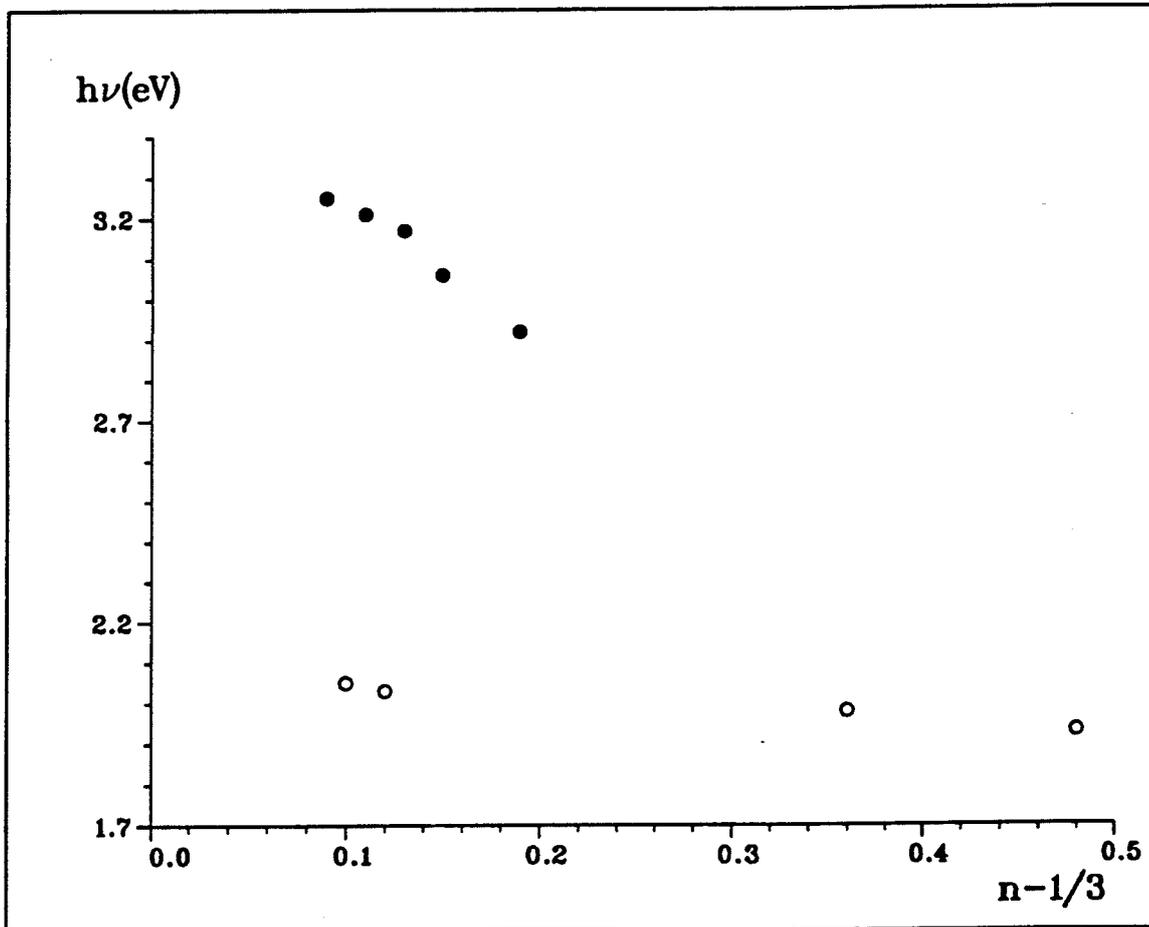


Fig.IV.A.5

Plasmons de volume dans le solide.

c) *Fréquence de résonance.*

La fréquence de résonance évolue vers le bleu lorsque la taille de l'agrégat augmente comme le montre clairement la figure IV.A.6. Cette courbe est tracée en fonction de $n^{-1/3}$, donc en fonction de l'inverse du rayon de l'agrégat.



● Pts Expt Li_n^+
○ Pts Expt K_n^+

Fig.IV.A.6

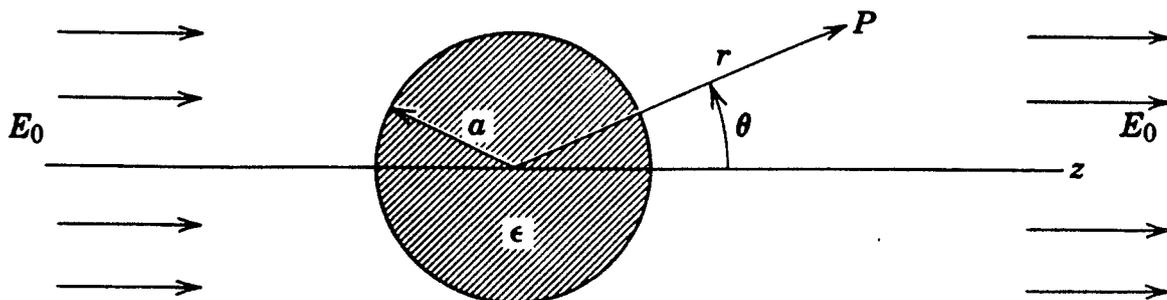
Evolution de la fréquence de résonance avec la taille.

Cette évolution avec la taille suscite une question: quelle est la limite quand n tend vers l'infini ?

La valeur du plasmon du solide [5], qui doit être divisée par un facteur tenant compte de la symétrie sphérique de l'agrégat, ne correspond pas à cette limite. Aussi intéressons nous à la réponse d'une sphère métallique macroscopique, dans la limite des grandes longueurs d'ondes afin d'éviter tout problème de propagation.

On peut estimer la taille pour laquelle cette condition reste valable: dans le cas du lithium l'ordre de grandeur de la longueur d'onde résonnante est de 300 nm, le rayon de Wigner-Seitz est de 0.172 nm. Etant donné que le rayon d'un agrégat contenant n atomes est $R = r_s \cdot n^{1/3}$, on obtient une taille limite de l'ordre de $6 \cdot 10^5$ atomes. Autrement dit l'approximation des grandes longueurs d'ondes est tout à fait justifiée dans le cas des agrégats qui font l'objet de cette étude.

Pour cela considérons une sphère de constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ dans le champ électrique $E = E_0 \cdot e^{i\omega t}$.



La symétrie sphérique du problème permet de résoudre les équations de Maxwell dans les coordonnées (r, θ, ϕ) . L'invariance par rotation d'un angle ϕ

conduit au potentiel [8]:

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{3}{\epsilon + 2} E_0 r \cos \vartheta & r < R \\ -E_0 r \cos \vartheta + \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} E_0 \frac{R^3}{r^2} \cos \vartheta & r > R \end{cases} \quad (\text{IV.1})$$

Le champ électrique est donné par:

$$\mathbf{E} = -\nabla V(r)$$

D'où à l'intérieur de la sphère ($r < R$):

$$\begin{cases} E_r = \frac{3}{\epsilon + 2} E_0 \cos \vartheta \\ E_\vartheta = -\frac{3}{\epsilon + 2} E_0 \sin \vartheta \end{cases} \quad (\text{IV.2})$$

Soit:

$$\mathbf{E} = -\frac{3}{\epsilon + 2} E_0 \quad (\text{IV.3})$$

Et à l'extérieur ($r > R$):

$$\begin{cases} E_r = E_0 \cos \vartheta + 2 \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{R^3}{r^3} E_0 \cos \vartheta \\ E_\vartheta = -E_0 \sin \vartheta - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{R^3}{r^3} E_0 \sin \vartheta \end{cases} \quad (\text{IV.4})$$

L'expression du champ électrique créée par un dipole p étant:

$$E(r) = \frac{3 \cdot n \cdot (p \cdot n) - p}{r^3} \quad (IV.5)$$

On reconnaît dans l'expression du champ pour $r > R$ la superposition du champ extérieur E_0 et du champ dû au dipole:

$$p = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot R^3 \cdot E_0 \quad (IV.6)$$

Qui peut s'écrire comme l'intégrale sur le volume de la sphère de la polarisation P qui est donné par:

$$P = \chi \cdot E = \frac{\epsilon - 1}{4 \cdot \pi} E = \frac{3}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} E_0 \quad (IV.7)$$

Autrement dit, la polarisabilité de l'agrégat est:

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \cdot R^3 \quad (IV.8)$$

Dans le cadre de cette modélisation, la section efficace d'absorption est donnée par:

$$\sigma = \frac{\text{Puissance dissipée}}{\text{Flux incident}}$$

Or le flux incident pour une onde plane (dimension de l'agrégat petite devant la longueur d'onde) est:

$$\frac{1}{2} c |E_0|^2 \quad (IV.9)$$

Etant en présence d'un champ oscillant, la puissance dissipée dans l'agrégat est donnée par:

$$P = \int_V \frac{1}{2} \operatorname{Re}(j \cdot E^*) \, dv \quad (\text{IV.10})$$

Où j est le vecteur densité de courant qui n'est autre que la dérivée temporelle du vecteur polarisation P ; et E^* le conjugué de E .

Soit:

$$j = \dot{P} = \chi \dot{E} \quad (\text{IV.11})$$

Or,

$$E = E_0 e^{i\omega t}$$

Donc:

$$j = i \cdot \omega \cdot \chi \cdot E \quad (\text{IV.12})$$

Et,

$$P = - \int_V \frac{1}{2} \operatorname{Re}(i \cdot \omega \cdot \chi |E_0|^2) \, dv \quad (\text{IV.13})$$

Soit:

$$P = \int_V \frac{1}{2} \omega \cdot \operatorname{Im}(\chi) \cdot |E_0|^2 \, dv \quad (\text{IV.14})$$

Finalement:

$$\sigma = \frac{\omega}{c} \cdot \frac{4\pi R^3}{3} \cdot \operatorname{Im}(\chi) \quad (\text{IV.15})$$

Ou encore:

$$\sigma = \frac{\omega}{c} \cdot \operatorname{Im}(\alpha) \quad (\text{IV.16})$$

En remplaçant α par son expression (IV.8) et en posant $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ il vient:

$$\sigma = \frac{\omega}{c} \cdot \frac{3 \cdot \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2)^2 + \epsilon_2^2} \quad (\text{IV.17})$$

Il est intéressant de noter que l'expression IV.17 relie la section efficace de photoabsorption d'une sphère métallique, à sa constante diélectrique. Constantes qui ont été mesurées, par éllipsométrie, pour le solide [9,10].

Les figures IV.A.7 a et b représentent l'expression IV.17 avec pour valeurs de $\epsilon(\omega)$ celles du solide, tirées des références 9 (potassium) et 10 (lithium).

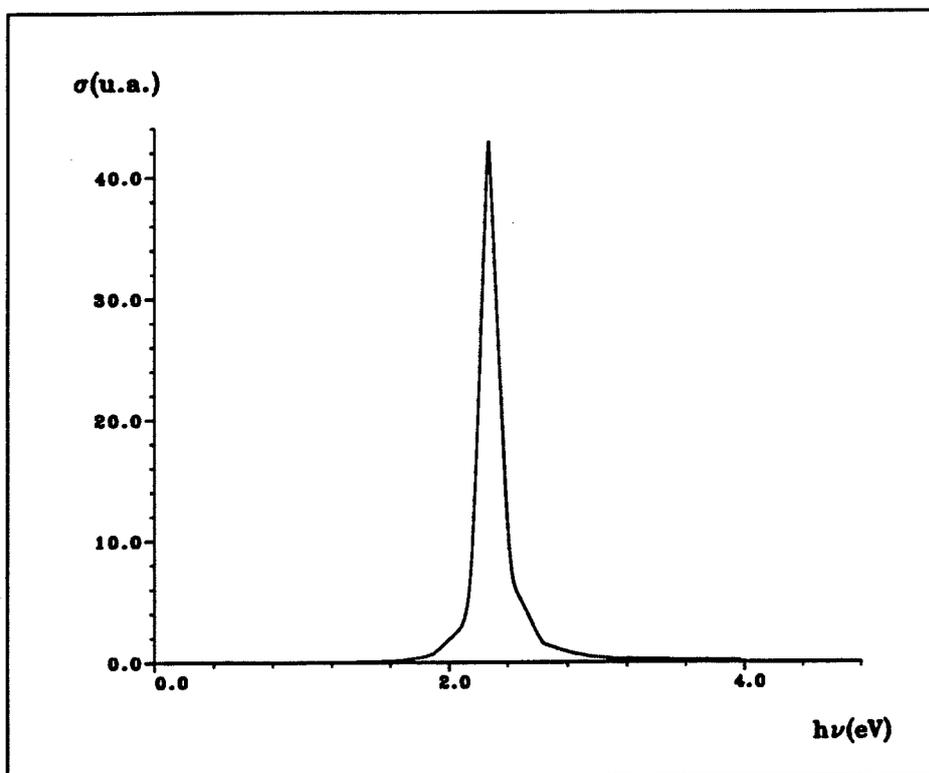


Fig.IV.A.7.a

Expression IV.17 à partir des données expérimentales concernant la constante diélectrique du solide pour le potassium.

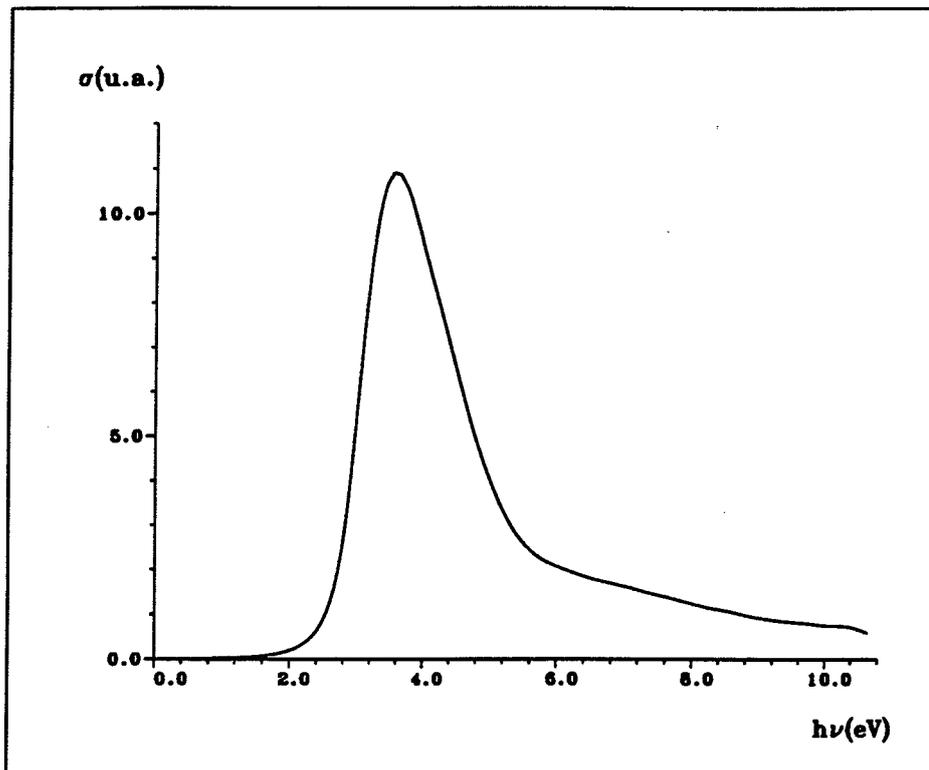


Fig.IV.A.7.b

Expression IV.17 à partir des données expérimentales concernant la constante diélectrique du solide pour le lithim.

L'ensemble de ces résultats est résumé sur la figure IV.A.8, où sont représenté les profils mesurés pour les agrégats de lithium ainsi que la limite précédemment décrite.

