



HAL
open science

**Microscopie de photodétachement de Si- et OH-.
Spectroscopie microeV par imagerie de fonction d'onde
pour un test de validité du modèle de l'électron libre**

Fabienne Goldfarb

► **To cite this version:**

Fabienne Goldfarb. Microscopie de photodétachement de Si- et OH-. Spectroscopie microeV par imagerie de fonction d'onde pour un test de validité du modèle de l'électron libre. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT: . tel-00004059

HAL Id: tel-00004059

<https://theses.hal.science/tel-00004059>

Submitted on 25 Dec 2003

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

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

N° D'ORDRE: 7327

UNIVERSITÉ PARIS-XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI

par

Fabienne GOLDFARB

sujet :

MICROSCOPIE DE PHOTODÉTACHEMENT DE Si^- ET OH^-
SPECTROSCOPIE μeV PAR IMAGERIE DE FONCTION D'ONDE POUR UN
TEST DE VALIDITÉ DU MODÈLE DE L'ÉLECTRON LIBRE

soutenue le 10 octobre 2003 à Orsay devant la commission d'examen

M. Christophe BLONDEL

directeur de thèse

M. Christian BORDAS

rapporteur

M. Charles DESFRANÇOIS

M. Michel GODEFROID

rapporteur

M. Christian JUNGEN

M. Azzedine LAHMAM-BENNANI

président du jury

Il n'est pas facile d'écrire des remerciements, quand autant de personnes ont contribué au bon déroulement de ma thèse.

J'ai eu la chance d'effectuer mon doctorat dans une équipe soudée, et d'avoir non seulement été guidée et conseillée par mon directeur de thèse, Christophe Blondel, mais aussi aidée et encouragée par Christian Delsart. J'ai pu bénéficier de leur accueil chaleureux et de leur savoir. Je tiens aussi à remercier Cyril pour sa disponibilité, ses relectures de manuscrit et les discussions scientifiques qui m'ont beaucoup aidée : je regrette juste que tu sois arrivé dans notre équipe seulement pour ma dernière année de thèse.

Un travail expérimental est par ailleurs impossible à réaliser sans la compétence des services techniques : je ne peux vous nommer tous, mais je vous remercie pour toutes vos contributions mécaniques, électroniques, informatiques, commandes etc. sans lesquelles je n'aurais rien pu faire. Merci aussi aux services administratifs pour leur aide indispensable face à la complexité des demandes de papiers et justificatifs en tout genre.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres de mon jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail : Christian Bordas et Michel Godefroid, qui ont accepté d'être rapporteurs, Azzedine Lahmam-Bennani qui a présidé le jury ainsi que Charles Desfrancois et Christian Jungen.

Mes années de thèse ont aussi été l'occasion de devenir enseignante : le soutien que m'ont apporté Annie Tarrats et Gloria Foulet a été déterminant pour l'apprentissage de ce métier. J'ai beaucoup apprécié la complicité qui règne dans votre équipe pédagogique.

Un travail de 3 ans au sein d'un laboratoire, c'est aussi une vie, des rencontres, des discussions : merci à tous pour votre accueil, notamment aux différents groupes avec lesquels j'ai pu manger durant ces années, à ceux avec qui j'ai pu faire des dégustations comparatives de chocolat, échanger des CD, des livres ou des fou rires. Merci aux doctorants de ma "promo" Nath, Nico, Rodolphe, Philippe, Seb pour le soutien sans faille qui a rendu ces années inoubliables ; merci aussi aux anciens qui nous avaient accueilli, Jérôme, Josselin, Bruno, Olivier, Benoît, Salah qui nous a fait rêver d'îles lointaines, et aux "futurs docteurs", qui ont participé avec enthousiasme à nos sorties culturelles, notamment Carine et ses tee-shirts, Vincent, bien qu'il ne nous ait jamais emmenés voir le quatuor, Kai, Pascal, Etienne ; bon courage aux suivants, surtout à Walid pour relire mes fichiers de données.

Ma vie de thésarde n'aurait pas non plus été la même sans les associations de doctorants et jeunes docteurs qui m'ont beaucoup appris : mes remerciements vont donc aussi à "mon prez" Nico, Estelle, Ronan, Sylvain, Lucie, Benoît, Marc, Claire, Delphine, Alban, Bertrand et tous les autres. Bon courage à ceux qui reprennent le flambeau. Heureusement cette vie ne s'arrête pas après la soutenance : il y a l'ANDES.

Je voudrais terminer en remerciant mes parents de m'avoir toujours soutenue dans mes choix : sans eux et leur écoute attentive, je n'aurais jamais pu arriver là.

”La science actuelle se fonde sur le principe de l’induction: la plupart des hommes ont vu le plus souvent tel phénomène précéder ou suivre tel autre, et en concluent qu’il en sera toujours ainsi. D’abord, ceci n’est exact que le plus souvent, dépend d’un point de vue, et est codifié selon la commodité, et encore! Au lieu d’énoncer la loi de chute des corps vers un centre, que ne préfère-t-on celle de l’ascension du vide vers une périphérie, le vide étant pris pour unité de non densité, hypothèse beaucoup moins arbitraire que le choix de l’unité concrète de densité positive eau?”

Alfred Jarry

Gestes et opinions du docteur Faustroll, pataphysicien^a

”Une thèse n’est écrite ni pour être comprise, ni pour être lue, mais pour être soutenue”

Dominique Müller

Des papous dans la tête

(émission oulipienne de jeux littéraires, France Culture, 29 juin 2003)

a. *”L’épiphénomène étant souvent l’accident, la pataphysique sera surtout la science du particulier, quoi qu’on dise qu’il n’y a de science que du général. Elle étudiera les lois qui régissent les exceptions et expliquera l’univers supplémentaire à celui-ci[...] Définition: la pataphysique est la science des solutions imaginaires, qui accorde symboliquement aux linéaments les propriétés des objets décrits par leur virtualité.”* Occulté le 17 décembre 1974, le Collège de ’Pataphysique a été désocculté le 20 avril 2000, lors d’une cérémonie publique. Le site officiel du Collège est <http://pata.obspm.fr/>

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| Notations | 5 |
| 1 Existence et photodétachement des ions négatifs | 7 |
| 1.1 Les ions négatifs | 8 |
| 1.1.1 Existence et intérêt des ions négatifs | 8 |
| 1.1.2 Mécanismes de production des ions négatifs | 9 |
| 1.2 Le photodétachement | 11 |
| 1.2.1 Loi de Wigner | 11 |
| 1.2.2 Détachement en présence d'un champ extérieur | 15 |
| 1.2.3 Présence d'un potentiel dipolaire | 17 |
| 1.2.4 Lois de seuil pour les molécules | 20 |
| 1.3 Conclusion | 22 |
| 2 Principe du microscope | 23 |
| 2.1 Calculs classiques | 24 |
| 2.1.1 Paramètres classiques | 24 |
| 2.1.2 Oscillations de phase | 26 |
| 2.2 Calcul de la densité de courant | 27 |
| 2.2.1 Calcul semi-classique | 27 |
| 2.2.2 Coordonnées paraboliques | 28 |
| 2.2.3 Calcul quantique | 29 |
| 2.2.4 Densité de courant | 30 |
| 2.3 Mouvement du jet d'ion | 31 |
| 2.4 Conditions d'observation | 33 |
| 2.4.1 Diagramme de faisabilité | 33 |
| 2.4.2 Ordres de grandeur | 35 |
| 2.4.3 Microscopie | 35 |
| 2.5 Conclusion | 35 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3 | Réalisation expérimentale | 39 |
| 3.1 | Dispositif expérimental | 39 |
| 3.1.1 | Source excitatrice | 39 |
| 3.1.2 | Lambdamètre | 44 |
| 3.1.3 | Sources d'ions | 45 |
| 3.1.4 | Traitement du jet d'ions | 47 |
| 3.1.5 | Zone d'interaction | 50 |
| 3.1.6 | Détection | 53 |
| 3.2 | Traitement des images | 54 |
| 3.2.1 | Ajustement suivant le modèle de l'électron libre | 54 |
| 3.2.2 | Mesure de seuils de détachement | 60 |
| 3.3 | Traitement d'une série d'images | 64 |
| 3.3.1 | Incertitudes | 64 |
| 3.3.2 | Erreur systématique | 65 |
| 3.3.3 | Estimation de l'énergie seuil | 70 |
| 3.3.4 | Estimation des constantes moléculaires | 71 |
| 3.4 | Conclusion | 73 |
| 4 | Un atome : le silicium | 75 |
| 4.1 | Choix et caractéristiques de Si^- | 75 |
| 4.2 | Résultats | 77 |
| 4.2.1 | Mesures d'énergies | 77 |
| 4.2.2 | Erreur systématique | 81 |
| 4.2.3 | Résultats tenant compte du décalage systématique | 85 |
| 4.3 | Conclusion | 87 |
| 5 | Une molécule diatomique : OH | 89 |
| 5.1 | Détachement d'anions diatomiques : théorie élémentaire | 89 |
| 5.1.1 | Approximation de Born-Oppenheimer | 89 |
| 5.1.2 | Etats moléculaires | 90 |
| 5.2 | Détachement de OH^- | 93 |
| 5.2.1 | Règles de sélection | 93 |
| 5.2.2 | Energie des transitions | 95 |
| 5.3 | Diffusion par une molécule polaire | 97 |
| 5.3.1 | Moment dipolaire d'une molécule diatomique | 97 |
| 5.3.2 | Lois de seuil en champ nul pour OH^- | 98 |
| 5.3.3 | Répartition spatiale des électrons lors d'un détachement en présence de champ électrique | 101 |
| 5.4 | Résultats | 103 |

| | | |
|--|--|------------|
| 5.4.1 | Retournement de bande | 103 |
| 5.4.2 | Mesures d'énergies seuil | 103 |
| 5.4.3 | Tests sur le seuil $Q_1(5)$ | 112 |
| 5.4.4 | Constantes de rotation | 120 |
| 5.5 | Conclusion | 124 |
| Conclusion | | 125 |
| A Calculs des conditions de faisabilité | | 127 |
| A.1 | Nombre d'anneaux | 127 |
| A.2 | Interfrange | 127 |
| A.3 | résolution énergétique | 128 |
| B Modèle linéaire | | 129 |
| B.1 | Principe | 129 |
| B.2 | Modèle à plusieurs variables explicatives | 130 |
| B.3 | Méthode des moindres carrés pondérés | 132 |
| B.4 | Tests | 133 |
| C Effet de champ magnétique | | 135 |
| C.1 | Champ magnétique transverse | 135 |
| C.1.1 | Calculs relativistes | 135 |
| C.1.2 | Ordres de grandeur | 136 |
| C.2 | Champ magnétique longitudinal | 136 |
| D Molécules | | 137 |
| D.1 | Modèles physiques et notations | 137 |
| D.1.1 | Classification des états électroniques | 137 |
| D.1.2 | Noyaux : mouvements indépendants | 139 |
| D.1.3 | Mouvement de rovibration | 142 |
| D.1.4 | Interaction entre mouvements électronique et nucléaire | 144 |
| D.2 | Etude hamiltonienne | 150 |
| D.2.1 | Hamiltoniens du problème | 150 |
| D.2.2 | Perturbations | 151 |
| D.2.3 | Application à OH et OH ⁻ | 154 |
| D.3 | Eléments calculatoires pour les modèles physiques | 155 |
| D.3.1 | L'oscillateur harmonique | 155 |
| D.3.2 | Le rotateur rigide | 156 |
| D.3.3 | Corrections rovibrationnelles | 157 |
| D.3.4 | Toupie symétrique | 159 |

| | | |
|-------|--|-----|
| D.4 | Champs extérieurs | 161 |
| D.4.1 | Présence d'un champ électrique extérieur | 161 |
| D.4.2 | Présence d'un champ magnétique extérieur | 161 |

Introduction

L'étude de l'édifice atomique a donné lieu à de nombreuses expériences et recherches théoriques en ce qui concerne les atomes neutres et les ions positifs. Les travaux sur les ions négatifs sont moins nombreux : la rareté des transitions entre états discrets les a longtemps laissés invisibles aux spectroscopistes, et leur fragilité en rend l'étude plus difficile. La fabrication et l'utilisation des anions sont compliquées par la faible interaction qui lie l'électron supplémentaire au cœur neutre, et leur étude théorique réclame la prise en compte des multiples corrélations entre les électrons de l'édifice.

Cependant, les ions négatifs ont intéressé les chercheurs depuis la fin des années 1930, d'abord pour l'interprétation de données spectroscopiques [103]. Le développement de méthodes de production a mis en évidence l'existence de nombreux ions atomiques, et la spectroscopie de photodétachement en milieu dilué a permis d'étudier l'interaction entre l'électron supplémentaire et l'atome neutre. Le photodétachement consiste à arracher l'électron supplémentaire de l'édifice ionique à l'aide d'une excitation lumineuse. En faisant varier l'énergie des photons, on mesure la section efficace de détachement, c'est-à-dire la quantité de particules détachées. Plusieurs méthodes théoriques ont été développées pour modéliser le comportement des sections efficaces [19]. A partir des années 1980, de nouveaux sujets d'étude intéressent des chercheurs, autour de l'étude des anions moléculaires [1], du détachement multiphotonique ou du détachement en présence d'un champ extérieur [6].

La microscopie de photodétachement a été inventée à la suite des premières observations de photodétachement et photoïonisation en champ extérieur. Elle illustre les propriétés ondulatoires des électrons, suggérées par de Broglie et mises en évidence par Davisson et Germer en 1927. En présence de champ électrique, la section efficace de photodétachement est modulée, autour de la loi prédite par Wigner. En 1980, Fabrikant [37] interprète ces oscillations en considérant que l'onde électronique se divise en deux parties dont l'une est réfléchiée par le potentiel électrique. Du fait de la cohérence de l'onde électronique émise par photodétachement, les deux demi-ondes interfèrent. En 1981, Demkov & al [28] proposent des expériences, appelées microscopies de photoïonisation, qui consistent à observer spatialement les interférences entre les ondes électroniques partielles arrachées à des atomes

neutres et à des ions négatifs.

L'avantage des ions négatifs sur les atomes neutres est que l'on peut négliger l'interaction résiduelle entre l'électron et le cœur neutre après le détachement. Il est alors possible de considérer que le photodétachement produit une source ponctuelle d'électrons de moment angulaire caractéristique. Dans le cas de la photoïonisation, l'interaction entre l'électron et l'ion positif doit être prise en compte, et provoque une diminution de l'interfrange qui devient trop petit pour être observé : avec un appareillage comparable, elle est de $10\ \mu\text{m}$ dans le cas de la photoïonisation, et de $500\ \mu\text{m}$ dans le cas du photodétachement. C'est pourquoi la première expérience de ce type a été réalisée sur des anions atomiques et a été appelée microscope de photodétachement.

L'originalité de ce dispositif est que le système d'interférence se construit au niveau de l'atome, juste après le processus de détachement, sans addition d'éléments macroscopiques extérieurs. Le dispositif expérimental permet de le grossir environ 1000 fois, de manière cohérente. Les interférences observées sont très sensibles à l'énergie cinétique des électrons qui la composent : si l'on reste près du seuil de détachement, quelques μeV au dessus, on peut ainsi la mesurer par comparaison entre les images expérimentales et celles prédites par le modèle de l'électron libre (c'est-à-dire sans interaction avec l'atome neutre). L'utilisation de lasers accordables en fréquence pour photodétacher les particules permet alors de faire de la spectroscopie de très haute résolution.

La thèse de F. Dulieu [33] a permis de mettre en évidence l'existence des interférences spatiales résultant du photodétachement en présence de champ électrique. Les premières images ont été observées sur des électrons détachés à partir d'ions bromures en 1996. C. Valli [96] a montré que ces images pouvaient être utilisées pour effectuer des mesures spectroscopiques et a appliqué cette méthode à O^- et F^- . Ce travail de doctorat a consisté à tester l'influence de l'atome neutre sur l'électron détaché, en recherchant les limites du modèle de l'électron libre par une étude quantitative des images issues du détachement de Si^- et OH^- . L'ion silicium a été choisi pour regarder si des interactions entre l'électron et l'atome neutre pouvaient être visibles dans le cas d'un élément plus lourd que l'oxygène ou le fluor. OH^- a donné les premières images de microscopie de photodétachement sur une molécule.

Les notations utilisées sont récapitulées page 5.

Le premier chapitre évoque l'intérêt de l'étude des ions négatifs, ainsi que les caractéristiques élémentaires de ces édifices chargés. Il donne aussi une revue succincte des recherches sur les lois de seuil de photodétachement.

Le deuxième chapitre expose le modèle de l'électron libre, qui apporte une interprétation des figures d'interférences recueillies par le microscope de photodétachement. Il donne

ainsi la forme analytique des images, qui permet de faire des mesures spectroscopiques par ajustement des données expérimentales.

Le dispositif expérimental est décrit au troisième chapitre. La source lumineuse, la production du jet d'ions, et le système de détection y sont expliqués, ainsi que le traitement des images pour l'étude quantitative des données et l'évaluation des incertitudes de mesure.

Les quatrième et cinquième chapitres exposent les résultats obtenus respectivement sur l'atome Si^- et sur le radical OH^- . De nouvelles mesures des trois seuils de détachement du silicium négatif sont données avec une meilleure précision. L'application de cette méthode à l'anion diatomique OH^- a permis de mesurer de nombreux seuils de détachement avec une incertitude réduite, et d'estimer les constantes de rotation de l'anion avec une précision comparable aux précédents travaux. La validité du modèle est discutée, notamment à propos de l'interaction dipolaire entre le radical neutre et l'électron détaché.

Notations

Unités

Les énergies sont données en cm^{-1} , unité des spectroscopistes définie par

$$1 \text{ cm}^{-1} \equiv 10^2 hc \approx 1,986\,445 \cdot 10^{-23} \text{ J}$$

Le millikaiser (mk) est aussi parfois utilisé : $1 \text{ mk} \equiv 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

On a par ailleurs $1 \text{ cm}^{-1} \equiv 29,979 \text{ GHz} \equiv 1,239\,841\,9 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$

L'unité SI des moments dipolaires est le C.m, mais l'unité la plus couramment utilisée est le debye D, tel que $1 \text{ D} \equiv 0,3934 \text{ au} \equiv 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$.

Notations de spectroscopie moléculaire

Les vecteurs moments cinétiques sont désignés par des caractères gras.

Les moments cinétiques sont considérés dans le référentiel absolu du laboratoire, mais peuvent être rapportés suivant deux repères : un repère (O,X,Y,Z) fixe dans le référentiel absolu, et un repère (O,x,y,z) mobile lié à la molécule (O étant le centre de masse des deux noyaux et l'axe Oz étant suivant l'axe internucléaire). Les moments cinétiques rapportés au repère moléculaire mobile suivent des lois de commutation normales s'ils sont des moments internes à la molécule (**S**, **I**, ainsi que **L** car, dans le cadre de l'ABO^b, la molécule est considérée comme fixe pour les électrons : $[S_x, S_y] = i\hbar S_z$) ou anormales s'ils contiennent le moment de rotation des noyaux **R** (**J**, **R**, **N** : $[J_x, J_y] = -i\hbar J_z$).

Lorsqu'un moment cinétique suit des lois de commutation normales, on note

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y$$

L'action de ces opérateurs est donnée par :

$$S_{\pm} |S, \Sigma\rangle = \hbar \sqrt{S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)} |S, \Sigma \pm 1\rangle$$

Lorsqu'un moment cinétique suit des lois de commutation anormales, on note

$$J^{\pm} = J_x \pm iJ_y$$

L'action de ces opérateurs est donnée par :

$$J^{\pm} |J, m_J\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - m_J(m_J \mp 1)} |J, m_J \mp 1\rangle$$

b. Approximation de Born et Oppenheimer : des détails sont donnés dans l'annexe D

| | |
|-------------------------|---|
| M_i | masse du noyau i |
| μ | masse réduite du système nucléaire |
| m | $= 9,1.10^{-31}$ kg masse d'un électron |
| q | $= -1,6.10^{-19}$ C charge élémentaire |
| \mathbf{r} | vecteur internucléaire |
| r_e | distance internucléaire d'équilibre (rotateur non-rigide) |
| r_v | distance internucléaire au niveau de vibration v |
| n | nombres quantiques additionnels |
| d | moment dipolaire |
| k | vecteur d'onde de l'électron détaché |
| ϵ | $= \hbar k^2 / 2m$ énergie cinétique de l'électron détaché |
| E_S | énergie seuil |
| Expérience | |
| \mathbf{F} | champ électrique |
| \mathbf{B} | champ magnétique |
| j | densité de courant électronique |
| Moments cinétiques | |
| \mathbf{L} | moment cinétique orbital électronique de l'ion, de l'atome ou de la molécule |
| m_L | projection du moment orbital électronique sur l'axe internucléaire |
| Λ | $= m_L $ |
| \mathbf{R} | moment cinétique de rotation des noyaux de la molécule |
| v | nombre quantique de vibration |
| \mathbf{N} | $= \mathbf{R} + \mathbf{L}$ moment cinétique orbital total (noyaux+électrons) de la molécule |
| \mathbf{S} | spin total électronique |
| \mathbf{I} | spin nucléaire |
| Σ | projection de \mathbf{S} sur l'axe moléculaire |
| Ω | $= \Sigma + \Lambda $ projection du moment cinétique électronique sur l'axe moléculaire |
| \mathbf{J} | $= \mathbf{N} + \mathbf{S} = \mathbf{R} + \mathbf{L} + \mathbf{S}$ moment cinétique total moins le spin nucléaire |
| M_J | projection de \mathbf{J} sur l'axe (OZ) du repère fixe |
| \mathbf{l} | moment cinétique orbital de l'électron détaché |
| Constantes moléculaires | |
| A | affinité électronique |
| B | constante de rotation |
| D | constante de distortion centrifuge (second ordre) |
| H | constante du troisième ordre |
| O^i / O^m | constante O de l'ion moléculaire / de la molécule neutre |
| O_e | constante O pour des noyaux à la distance d'équilibre r_e |
| O_v | constante O au niveau de vibration v |

Chapitre 1

Existence et photodétachement des ions négatifs

L'étude des ions négatifs a commencé à la fin des années 30 pour des raisons d'intérêt astrophysique, lorsque Wildt a expliqué l'absorption infrarouge dans le spectre du soleil par la présence d'ions H^- [103]. Elle a connu un grand développement dans les années 50 en ce qui concerne les anions atomiques, puis dans les années 80 pour les anions moléculaires.

L'attraction coulombienne permet d'expliquer facilement l'existence d'édifices neutres tels que les atomes et les molécules. La présence naturelle d'ions négatifs est plus difficile à appréhender : dans une première approximation, l'attraction électrostatique sur l'électron supplémentaire est nulle. Il faut tenir compte de forces à courte portée et de réarrangements électroniques dans le cadre de problèmes à n corps impossibles à résoudre de manière analytique. Cette propriété fait des ions négatifs un sujet d'étude intéressant pour l'étude théorique de systèmes complexes. D'un autre côté, les anions atomiques sont des édifices plus simples que les atomes neutres, dans le sens où ils admettent peu de niveaux liés [72]. Ils permettent de s'affranchir des effets de l'attraction coulombienne comme l'existence de séries infinies de niveaux liés dans le cas des atomes neutres (séries de Rydberg). Le détachement d'électrons à partir d'ions négatifs peut ainsi créer des sources d'électrons libres, ce qui permet de se placer dans des conditions expérimentales proches d'hypothèses théoriques, comme dans le cas de la microscopie de photodétachement : un électron détaché d'un ion négatif laisse derrière lui un élément neutre avec lequel, dans une première approximation, il n'interagit plus.

Ce chapitre n'a pas pour but de détailler les différentes théories qui expliquent la formation des ions et la stabilité de l'édifice ionique. Une première partie donnera simplement les processus élémentaires permettant leur création, ainsi que les quantités physiques caractéristiques. La deuxième partie évoque plus précisément le processus de photodétachement, et les expériences classiques qui ont été menées autour de ce phénomène.

1.1 Les ions négatifs

1.1.1 Existence et intérêt des ions négatifs

Les processus d'attachement d'un électron à un édifice neutre, atome ou molécule, sont complexes. En l'absence de potentiel attractif à longue portée, il est même étonnant qu'autant d'espèces puissent lier un électron supplémentaire pour former un ion négatif. Dans les modèles théoriques, l'énergie de liaison de l'électron le plus extérieur est généralement calculée par des méthodes de champ moyen (approximation Hartree-Fock), selon des concepts proches de ceux développés par la théorie des collisions [19]. Cependant, surtout pour les anions atomiques, l'éventuelle stabilité de l'édifice obtenu repose sur les corrélations électroniques. Les charges négatives se réorganisent pour se partager l'attraction du noyau : on se trouve face à un problème à n -corps. Les approximations de champ moyen, si elles arrivent assez souvent à prédire l'existence d'un anion stable, ne permettent pas d'obtenir de bonnes estimations de l'énergie de liaison de l'électron supplémentaire.

L'étude quantitative des édifices ioniques a demandé l'introduction de 3 quantités liées à cette énergie [22] :

- Dans le cas des anions atomiques et moléculaires :

- Affinité électronique, A

$$A = \mathcal{E}(\text{espèce neutre à l'état fondamental} + \text{électron à l'infini}) \\ - \mathcal{E}(\text{anion à l'état fondamental})$$

- Dans le cas des anions moléculaires uniquement, des quantités à distance interatomique fixe :

- Vertical Detachment Energy, VDE (la distance interatomique est celle de l'anion)

$$VDE = \text{énergie minimale de détachement à distance interatomique fixe}$$

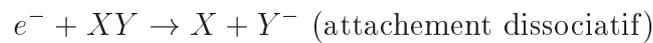
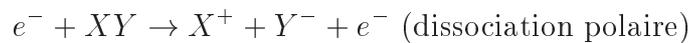
- Vertical Attachment Energy, VAE (la distance interatomique est celle de la molécule neutre)

$$VAE = \mathcal{E}(\text{espèce neutre à l'état fondamental} + \text{électron à l'infini}) \\ - \mathcal{E}(\text{anion avec la même distance internucléaire})$$

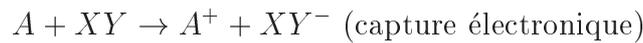
\mathcal{E} désigne l'énergie. D'un point de vue expérimental, c'est l'affinité électronique qui est mesurée lorsque le processus est adiabatique, ce qui est souvent le cas.

1.1.2 Mécanismes de production des ions négatifs

La production d'ions négatifs à partir d'éléments neutres implique généralement au moins 3 corps, pour qu'il y ait absorption de l'énergie en excès. L'attachement électronique par état résonnant (résonance de forme par un potentiel combinant la polarisation du neutre et la barrière centrifuge répulsive, ou résonance de Feshbach entre deux niveaux de vibration des états ioniques et neutres) produit des niveaux ioniques excités caractérisés par un temps d'autodétachement [22]. La formation d'anions stables à partir d'éléments neutres résulte habituellement d'un processus de collision dissociatif non-résonnant, par exemple avec un électron :



Ces collisions peuvent aussi impliquer un atome ou une molécule, comme les processus suivants :



Anion atomique

Un atome peut lier un électron supplémentaire pour donner un édifice ionique stable si son affinité électronique est positive. La plupart des éléments du tableau périodique ont une affinité positive, mis à part quelques atomes dont les gaz rares [6].

La plupart des ions négatifs atomiques n'ont pas d'états électroniques excités stables : l'énergie de liaison de l'électron additionnel est faible, souvent moins d'1 eV (l'anion atomique possédant la plus grande énergie de liaison est le chlore, avec 3,6 eV) : les niveaux excités sont plus énergétiques que l'état espèce neutre + électron à l'infini. Le plus souvent, ils ne sont détectables qu'en tant que résonances du continuum de détachement [19], bien qu'il existe parfois des niveaux métastables d'énergie inférieure à l'état détaché, comme dans le cas du silicium (voir chapitre 4 sur le silicium), et de manière générale pour les ions possédant 3 électrons p sur la plus haute orbitale occupée [72, 89]. Les états stables excités de l'ion se réduisent donc habituellement aux niveaux fins et hyperfins lorsqu'ils existent.