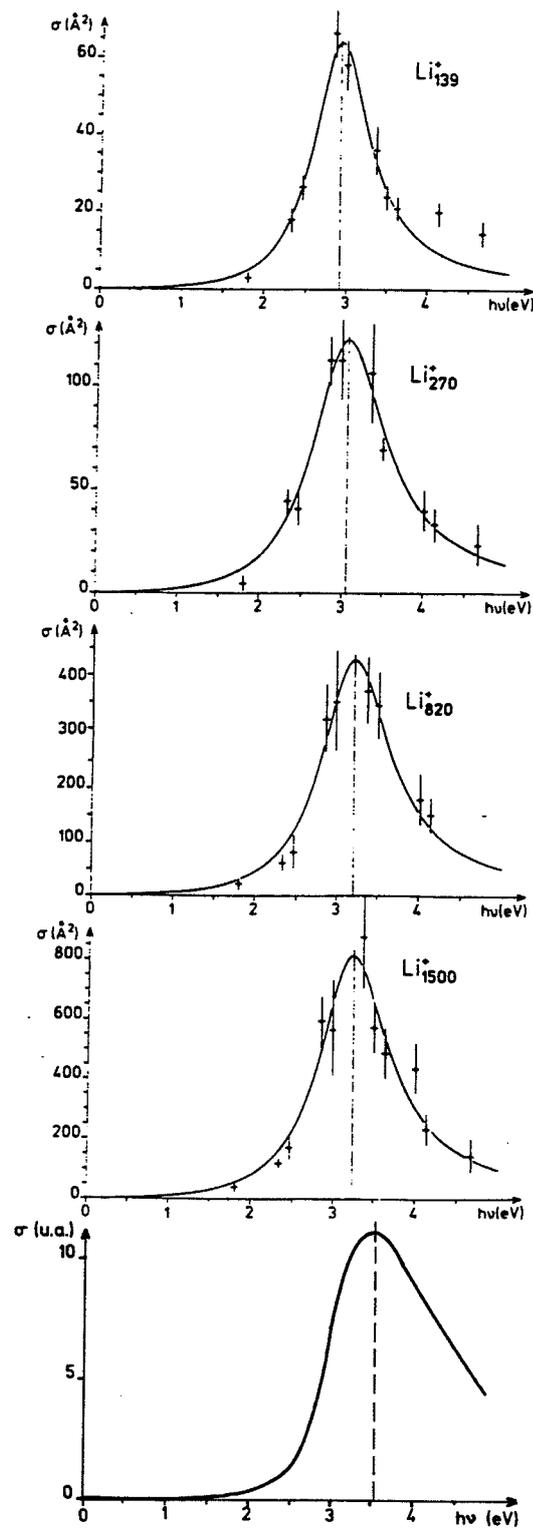


Fig.IV.A.8

Résonances dans le lithium. La trace du bas représente la résonance de Mie utilisant la constante diélectrique du lithium solide

Concernant les résonances à l'infini, il faut bien noter que ces profils ne représentent que la limite vers laquelle tendent les résonances mesurées dans les agrégats, et non la tendance vers la section efficace de photoabsorption du solide. En effet pour obtenir l'expression IV.17 il est nécessaire de rester dans la limite des grandes longueurs d'onde. Ce qui n'est plus le cas dans le solide, pour lequel il faut tenir compte des effets de propagation et des ordres multipolaires [11].

La figure IV.A.9 a et b représentent l'évolution de la position de la résonance de photoabsorption des agrégats de potassium et de lithium en fonction du rayon de l'agrégat, ainsi que la limite pour n infini. Cette évolution est linéaire en fonction de R . Le tout forme un ensemble de résultats expérimentaux cohérent.

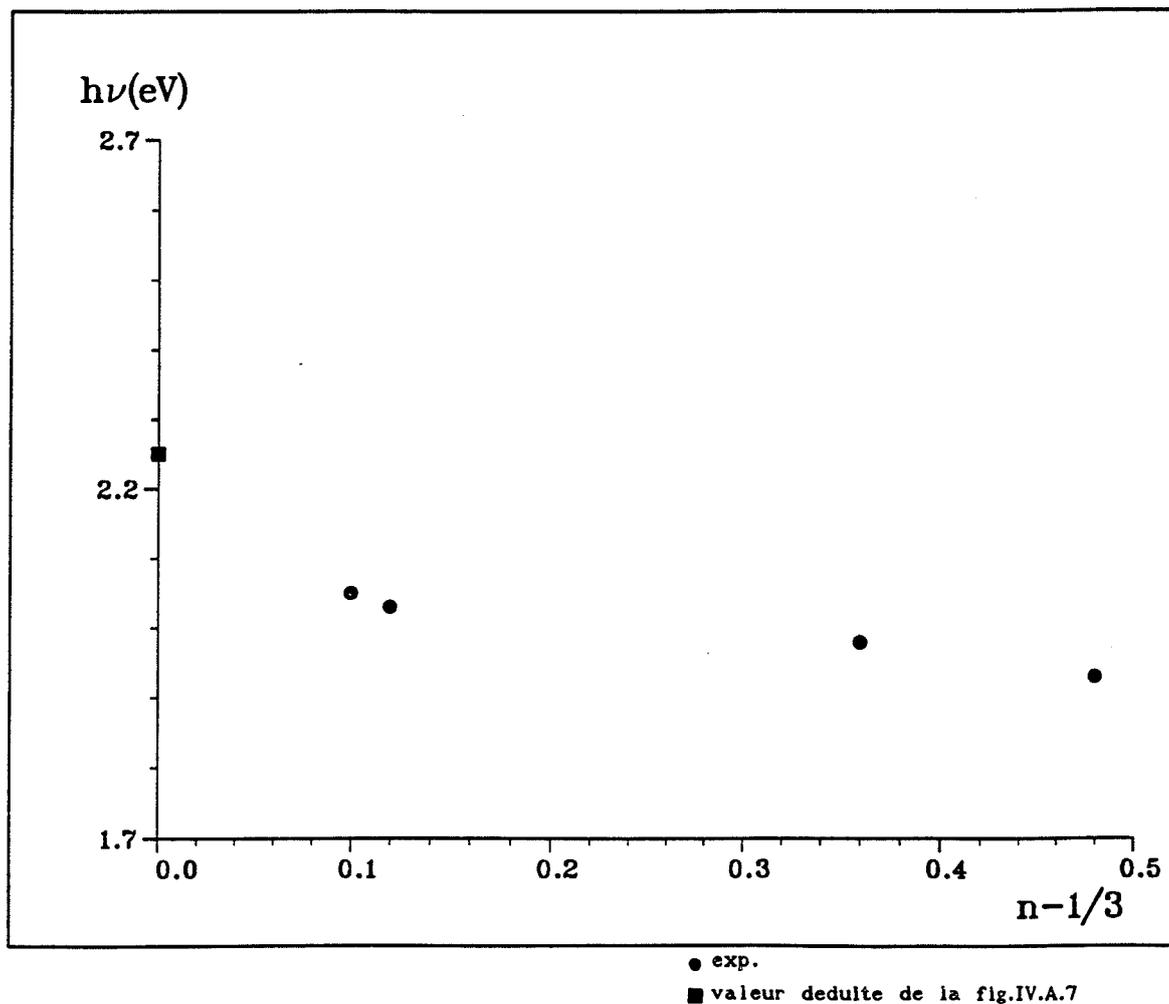
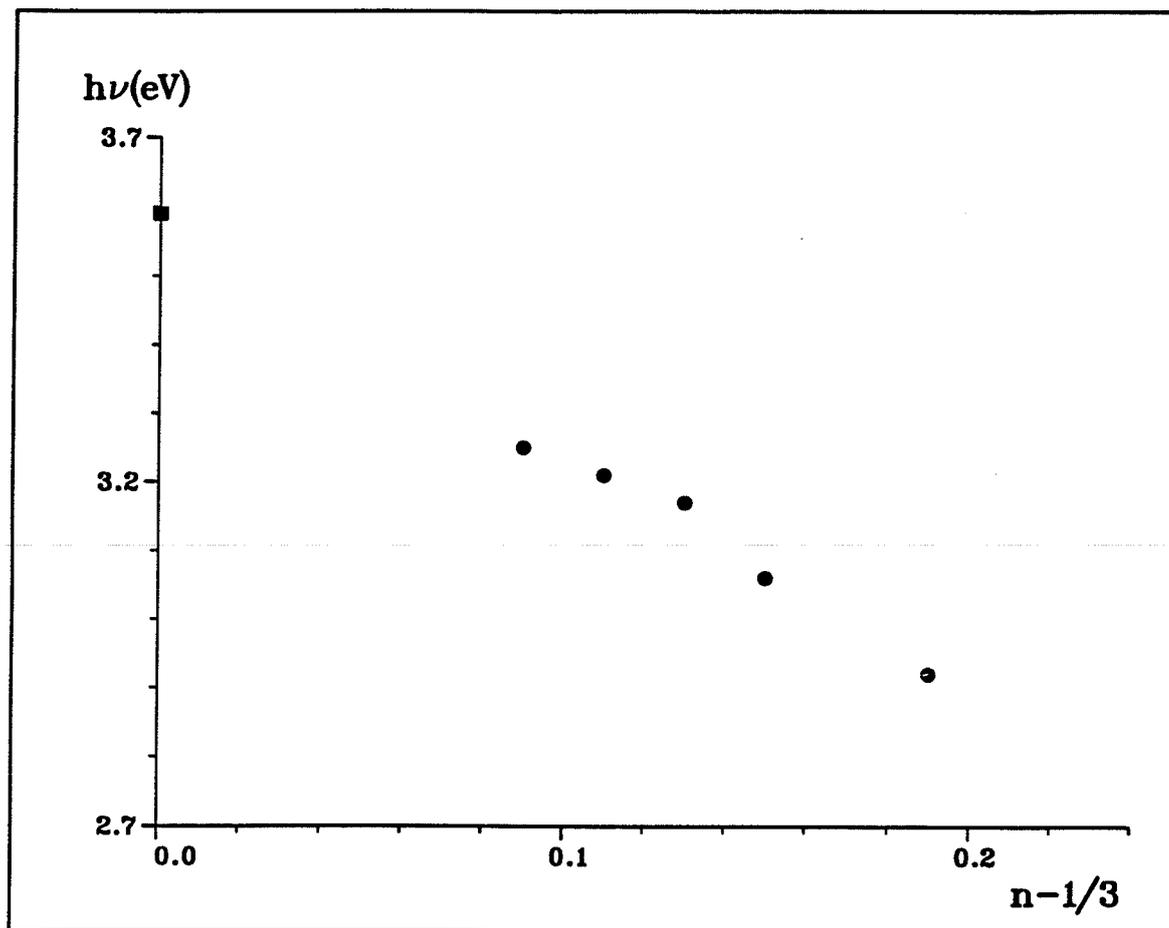


Fig. IV.A.9.a

Fréquence de résonance en fonction de la taille de l'agrégat pour le potassium



● exp.

■ valeur deduite de la fig. IV.A.7

Fig. IV.A.9.b

Fréquence de résonance en fonction de la taille de l'agrégat pour le lithium

IV.A.4 Conclusion:

A partir des résultats expérimentaux, il apparaît une cohérence certaine entre les différents résultats aussi bien ceux concernant les agrégats que ceux de la physique du solide. Ainsi il a été possible de modéliser l'interaction agrégat-lumière en considérant une sphère métallique et un champ électromagnétique. Cependant cette modélisation classique donne la section efficace de photoabsorption comme une fonctionnelle de la fonction diélectrique de la sphère considérée. Reste à connaître comment varie la fonction diélectrique avec la fréquence pour déterminer complètement cette interaction. Pour cela une modélisation plus précise de l'agrégat est nécessaire.

Remarque: Le modèle de Drude.

Avant de passer, dans la seconde partie de ce chapitre à une interprétation quantique de l'interaction agrégat/lumière, intéressons nous au modèle simple de Drude.

Ce modèle décrit un métal comme un gaz d'électrons interagissant par collisions, il s'en suit une constante diélectrique du type:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (\text{IV.18})$$

Où γ est un facteur phénoménologique décrivant l'amortissement de l'excitation, et ω_p est la fréquence plasma du solide. Cette fréquence peut être déterminée en considérant la force de rappel exercée sur les électrons par le champ électrique régnant dans la sphère.

En effet d'après le théorème de Gauss:

$$4\pi.r^2.E(r) = \frac{4\pi.r^3.\rho}{3.\epsilon_0} \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{3.n.e}{4\pi.(n^{1/3}.r_s + \delta)^3} \quad (\text{IV.19})$$

Où δ est le spill-out, n le nombre d'électrons et r_s le rayon de Wigner-Seitz. Donc,

$$E(r) = \frac{n \cdot e \cdot r}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot (n^{1/3} \cdot r_s + \delta)^3} \quad (\text{IV.20})$$

Or la force de rappel est:

$$F = -e \cdot E(r) = -m \cdot \omega_0^2 \cdot r \quad (\text{IV.21})$$

Soit:

$$\omega_0^2 = \frac{n \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot m \cdot r_s^3 \cdot (1 + \frac{\delta}{r_s} \cdot n^{-1/3})^3} \quad (\text{IV.22})$$

Fréquence que l'on peut relier à la fréquence plasma du solide ω_p par:

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \cdot (1 + \frac{\delta}{r_s} \cdot n^{-1/3})^{-3/2} \quad (\text{IV.23})$$

Soit:

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \cdot (1 - \frac{3 \cdot \delta}{2 \cdot r_s} \cdot n^{-1/3}) \quad (\text{IV.24})$$

Le modèle de Drude prévoit donc d'une part une limite pour n tendant vers l'infini égale à $\omega_p / \sqrt{3}$ c'est à dire la fréquence plasma du solide divisée par un facteur qui n'est que la conséquence de la symétrie sphérique de l'agrégat. Et d'autre part un décalage vers le bleu de la fréquence de résonance quand la taille augmente, qui est du au "spill-out".

Il est alors possible de représenter les résultats expérimentaux en fonction de la taille des agrégats, et de les comparer à ce modèle (fig.IV.12). Il ressort de cette comparaison, que les mesures expérimentales sont systématiquement inférieures au calcul de Drude, l'écart étant beaucoup plus significatif pour le lithium que pour le potassium. Cependant les pentes traduisant l'évolution en fonction de la taille sont en bon accord.

IV.B. Interprétation.

L'interprétation théorique complète d'un agrégat fut-il aussi simple qu'un agrégat d'alcalin n'est pas chose aisée. En effet sans pour autant tenir compte de la structure cristalline, le nuage électronique doit être considéré dans toute sa complexité, lors de son interaction avec un champ exciteur. Même en découplant le nuage des électrons de valence des électrons de coeur, ce système n'est pas un système quantique à n corps dont la fonction d'onde serait simplement la superposition de n fonctions d'onde d'électrons indépendants.

Devant une telle complexité il va de soi que des approximations sont nécessaires. Celle-ci sont principalement au nombre de deux: le champ moyen et le jellium.

En ce qui concerne le jellium, le champ créé par les ions, qui est centré sur chaque site, est approximé à un potentiel uniforme:

$$V(r) = V_0 \text{ pour } r < R$$

$$V(r) = 0 \text{ pour } r > R.$$

Le coeur ionique est alors décrit comme une sphère chargée homogène.

Reste à traiter le gaz d'électrons délocalisés que forment les électrons s de chacun des atomes composant l'agrégat. C'est le problème à n corps qu'il s'agit de résoudre: les n électrons interagissent les uns avec les autres et sont plongés dans le potentiel créé par les ions. Pour cela, une des méthodes possibles est celle du champ moyen qui consiste à considérer n électrons indépendants dans un potentiel effectif où sont inclus les effets de corrélations et d'échanges entre électrons.