Anion moléculaire

Dans le cas des anions moléculaires, il existe un plus grand nombre de niveaux stables liés grâce à la présence d'états de vibration-rotation. On se restreindra ici essentiellement aux anions diatomiques, qui ont été les plus étudiés, et dont l'un d'entre eux, OH^- , constitue une partie de ce travail de thèse. Des études ont cependant été menées sur des anions moléculaires plus gros [1].

L'étude des anions diatomiques se place généralement dans le cadre de l'approximation de Born et Oppenheimer, qui découple le mouvement électronique des électrons du mouvement des noyaux, plus lent (voir le chapitre 5 sur OH). Comme pour les atomes, on parlera alors d'un cœur gelé, non perturbé par le processus d'attachement ou de détachement : c'est pourquoi les quantités VAE et VDE définies plus haut ont été introduites. Lorsque l'affinité électronique A de la molécule est négative, la VAE en est généralement proche. Lorsque A est positive, c'est la VDE qui en est habituellement peu différente [22]. Ce dernier cas permet de justifier l'hypothèse d'un "cœur gelé", qui est faite pour les modèles théoriques de photodétachement (voir la section 1.2) : la structure de la molécule n'est pas modifiée par le détachement de l'électron le plus extérieur de l'édifice ionique. Si on regarde le radical diatomique OH, on a [88] :

- pour OH^+ , $r_e = 0,102\,98\text{ nm}$ et $\omega_e = 3\,113\text{ cm}^{-1}$
- pour OH, $r_e = 0,096\,97\text{ nm}$ et $\omega_e = 3\,739\text{ cm}^{-1}$
- pour OH^- , $r_e = 0,096\,4\text{ nm}$ et $\omega_e = 3\,738\text{ cm}^{-1}$

r_e est la distance internucléaire d'équilibre, et ω_e la fréquence de vibration du fondamental. La structure moléculaire est particulièrement peu modifiée par l'addition d'un électron supplémentaire, contrairement au cas du cation qui est beaucoup plus perturbé.

Cette hypothèse semble encore plus justifiée si l'on compare ces quantités aux valeurs de r_e et ω_e pour HF^+ et HF qui sont des édifices moléculaires isoélectroniques de OH et OH^- [1] :

- pour HF^+ , $r_e = 0,100\,1\text{ nm}$ et $\omega_e = 3\,090\text{ cm}^{-1}$
- pour HF , $r_e = 0,091\,68\text{ nm}$ et $\omega_e = 4\,138\text{ cm}^{-1}$

Ces valeurs renforcent la validité de la modélisation du détachement d'anion stable par un processus impliquant un seul électron et un cœur neutre gelé. Cependant, les calculs *ab initio* donnent des estimations des énergies de liaison beaucoup moins précises que les mesures expérimentales : dans la dernière étude théorique sur OH^- , J. Martin calcule une affinité électronique de OH égale à 1,828 eV [71], alors que la valeur mesurée par Delsart & al est 1,827 650 0 (14) eV [27].

Des processus de capture d'électrons libres par des molécules polaires ont par ailleurs été décrits et observés [22], [30], [29], [40], [68] : lorsque le moment dipolaire est supérieur à une valeur critique μ_c , l'attachement par le potentiel à longue portée donne un édifice avec un nombre infini d'états liés dans le cas d'un dipôle fixe. Lorsque le dipôle peut tourner, le nombre d'états liés devient fini, et la valeur minimale μ_c est augmentée si on considère un dipôle non-ponctuel [46].

1.2 Le photodétachement

Il s'agit d'étudier l'interaction de photons de fréquence bien connue ν avec des ions négatifs. Lorsque les photons ont une énergie $h\nu$ supérieure à l'énergie de liaison de l'électron avec la particule neutre A (atome ou molécule), l'électron est envoyé dans le continuum en emportant l'énergie en excès sous forme d'énergie cinétique.



L'élément neutre peut être laissé dans un état excité: on peut donc avoir plusieurs seuils de détachement, notamment s'il existe une structure fine ou des états excités de vibration-rotation dans le cas moléculaire.

Le cadre général du comportement des sections efficaces a été établi par Wigner en 1948 [102]. Il a montré que dans le cas des interactions à deux particules, ce sont les potentiels à longue portée qui déterminent leur allure: le photodétachement y est vu comme un cas particulier de réaction à deux corps.

On considère ici le détachement d'un seul électron. L'étude de la variation de la section efficace de détachement en fonction de l'énergie fournie (loi de seuil et domaine de validité de cette loi) donnera donc des informations sur les forces à longue distance entre électron et élément neutre. Dans le cas du photodétachement, les lois de seuil dépendent fortement du vecteur d'onde k et du moment cinétique orbital l de l'électron détaché (du fait des règles de sélection, cela signifie donc qu'elles dépendent fortement de l'état initial de l'électron, et donc de la plus haute orbitale occupée). Ces lois sont très différentes de celles de la photoionisation: dans ce dernier cas, l'interaction coulombienne entre l'électron et l'ion positif domine, et les sections efficaces sont en première approximation indépendantes de l'impulsion $\hbar k$ de l'électron. En revanche, le photodétachement présente beaucoup de similarités avec la théorie des collisions électroniques: si on considère le système complexe (élément neutre + électron), on a le même état intermédiaire avec deux particules proches, et le même état final avec deux particules séparées par une distance infinie [84].

Précisant les travaux de Wigner, des études plus particulières ont ensuite été menées sur le cas des molécules diatomiques [48] ou les effets de potentiels à longue portée, notamment les potentiels dipolaires [23], [78].

1.2.1 Loi de Wigner

Expression générale et application au photodétachement

En 1948, Wigner a établi les lois de seuil des sections efficaces pour des interactions à deux corps dans le cas où les forces mises en jeu décroissent plus vite que r^{-2} [102]. Il

considère un problème dont l'équation de Schrödinger à grande distance peut s'écrire

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \Psi + V\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

μ est la masse réduite du système et V le potentiel à grande distance.

En l'absence d'attraction ou de répulsion coulombienne, le potentiel centrifuge domine et, si V décroît plus vite que r^{-2} , lorsque le moment angulaire relatif des particules considérées est bien déterminé on a une loi de seuil du type :

$$\sigma_l \propto k^{2l+1}$$

où σ_l est la section efficace de détachement, k et l sont le vecteur d'onde et le moment orbital relatifs des particules.

Ce résultat s'applique bien au cas du photodétachement tant que l'on reste près du seuil. Le domaine de validité de la loi dépend des éléments considérés. De nombreuses recherches ont été menées à ce sujet, ainsi qu'évoqué au paragraphe 1.2.1 : ces études demandent de prendre en compte l'existence de forces à longue portée.

Dans le cas général, le moment angulaire des électrons détachés peut prendre plusieurs valeurs, et on a une somme de sections efficaces partielles

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) \text{ avec } \sigma_l(k) = A_l k^{2l+1} [1 + O(k^2)]$$

où σ_l est la section efficace partielle de détachement pour un état final dans lequel l'électron a un moment angulaire orbital l [85]. A_l est nul si et seulement si des raisons de symétrie l'imposent. Près du seuil, le détachement dans un état de moment cinétique faible est donc favorisé et on a

$$\sigma(k) = A_{l_o} k^{2l_o+1} [1 + O(k^2)]$$

l_o étant la plus petite valeur de l pour laquelle σ_l n'est pas identiquement nulle. D'un point de vue physique, cela provient du fait que la barrière centrifuge est d'autant plus grande que le moment angulaire de l'électron est élevé : au seuil, seule l'onde partielle de plus bas ordre est ainsi capable de passer sa barrière (par ailleurs nulle dans le cas d'une onde s).

Cette propriété a été utilisée pour mesurer les affinités électroniques par extrapolation de la loi de puissance. Elle donne notamment de bons résultats dans le cas d'une pente forte au voisinage du seuil, c'est-à-dire pour un électron libre de moment électronique pair. Pour un électron détaché sous forme d'onde s , son moment angulaire est nul : la section efficace croît linéairement avec k , et donc comme la racine carrée de l'énergie cinétique fournie.

Hypothèses et limitations

L'application de la loi de Wigner suppose que les électrons de l'édifice neutre, atomique ou moléculaire, ne sont pas perturbés par le photodétachement (cœur gelé) : le problème peut ainsi être traité dans le cadre de l'approximation à 1 électron.

Par ailleurs, la loi de Wigner suppose que le moment angulaire relatif l est un nombre quantique pertinent, ce qui impose notamment des conditions de mouvement isotropes (c'est-à-dire que le problème est de symétrie sphérique, ou que les interactions anisotropes ont une influence assez faible sur le mouvement électronique pour que l reste un bon nombre quantique) .

Enfin, cette loi n'est valable que lorsque l'on reste assez près du seuil pour que les phénomènes de polarisation de l'élément neutre par l'onde électronique sortante restent négligeables. Le domaine de validité d'une telle hypothèse dépend de l'existence d'interactions entre l'électron et la particule neutre, et varie donc suivant l'élément considéré (pour des atomes, elle reste correcte pour des énergies inférieures à quelques centièmes d'eV).

En fait, les lois de Wigner supposent que les seules interactions sont des potentiels à courte portée, c'est-à-dire des lois qui décroissent de façon au moins exponentielle. Mais elles demandent des corrections en présence de forces à longue portée, tout en restant valables à faible énergie tant que les potentiels décroissent plus vite que le potentiel centrifuge en $1/r^2$.

Corrections à la loi de Wigner

Pour modéliser les écarts à la loi de Wigner ou son domaine de validité, de nombreux modèles ont considéré un développement en série entière du type

$$\sigma_l \propto k^{2l+1} [a_0 + a_1 k^2 + a_2 k^4 + \dots]$$

Il s'agit bien d'un développement de la section efficace de détachement pour un moment cinétique orbital donné, et non de l'ouverture de voies de détachement pour des moments cinétiques supérieurs (qui sont aussi à prendre en compte lorsqu'on augmente l'énergie d'excitation). Le domaine de validité de la loi de Wigner est alors donné par la valeur du coefficient a_0/a_1 . En 1958, Branscomb & al [15] ont montré que, près du seuil, les sections efficaces des atomes hydrogénoïdes pouvaient être modélisées par un tel développement, mais sans évaluation explicite du domaine de validité de cette loi.

Des études expérimentales sur l'aluminium [21] ont montré que le coefficient du premier ordre du développement permettait effectivement d'avoir l'ordre de grandeur de l'énergie à partir de laquelle la section efficace n'a plus un comportement wignerien (voir figure 1.1). Mais ni l'addition de la correction en k^2 , ni les modèles théoriques calculés dans le cadre de

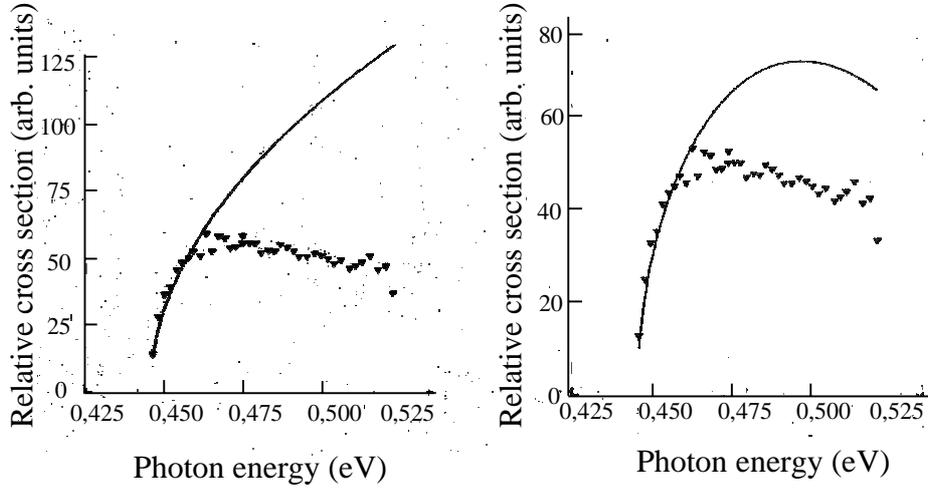


FIG. 1.1 – *Etude du domaine de validité de la loi de Wigner par Calabrese & al [21] avec Al^- . A gauche, la ligne pleine représente la loi de Wigner. A droite, l’ajustement a été effectué en tenant compte de la correction de premier ordre. La loi de Wigner est valable jusqu’à une énergie d’environ 13 meV. La correction de premier ordre ne permet pas d’étendre le domaine de validité de la loi.*

l’approximation ZCC (Zero Core Contribution : il n’y a pas d’interactions à longue portée entre l’électron détaché et le neutre résiduel) [42] ne permettent d’obtenir un ajustement cohérent.

Par ailleurs, dans un article publié en 1965 [78], O’Malley traite des effets de potentiels à longue portée sur les lois de seuil dans le cas du photodétachement d’ions négatifs. Il montre notamment que dans le cas de perturbations par des potentiels en r^{-3} (potentiels quadrupolaires notamment) ou en r^{-4} (cas de la polarisation induite), près du seuil, les sections efficaces sont de la forme :

$$\sigma_l = k^{2l+1} [a_0 + a_1 k^2 \ln(k) + O(k^2)]$$

Lorsque k tend vers 0, on retrouve bien la loi de Wigner.