IV.B.1 Cadre théorique.*a) Structure de l'état fondamental.*

L'équation à résoudre en mécanique quantique est l'équation de Schrödinger:

$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{IV.25})$$

Dans le cas d'un agrégat la fonction d'onde à envisager est celle du système à n électrons. Il est impossible, en l'état actuel de la physique, de résoudre une telle équation, c'est pourquoi l'on a recours au champ moyen. L'idée est d'abandonner la fonction d'onde réelle pour considérer un développement sur les fonctions d'ondes des particules indépendantes, dans un potentiel effectif.

Le premier développement de la fonction d'onde d'un système de n fermions est un déterminant de Slater:

$$\Psi_s = \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 & \dots & \psi_n \\ \psi_1 & \psi_2 & \dots & \psi_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1 & \psi_2 & \dots & \psi_n \end{vmatrix} \quad (\text{IV.26})$$

Où les ψ_i sont les fonctions d'onde des états individuels.

Quant au champ moyen, afin de le déterminer au mieux, on utilise le principe variationnel: le meilleur champ moyen est celui qui minimise l'énergie du système.

On calcule alors le champ moyen en résolvant:

$$\delta \left(E - \sum_i \epsilon_i \int |\psi_i|^2 dr \right) = 0 \quad (\text{IV.27})$$

Qui est minimisé par rapport aux fonctions d'ondes individuelles. Le terme de sommation représentant la condition de normalisation:

$$\int |\psi_1|^2 dr = 1 \quad (\text{IV.28})$$

Il reste à écrire l'énergie du système:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle + \langle \Psi_s | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \Psi_s \rangle + \langle \Psi_s | V_1 | \Psi_s \rangle + E_c$$

Le premier terme est l'énergie cinétique, dont l'opérateur est un opérateur à un corps. On peut montrer qu'alors:

$$\langle \Psi_s | T | \Psi_s \rangle = \sum_1 \langle \psi_1 | T | \psi_1 \rangle \quad (\text{IV.30})$$

Le deuxième terme est l'énergie coulombienne dont l'opérateur est un opérateur à deux corps. On montre alors que:

$$\langle \Psi_s | V | \Psi_s \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_i \psi_j - \psi_j \psi_i \rangle \quad (\text{IV.31})$$

Le troisième terme est l'énergie d'interaction avec les ions, qui avec l'approximation du jellium, devient:

$$\langle \Psi_s | V_1 | \Psi_s \rangle = \sum_j \langle \psi_j | V_1 | \psi_j \rangle \quad (\text{IV.32})$$

Où:

$$V_1 = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho^+(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \quad (\text{IV.33})$$

Avec:

$$\rho^+(r) = \frac{3 \cdot n}{4 \cdot \pi \cdot R^3} \Theta(r - R) \tag{IV.34}$$

Le quatrième terme est le terme d'énergie de corrélation.

Quand on effectue la minimisation (IV.27), il vient:

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar}{2m} \int \Delta \psi_k \, dr + \sum_j \int \int \psi_j^*(r') \cdot \frac{e^2}{|r - r'|} \cdot \psi_j(r') \, dr' \cdot \psi_k(r) \, dr \\ & + \sum_j \int \int \psi_j^*(r') \cdot \frac{e^2}{|r - r'|} \cdot \psi_k(r') \, dr' \cdot \psi_j(r) \, dr + \int V_1(r) \cdot \psi_k(r) \, dr + \frac{\delta E_c}{\delta \psi_k^*} \\ & + \epsilon_k \int \psi_k(r) \, dr = 0 \end{aligned} \tag{IV.35}$$

Il est bon de s'arrêter sur une telle équation, et d'analyser chaque terme. Ils représentent respectivement:

- l'énergie cinétique de l'électron,
- l'énergie d'interaction coulombienne avec les autres électrons,
- l'énergie d'échange,
- l'énergie d'interaction coulombienne avec les ions,
- l'énergie de corrélation (qu'il nous reste à expliciter),

et enfin le sixième terme, qui découle de la normalisation de la fonction d'onde, représente l'énergie de l'état individuel.

Les termes d'échange et de corrélation sont les seuls qui méritent encore un effort de simplification. Pour le terme d'échange, il faut remarquer que c'est un terme d'énergie non locale: l'opérateur contient la fonction d'onde $\psi_k(r')$ qui doit être solution de l'équation. Bien qu'une telle équation puisse être résolue, il est préférable pour en effectuer l'intégration numérique d'utiliser l'approximation de Slater. Cette approximation entre dans le cadre de l'approximation de densité locale (L.D.A.), où l'idée physique est de considérer qu'un électron ne "voit" en r_0 qu'une densité uniforme égale à $\rho(r_0)$. Ceci se traduit, pour la fonction d'onde, à ne considérer que des ondes planes (localement).

Quant à l'énergie de corrélation, la démarche consiste, à partir d'un

ystème simple que l'on sait calculer, à tirer de la différence entre la solution exacte et une solution à particules indépendantes, des informations sur une fonctionnelle de ces corrélations. C'est sur le travail de Gunnarsson et Lundqvist [12] que reposent la fonctionnelle utilisée dans le cadre de cette thèse.

Cette fonctionnelle est:

$$E_c = \int \rho(r) \cdot \varepsilon_c(\rho) dr \quad (IV.36)$$

Où:

$$\varepsilon_c = (-0.0666 \cdot G(r_s(r)/11.4))$$

Avec:

$$G(x) = (1 + x^3) \ln(1 + x^{-1}) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \quad (IV.37)$$

Et,

$$r_s(r) = \left(\frac{3}{4\pi \cdot \rho(r)} \right)^{1/3} \quad (IV.38)$$

Il est alors plus commode d'exprimer l'équation IV.B.35 en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, ce qui est chose aisée à partir de la relation:

$$\rho(r) = \sum_j \psi_j^*(r) \cdot \psi_j(r) \quad (IV.39)$$

On définit également la densité non locale par:

$$\rho(r, r') = \sum_j \psi_j^*(r) \cdot \psi_j(r') \quad (IV.40)$$

En reportant dans l'équation IV.B.35, il vient:

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar}{2m} \int \Delta \psi_k \, dr + \int \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot \rho(r') \, dr' \cdot \psi_k(r) \, dr & (IV.41) \\
& + \int \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot \rho(r, r') \, dr' \cdot \psi_k(r) \, dr + \int V_1(r) \cdot \psi_k(r) \, dr + \int \frac{d(\rho \epsilon_c)}{d\rho} \psi_k(r) \, dr \\
& + \epsilon_k \int \psi_k(r) \, dr = 0
\end{aligned}$$

En effectuant l'approximation de Slater, décrite précédemment, le terme d'échange devient:

$$\int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot \rho(r, r') \, dr' = -e^2 \cdot (3/\pi)^{1/3} \cdot \rho^{1/3} \quad (IV.42)$$

Le terme de corrélation donne:

$$\frac{d(\rho \epsilon_c)}{d\rho} = -0.0666 \cdot \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s(r)} \right) \quad (IV.43)$$

Quant au potentiel des ions, le calcul à partir de la densité $\rho^+(r)$ donnée en IV.B.34 conduit à:

$$V_1(r) = \begin{cases} \frac{3n \cdot e^2}{R^3} \cdot \left[\frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{6} \right] & \text{pour } r < R \\ \frac{n \cdot e^2}{r} & \text{pour } r > R \end{cases} \quad (IV.44)$$

Finalement, le système est régi par l'équation:

$$\left[\frac{\hbar}{2m} \Delta + V_{\text{eff}} \right] \psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \cdot \psi_{\mathbf{k}} \quad (\text{IV.45})$$

Avec,

$$V_{\text{eff}}(r) = \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot \rho(r') dr' \quad (\text{IV.46})$$

$$- e^2 \cdot (3/\pi)^{1/3} \cdot \rho^{1/3} + 0.0666 \cdot \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s(r)} \right) + V_1(r)$$

où sont inclus les termes d'échange et de corrélation.

C'est donc une équation de Schrödinger qu'il faut résoudre, dans laquelle les fonctions d'ondes sont les fonctions d'ondes d'électrons indépendants et comprenant un hamiltonien effectif. Il serait d'ailleurs plus exact de parler de quasi-électrons, puisque la fonction d'onde n'est pas la fonction d'onde réelle, mais une fonction d'onde effective qui ne reflète la vraie fonction d'onde que grâce au terme de corrélation dans le potentiel. Quant au potentiel effectif il faut remarquer qu'il dépend des fonctions d'ondes (au travers de la densité).

C'est pourquoi une procédure itérative est nécessaire pour résoudre cette équation. Après avoir résolu l'équation de Schrödinger dans un potentiel du type Woods-Saxon, la densité électronique peut être calculée, ce qui permet de calculer à nouveau le potentiel, dans lequel on recalcule la densité et ainsi de suite jusqu'à convergence de la solution.

Ceci permet de déterminer l'état fondamental du système: potentiel, densité ou états individuels. Cependant, ces résultats ne peuvent être directement liés aux résultats expérimentaux obtenus en photoexcitation car les niveaux mis en évidence ici ne sont pas accessibles par l'expérience. En effet, les électrons n'étant pas réellement indépendants, lorsqu'on excite le système le potentiel est lui-même modifié, si bien que les états ne sont plus tout à fait ceux calculés.

C'est en fait à l'hypothèse de particules indépendantes que l'on se heurte ici, ces particules indépendantes sont des particules fictives qui ne

sont en fait qu'un intermédiaire de calcul. Aussi ne faut-il pas espérer les observer réellement.

A partir du programme de G. Bertsch [13], initialement conçu pour la physique nucléaire, nous avons calculé les densités, potentiels, et niveaux d'agrégats de potassium, sodium et lithium. Une adaptation a été nécessaire pour l'appliquer aux agrégats de grande taille en raison des problèmes de convergence inhérents à la méthode de détermination de l'énergie de chaque état individuel.

Ces problèmes de convergence sont d'autant plus critiques que la densité d'états est grande. Aussi, pour un nombre d'atomes donné, plus le rayon moyen de l'atome est grand, plus la convergence est délicate. C'est ainsi qu'il est impossible de calculer l'état fondamental d'un agrégat de césium contenant 440 atomes alors que cela est possible pour des éléments tels que le lithium ou le rubidium.

D'autre part, dans le cas du lithium, qui est l'élément pour lequel la convergence est la plus aisée, nous pouvons calculer la structure d'agrégats contenant plus de mille atomes.

Les figures suivantes présentent ces résultats pour des agrégats de lithium.

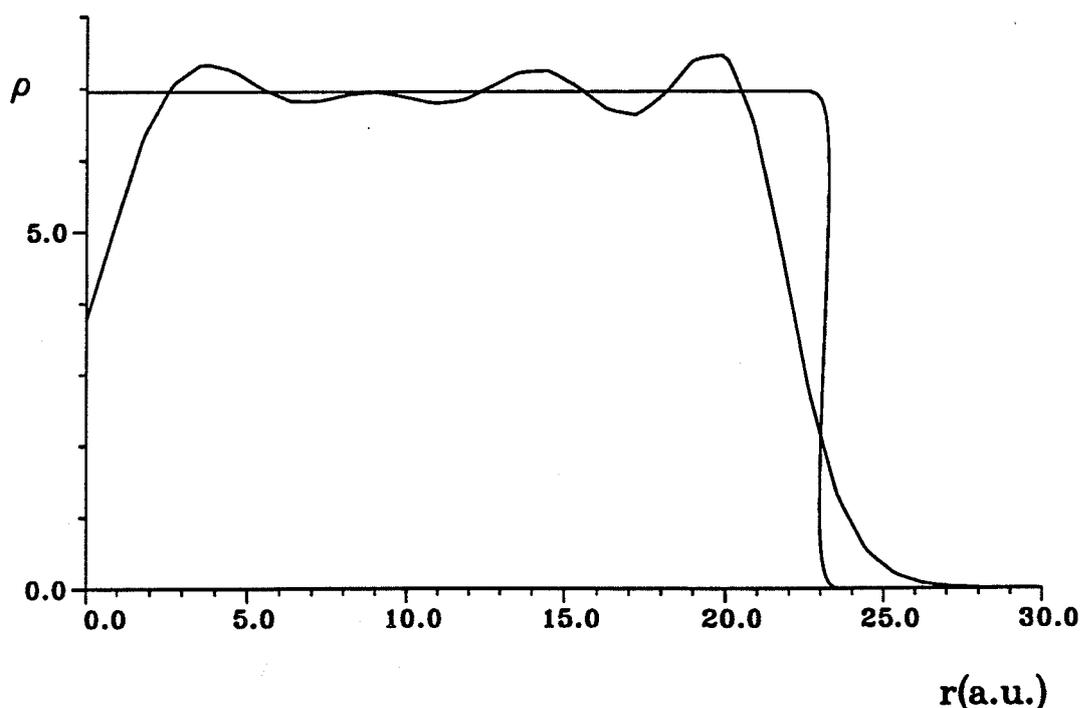


Fig.IV.B.1

Densité électronique calculée.

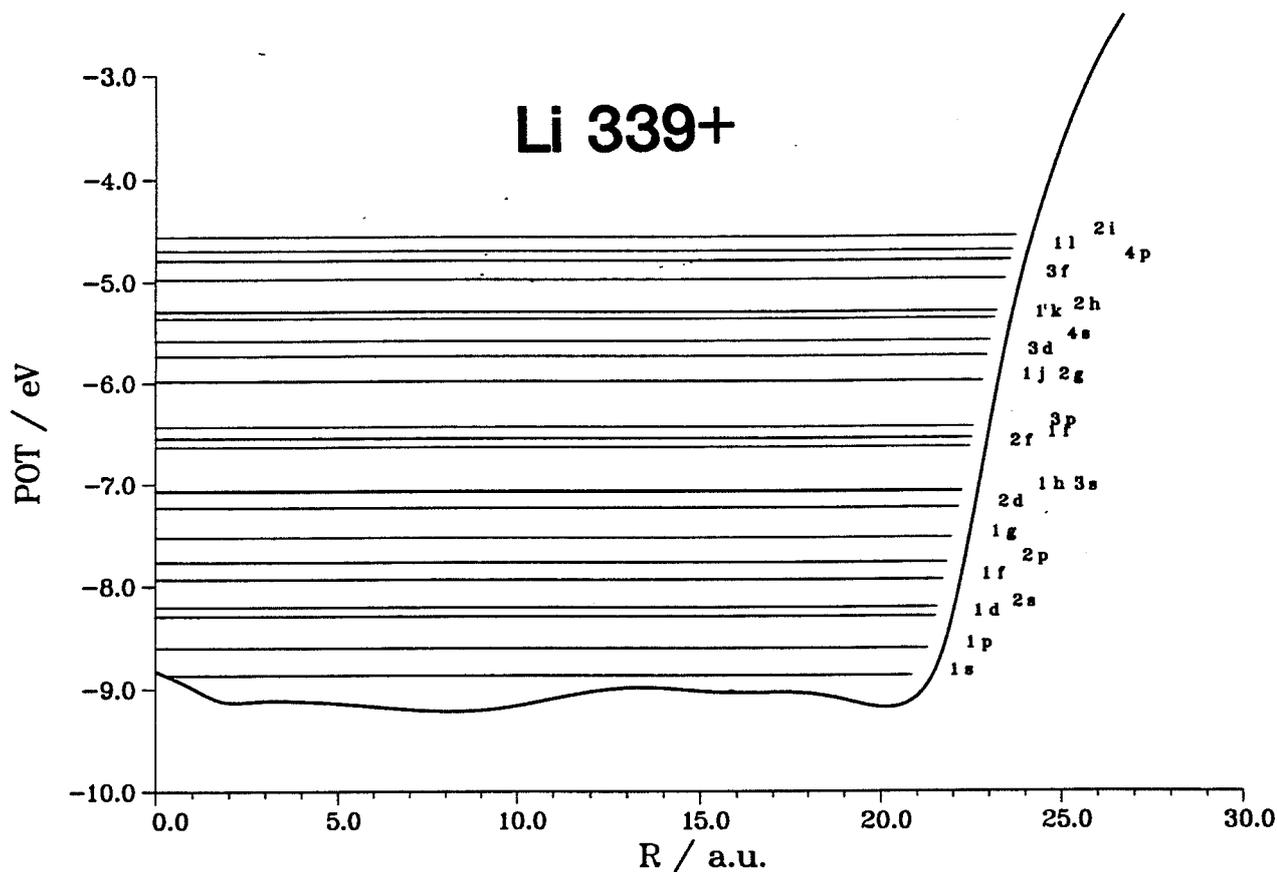


Fig.IV.B.2

Potentiel et niveaux individuels calculés

Ces calculs ont permis l'interprétation des abondances particulières dans les spectres de masses, où des effets de couches dépendant de la température sont observés [14]. En effet, le calcul des niveaux électroniques montre que certains niveaux se regroupent laissant ainsi apparaître des maximums et des trous dans la densité de niveaux (cf fig.IV.B.2). La densité de niveaux (fig.IV.B.3) alors calculée, rend effectivement assez bien compte du spectre expérimental (fig.IV.B.4).