Enfin, un couplage entre l’électron détaché et l’atome neutre pourrait expliquer l’existence de résonances dans le cas où plusieurs voies de détachement d’énergies différentes

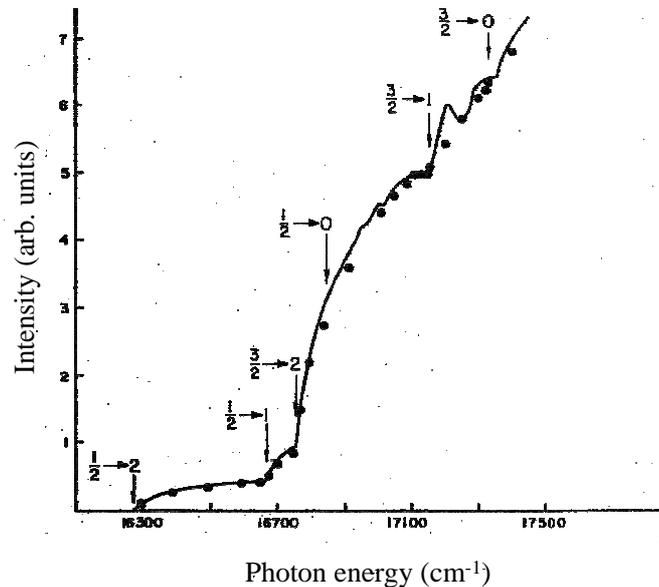


FIG. 1.2 – Le soufre présente 6 seuils de détachement (l’ion négatif a 2 niveaux de structure fine, et l’atome neutre 3). La courbe continue est expérimentale [67], les points sont tirés de calculs théoriques qui tentent de prendre en compte des effets de diffusion (Rau & al, [84]). Des structures qui ne peuvent être prédites par la loi de Wigner apparaissent sur la courbe expérimentale (traits continus).

sont possibles (du fait de l’existence de structures fines, par exemple). Le comportement de la section efficace de détachement ne peut s’expliquer seulement par l’ouverture progressive des voies de détachement au fur et à mesure que l’énergie excitatrice augmente. Un possible effet a été détecté expérimentalement par Lineberger & al [67] dans le cas du soufre. Il a été en partie interprété théoriquement par Rau & al [84] (voir figure 1.2). Mais ces calculs supposent des longueurs de diffusion beaucoup plus grandes que celles issues de plus récents calculs de Fabrikant [39].

1.2.2 Détachement en présence d’un champ extérieur

Champ électrique statique

A partir des années 80, de nombreuses expériences de photodétachement ont été effectuées en présence d’un champ électrique extérieur. Celui-ci a deux effets [104] :

- il abaisse la barrière de potentiel vue par l’électron. Pour un puits de potentiel de l’ordre de 0,2 nm et un champ électrique 400 V.m^{-1} , le seuil est abaissé d’environ

$6.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [96].

- il fait apparaître une structure oscillante dans le profil de la section efficace, la fréquence dépend du champ électrique et augmente avec l'énergie excitatrice.

L'un des modèles théoriques suppose alors que la section efficace de détachement peut être mise sous la forme [39]

$$\sigma_F = H(E, F)\sigma_{F=0}$$

où F désigne le champ électrique et E l'énergie cinétique de l'électron. H est une fonction qui oscille avec E et F .

Ce deuxième phénomène a été observé pour la première fois sur H^- en 1987 par Bryant & al [18] (en réalité, il a été observé en 1978 par Frey & al sur le rubidium [45], mais l'interprétation des oscillations n'a été faite qu'en 1988, par Greene & al [52]). Il s'explique par la réflexion d'une partie de l'onde électronique sur la barrière de potentiel créée par le champ électrique [38]. A cause de cette barrière de potentiel, le mouvement est borné à l'intérieur d'un paraboloïde, ce qui conduit à l'établissement d'ondes stationnaires pouvant être modélisées par des fonctions d'Airy. Ce phénomène a donc une dépendance spatiale : cette propriété n'est pas visible dans les expériences classique de photodétachement, mais est fondamentale pour le microscope de photodétachement (voir le chapitre 2).

Une description générale du photodétachement d'ions négatifs en présence d'un champ électrique fort a été faite par Manakov & al [69], par une méthode d'états quasistationnaires et quasiénergétiques (QQES) : elle permet notamment de prendre en compte la polarisabilité des atomes.

Champ magnétique

Un champ magnétique a aussi pour effet de confiner le mouvement de l'électron dans les directions orthogonales au champ. Un fort champ magnétique peut ainsi réduire la dimensionnalité de l'espace des phases et donner une loi de seuil en k_z^{-1} [73]. Il y a donc établissement d'ondes stationnaires, ce qui explique une quantification de l'énergie suivant des niveaux appelé niveaux de Landau, dont l'intensité diminue quand l'énergie cinétique des électrons détachés augmente. Ces niveaux ont été observés près du seuil par Blumberg & al [12] sur le photodétachement de S^- en champ magnétique. Le traitement de ce phénomène présente beaucoup de similitudes avec le calcul des transitions entre bande de valence et bande de conduction pour les semi-conducteurs (voir figure 1.4). Plus récemment, des résonances de Landau ont aussi été observées bien au-dessus du seuil par Krause en 1990 [62] sur l'oxygène négatif.

Par ailleurs, l'effet Zeeman lève la dégénérescence de chaque niveau J . En tenant compte aussi de l'effet du champ sur l'électron détaché (il y a levée de dégénérescence de spin), on a dissociation en $2(2J+1)$ sous-niveaux.

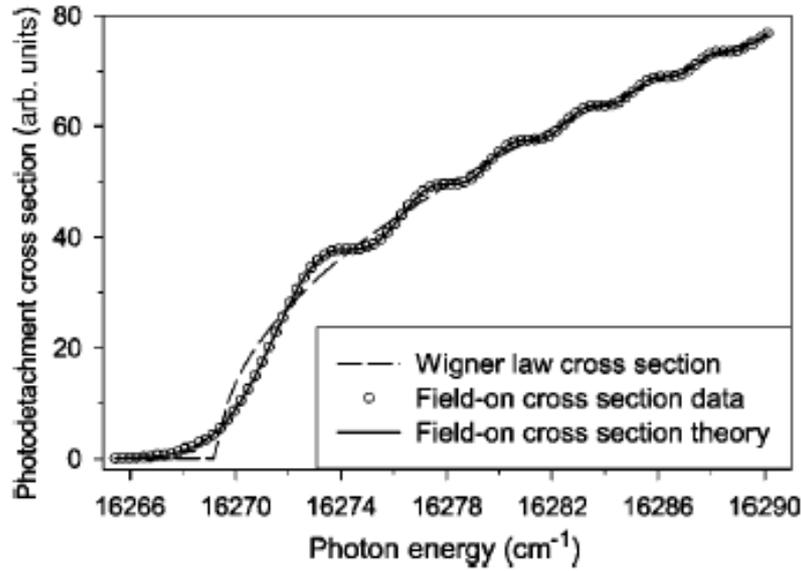


FIG. 1.3 – Détachement du soufre en champ électrique. La courbe en trait continu est l'ajustement obtenu sur les données expérimentales (la loi de Wigner est donnée en pointillés). Cette image provient des travaux de Gibson & al [50]

Dans le cas du microscope de photodétachement, aucun champ magnétique n'est appliqué, et une cage en μ -métal protège l'expérience des champs parasites.

1.2.3 Présence d'un potentiel dipolaire

O'Malley [78] traite aussi l'effet d'un potentiel dipolaire sur la section efficace de photodétachement. En présence de potentiels de même portée que le potentiel centrifuge en $l(l+1)r^{-2}$, la loi de Wigner ne s'applique plus, même au voisinage de seuil.

On considère un potentiel de la forme $-dr^{-2}$ (l'anisotropie du potentiel dipolaire et la dimension finie du dipôle ne sont ici pas pris en compte). L'équation 1.2 garde donc la même forme à condition de remplacer le terme de Coriolis $l(l+1)r^{-2}$ par $[l(l+1) - d]r^{-2}$. On pose

$$\nu = \left| l + \frac{1}{2} - d \right|^{1/2}$$

Deux cas se présentent :

– $d < (l + \frac{1}{2})^2$, ce qui est le cas pour les potentiels répulsifs ou faiblement attractifs,

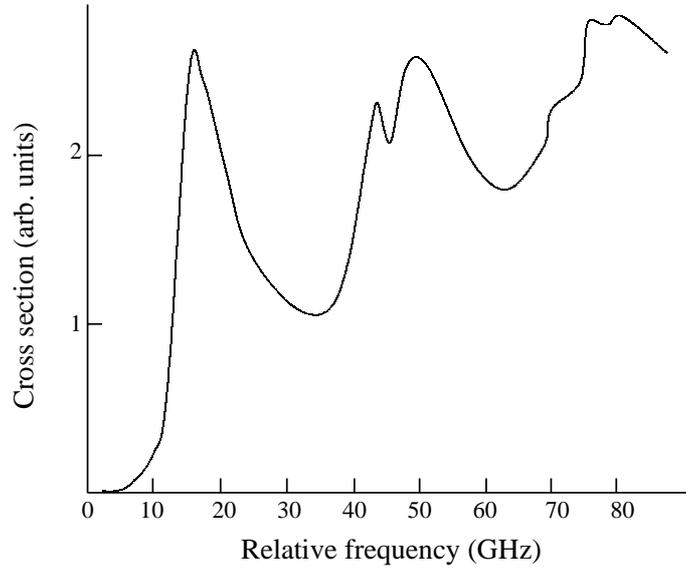


FIG. 1.4 – Section efficace théorique de détachement du soufre dans un champ magnétique de 1,07 T (Blumberg & al, [12]). Les oscillations sont élargies par le mouvement des ions.

alors

$$\sigma \propto k^{2\nu}$$

– $d > (l + \frac{1}{2})^2$, alors

$$\sigma \propto \left[\sinh^2 \left(\frac{\nu\pi}{2} \right) + \cos^2 (\nu \ln k + \delta) \right]^{-1}$$

où δ est un déphasage sensible aux interactions de courte portée.

Dans le cas d'un potentiel dipolaire, on a $d > 0$. Trois régimes existent, selon la valeur du moment dipolaire :

- $d=0$: la loi de Wigner est exacte au moins au premier ordre et $\sigma \propto k^{2l+1}$
- $0 < d < (l + \frac{1}{2})^2$: la loi de seuil est modifiée même pour les plus basses énergies et $\sigma \propto k^\alpha$, où α est une fonction de d , qui diminue quand le moment dipolaire augmente jusqu'à atteindre 0 quand $d = (l + \frac{1}{2})^2$

La figure 1.5 compare les résultats donnés par différents modèles théoriques dans le cas du fluor.

- $d > (l + \frac{1}{2})^2$: la section efficace de détachement oscille autour d'une valeur moyenne avec une amplitude constante et une fréquence qui augmente quand k diminue, c'est-à-dire quand on s'approche du seuil. Quand d augmente, on se rapproche d'une

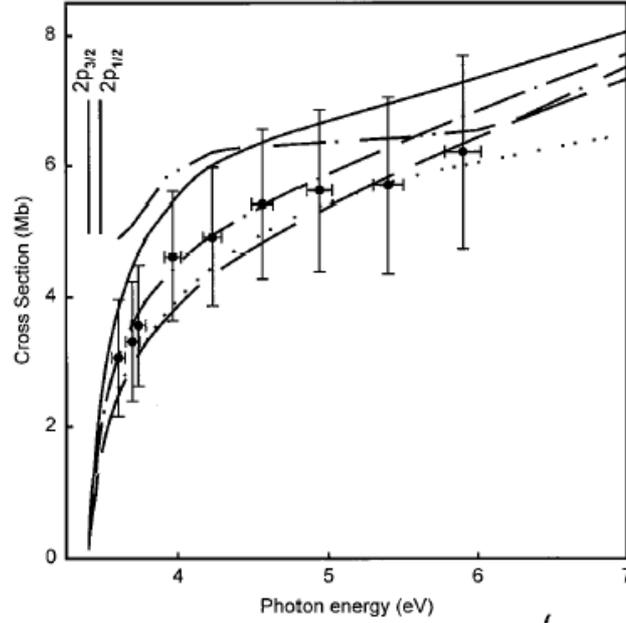


FIG. 1.5 – Comparaison de différentes méthodes théoriques pour la prise en compte d’effets à n corps. Cette figure est issue d’un article de Robertson & al [87], qui utilisent la méthode de l’approximation de la phase aléatoire relativiste (RRPA : Relativistic Random-Phase Approximation). La ligne continue est donnée par la méthode RRPA, la ligne en tiretés par RRPAR qui prend en compte la relaxation, et la ligne en points-tiretés par RRPAP qui inclut à la fois les effets de relaxation et de polarisation. Les pointillés sont donnés par la méthode d’imagerie de Stieltjes [86] et la ligne tiretés-doubles points est le résultat d’un calcul perturbatif de théorie à n corps [58]. Les points expérimentaux proviennent de travaux de Mandl [70]

situation similaire à celle de l’attraction coulombienne (cas de la photoïonisation). Des travaux basés sur la théorie du défaut quantique [51] prédisent que ces oscillations sont généralement négligeables.

Garrett [47] a montré que des corrections importantes devraient être apportées pour prendre en compte la dimension finie du dipôle, sa possible rotation et l’anisotropie du potentiel dans le cas de la diffusion d’un électron par une molécule dipolaire (voir aussi le paragraphe 1.2.4).

1.2.4 Lois de seuil pour les molécules

Lois générales pour des molécules diatomiques

En 1958, Geltman établit les lois de seuil pour le photodétachement d'anions diatomiques [48]. Bien que motivés par l'article de Wigner, ses travaux n'en utilisent pas les résultats. Geltman prend en compte la rupture de symétrie sphérique induite par la linéarité de la molécule, en considérant l'électron dans un potentiel cylindrique. Des études ont également été menées sur les molécules plus grosses, notamment par Reed & al en 1976 [85], mais nous nous restreindrons au cas des molécules diatomiques.

Les hypothèses de Geltman sont celles de l'approximation de Born-Oppenheimer pour l'ion et le neutre (voir le chapitre 5), ainsi que la symétrie cylindrique des potentiels et l'absence d'interactions à longue portée.

Les lois trouvées sont similaires à celles de Wigner. Geltman considère la projection λ_0 du moment cinétique *initial* de l'électron sur l'axe internucléaire

$$\sigma \propto k^m (a_0 + a_1 k^2 + a_2 k^4 + \dots) \text{ avec } m = 2\lambda_0 - 1$$

Comme pour la loi de Wigner, on a donc, près du seuil, un détachement préférentiel suivant la plus petite valeur de λ autorisée par les règles de sélection, c'est à dire $\lambda = \lambda_0 - 1$ (sauf si $\lambda_0 = 0$, auquel cas $\lambda = 1$). Pour de plus grosses molécules, cette valeur peut être déterminée par la théorie des groupes à partir de la projection du moment cinétique angulaire initial sur l'axe interatomique [85]. La section efficace de détachement dépend donc très fortement de l'état moléculaire initial et du type de molécule considéré, contrairement à la photoïonisation qui, comme dans le cas atomique, donne des sections efficaces de détachement indépendantes de k au premier ordre .