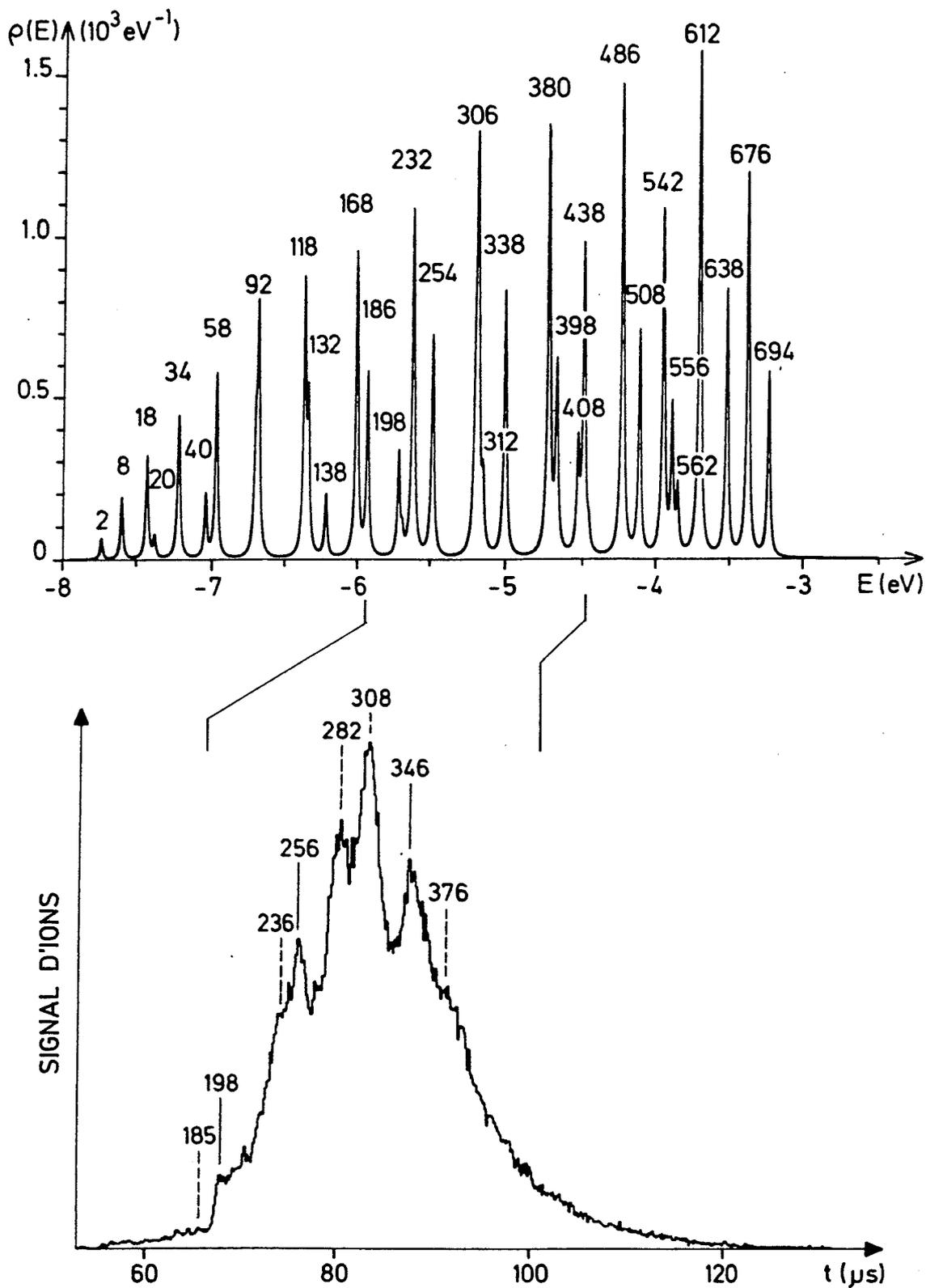


Fig.IV.B.3 et 4

3) Densité de niveaux calculé

4) Spectre de masse d'agrégats de lithium

b) Réponse à une excitation.

A ce stade de la théorie on dispose d'une modélisation de l'état fondamental. Afin d'obtenir une modélisation de l'interaction agrégat/photon il est nécessaire de pouvoir incorporer l'excitation au champ moyen. On remplace alors les équations de Hartree-Fock par des équations de Hartree-Fock dépendantes du temps (TDHF) dont l'approximation aux petites amplitudes est la RPA. Lorsque que l'on utilise la formulation de la fonctionnelle de la densité on parle respectivement de LDA et de TDLDA.

On cherche à résoudre l'équation:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{\mathbf{k}}(r,t) = \left[\frac{\hbar}{2m} \Delta + V_{\text{eff}}(\rho) + \lambda V_{\text{ext}}(e^{i\omega t} + \text{c.c.}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(r,t) \quad (\text{IV.47})$$

λ étant un paramètre sans dimension, on développe les quantité dépendantes du temps au premier ordre en λ .

On note $\psi_{\mathbf{k}}^0$ les fonctions d'onde solutions de l'équation non perturbée, et $\psi_{\mathbf{k}}(t)$ la solution de l'équation IV.B.47. On considère un développement de cette solution autour de la solution non perturbée, soit:

$$\psi_{\mathbf{k}}(r,t) = e^{-i\varepsilon_{\mathbf{k}} t} (\psi_{\mathbf{k}}^0 + \lambda \delta\psi_{\mathbf{k}}(r,t)) + O(\lambda^2) \quad (\text{IV.48})$$

D'où la densité:

$$\rho(r,t) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^*(r,t) \psi_{\mathbf{k}}(r,t) \quad (\text{IV.49})$$

$$\rho(r,t) = \sum_{\mathbf{k}} (\psi_{\mathbf{k}}^0 + \lambda \delta\psi_{\mathbf{k}}(r,t))^* (\psi_{\mathbf{k}}^0 + \lambda \delta\psi_{\mathbf{k}}(r,t)) \quad (\text{IV.50})$$

$$\rho(r,t) = \sum_{\mathbf{k}} (\psi_{\mathbf{k}}^{0*} \psi_{\mathbf{k}}^0) + \lambda \sum_{\mathbf{k}} (\delta\psi_{\mathbf{k}}^*(r,t) \psi_{\mathbf{k}}^0 + \psi_{\mathbf{k}}^{0*} \delta\psi_{\mathbf{k}}(r,t)) + O(\lambda^2) \quad (\text{IV.51})$$

Qu'on note:

$$\rho(r,t) = \rho^0(r) + \lambda \delta\rho(r,t) + O(\lambda^2) \quad (\text{IV.52})$$

Quant au potentiel, puisqu'il dépend de la densité (c'est d'ailleurs la raison pour laquelle on ne peut tirer de la résolution statique des informations sur la réponse du système à un champ extérieur) il s'écrit:

$$V_{\text{eff}}(\rho) = V_{\text{eff}}(\rho^0) + \lambda \cdot \frac{\partial V}{\partial \rho}(\rho^0) \cdot \delta\rho(r,t) + O(\lambda^2) \quad (\text{IV.53})$$

On pose:

$$\frac{\hbar}{2m} \Delta + V_{\text{eff}}(\rho^0) = H^0 \quad (\text{IV.54})$$

En effectuant alors le développement de l'équation IV.47, on obtient, à l'ordre zéro, l'équation statique déjà résolue, à savoir:

$$H^0 \cdot \psi_k^0 = \varepsilon_k \cdot \psi_k^0 \quad (\text{IV.55})$$

et à l'ordre 1:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \delta\psi_k(r,t) + \varepsilon_k \cdot \delta\psi_k(r,t) = H^0 \cdot \delta\psi_k(r,t) + \frac{\partial V}{\partial \rho}(\rho^0) \cdot \delta\rho \cdot \psi_k^0(r) + V_{\text{ext}}(r,t) \cdot \psi_k^0(r) \quad (\text{IV.56})$$

Une solution de cette équation est obtenue en considérant une dépendance temporelle de $\delta\psi_k(t)$ de la forme:

$$\delta\psi_k(r,t) = \delta\psi_k(r) \cdot (e^{i\omega t} + \text{c.c.}) \quad (\text{IV.57})$$

On définit alors $\delta\rho(r)$ par:

$$\delta\rho(r,t) = \sum_k (\psi_k^{0*} \cdot \delta\psi_k(r) + \psi_k^0 \cdot \delta\psi_k^*(r)) \cdot e^{i\omega t} + \text{c.c.} = \delta\rho(r) \cdot e^{i\omega t} + \text{c.c.} \quad (\text{IV.58})$$

En remplaçant dans l'équation IV.B.56, on obtient l'équation suivante:

$$-\omega \cdot \delta\psi_k(r) + \varepsilon_k \cdot \delta\psi_k(r) = H^0 \cdot \delta\psi_k(r) + \frac{\partial V}{\partial \rho}(\rho^0) \cdot \delta\rho \cdot \psi_k^0(r) + V_{\text{ext}} \cdot \psi_k^0(r) \quad (\text{IV.59})$$

Soit:

$$\delta\psi_k(r) = - \left[H^0 - \varepsilon_k + \omega \right]^{-1} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \rho}(\rho^0) \cdot \delta\rho + V_{\text{ext}} \right) \cdot \psi_k^0(r) \quad (\text{IV.60})$$

L'utilisation du formalisme des fonctions d'ondes permet de mieux suivre le développement physique, puisque l'établissement des équations du système se fait à partir de l'équation de Schrödinger. Cependant, de même que pour l'équation statique, il faut à présent exprimer ces équations dans le formalisme de la densité. En effet les pseudopotentiels (comme les potentiels d'échange ou de corrélation) sont calculés dans l'approximation de la densité locale.

D'autre part pour obtenir la réponse du système à une excitation extérieure V_{ext} il est commode d'exprimer la densité de charge induite $\delta\rho$ en fonction de cette excitation.

Dans le cas présent, il suffit de multiplier l'équation IV.60 par $\psi_k^{0*}(r')$, d'ajouter son complexe conjugué, et enfin de faire la somme sur les états k . Il vient alors:

$$\delta\rho(r) = - \Pi^0(r, r') \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \rho}(\rho^0) \cdot \delta\rho(r) + V_{\text{ext}} \right) \quad (\text{IV.61})$$

Avec:

$$\Pi^0(r, r') = \sum_k \psi_k^{0*}(r') \cdot \left(\left[H^0 - \varepsilon_k + \omega \right]^{-1} + \left[H^0 - \varepsilon_k - \omega \right]^{-1} \right) \cdot \psi_k^0(r) \quad (\text{IV.62})$$

Π^0 est le propagateur de polarisation dans le cas de particules indépendantes. En effet, considérer des particules indépendantes revient à considérer que le potentiel $V(\rho)$ n'est pas sensible aux réactions que peuvent avoir les différents électrons. Le terme $\partial v / \partial \rho$ est nul et:

$$\delta\rho(r) = - \Pi^0(r,r') \cdot V_{\text{ext}} \quad (\text{IV.63})$$

Dans le cas qui nous occupe, c'est l'équation IV.B.61 qu'il faut résoudre. Elle s'écrit sous la forme:

$$\delta\rho(r) = - \Pi^{\text{RPA}}(r,r') \cdot V_{\text{ext}} \quad (\text{IV.64})$$

Avec:

$$\Pi^{\text{RPA}}(r,r') = \left[1 + \Pi^0(r,r') \cdot \frac{\partial V}{\partial \rho} \right]^{-1} \cdot \Pi^0(r,r') \quad (\text{IV.65})$$

qui est le propagateur de polarisation à l'approximation RPA.

Les calculs sont effectués en opérant un développement en harmoniques sphériques. Ceci permet de ne calculer que l'équation radiale et ceci pour chaque valeur du moment angulaire L (on note d'un indice L les fonctions radiales correspondant à ce développement).

Une fois le propagateur de polarisation obtenu, on calcule la densité de transition associée de multipolarité L du champ exciteur:

$$\delta\rho_L(r) = \int_0^\infty dr' \Pi_L^{\text{RPA}}(r,r') \cdot V_{\text{ext}}^L(r') \quad (\text{IV.66})$$

Enfin la fonction de réponse du système est obtenue en intégrant le champ extérieur sur cette densité de transition:

$$\Pi_L(\omega) = \int_0^\infty dr \int_0^\infty dr' V_{\text{ext}}^L(r) \cdot \Pi_L^{\text{RPA}}(r,r') \cdot V_{\text{ext}}^L(r') \quad (\text{IV.67})$$

Dans notre cas, c'est la réponse dipolaire (L = 1) qu'il faut calculer puisque l'excitation est effectuée par des photons.

La quantité la plus intéressante à présenter à partir de tels calculs est la force d'oscillateur. Celle-ci représente la probabilité de transition entre deux états du système à travers un opérateur de transition extérieur couplant

ces états. Elle s'écrit:

$$S(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} |\langle i | V_{\text{ext}} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \quad (\text{IV.68})$$

qui est reliée à la fonction réponse par:

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im}(\Pi_L(\omega)) \quad (\text{IV.69})$$

Cette force d'oscillateur peut être reliée à la section efficace expérimentale. Cependant mis à part la valeur absolue de cette section efficace, la force d'oscillateur contient tout les éléments physiques pour comparer le modèle théorique avec les résultats expérimentaux, tant pour la position, que pour la largeur ou l'évolution avec la taille.

Règle de somme.

Afin de s'assurer que toutes les transitions permises par un opérateur d'excitation ont bien été calculées, il est possible de calculer une quantité liée uniquement aux propriétés de l'état fondamental et de l'excitation [15].

Pour cela on définit les moments de la force d'oscillateur:

$$M_1 = \int_0^{\infty} \omega^1 \cdot S(\omega) \cdot d\omega = \sum_{\mathbf{k}} |\langle \mathbf{k} | V_{\text{ext}} | 0 \rangle|^2 (\omega_{\mathbf{k}} - \omega_0)^1 \quad (\text{IV.70})$$

Où $|0\rangle$ représente l'état fondamental du système.