Il faut noter que Geltman se place dans le cas de couplage fort entre le moment angulaire électronique et la rotation de la molécule. Ce modèle n'est pas adapté s'il y a présence d'une interaction dipolaire. Par ailleurs, les calculs ont été effectués dans le repère moléculaire: c'est un point de vue approprié quand l'énergie de rotation de la molécule est faible devant l'énergie cinétique de l'électron (l'électron est loin avant qu'il n'y ait eu une rotation conséquente de la molécule), mais il n'est pas adapté pour les électrons lents, c'est-à-dire quand on reste près du seuil de détachement.

Molécules diatomiques polaires

Le paragraphe 1.2.3 donne déjà les résultats théoriques pour le photodétachement en présence d'un potentiel dipolaire. Mais dans le cas de molécules, les résultats de O'Malley [78] ne sont pas applicables directement: ils ne tiennent pas compte de la dépendance

angulaire en $\cos\vartheta$ du potentiel entre un électron et une molécule polaire fixe. Par ailleurs, il faut aussi tenir compte de la rotation de la molécule : le potentiel effectif qui en résulte peut parfois être modélisé par une dépendance en r^{-2} , mais il peut aussi être moyenné à 0. Dans ce paragraphe, il sera question uniquement de molécules diatomiques (des travaux sur des molécules polaires plus grosses ont été menés notamment par Clary [23]).

Engelking et Herrick se sont intéressés aux modèles théoriques permettant de tenir compte de la rotation dans le cas de molécules polaires à symétrie axiale [35], [53]. La brisure de symétrie sphérique ne permet plus d'utiliser les harmoniques sphériques comme fonctions propres du système. Geltman [48] et Reed & al [85] ont utilisé un développement en série d'harmoniques sphériques, dont le plus bas ordre, déterminé par le groupe de symétrie de la molécule, permet de donner la loi de seuil. Mais dans le cas de molécules polaires, les ondes partielles sont mélangées, et il n'est plus possible de se baser sur une telle description : alors que la loi de Wigner prédit des lois de puissance en $2l + 1$, les molécules dipolaires peuvent donner les sections efficaces de loi de puissance inférieure à 1.

On considère ici l'interaction entre un électron et un rotateur rigide possédant un moment dipolaire orientable permanent. Pour leur traitement, Engelking et Herrick supposent que :

- Les états de rotation sont suffisamment bien séparés pour qu'il n'y ait pas de couplage entre les niveaux rotationnels
- On considère des électrons lents, près du seuil de détachement : leur énergie cinétique est très inférieure aux écarts d'énergie de rotation $2B(J+1)$

La dernière hypothèse, qui nous place dans l'approximation opposée à celle de Geltman, est appropriée pour les études spectroscopiques très près du seuil de détachement. Il faut alors considérer le couplage entre les niveaux moléculaires individuels et l'état angulaire de l'électron. Si la projection du moment angulaire total \mathbf{R} sur l'axe internucléaire de la molécule diatomique est non-nulle, il y a alors une précession du dipole autour de l'axe, ce qui donne une moyenne non-nulle pour le dipole effectif. L'interaction avec le mouvement électronique provoque un mélange des moments angulaires électroniques l , ce qui peut produire une attraction en r^{-2} qui va diminuer la barrière en $l(l+1)r^{-2}$ induite par le potentiel centrifuge. L'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques peut alors s'écrire

$$\frac{1}{r^2} \left[-\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \lambda(\lambda + 1) \right] \psi = E_{J,K} \psi \text{ avec } \lambda(\lambda + 1) = l(l + 1) - 2\vec{\mu}\vec{r}$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire de la molécule et \vec{r} le vecteur unitaire suivant la coordonnée radiale de l'électron. La rotation du dipôle induit la disparition de l'anisotropie introduite par $\vec{\mu}$: on a un moment dipolaire effectif $\vec{\mu} = \mu \mathbf{R} / J(J+1)$, où \mathbf{R} est le moment de rotation

interne du dipole.

- Si $\lambda(\lambda + 1) > -1/4$, il existe une solution réelle pour λ . On a une loi similaire à la loi de Wigner, mais avec un moment angulaire effectif λ .
- Si $\lambda(\lambda + 1) < -1/4$, λ est imaginaire. Le potentiel radial attractif admet une infinité d'états liés sous le seuil, de manière analogue au modèle de O'Malley (voir le chapitre 1.2.3).

Dès la fin des années 70, des expériences de Hotop & al [56] avaient effectivement mis en évidence des lois de seuils anormales dans le cas du photodétachement de OH^- . Des expériences plus récentes comme celles de Smith & al [91] ont étudié ces comportements non-wignériens au vu des travaux d'Herrick et Engelking. Plus de précisions sont données dans le chapitre 5, qui traite plus du cas particulier de OH^- .

1.3 Conclusion

Nous avons vu que de nombreux travaux ont été menés sur les ions négatifs depuis la deuxième partie du vingtième siècle, les anions étant considérés comme un cadre d'étude des interactions à l'intérieur de l'édifice atomique. Si on se restreint au photodétachement, des recherches tant théoriques qu'expérimentales ont été réalisées pour préciser le domaine de validité de la loi de Wigner et expliquer les écarts à cette loi. Les molécules constituent notamment un terrain favorable à ces investigations, car du fait de leur plus grande polarisabilité, elles pourraient montrer des effets d'interaction entre l'électron détaché et le cœur neutre résiduel. Par ailleurs, le photodétachement en champ extérieur a ouvert de nouvelles perspectives à ces recherches.

Le microscope de photodétachement est basé sur les interférences électroniques qui s'établissent lors du photodétachement en présence d'un champ électrique externe (le principe est détaillé au chapitre suivant). Son application à un anion diatomique, OH^- , se place dans le cadre des recherches sur les interactions entre une molécule neutre polaire et l'électron détaché.

Chapitre 2

Principe du microscope

Le mouvement d'un objet d'énergie cinétique bien déterminée dans un champ de force homogène \mathbf{f} est un problème de balistique bien connu : à l'intérieur d'un paraboloïde dont l'équation est déterminée par son énergie cinétique initiale, l'objet a deux trajectoires paraboliques possibles pour atteindre un point donné (voir figure 2.1). D'un point de vue microscopique et s'il y a cohérence, les deux trajectoires interfèrent.

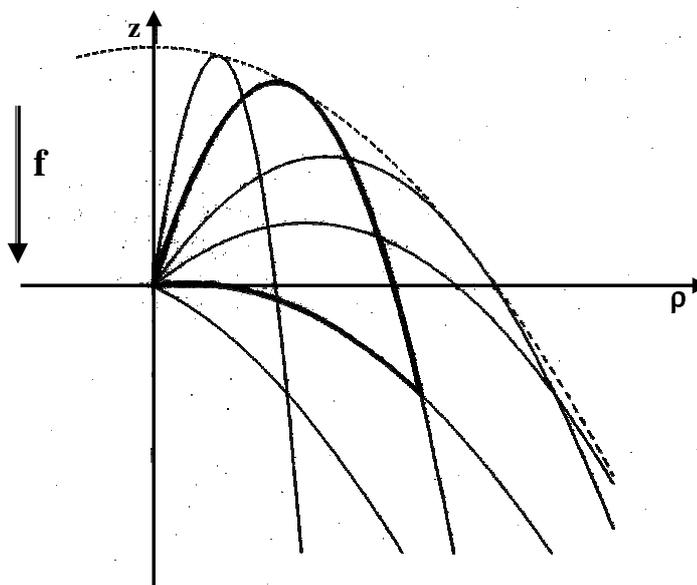


FIG. 2.1 – Trajectoires d'un objet d'énergie cinétique initiale déterminée, soumis à un champ de force \mathbf{f} . A l'intérieur d'un paraboloïde limite (en traits tiretés) donné par l'énergie cinétique initiale de l'électron, il y a deux chemins classiques pour arriver en chaque point. Cette image provient de l'article de Bracher & al [13]

Le photodétachement d'électrons s nous permet d'obtenir une source cohérente isotrope. On effectue l'expérience dans un champ électrique uniforme \mathbf{F} : les électrons sont soumis à la force coulombienne $q\mathbf{F}$, où q est la charge élémentaire négative. Du fait de ses propriétés ondulatoires, chaque électron suit les deux trajectoires à la fois et interfère avec lui-même. Un détecteur placé perpendiculairement au champ peut ainsi montrer des oscillations dans la répartition électronique. La prédiction et l'interprétation semi-classique de ces oscillations par Fabrikant [37] (voir le paragraphe 1.2) ont permis la conception du microscope de photodétachement par Demkov & al [28] au début des années 80.

La source est constituée par l'intersection d'un jet d'ion et d'un laser exciteur : elle est supposée ponctuelle. Si on néglige l'influence de l'élément neutre qui reste après détachement on se trouve dans la configuration décrite plus haut, avec $\mathbf{f}=q\mathbf{F}$. La symétrie cylindrique du système nous permet de prédire l'existence d'anneaux d'interférences. Contrairement aux expériences classiques de photodétachement, qui consistent à mesurer la section efficace totale de détachement en fonction de l'énergie d'excitation, ce dispositif permet de voir la répartition spatiale des électrons pour une énergie d'excitation donnée. Si la répartition angulaire des électrons photodétachés avait déjà été étudiée (notamment pour OH^- par Breyer & al [16]), la fonction d'onde radiale n'avait jamais été vue avant les premières images obtenues par ce dispositif en 1996 [8].

Ce chapitre est divisé en quatre parties : dans la première, les paramètres classiques sont explicités. Une deuxième partie établit le traitement quantique du système. La troisième évoque la prise en compte du mouvement du jet d'ions négatifs. La dernière partie expose les conditions expérimentales et les ordres de grandeur des différents paramètres.

2.1 Calculs classiques

2.1.1 Paramètres classiques

Le système étant invariant par rotation autour de l'axe constitué par la source d'électrons O et le champ électrique \mathbf{F} , on se place dans les coordonnées cylindriques (ρ, θ, z) (voir figure 2.2) : si on note \mathbf{r} le vecteur position on a donc $r^2 = \rho^2 + z^2$.

L'énergie potentielle est donnée par $U(\mathbf{r}) = -q\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}$, et l'énergie cinétique par $T(\dot{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{r}}^2$. Le lagrangien du problème est alors donné par

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{r}}^2 + q\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}$$

On peut en déduire l'équation du mouvement de l'électron :

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i(t - t_i) + q\mathbf{F} \frac{(t - t_i)^2}{2m}$$

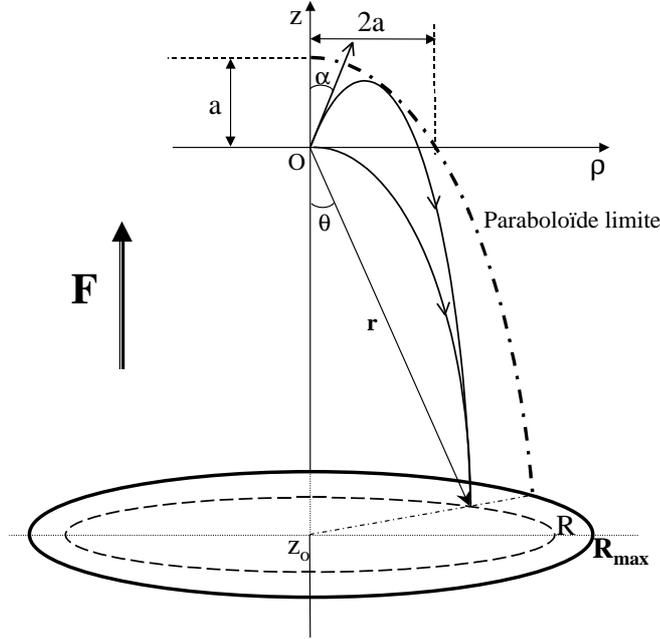


FIG. 2.2 – L'électron est photodétaché en $z=r=0$, dans un champ électrique \mathbf{F} , avec une énergie cinétique ϵ . Le détecteur est placé en $-z_0$. Le parabolôïde limite a pour paramètre $a = \epsilon/|qF|$, et il coupe le détecteur suivant un cercle de rayon R_{max} .

où $(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, t_i)$ sont les conditions initiales de position, vitesse et instant. Si on appelle \mathbf{r}_f la position finale sur le détecteur, et T le temps de vol, on a donc

$$\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_i}{T} - \frac{q}{2m} \mathbf{F} T$$

On en déduit l'expression de l'action classique (qui est l'intégrale du lagrangien sur le chemin suivi)

$$S_{cl}(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_i; T) = \frac{m}{2T} (\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_i)^2 + \frac{1}{2} q \mathbf{F} (\mathbf{r}_f + \mathbf{r}_i) T - q^2 \frac{F^2}{24m} T^3$$

Comme l'énergie potentielle est indépendante du temps, l'énergie ϵ de l'électron est une constante du mouvement. La relation $\epsilon(\mathbf{r}_f, \mathbf{r}_i; T) = -\partial S_{cl}/\partial T$ nous permet alors de calculer le temps de vol des électrons. En notant

$$\tau_{\pm} = \sqrt{2\epsilon + q |\mathbf{F}| (\mathbf{r}_f + \mathbf{r}_i) \mp q F |\mathbf{r}_f - \mathbf{r}_i|}$$

on obtient

$$T_{\pm} = \frac{\sqrt{m}}{|qF|} (\tau_{+} \pm \tau_{-}) \quad (2.1)$$

Dans le cas du photodétachement, on a $\epsilon > 0$. τ_+ est alors toujours réel, mais τ_- peut être imaginaire. Lorsque τ_- est réel, on est dans la région dynamiquement permise. Dans le cas contraire, on se trouve dans la région classiquement interdite. En mettant l'origine du repère au niveau de la source d'électrons, la limite est donnée par le parabolöide de révolution d'équation

$$2\epsilon + q|F|z_f + q|F|r_f = 0$$

C'est la surface tournante de ce problème de barrière de potentiel à 3 dimensions [13]. A l'intérieur de cette parabole, tout point est atteint par deux trajectoires classiques, ces trajectoires étant dégénérées sur la surface tournante.

Le paramètre du parabolöide limite est $a = \epsilon/|qF|$: c'est la plus grande distance que l'électron puisse remonter contre le champ (voir figure 2.2). Le détecteur est placé perpendiculairement à l'axe (Oz), en $z = -z_0$, avec $z_0 > 0$. Son intersection avec le parabolöide est un cercle de rayon $R_{max} = 2\sqrt{a^2 + az_0}$: si on ne tient pas compte de l'effet tunnel, R_{max} donne la taille des images.