On peut alors montrer que le premier moment s'exprime en fonction de ρ_0 et de V_{ext} :

$$M_1 = \int d^3r \frac{(\nabla \cdot V_{\text{ext}})^2}{2 \cdot m_e} \cdot \rho_0 \quad (\text{IV.71})$$

Dans le cas où l'excitation est purement multipolaire:

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = r^L \cdot Y_L^m(\vartheta, \varphi) \quad (\text{IV.72})$$

et:

$$M_1 = \frac{L(2L+1)}{8\pi \cdot m_e} \cdot N \cdot \langle r^{2L-2} \rangle \quad (\text{IV.73})$$

et pour la réponse dipolaire:

$$M_1 = \frac{3 \cdot N}{8\pi \cdot m_e} \quad (\text{IV.74})$$

Le programme qui a été utilisé calcule ce moment, ainsi que l'intégrale de $\Pi_L(\omega) \cdot \omega$ sur la gamme d'énergie utilisée. C'est de la comparaison entre ces deux valeurs, que peut être estimée la manière dont a été sondée la force d'oscillateur.

IV.B.2 Résultats.

Afin que l'approximation du jellium sphérique soit justifiée il convient de réaliser ces calculs pour des agrégats à couches fermées.

Les forces d'oscillateurs ont été calculées pour des agrégats de potassium, de sodium et de lithium. Afin d'établir une comparaison entre ces différents éléments, la figure IV.B.5 présente les forces d'oscillateur des agrégats K_{440}^+ , Na_{440}^+ , et Li_{440}^+ .

La première constatation est que l'on retrouve bien l'effet le plus important de la photoabsorption dans les agrégats d'alcalins, à savoir une résonance. Reste à comparer les différentes caractéristiques de ces résonances et en particulier leur position et leur largeur.

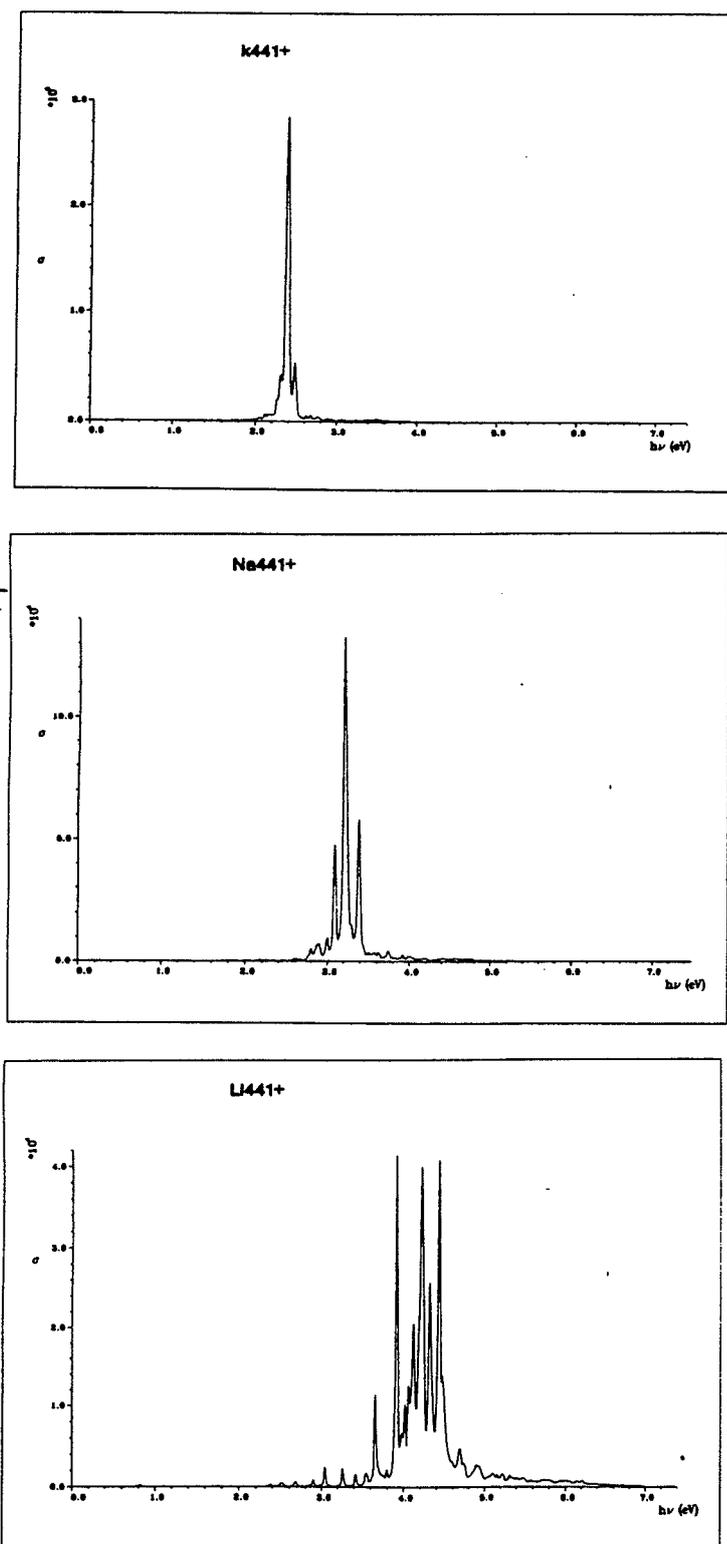


Figure IV.B.5
 Force d'oscillateur d'agrégats K_{440}^+ , Na_{440}^+ , et Li_{440}^+ .

Il est cependant nécessaire de vérifier quelle proportion de la force d'oscillateur (pour une excitation dipolaire) se trouve dans cette résonance. Il est indispensable de calculer quel pourcentage de la règle de somme M_1 est contenu dans l'intégrale $S_1 = \int S(\omega) \cdot \omega \cdot d\omega$.

| Agrégat | S_1 | M_1 | S_1 / M_1 (%) | Règle de somme expérimentale |
|-------------|-------|-------|-----------------|------------------------------|
| K_9^+ | 341.6 | 353.2 | 96.7 | 100 % |
| K_{21}^+ | 853.1 | 883.1 | 96.6 | 100 % |
| K_{41}^+ | 1704 | 1766 | 96.5 | |
| K_{59}^+ | 2471 | 2561 | 96.5 | |
| K_{93}^+ | 3915 | 4062 | 96.4 | |
| K_{139}^+ | 5863 | 6094 | 96.2 | |
| K_{255}^+ | 10770 | 11220 | 96 | |
| K_{339}^+ | 14300 | 14920 | 95.8 | |
| K_{441}^+ | 18580 | 19430 | 95.6 | |
| K_{563}^+ | 23670 | 24820 | 95.4 | 140 % |

Tableau IV.B.1

Pourcentage de la règle de somme contenu dans la résonance calculée.

C'est donc à plus de 95 % que la règle de somme est vérifiée; ce qui indique que c'est bien la totalité de la réponse à une excitation dipolaire qui a été calculée.

| Agrégat | S_1 | M_1 | S_1 / M_1 (%) | Règle de somme expérimentale |
|-----------|-------|-------|-----------------|------------------------------|
| L_{18} | 353.0 | 353.2 | 99.9 | 100 % |
| L_{21} | 891.2 | 883.1 | 100.9 | 100 % |
| L_{41} | 1752 | 1766 | 99.2 | |
| L_{59} | 2543 | 2561 | 99.3 | |
| L_{93} | 4032 | 4062 | 99.3 | |
| L_{139} | 6033 | 6094 | 99.0 | 57 % |
| L_{255} | 11100 | 11220 | 98.9 | 71 % |
| L_{339} | 14750 | 14920 | 98.9 | |
| L_{441} | 19120 | 19430 | 98.4 | 120 % |
| L_{563} | 24690 | 24820 | 99.4 | |
| L_{704} | 30100 | 31690 | 95.0 | |
| L_{852} | 36360 | 37620 | 96.6 | 84 % |

Tableau IV.B.3

Pourcentage de la règle de somme contenu dans la résonance calculée.

Là encore la règle de somme est parfaitement vérifiée, contrairement aux résultats expérimentaux (cf tableau page 8). Cependant, il est délicat d'être affirmatif quant à une éventuelle voie non mesurée, compte tenu de la précision sur la valeur absolue de la section efficace.

a) Largeur de résonance.

Tout d'abord il est bon de rappeler que la principale différence au niveau des résultats expérimentaux, entre le potassium et le lithium est une largeur bien supérieure dans le cas du lithium aussi bien pour l'agrégat que pour le solide.

Pour expliquer cet élargissement les physiciens du solide s'appuient sur des transitions inter et intrabandes. Une telle interprétation ne peut s'appliquer à un agrégat, dans lequel il n'existe pas de bandes. C'est donc un autre effet qui est responsable de cet élargissement.

Les calculs présentés jusqu'à présent ne tiennent compte des processus de relaxation qu'au travers d'un paramètre phénoménologique ajustable. Même en négligeant l'effet de ce paramètre un calcul RPA prévoit un élargissement. Cet élargissement n'est pas dû à une constante de relaxation mais à une fragmentation de la force d'oscillateur.

Reste à comprendre les raisons d'une telle fragmentation de la force d'oscillateur dans le cas du lithium alors que pour le potassium celle-ci est beaucoup plus restreinte.

Pour cela il faut noter que du point de vue des calculs effectués la seule différence entre le potassium et le lithium réside dans le rayon de Wigner-Seitz qu'on introduit comme paramètre. Ceci permet de déterminer la dimension de l'agrégat et donc du puit de potentiel dans lequel sont plongés les électrons. Autrement dit, pour un même nombre d'électrons le puit de potentiel d'un agrégat de lithium sera plus profond que celui d'un agrégat de potassium. La densité de niveaux est plus grande dans le cas du potassium que du lithium. Le tableau IV.B.2 indique ces densités pour ces deux éléments.

E_F est l'énergie de Fermi définie par la différence entre l'énergie du niveau le plus bas et le niveau occupé le plus haut.

N_n est le nombre de niveaux de l'agrégat considéré.

δn est la densité de niveaux.

| Agrégat | E_F (eV) | N_n | δn (eV ⁻¹) |
|-----------|------------|-------|--------------------------------|
| K_{93} | 1.7 | 10 | 5.9 |
| K_{139} | 1.9 | 13 | 6.8 |
| K_{255} | 1.9 | 19 | 10 |
| K_{339} | 1.9 | 23 | 12 |
| K_{441} | 1.9 | 28 | 14.6 |
| K_{563} | 2.05 | 33 | 16 |

Tableau IV.B.2.a

Densité de niveaux d'agrégats de potassium

| Agrégat | E_F (eV) | N_n | δn (eV ⁻¹) |
|------------|------------|-------|--------------------------------|
| Li_{93} | 3.74 | 10 | 2.7 |
| Li_{139} | 4.0 | 13 | 3.2 |
| Li_{255} | 4.3 | 19 | 4.4 |
| Li_{339} | 4.3 | 23 | 5.3 |
| Li_{441} | 4.3 | 28 | 6.5 |
| Li_{563} | 4.48 | 33 | 7.4 |
| Li_{704} | 4.6 | 38 | 8.3 |
| Li_{852} | 4.57 | 42 | 9.2 |

Tableau IV.B.2.b

Densité de niveaux d'agrégats de lithium

Il apparaît alors clairement que la densité de niveaux est plus faible pour des agrégats de lithium que de potassium. Cependant cet aspect seul ne peut expliquer la fragmentation de la force d'oscillateur. En effet un agrégat de 139 atomes de potassium a une densité de niveaux plus faible qu'un agrégat de 563 atomes de lithium, alors que c'est pour ce dernier que la force d'oscillateur est la plus fragmentée. Ce n'est qu'en tenant compte de l'effet des corrélations que l'on peut expliquer cette fragmentation. La figure suivante présente les résultats obtenus si on effectue le calcul précédemment

décrit sans faire intervenir de terme de corrélation. Le résultat tenant compte des effets des corrélations est tracé en pointillé. Il faut noter que si l'absence du terme de corrélation modifie l'énergie des niveaux électroniques, l'énergie de Fermi quant à elle n'est pratiquement pas changée.

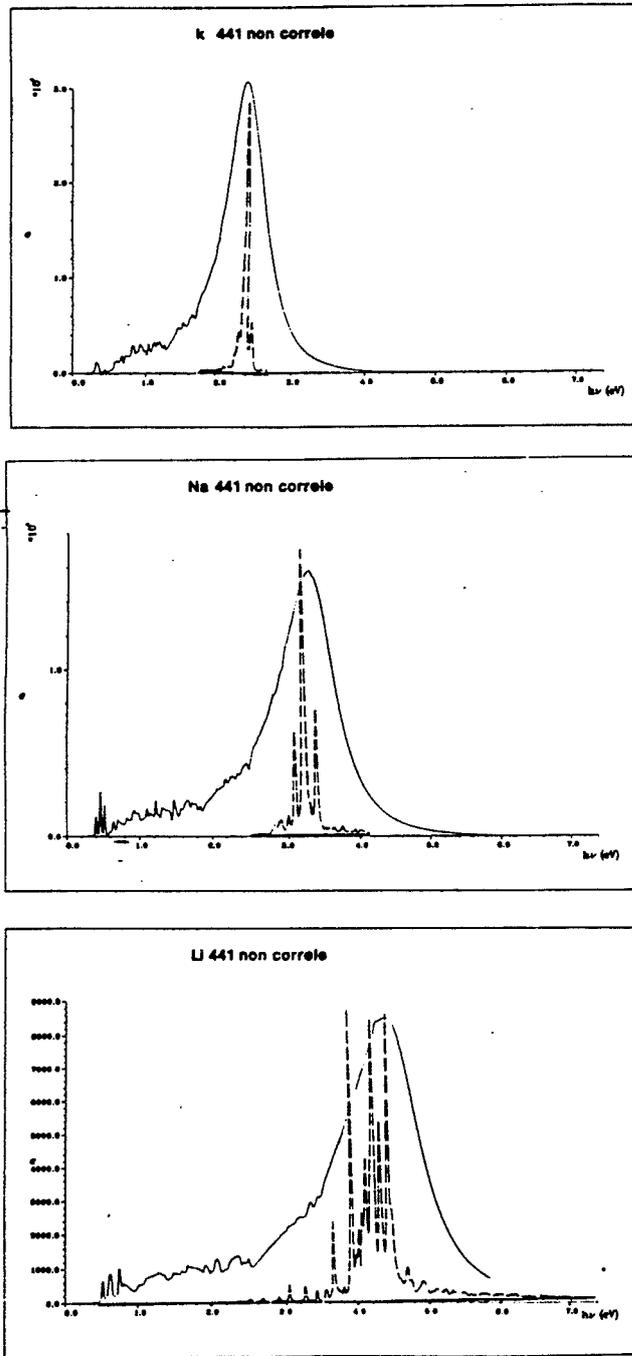


Figure IV.B.6

Force d'oscillateur sans terme de corrélation.