On peut remarquer que le cas $\epsilon < 0$ donne aussi deux zones délimitées par un parabolöide. τ_- est toujours imaginaire, tandis que τ_+ ne l'est qu'à l'extérieur du parabolöide. A 3 dimensions, les notions de zones dynamiquement et énergétiquement interdites sont découplées, ce qui n'est pas le cas à une dimension [13]: la deuxième apparaît quand les temps de parcours sont imaginaires purs. Dans la zone dynamiquement interdite, les temps de parcours ont une composante réelle, ce qui permet une propagation: c'est l'effet tunnel (qui existe aussi dans la zone dynamiquement interdite du cas $\epsilon > 0$). Ce phénomène est lié au fait que, dans un champ électrique, il n'y a pas de véritable seuil de détachement, celui-ci commençant avant que ϵ ne soit positive (voir le paragraphe 1.2.2 sur les ions négatifs).

2.1.2 Oscillations de phase

Ces calculs classiques peuvent déjà nous donner la période des oscillations auxquelles nous pouvons nous attendre. Comme le potentiel extérieur est indépendant du temps, cette période est égale à $\Delta W_{cl}/\hbar$, où $W_{cl\pm} = S_{cl} + \epsilon T$ est l'action réduite suivant les deux chemins. On peut mettre ces actions réduites sous la forme

$$W_{cl\pm} = -\frac{\sqrt{m}}{3qF} (\tau_+^3 \pm \tau_-^3)$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \Delta W_{cl} &= -\frac{2\sqrt{m}}{3qF} \tau_-^3 = -\frac{2\sqrt{m}}{3qF} \left(2\epsilon + qFz + qF\sqrt{\rho^2 + z^2} \right)^{3/2} \\ &= -\frac{4\sqrt{2m\epsilon^3}}{3qF} \left(1 - \frac{z}{2a} - \frac{\sqrt{\rho^2 + z^2}}{2a} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Si on se place sur le détecteur ($z = -z_0$ et $\rho = R$) et dans l'approximation du détecteur éloigné (pour tout point à l'intérieur du paraboloïde, $R \leq R_{max} \ll z_0$), on a donc

$$\Delta W_{cl} = -\frac{4\sqrt{2m\epsilon^3}}{3qF} \left(1 - \frac{R^2}{4z_0a}\right)^{3/2} \quad (2.3)$$

Comme on a aussi $R_{max} \approx 2\sqrt{z_0a}$, la différence de phase en chaque point est donnée par

$$\frac{\Delta W_{cl}}{\hbar} = -\frac{4\sqrt{2m\epsilon^3}}{3\hbar qF} \left(1 - \frac{R^2}{R_{max}^2}\right)^{3/2} \quad (2.4)$$

L'interfrange attendu des figures d'interférences est donnée par la résolution de l'équation $\Delta \left(\frac{\Delta W_{cl}}{\hbar}\right) = 2\pi$. Elle n'est pas constante sur l'ensemble de la tache : pour les ordres de grandeur, on raisonnera sur un interfrange moyen.

2.2 Calcul de la densité de courant

2.2.1 Calcul semi-classique

Un véritable calcul semi-classique peut donner une première approximation de la densité de courant sur le détecteur à partir des intégrales de Feynman. On considère l'onde ψ de l'électron photodétaché. Elle peut être écrite sous la forme de deux termes correspondant chacun à l'une des trajectoires classiques

$$\psi = \psi_+ + \psi_- \text{ avec } \psi_{\pm} = \phi_{\pm} e^{(-\frac{i}{\hbar}\epsilon t_i)} e^{(\frac{i}{\hbar}S_{\pm})}$$

Dans le cas d'un électron dans un champ électrique uniforme, on a [43]

$$\phi_{\pm} = \left(\frac{m}{2i\pi\hbar T_{\pm}}\right)^{1/2}$$

On considère ici une source rayonnant une onde sphérique à partir du temps t_i . S_{\pm} correspond à l'action classique le long des trajectoires \pm . Or on connaît le temps d'arrivée de l'électron sur le détecteur : comme les trajectoires ont des temps de vol différents, cela implique que le moment de l'émission n'est pas le même. C'est pourquoi on réécrit ces relations en utilisant l'action réduite $W_{\pm} = S_{\pm} + \epsilon(t_f - t_i)$ (voir paragraphe 2.1.2), t_f étant le moment, connu, où l'électron arrive sur le détecteur. Dans une première approximation, comme $T_+ \approx T_-$, on a $\phi_+ \approx \phi_- \approx \phi$ et

$$\psi_{\pm} = \phi e^{(-\frac{i}{\hbar}\epsilon t_f)} e^{(\frac{i}{\hbar}W_{\pm})}$$

La densité de courant est alors donnée par

$$j_{z_0} = q \mathcal{I}m \left(\psi^* \frac{\hbar}{m} \frac{d\psi}{dz} \right)_{z_0}$$

Les fonctions ϕ_{\pm} sont lentement variables avec z : en négligeant les variations de ϕ , on en déduit que

$$j_{z_0} = \frac{q}{m} \phi^2 \left(\frac{dW_+}{dz} + \frac{dW_-}{dz} + \frac{d(W_+ + W_-)}{dz} \cos \left(\frac{W_+ - W_-}{\hbar} \right) \right)_{z_0}$$

On retrouve bien une partie oscillante avec la phase prédite dans la partie précédente. Dans l'approximation du détecteur éloigné, on obtient

$$j_{z_0} \propto \sqrt{1 + \frac{z_0}{a} + \frac{R^2}{R_{max}^2}} \left[1 + \cos \left(-\frac{4\sqrt{2m\epsilon^3}}{3\hbar q F} \left(1 - \frac{R^2}{R_{max}^2} \right)^{3/2} \right) \right]$$

Une étude plus poussée des propagateurs permet de développer le facteur de la partie oscillante. Fabrikant a ainsi trouvé l'expression de la densité de courant semi-classique suivante [37]

$$j_{z_0} \approx \frac{j_0}{2\pi R_{max}^2 \sqrt{1 - \frac{R^2}{R_{max}^2}}} \left[1 + \cos \left(-\frac{4\sqrt{2m\epsilon^3}}{3\hbar q F} \left(1 - \frac{R^2}{R_{max}^2} \right)^{3/2} \right) \right]$$

2.2.2 Coordonnées paraboliques

Le problème d'une charge dans un champ électrique est un problème séparable dans un système de coordonnées paraboliques (ξ, η, ϕ) [64]. Celles-ci s'expriment en fonction des coordonnées cartésiennes par

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{\xi\eta} \cos\varphi \\ y &= \sqrt{\xi\eta} \sin\varphi \\ z &= \frac{\xi - \eta}{2} \end{aligned}$$

On voit d'après l'équation 2.2 que les surfaces de différence de phase constante sont les paraboloides tels que $\xi = \text{constante}$ (voir image 2.3, le paraboloides limite étant obtenu par $\xi = 2a$).

En posant $\lambda_0^3 = \hbar^2 (2m |q| F)^{-1}$, l'équation de Schrödinger s'écrit alors [101]

$$\frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\lambda_0^3} \left(a - \frac{\xi - \eta}{2} \right) \psi = 0 \quad (2.5)$$

λ_0 est une longueur d'onde caractéristique du mouvement.

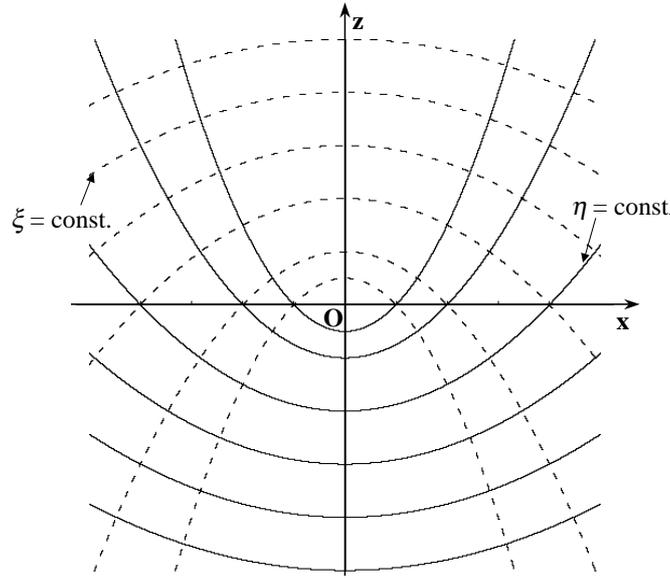


FIG. 2.3 – *Coordonnées paraboliques*: les surfaces de niveau sont des paraboloides de coordonnées $\xi = \text{constante}$ (tiretés) et $\eta = \text{constante}$ (traits plein). Dans notre problème, La zone dynamiquement admise est bornée par le paraboloides d'équation $\xi = 2a$: il s'établit à l'intérieur un système d'ondes stationnaires dont les surfaces de même amplitude (même densité de probabilité) sont les paraboloides $\xi = \text{constante}$. Les surfaces $\eta = \text{constante}$ sont les fronts d'onde (équiphasse). Lorsque qu'il n'y a pas de champ électrique, les surfaces de même amplitude et les fronts d'onde sont des sphères centrées sur la source.

2.2.3 Calcul quantique

La résolution exacte de l'équation 2.5 a été donnée par Bracher & al [13] en utilisant la forme explicite de la fonction de Green retardée du système. Les solutions peuvent s'écrire

$$\psi = \frac{\mathcal{A}}{\xi + \eta} \left[\frac{dX}{d\alpha_-}(\alpha_-) Y(\alpha_+) - X(\alpha_-) \frac{dY}{d\alpha_+}(\alpha_+) \right] e^{in\phi} \quad (2.6)$$

\mathcal{A} est un facteur de normalisation, n correspond au nombre quantique magnétique et

$$\alpha_- = -\frac{2a - \xi}{2\lambda_0}, \quad \alpha_+ = -\frac{2a + \eta}{2\lambda_0}$$

Dans notre cas, n est nul car nous avons une onde s (source isotrope). En reportant l'expression 2.6 dans l'équation 2.5, on montre que les fonctions X et Y doivent vérifier la relation

$$\left[\frac{d^2 X}{d\alpha_-^2}(\alpha_-) - \alpha_- X(\alpha_-) \right] \left[\frac{\xi}{2\lambda_0} \frac{dY}{d\alpha_+}(\alpha_+) + Y(\alpha_+) \right] = \left[\frac{d^2 Y}{d\alpha_+^2}(\alpha_+) - \alpha_+ Y(\alpha_+) \right] \left[\frac{\eta}{2\lambda_0} \frac{dX}{d\alpha_-}(\alpha_-) + X(\alpha_-) \right]$$

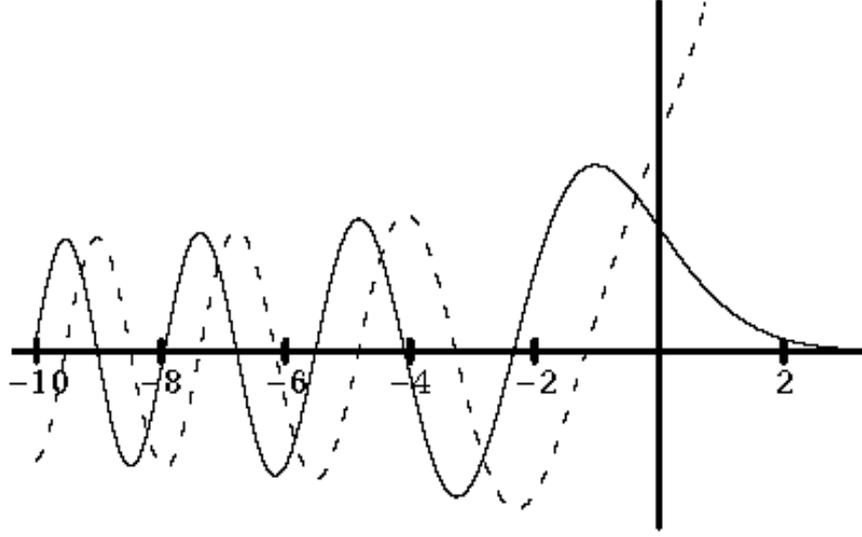


FIG. 2.4 – Fonctions d’Airy régulière (en trait plein) et irrégulière (en traits tiretés)

Comme Y ne dépend pas de ξ et que X ne dépend pas de η , cette condition implique que

$$\left[\frac{d^2 X}{d\alpha_-^2}(\alpha_-) - \alpha_- X(\alpha_-) \right] = 0 \text{ et } \left[\frac{d^2 Y}{d\alpha_+^2}(\alpha_+) - \alpha_+ Y(\alpha_+) \right] = 0$$

L’équation différentielle $f'' - xf = 0$ a pour solution des fonctions d’Airy régulière Ai et irrégulière Bi (voir figure 2.4).