A comparer avec la figure IV.B.5

Quand on n'introduit aucun terme de corrélation dans le potentiel les électrons sont considérés comme indépendants et la réponse d'un tel système est d'autant plus étalée en énergie que l'énergie de Fermi est élevée. C'est bien ce que l'on peut observer sur la figure précédente. Quand on introduit les corrélations, elles ont pour effet de resserrer les différentes transitions possibles, autrement dit de rendre les électrons moins indépendants. Ceci d'autant plus facilement que ces transitions sont proches.

b) *Fréquence de résonance.*

En ce qui concerne la position de la résonance, il est intéressant de placer ses valeurs pour différentes tailles d'agrégats sur la même figure que les valeurs expérimentales. C'est ce qui est fait sur les figures suivantes:

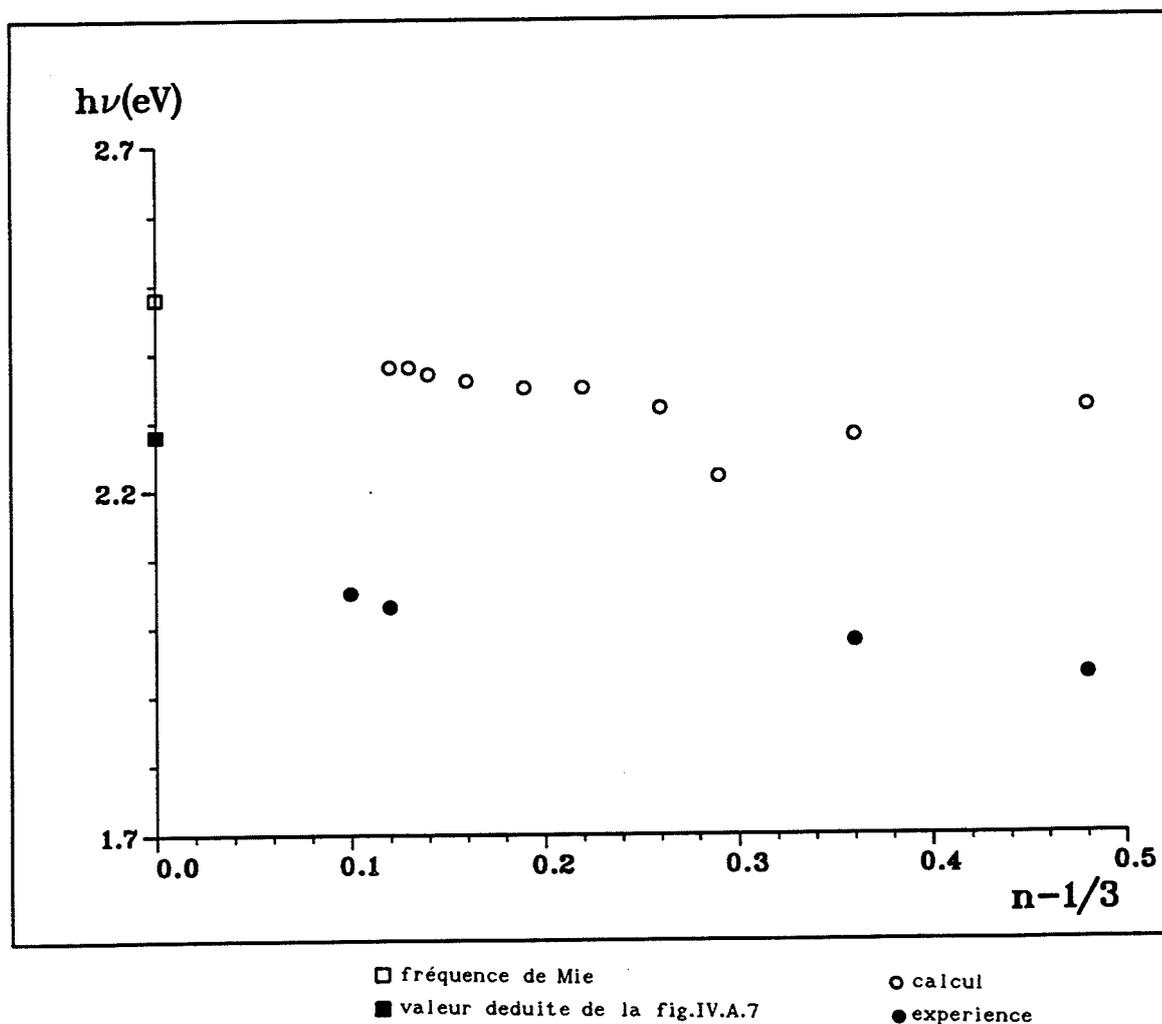
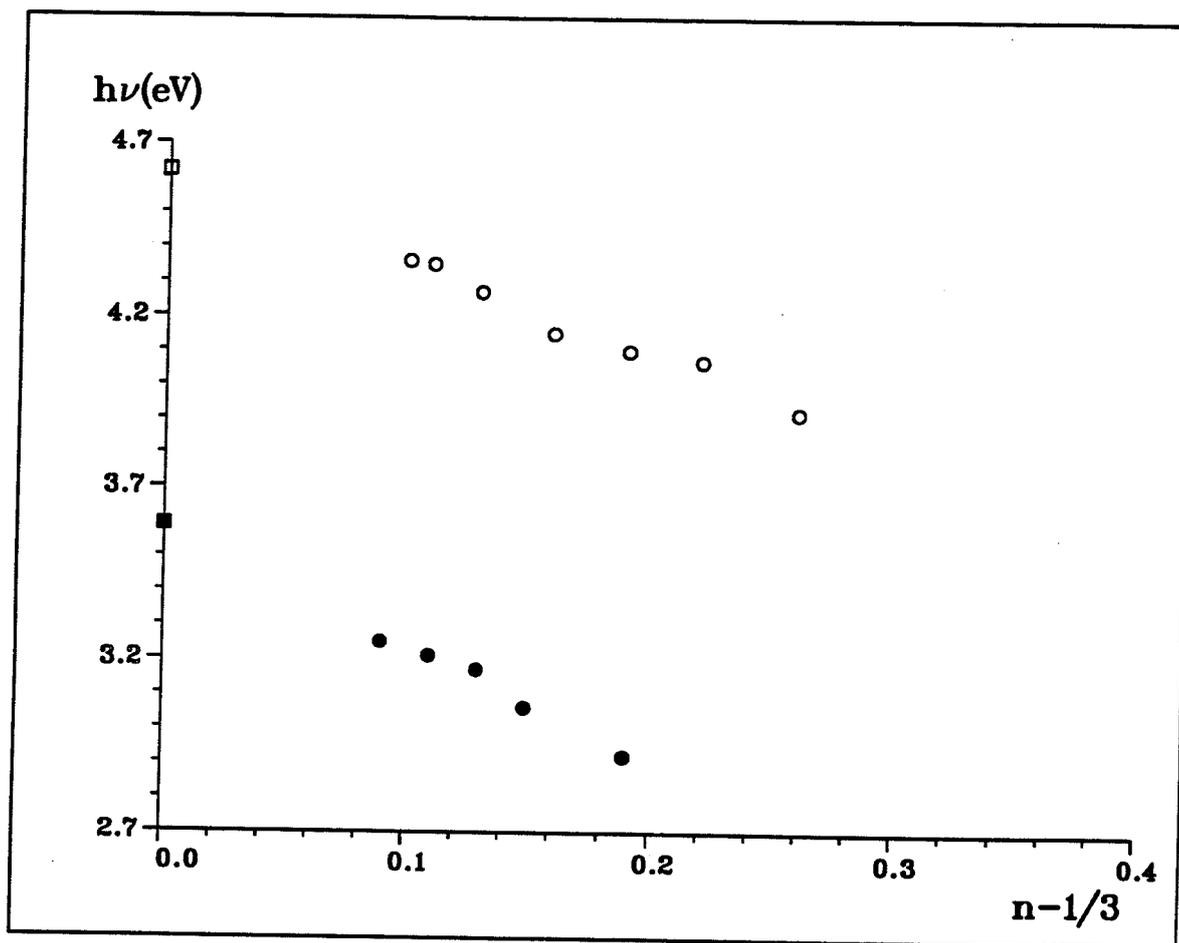


Figure IV.B.7

Energie de résonance en fonction $n^{-1/3}$ pour des agrégats de potassium



□ fréquence de Mie
 ■ valeur deduite de la fig.IV.A.7
 ○ calcul
 ● expérience

Figure IV.B.8

Energie de résonance en fonction $n^{-1/3}$ pour des agrégats de lithium

Le comportement avec la taille, prévoit comme pour le modèle de Drude, une pente qui est en assez bon accord avec les résultats expérimentaux. A cet égard l'existence d'un débordement de la densité électronique calculée par rapport à la densité ionique (le jellium), comme le montre la fig.IV.B.1, va dans le sens d'une évolution vers le bleu en fonction de la taille. Le parallèle avec la relation de dispersion du plasmon de surface dans le solide apporte un complément d'information et confirme cette évolution [16].

Si l'évolution avec la taille est assez bien décrite par un calcul du

type jellium, il est clair que les fréquences de résonances calculées sont décalées vers le bleu par rapport aux valeurs expérimentales. Il est intéressant de remarquer que les résultats expérimentaux tendent vers la valeur correspondant à la relation IV.A.17:

$$\sigma = \frac{\omega}{c} \cdot \frac{3 \cdot \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2)^2 + \epsilon_2^2}$$

lorsque ϵ est la constante diélectrique du solide massif, et les résultats théoriques tendent vers la valeur $\omega_p/\sqrt{3}$ déduite du modèle de Drude. Ceci se comprend dans la mesure où l'approximation du jellium est très proche du modèle de Drude qui ne tient absolument pas compte de l'interaction avec les coeurs ioniques. C'est donc sur une interaction électrons-ions du coeur qu'il faut porter des efforts de modélisation.

Quant à l'approximation du champ moyen, les seuls termes qui peuvent être mis en doute sont ceux d'échange et de corrélation. Or ceux-ci ont principalement pour effet de créer la résonance en corrélant les électrons et en facilitant ainsi un effet collectif. De plus ils rendent compte de la largeur. Ces effets étant bien décrits il semble moins probable que ces termes soient responsables du désaccord existant entre valeurs calculées et mesurées.

Le décalage existant entre les résultats expérimentaux et les calculs de type jellium, est bien plus marqué pour le lithium que pour le potassium. Ceci est cohérent avec le fait que le lithium présente une polarisation de coeur plus faible que les autres alcalins. En effet, l'atome de lithium possède peu d'électrons de coeur et pas d'électrons p . Il s'en suit un écrantage de l'ion moins efficace, et donc une interaction électrons-ions plus importante.

Dans l'optique de mieux rendre compte de ces interactions ions/électrons, Claude Guet a réalisé des calculs du même type, mais en utilisant un potentiel d'Ashcroft pour modéliser le coeur ionique plutôt qu'un jellium [17]. Le potentiel en $1/r$ est alors mis à zéro pour $r < r_c$ où le rayon de coeur vide r_c est ajusté par rapport au potentiel d'ionisation expérimental. Les résultats qu'il obtient alors sont en meilleur accord avec l'expérience comme le montre la figure IV.B.9.

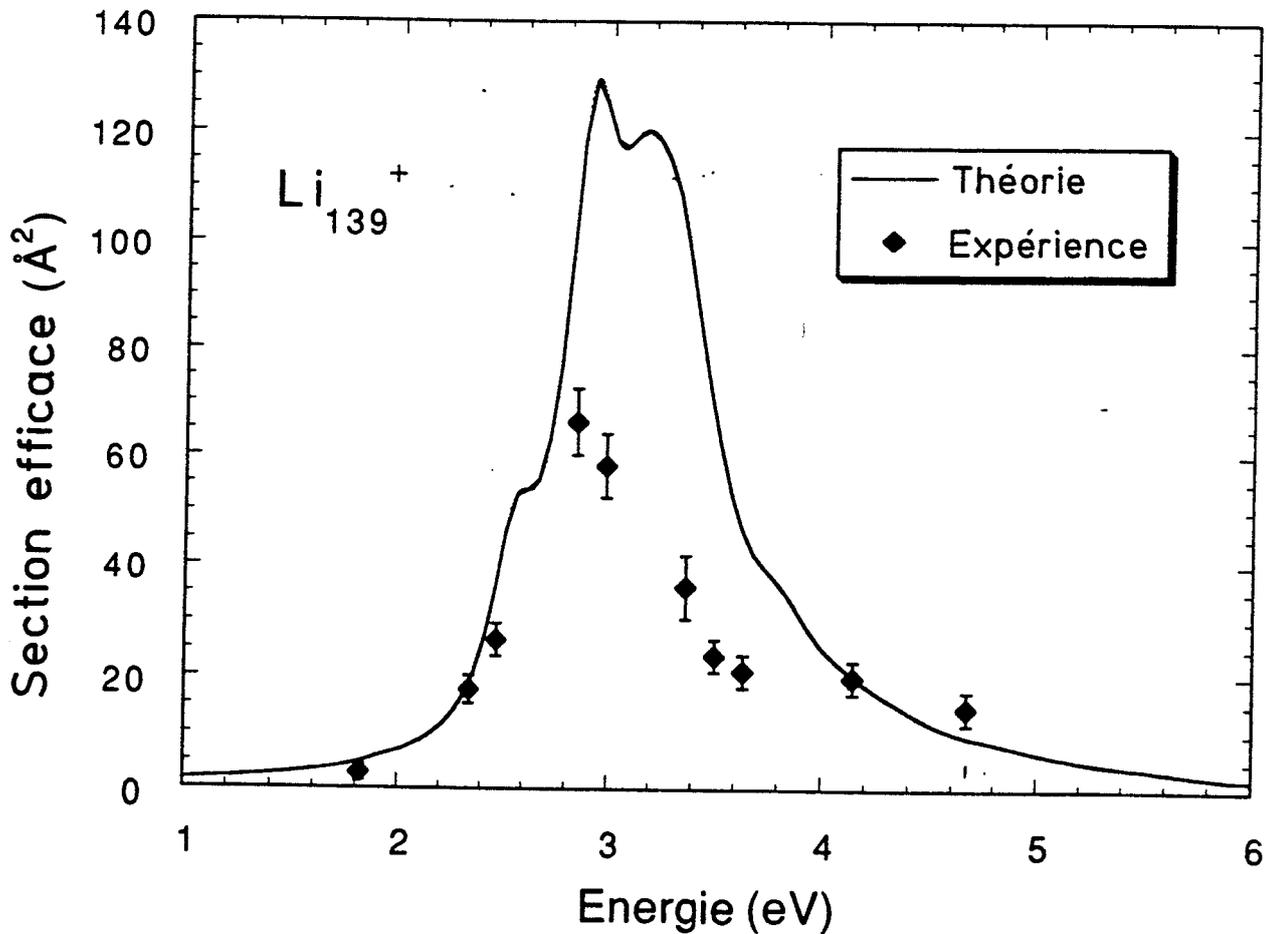


Figure IV.B.9

Section efficace de photoabsorption de l'agrégat Li_{139}^+

Comparaison expérience (nos mesures) - théorie (C. Guet [17]) dans le cadre d'une interaction électrons/ions modélisée par un potentiel d'Ashcroft.

Une autre méthode pour tenir compte des interactions électrons/ions a été développée par E. Lipparini et al [18] en utilisant un pseudopotentiel dépendant de la vitesse et du moment angulaire:

$$V_1 = \frac{e^2}{2} \int \rho^+(r) \cdot h(|r-r'|) dr$$

avec:

$$h(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} a(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \cdot \nabla_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} + \frac{1}{2} L_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} \frac{b(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2} L_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} - \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

au lieu du simple terme:

$$V_1 = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho^+(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \quad (\text{IV.33})$$

Ces calculs ont été effectués pour différentes tailles, et la comparaison avec nos résultats expérimentaux (fig IV.B.10) montre un accord bien meilleur que dans le cas d'un jellium simple.

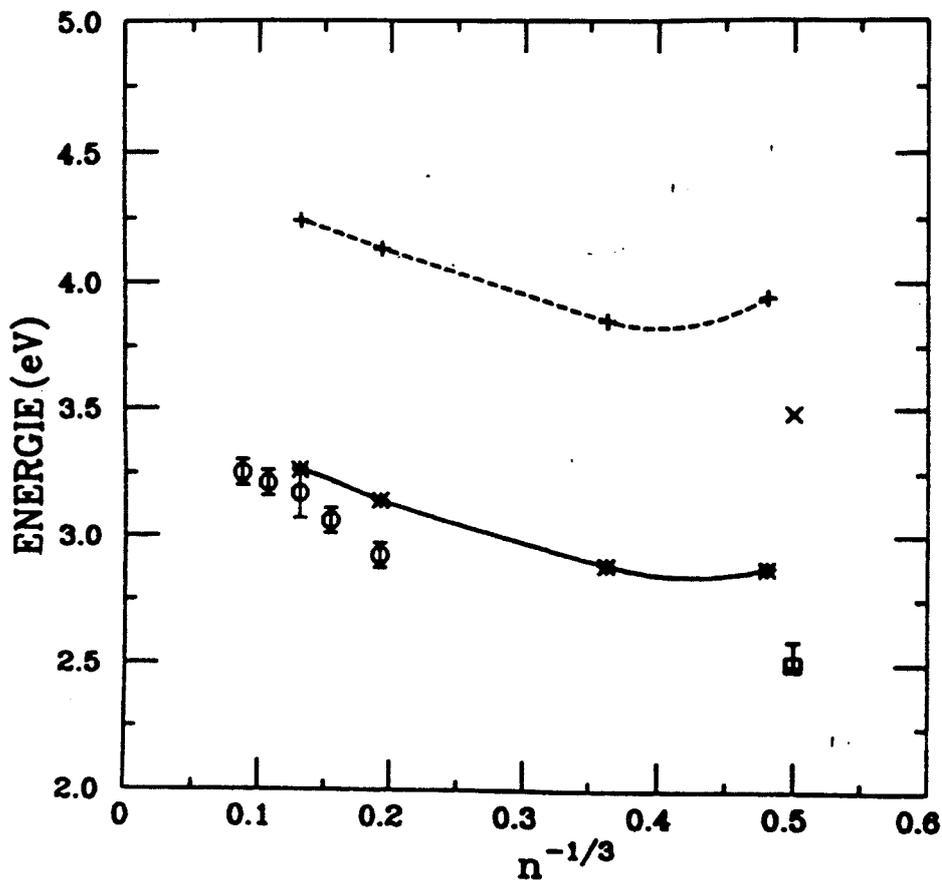


Fig.IV.B.10

Evolution avec la taille de fréquence de résonance.

Comparaison expérience (o nos mesures) théorie dans le cadre d'une interaction électrons/ions dépendante de la vitesse et du moment angulaire (trait plein) et jellium pur (trait pointillé).

Ces derniers calculs montrent bien que c'est dans la modélisation de l'interaction électrons - ions que le modèle du jellium est incomplet. Le fait que le désaccord ait été particulièrement marqué pour le lithium va d'ailleurs dans ce sens, puisque c'est déjà au niveau de l'atome que le lithium se distingue des autres alcalins par l'absence d'électrons p . A cet égard il est intéressant de noter que cette "anomalie" du lithium a une signature dans l'atome isolé. La figure IV.B.11 où sont présentés les niveaux électroniques des différents atomes alcalins, montre que le lithium est le seul élément dont l'écart entre le dernier niveau s occupé et le premier niveau p vide ne suit pas l'évolution générale du sodium au césium, consistant en une décroissance en fonction de la taille de l'atome.

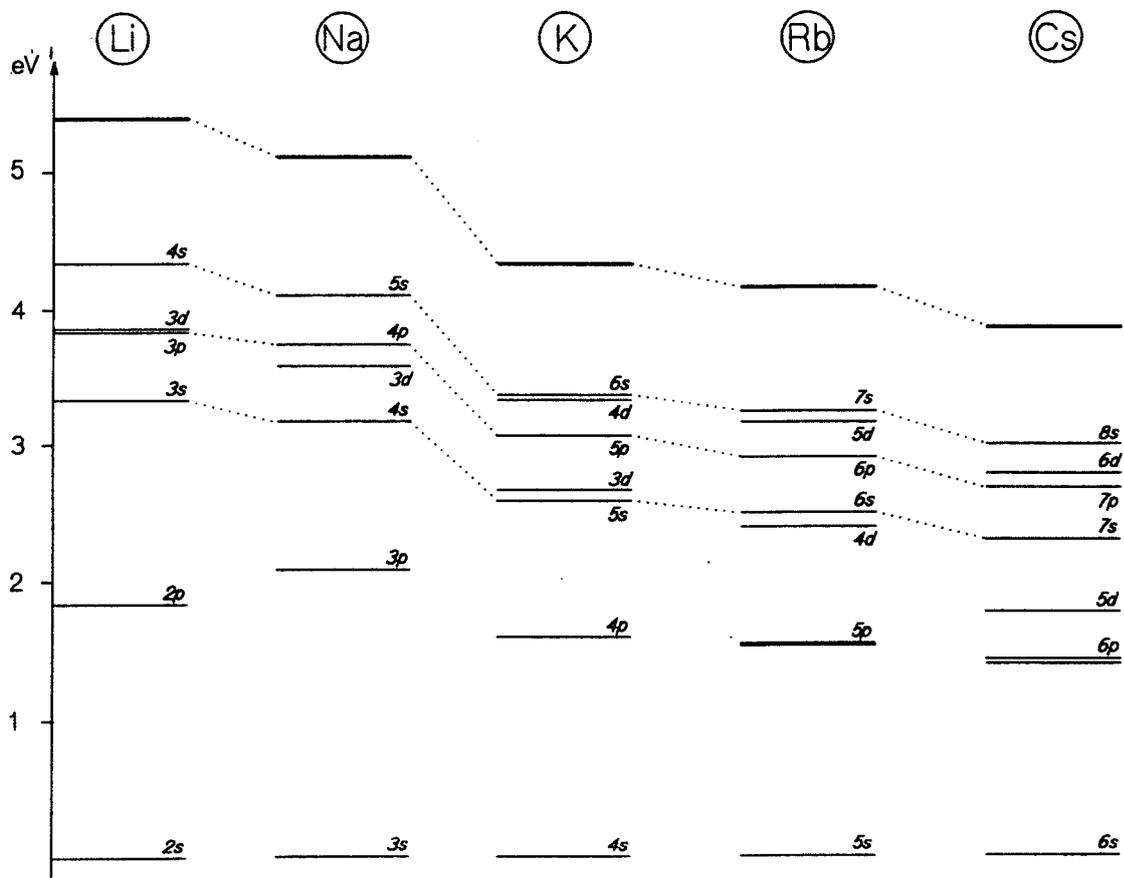


Fig.IV.B.11

Niveaux électroniques dans les atomes alcalins.

IV.C Conclusion.

Les méthodes expérimentales mises en oeuvre afin de mesurer les sections efficaces de photoabsorption dans les agrégats de potassium et de lithium, ont permis de dégager une évolution avec la taille. Cette évolution est cohérente, dans la limite des grandes longueurs d'onde, avec les mesures d'élipsométrie réalisées sur le solide. Cette cohérence au niveau expérimental des résultats, montre que la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ du solide est une fonction pertinente pour interpréter la réponse optique des agrégats.

La résonance que présente la réponse dipolaire des agrégats d'alcalins, est assez bien décrite qualitativement par un modèle de champ moyen, où l'on a pu mettre en relief les effets des corrélations (largeur) et de surface (évolution avec la taille). Cependant au niveau quantitatif, les résultats concernant les agrégats de lithium ont montré de façon évidente que le modèle du jellium n'est pas satisfaisant pour rendre compte correctement des propriétés d'un agrégat d'alcalins. Des modèles décrivant plus finement les interactions entre électrons de valence et coeurs ioniques sont en bien meilleur accord avec l'expérience.

Une telle interprétation à l'échelle microscopique permet d'expliquer le désaccord entre le modèle du jellium et les résultats expérimentaux des plasmons de surface sans mettre en jeu des transitions inter ou intrabandes.

Dans cette recherche de l'évolution de l'atome au solide qu'est la physique des agrégats, il est remarquable de noter que si beaucoup de notions telles que plasmons, relation de dispersion, ou densité moyenne sont tirées de la physique du solide, le décalage entre calcul et expérience, a une origine atomique.

Ce raccourci entre deux limites de la physique: le solide (macroscopique) et l'atome (microscopique), constitue à mon sens une jolie image de la physique des agrégats.

REFERENCES

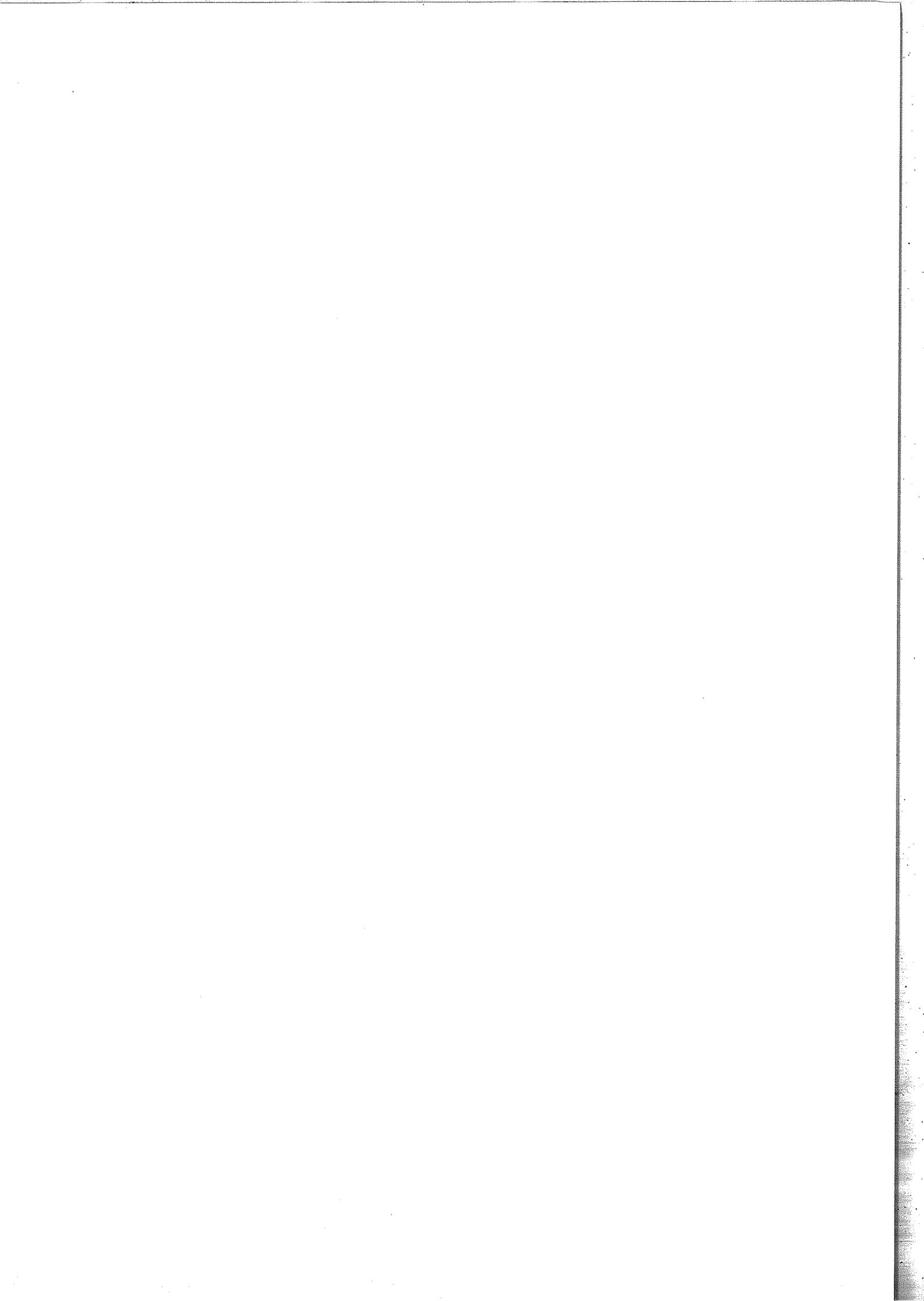
- 1: C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kebaïli, J. Leygnier and A. Sarfati
Phys.Rev.Lett. 68, 3916 (1992)
- 2: C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and A. Sarfati
Phys.Rev.Lett. 70, 2036 (1993)
- 3: G. Mie
Ann.Phys. (Leipzig) 25, 377 (1908)
- 4: Par exemple Berman and Fultz
Rev.Mod.Phys. 47, 713 (1975)
- 5: A.Von Felde, J.Sprösser-Proux, J.Fink
Phys.Rev.B 40 10181 (1989)
- 6: C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier and J. Leygnier
Chem.Phys.Lett. 164, 433 (1989)
- 7: U. Fano and J.W. Cooper
Rev.of Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- 8: J.D. Jackson *Classical Electrodynamics*
(J. Wiley & Sons Inc., 1962)
- 9: N. V. Smith
Phys.Rev. 183, 634 (1969)
- 10: M. Rassigni and G. Rassigni
J.Opt.Soc.Am. 67, 54 (1977)
- 11: W.T. Doyle and A. Agarwal
J.Opt.Soc.Am. 55, 305 (1965)
- 12: O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist
Phys.Rev.B 13, 4274 (1976)
- 13: G. Bertsch
Comput.Phys.Comm. 60, 247 (1990)
- 14: C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. De Frutos and J.Ph. Roux
Phys.Rev.B 47, 2271 (1993)
- 15: O. Bohigas, A.M. Lane, J. Martorell *Sum Rules for Nuclear Collective Excitations*
Phys.Reports 51, 267 (North-Holland publishing company, Amsterdam, 1979)
- 16: K.D. Tsuei, E.W. Plummer, A. Liebsch, K. Kempa and P. Bakshi
Phys.Rev.Lett. 64, 44 (1990)

17: S.A. Blundell and C. Guet

à paraître

18: Ll. Serra, G.B. Bachelet, N. Van Giai and E. Lipparini

à paraître



CONCLUSION

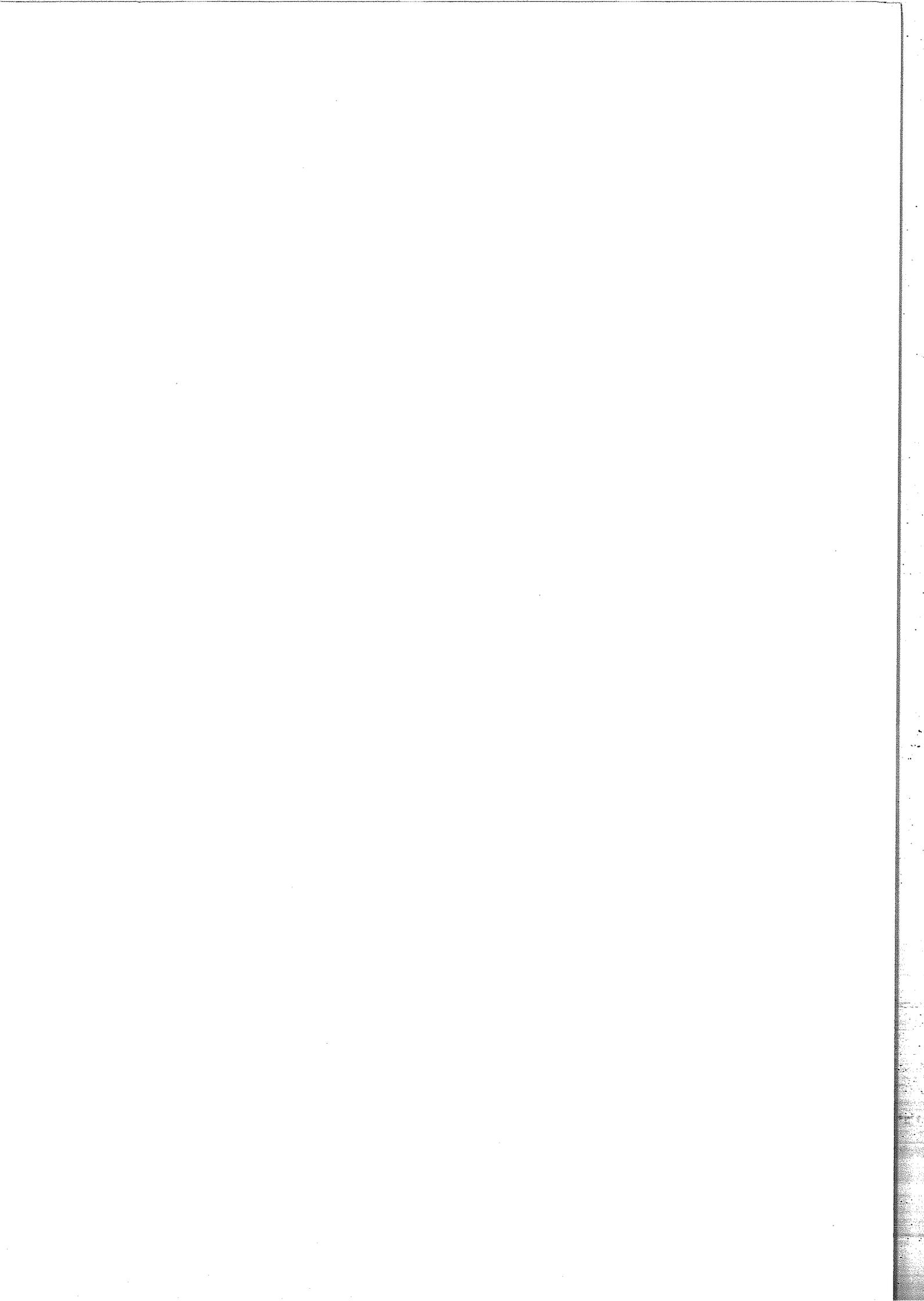
Grâce à la multi-absorption nous avons pu mesurer les sections efficaces de photoabsorption des agrégats d'alcalins contenant plusieurs centaines voire plus d'un millier d'atomes. Ces mesures, bien qu'indirectes, ont l'avantage sur des mesures en atténuation de faisceau de s'affranchir des effets de diffusion de la lumière.