On identifie $Y(\alpha_+)$ à $Ai(\alpha_+)$ et $X(\alpha_-)$ à $Ci(\alpha_-) = Ai(\alpha_-) + iBi(\alpha_-)$. Cette identification donne une onde progressive suivant η : les surfaces $\eta = \text{constante}$ sont les fronts d’onde de l’onde électronique. La solution du problème peut alors s’écrire

$$\psi \propto \frac{1}{\xi + \eta} \left[Ai'(\alpha_-) Ci(\alpha_+) - Ai(\alpha_-) Ci'(\alpha_+) \right]$$

2.2.4 Densité de courant

Dans l’approximation du détecteur éloigné, on peut considérer que celui-ci est un petit morceau de paraboloïde d’équation $\eta_0 = 2z_0$. La densité de courant est alors donnée par

$$j_{z_0} = q \sqrt{\frac{\eta}{\eta + \xi}} \mathcal{I}m \left[\psi^* \frac{\hbar}{m} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right] = q \frac{\mathcal{A}^2 \hbar}{m \pi \lambda_0 z_0^2} \left[Ai'^2(\alpha_-) + \frac{z_0}{\lambda_0} Ai^2(\alpha_-) \right]$$

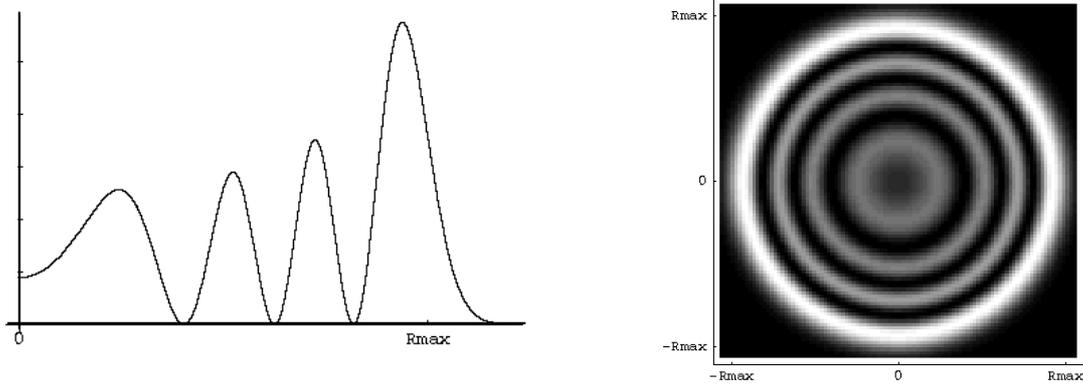


FIG. 2.5 – Densité de courant théorique en fonction de la distance au centre de l'image (à gauche) et simulation d'une image à deux dimensions (à droite).

Dans le domaine de variation de α_- , la fonction d'Airy et sa dérivée sont du même ordre de grandeur. Comme $z_0 \gg \lambda_0$ (voir paragraphe 2.4.2 pour les ordres de grandeur), le deuxième terme entre crochets est prépondérant et on a alors

$$j_{z_0} \approx j_0 Ai^2 \left(-\frac{2a - \xi}{2\lambda_0} \right) \approx j_0 Ai^2 \left[\frac{1}{\lambda_0} \left(\frac{R^2}{4z_0} - a \right) \right] \quad (2.7)$$

j_0 a la dimension d'une densité de courant. La figure 2.5 donne la répartition spatiale attendue des électrons sur le détecteur.

Si on fait un développement asymptotique pour les grands arguments de la fonction d'Airy (développement valable au centre, mais pas aux bords où $\alpha_- \approx 0$), on obtient

$$Ai^2(-\alpha_-) \approx \frac{\sin^2 \left(\frac{2}{3} (-\alpha_-)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right)}{\pi \sqrt{-\alpha_-}} \quad (2.8)$$

ce qui donne

$$j_{z_0} \approx j_0 \sqrt{\epsilon} \frac{1 + \cos \left[-\frac{4\sqrt{2m\epsilon^3}}{3\hbar qF} \left(1 - \frac{R^2}{R_{max}^2} \right)^{3/2} - \frac{\pi}{2} \right]}{2\pi R_{max}^2 \sqrt{1 - \frac{R^2}{R_{max}^2}}} \quad (2.9)$$

On retrouve l'expression trouvée dans le cadre semi-classique au paragraphe 2.2.1, à un facteur de déphasage supplémentaire $\pi/2$ près.

2.3 Mouvement du jet d'ion

On peut se demander comment le mouvement du jet d'ion modifie la figure d'interférence. En réalité, l'instant initial du détachement est différent selon les deux tra-

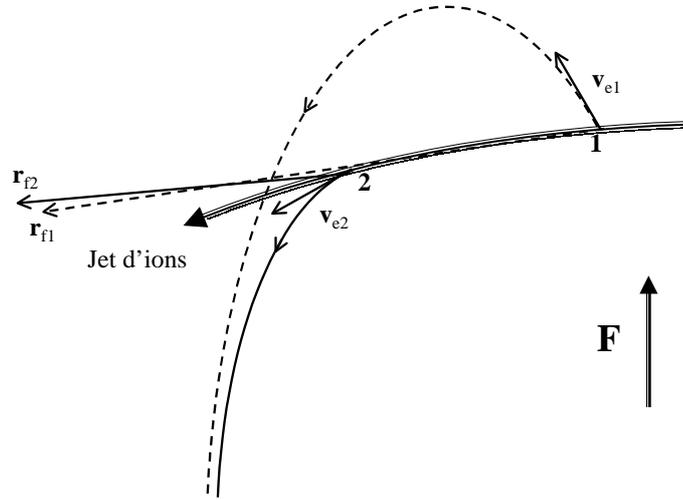


FIG. 2.6 – Les trajectoires n’ont pas le même temps de vol. On a une trajectoire longue et une deuxième trajectoire qui est l’addition d’une trajectoire électronique telle que l’électron soit encore lié au neutre (mouvement du jet d’ion entre les points 1 et 2) et de la trajectoire courte. Comme il est soumis au champ électrique, le jet d’ions a une trajectoire courbe.

jectoires électroniques. Le moment d’arrivée d’un électron sur le détecteur est bien connu : comme les temps de vols selon les deux trajectoires sont différents, cela veut dire que le détachement se produit à deux moments différents : la ”trajectoire -” doit prendre en compte un temps de vol de l’ion plus long que dans le cas de la ”trajectoire +” (voir figure 2.6). Le processus de photodétachement ne se produit pas au même endroit pour les deux trajectoires (voir figure 2.6), ce qui modifie les calculs.

La première modification est un déplacement de l’image. Son centre n’est pas la projection verticale du point source (qui est par ailleurs double). Il est donné par $\mathbf{v}_1 T_+ + q\mathbf{F}T_+^2/2(M + m)$. C’est la projection verticale du point où arrive la source au moment de la détection.

Il faut aussi prendre en compte la phase accumulée par l’ion entre les deux points de détachements. On peut montrer que le paraboloides limite et la phase sont donnés par (voir l’article de Blondel & al [7])

$$\xi = 2\frac{\mu}{m}a$$

$$\Delta\Phi = \frac{2m\sqrt{|q|F}}{3\hbar\sqrt{\mu}} \left(2\frac{\mu}{m}a - \xi\right)^{3/2}$$

où $1/\mu = 1/m - 1/(M + m)$, m étant la masse de l'électron, et M celle du neutre. Les coordonnées sont ici celles de l'électron dans le repère mobile lié à la source en mouvement.

Si on compare à la phase calculée précédemment (équation 2.8), on voit qu'il suffit de changer F par Fm/μ (alors a est remplacé par $a\mu/m$). Or la masse du neutre est très grande devant celle de l'électron : cette correction relativiste n'est pas détectable par notre dispositif.

2.4 Conditions d'observation

2.4.1 Diagramme de faisabilité

Sans prendre en compte la taille de la source d'électrons, qui diminue de contraste par superposition incohérente d'images, trois critères sont à regarder pour déterminer les conditions d'observation des interférences (pour des calculs détaillés, voir Annexe A)

- Le nombre d'anneaux observables doit être supérieur à 1, ce qui correspond à la condition (a)

$$\epsilon \geq (3\pi)^{2/3} \frac{(-q\hbar F)^{2/3}}{2m^{1/3}}$$

- La taille de l'interfrange doit être supérieure à la résolution spatiale du détecteur, ce qui donne la condition (b)

$$\epsilon \leq \frac{3\pi\hbar}{i_{min}} \sqrt{\frac{-qFz_0}{2m}}$$

où i_{min} est l'interfrange minimale observable avec le détecteur employé

- L'étendue spectrale de l'excitation, élargie par effet Doppler provoque le détachement d'électrons d'énergies cinétiques différentes. L'image obtenue est donc en fait le résultat d'une superposition incohérente de figures. En prenant comme critère que la variation de phase doit rester inférieure à 2, on obtient la condition (c)

$$\epsilon \geq \frac{(-q\hbar F)^2}{2m\Delta\epsilon^2}$$

où $\Delta\epsilon$ est la largeur de l'excitation lumineuse.

Ces trois relations donnent des conditions sur l'énergie cinétique de l'électron en fonction d'une puissance de F . Leur représentation en diagramme log-log de ϵ en fonction de F donne le diagramme de faisabilité (figure 2.7) : il montre le domaine dans lequel les interférences sont visibles. La condition (b) a été tracée avec $i_{min} = 100 \mu m$, et la condition (c) a supposé que $\hbar^{-1}\Delta\epsilon = 900 MHz$.

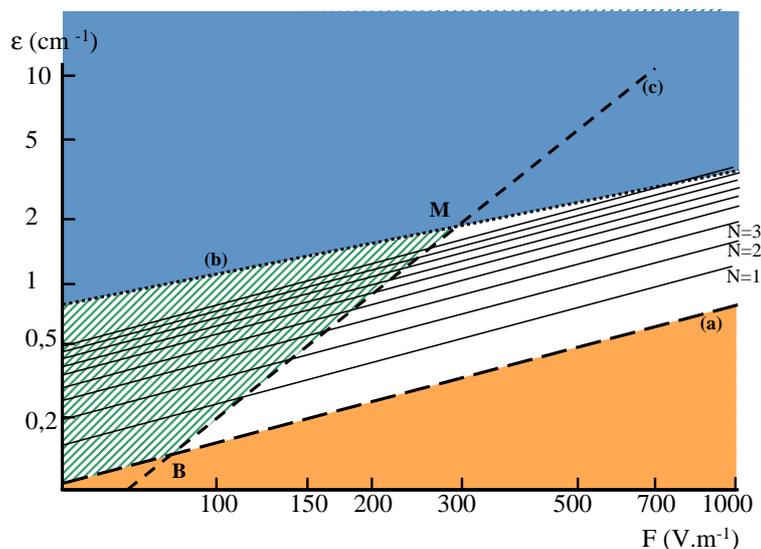


FIG. 2.7 – Diagramme de faisabilité : la zone blanche est celle où les interférences sont visibles, les traits pleins étant les cas où le nombre N d'anneaux est entier. La condition (a) est donnée par le demi-plan au dessus de la droite en pointillés longs. La condition (b) est donnée par le demi-plan en dessous de la droite en pointillés. La condition (c) est donnée par le demi-plan en dessous de la droite en tirets courts.

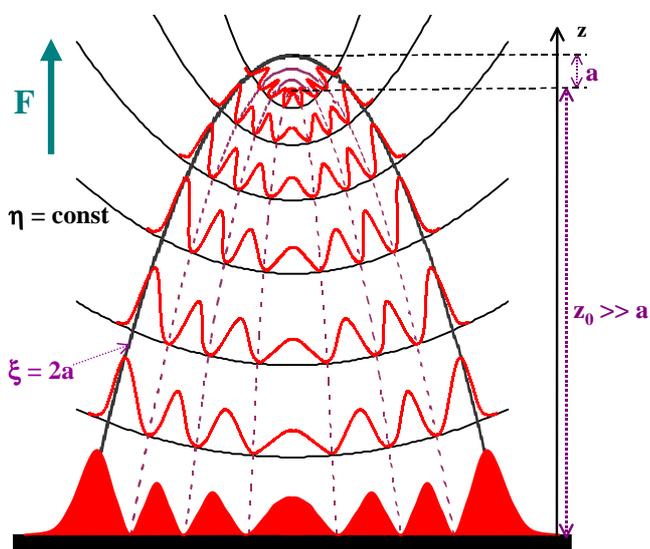


FIG. 2.8 – Les interférences se produisent juste après le détachement. Les ondes stationnaires suivant ξ se propagent suivant η jusqu'au détecteur

Le point B correspond aux plus petites valeurs expérimentales permettant d'observer les images. il s'agit de $F = 80 \text{ V.m}^{-1}$ et $\epsilon = 0,14 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs maximales possibles, données par un point situé en dehors du diagramme, sont $F = 7,2.10^6 \text{ V.m}^{-1}$ et $\epsilon = 200 \text{ cm}^{-1}$. Le point M donne les conditions expérimentales pour lesquelles on a le plus grand nombre d'anneaux visibles : on a 12,6 anneaux pour $F = 284 \text{ V.m}^{-1}$ et $\epsilon = 1,78 \text{ cm}^{-1}$.

2.4.2 Ordres de grandeur

Les expressions et ordres de grandeur typiques des paramètres caractéristiques et des grandeurs mesurées sont données dans le tableau 2.1. L'énergie des électrons est typiquement autour du cm^{-1} : on a des électrons très lents lors du processus de photodétachement.

2.4.3 Microscopie

Le nom de "microscope de photoïonisation" a été proposé en 1981 par Demkov & al [28] dans un article théorique sur les interférences électroniques provoquées par la photoïonisation dans un champ électrique uniforme. En 1990, Kondratovitch & al précisent l'expérience proposée pour les deux cas de la photoïonisation et du photodétachement. En 1996, quand Blondel & al [8] obtiennent les premières images d'interférences par photodétachement d'ions bromure, ils appellent leur appareil "microscope de photodétachement".

Ce nom de "microscope" a été choisi car l'expérience consiste à observer des figures d'interférences qui se dessinent juste après le photodétachement après agrandissement. En effet, les interférences se produisent près du cœur neutre, mais elles ont alors une taille de l'ordre du micron, alors que sur notre détecteur, elles ont un diamètre de l'ordre du millimètre (voir la figure 2.8 et les ordres de grandeur du tableau 2.1). Aucun élément extérieur n'intervient pour cet agrandissement : c'est le champ électrique qui en est directement la cause, la taille de l'image dépendant aussi de la hauteur de chute des électrons. L'image se propage de manière cohérente suivant la coordonnée η , alors que les coordonnées ξ , selon lesquelles s'établissent les ondes stationnaires, s'élargissent radialement comme la racine carrée de la distance source-détecteur : on a ainsi une figure d'interférences agrandie quand on s'éloigne du point de détachement. Le facteur multiplicatif est de l'ordre de 1000 (il dépend aussi du champ électrique et de l'énergie cinétique électronique).