La section efficace de photoabsorption est dominée par une résonance géante, due au mouvement collectif des électrons de valence, dont la fréquence augmente lorsque la taille de l'agrégat croît, l'évolution de la fréquence de résonance avec la taille est interprétée par le débordement du gaz d'électrons de valence à l'extérieur du coeur ionique de l'agrégat. La fréquence de résonance tend vers la fréquence de Mie d'une goutte métallique ayant la constante diélectrique du solide correspondant. Ce comportement met en évidence le fait que la notion de constante diélectrique est un paramètre pertinent même pour des petits systèmes d'une centaine d'atomes. Il faut cependant noter que cette limite ne peut être aisément atteinte expérimentalement car lorsque la taille de l'agrégat est supérieure à la longueur d'onde il faut tenir compte des moments multipolaires et des effets de propagation de l'onde dans l'agrégat.

Les calculs R.P.A. dans l'approximation du jellium, conduisent à des résultats traduisant bien l'effet de décalage vers le bleu avec la taille, et surtout prévoient un élargissement de la résonance quand on passe du potassium au lithium. Cet élargissement est dû à une densité de niveaux plus faible dans le cas du lithium, en effet les corrélations entre électrons, qui jouent un rôle primordial dans la création de l'effet collectif, ont moins d'effet quand la densité de niveaux est faible.

Par contre les valeurs absolues des fréquences des résonances sont systématiquement décalées vers le bleu par rapport aux fréquences mesurées, en particulier dans le cas du lithium. Ce décalage est attribué au fait que le modèle du jellium ne reflète que trop imparfaitement l'interaction entre le coeur ionique et les électrons délocalisés. L'influence du coeur est

d'ailleurs naturellement plus importante dans le lithium qui ne possède pas d'électrons p et dont le coeur est par conséquent moins écrané que dans le potassium. Cette propriété existe déjà dans l'atome et persiste dans les agrégats.



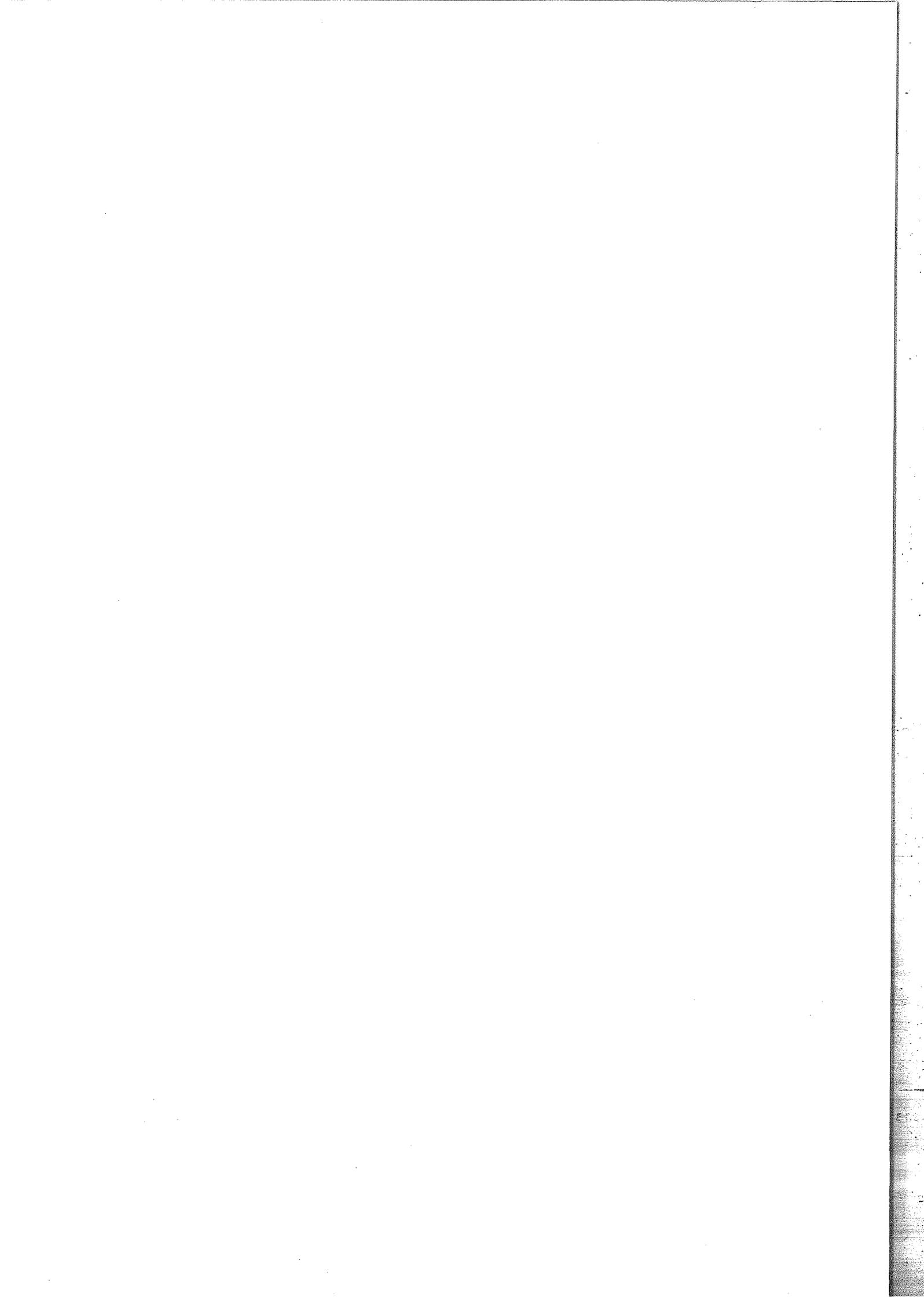


TABLE DES MATIERES

Chapitre I Introduction.

| | |
|--------------------------|-----|
| Les agrégats d'alcalins. | p.1 |
| Résonances géantes. | p.3 |
| Modélisation théorique. | p.5 |

Chapitre II Méthode expérimentale.**II.1 Dispositif expérimental.**

Les sources.

a) Source à détente adiabatique. p.8

b) Source à condensation gazeuse. p.9

La zone de sélection. p.11

Les zones d'interaction et d'analyse. p.13

II.2 Spectroscopie par photoévaporation à un photon dont l'énergie est inférieure au potentiel d'ionisation.

a) Interaction photon-agrégats. p.15

b) Mesure de la section efficace. p.20

II.3 Spectroscopie par photoévaporation à plusieurs photons sous le seuil d'ionisation.

a) Détermination de la section efficace de photoabsorption. p.24

b) Limites de la méthode. p.31

II.4 Spectroscopie au dessus du seuil d'ionisation.

a) Détermination des seuils d'ionisation. p.39

b) Détermination de la section efficace de photoionisation à un photon. p.42

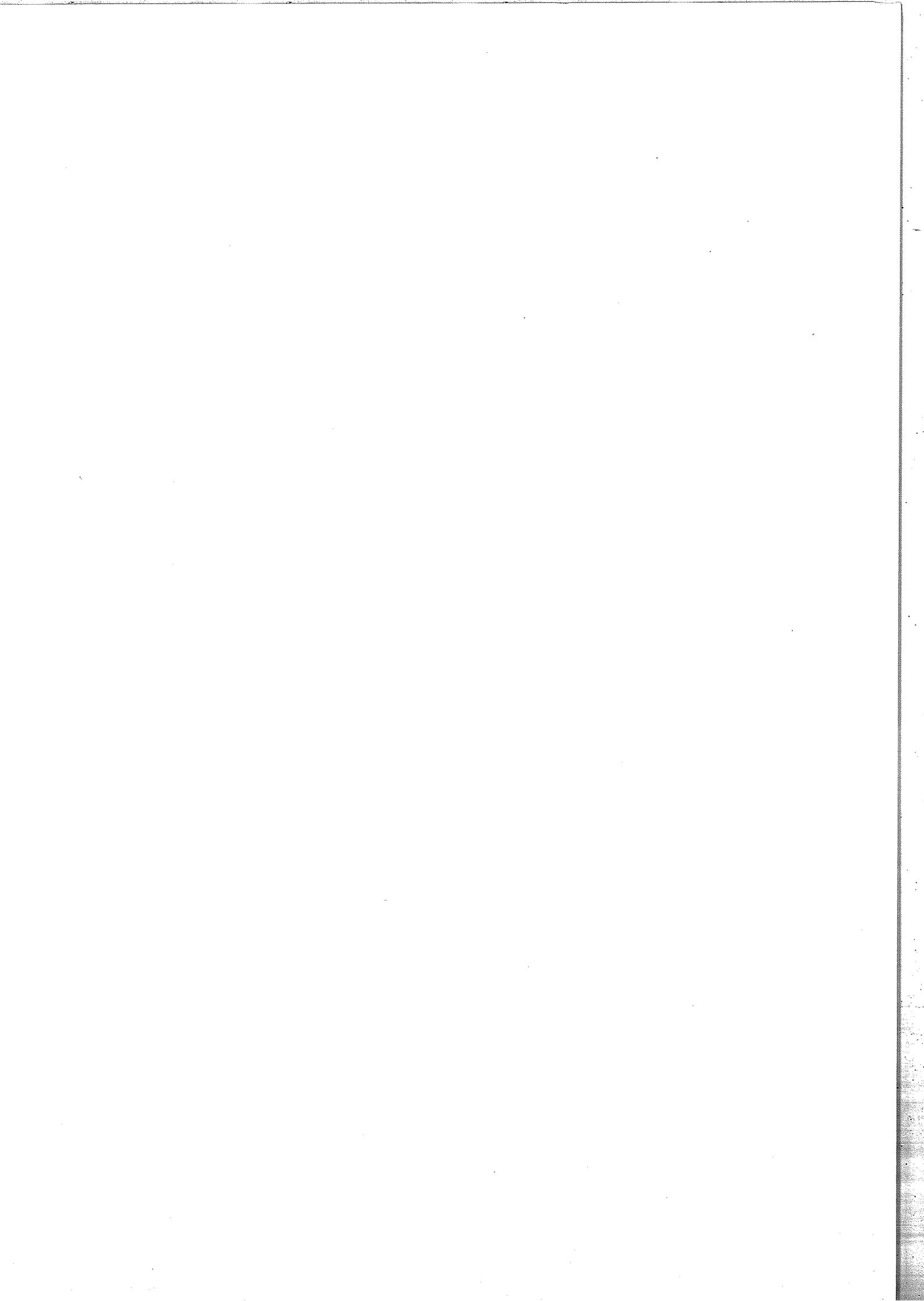
c) Ionisation-évaporation séquentielles. p.44

Chapitre III Photoionisation.

| | |
|---|------|
| III.1 Modélisation du problème. | |
| a) Position du problème | p.48 |
| b) Modèle de la goutte métallique. | p.50 |
| III.2 Mesure des seuils d'ionisation. | |
| a) Agrégats de potassium. | p.53 |
| b) Agrégats de lithium. | p.57 |
| c) Conclusion. | p.60 |
| III.3 Section efficace de photoionisation des agrégats de potassium de charge e . | |
| a) Evolution avec la taille. | p.62 |
| b) Profil de photoionisation. | p.63 |
| III.4 Conclusion. | p.64 |

Chapitre IV Photoexcitation.

| | |
|---|-------|
| <u>IV.A Résultats expérimentaux.</u> | p.66 |
| IV.A.1 Agrégats de potassium. | p.66 |
| IV.A.2 Agrégats de lithium. | p.68 |
| IV.A.3 Analyse des résultats. | p.71 |
| a)Section efficace maximale σ_{\max} . | p.73 |
| b)Largeur de résonance Γ . | p.73 |
| c)Fréquence de résonance. | p.75 |
| IV.A.4 Conclusion. | p.85 |
| Remarque: le modèle de Drude. | p.85 |
| <u>IV.B Interprétation.</u> | p.88 |
| IV.B.1 Cadre théorique. | p.89 |
| a)Structure de l'état fondamental. | p.89 |
| b)Réponse à une excitation. | p.98 |
| Règle de somme | p.102 |
| IV.B.2 Résultats. | p.104 |
| a)Largeur de résonance. | p.108 |
| b)Fréquence de résonance. | p.111 |
| IV.C Conclusion. | p.117 |
| <u>Chapitre V Conclusion.</u> | p.120 |



RESUME

L'excitation des agrégats d'alcalins, par une source laser, induit un effet collectif, qui se traduit par une résonance géante. L'objet de cette thèse est l'étude de ces résonances pour des agrégats libres sélectionnés en masse de 100 à plus de 1000 atomes, en vue d'en tirer une évolution vers le solide.

La mesure par spectrométrie de masses par temps de vol, des produits de l'évaporation qui fait suite à l'absorption séquentielle de photons, permet de déterminer la section efficace de photoabsorption pour des agrégats libres contenant plusieurs centaines d'atomes.

Ces mesures montrent que la fréquence de résonance augmente lorsque la taille de l'agrégat croît. et tend vers la réponse dipolaire, de type Mie, d'une sphère métallique ayant la constante diélectrique mesurée dans le solide.

Des calculs quantiques, à partir des théories de champ moyen développées par la physique nucléaire, ont été adaptés aux agrégats de grandes tailles dans l'approximation du jellium. La description générale de la réponse dipolaire de l'agrégat est bien décrite par ces modèles, en particulier la fragmentation de la force d'oscillateur responsable de l'élargissement de la résonance pour les faibles densités de niveaux.

Cependant, le calcul de la valeur absolue de la résonance est décalée vers le bleu par rapport aux résultats expérimentaux. C'est en tenant compte de façon plus réaliste que ne le fait le modèle du jellium, de l'interaction avec les ions, que la description peut être améliorée.

MOTS CLES

Agrégats d'alcalins

Temps de vol

Photoabsorption

Photoévaporation

Jellium

Résonances géantes

Plasmons

Champ moyen / corrélations

RPA LDA