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié quantitativement les interférences spatiales qui s'établissent lors du photodétachement d'anions en champ électrique extérieur. Les calculs ont été menés dans le cadre de l'approximation de l'électron libre dans un champ électrique uniforme. Ceci permet d'examiner les ordres de grandeur des différents paramètres, ce qui

| Paramètre | expression | domaine de variation |
|------------------------------|--|---|
| énergie cinétique ϵ | | 0,3 – 1,8 cm ⁻¹ |
| champ électrique F | | 100 – 450 V.m ⁻¹ |
| a | $-\epsilon/qF$ | 0,1 – 2,5 μm |
| λ_0 | $(-\hbar^2/2mqF)^{1/3}$ | 45 – 75 nm |
| R_{max} | $2\sqrt{a(a+z_0)} \approx 2\sqrt{az_0}$ | 0,5 – 2,3 mm |
| η | $\sqrt{R^2+z_0^2}+z_0 \approx 2z_0$ | 1 m |
| ξ | $\sqrt{R^2+z_0^2}-z_0 \approx R^2/2z_0$ | 0 – 2a |
| α_- | $-(2a-\xi)/2\lambda_0$ | -10–0 |
| α_+ | $-(2a+\eta)/2\lambda_0 \approx z_0/\lambda_0$ | -7,1.10 ⁶ – -1,2.10 ⁷ |
| nombre de franges noires N | $2(a/\lambda_0)^{3/2}/3\pi$ | 1 – 9 |
| interfrange moyen | $(3\pi\sqrt{z_0}\lambda_0^{3/2})/a$ | 25 – 134 μm |
| temps de chute | $T_{\pm} \approx -\sqrt{m}/qF (\sqrt{2\epsilon + qFz_0 - qFf_f} \pm \sqrt{2\epsilon + qFz_0 + qFf_f})$ | 8.10 ⁻⁸ – 3.10 ⁻⁷ s |

TAB. 2.1 – Expressions et domaine de variation des paramètres caractéristiques

donne les conditions expérimentales dans lesquelles les interférences sont visibles. La formule analytique de la répartition électronique permet aussi un ajustement des images d'interférences recueillies. L'un des paramètres de la distribution de densité de courant est l'énergie cinétique des électrons, qui peut donc être mesurée par comparaison avec la densité de courant théorique.

Le montage expérimental et le traitement des images nécessaire pour effectuer des mesures spectroscopiques sont décrit dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Réalisation expérimentale

3.1 Dispositif expérimental

3.1.1 Source excitatrice

Pour détacher les électrons, nous avons utilisé des lasers continus accordables en fréquence. Les modifications de longueur d'onde nous ont permis d'étudier la dépendance en énergie des figures d'interférences et de nous placer au voisinage de différents seuils. L'utilisation de lasers pulsés n'était pas possible avec notre détecteur : sa fréquence maximale d'acquisition est de 100 kHz, et il faut donc que les électrons arrivent les uns après les autres avec plus de 10 μs d'écart temporel (voir le paragraphe 3.1.6).

Laser saphir-titane

Pour l'étude de l'anion atomique Si^- , le laser utilisé est un laser continu en anneau Coherent MBR-110. Son milieu amplificateur est un cristal de saphir dopé au titane. Il est pompé par un laser à argon ionisé dont la puissance est environ 12 W. Le faisceau sortant est un faisceau gaussien TEM_{00} polarisé rectilignement.

Le laser peut fonctionner de 700 nm à 1000 nm grâce à trois jeux de miroirs. La sélection d'un mode du laser se fait ensuite grâce à un filtre de Lyot et un étalon de Fabry-Perot d'incidence réglable.

Pour le silicium, nous avons utilisé une plage de longueurs d'onde allant de 874 770 pm à 892 230 pm environ, afin d'obtenir des données sur les 3 seuils de détachement dûs à la structure fine (voir le chapitre 4 sur le silicium). La puissance de sortie du laser était de l'ordre de 1 W, pour une puissance de pompe de 8 à 10 W.

Laser à colorant

Pour l'étude de l'anion moléculaire OH^- , nous avons utilisé un laser à colorant continu en anneau Spectra-Physics (cavité 380, circulation de colorant modèle 376) pompé par un laser à argon ionisé. Le milieu amplificateur est un jet vertical de colorant. Les longueurs d'onde utilisées allaient de 670 nm à 685 nm environ. Il n'existe malheureusement pas de colorant bien adapté pour ces longueurs d'onde. Nous avons utilisé une solution de DCM (4-dicyanométhylène-2-méthyl-6-p-diméthylaminostyryl-4-H-pyrane) dissous dans un mélange d'éthylène-glycol et de benzyl alcool (3/5,2/5). Avec un laser de pompe délivrant 7 à 8 W, nous avons une puissance de sortie de 50 à 150 mW selon la longueur d'onde. Nous avons aussi travaillé avec le colorant LD688, sa bande d'émission étant mieux placée. Le solvant utilisé était alors du 2-phénoxyéthanol et la puissance de sortie était de l'ordre de 200 mW pour 6 à 7 W de pompe.

La cavité est constituée par 4 miroirs (voir figure 3.1). Un briseur de symétrie de retour inverse permet de sélectionner un sens pour le faisceau laser en augmentant les pertes dans l'autre, afin d'éviter l'établissement d'ondes stationnaires. C'est un rotateur de Faraday combiné à une lame de quartz. Trois lames biréfringentes sélectionnent une large zone spectrale : c'est elle qui permettra le balayage en longueur d'onde. L'étalon 581b est un Fabry-Perot : ses modes sont séparés par 75 GHz. Il est asservi à l'aide de la photodiode placée à la sortie du laser. Un étalon fin (de modes séparés par 900 GHz) permet de ne sélectionner qu'un seul mode du Fabry-Perot, afin que le laser n'hésite pas entre plusieurs modes. Des lames de Brewster inclinables, en modifiant la longueur optique de la cavité, donnent un réglage fin. Les modes du laser sont espacés de 200 MHz environ. L'ajustement commercial grâce aux lames de Brewster ne permet pas d'avoir un jitter meilleur que quelques centaines de MHz. C'est pourquoi un asservissement externe par sigmamètre a été mis en place (voir le paragraphe suivant).

Le jet de colorant est pompé dans une circulation stabilisée par un accumulateur (modèle 372b), qui permet de limiter les fluctuations de pression. Il sert aussi à protéger le laser des vibrations de la pompe. L'utilisation d'un nouveau filtre de maille beaucoup plus large a par exemple augmenté les vibrations au point de rendre le laser instable, probablement en accroissant les turbulences : même asservi, des sauts de modes se produisaient au bout de quelques secondes, alors qu'une stabilité de 15 à 30 mn est requise pour nos expériences. Des filtres à colorant de maille inférieure au micron sont nécessaires.

Asservissement du laser à colorant

L'asservissement du laser à colorant a été réalisé par un sigmamètre, matériel construit au laboratoire Aimé Cotton dans les années 80 (son principe est notamment détaillé dans

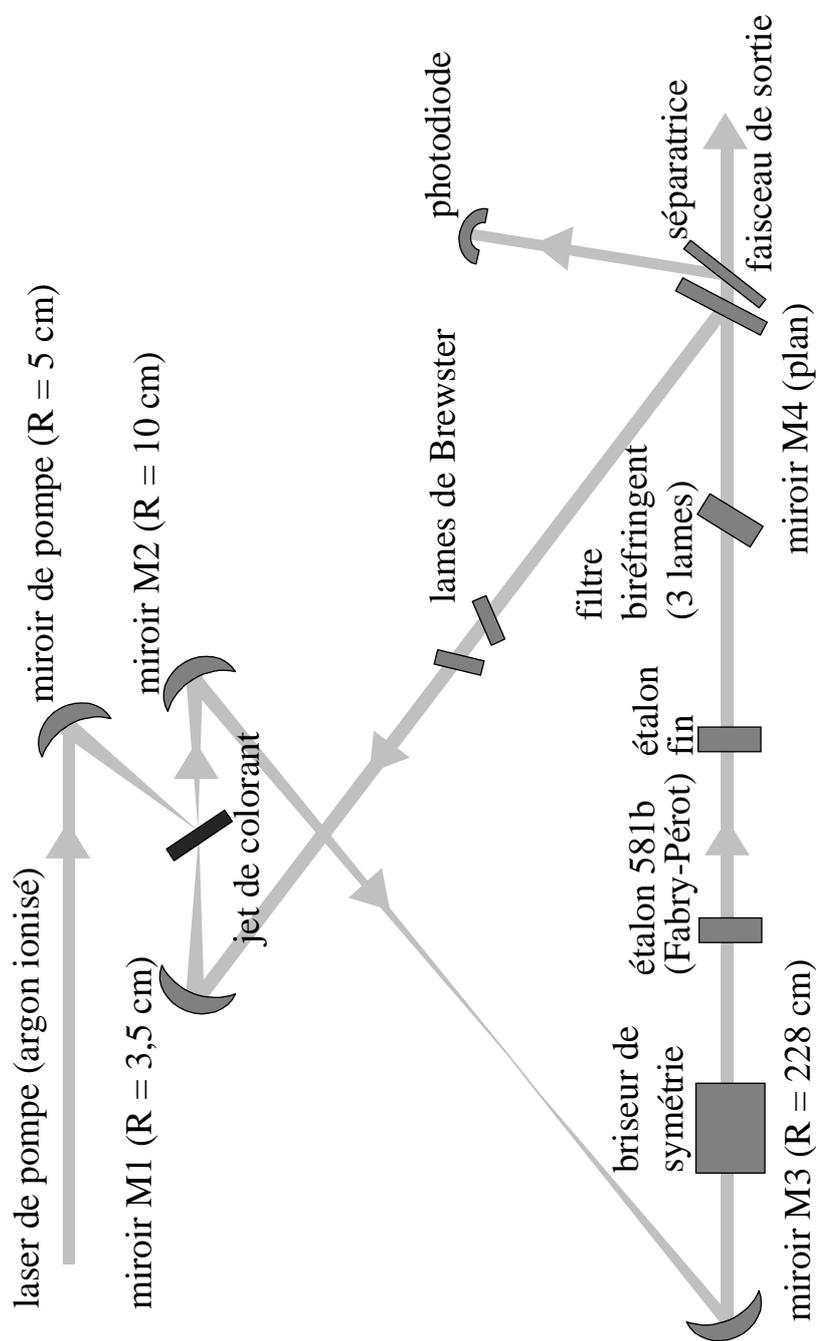


FIG. 3.1 – Schéma du laser à colorant en anneau utilisé pour les expériences sur OH^- (cavité 380 de Spectra-Physics). La cavité est constituée par 3 miroirs sphériques et un miroir plan, auxquels il faut ajouter un miroir de pompe. Les rayons de courbure sont donnés ci-dessus. La sélection de la longueur d'onde se fait à l'aide d'une lame biréfringente, de 2 étalons, et de lames de Brewster. Le sens du faisceau est sélectionné avec un briseur de symétrie de retour inverse.

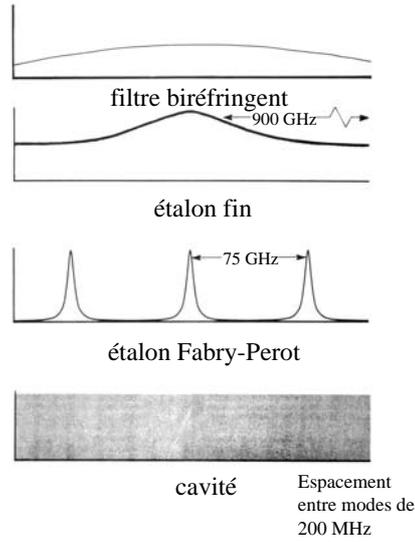


FIG. 3.2 – *Transmission des différents éléments de sélection en fonction de la fréquence [93]*

la thèse de P. Juncar [60]). Il permet un asservissement avec un jitter inférieur à 10 MHz, ce qui est négligeable devant l'élargissement Doppler dû au mouvement des ions, qui est estimé à 900 MHz (voir le paragraphe 2.4).

Un sigmamètre est un interféromètre à deux voies simultanées. Un dioptre placé dans l'un des bras de l'interféromètre permet de déphaser deux polarisations perpendiculaires par une constante ϕ_0 . On crée ainsi deux systèmes d'interférences identiques à une phase constante près. En comparant les deux modulations d'intensité, on peut suivre les variations du nombre d'onde. Le schéma du dispositif est donné figure 3.3.

En induisant des conditions de réflexion différentes, un dioptre verre-air introduit un déphasage ϕ_0 de l'ordre de $\pi/2$ entre deux polarisations perpendiculaires du laser. Chacun des faisceaux passe par le même interféromètre. En supposant que le faisceau laser a été séparé équitablement entre les deux voies, on a les deux modulations d'intensité suivantes

$$I_{//} = I_0 (1 + \sin(2\pi\sigma\delta + \psi))$$

$$I_{\perp} = I_0 (1 + \cos(2\pi\sigma\delta + \psi))$$

où σ est le nombre d'onde du laser, δ est la différence de marche entre les 2 bras de l'interféromètre et ψ est une phase constante.

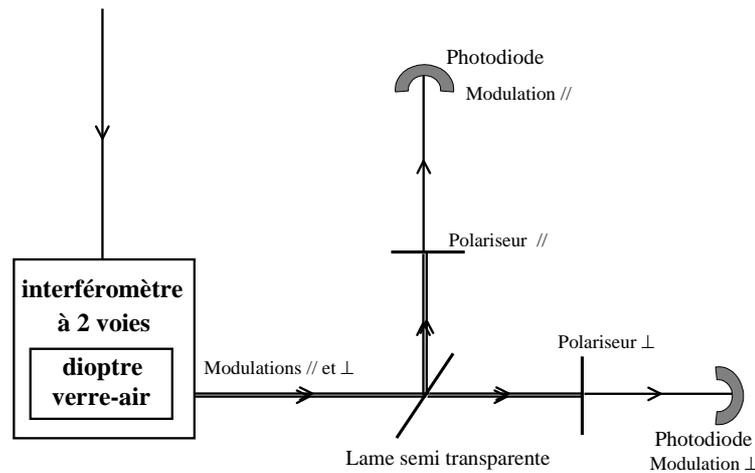


FIG. 3.3 – *Principe optique du sigmamètre. Les deux faisceaux sont déphasés de $\pi/2$ puis modulés par passage dans un interféromètre de Michelson de différence de marche fixe (2 m).*

Le faisceau sortant, qui mélange les deux modulations, est partagé en 2 par une lame semi-transparente. Chacun des deux faisceaux ainsi créé traverse alors un polariseur avant d'arriver sur une photodiode. L'un des polariseurs est orienté de manière à laisser passer la polarisation parallèle, tandis que l'autre laisse passer la composante perpendiculaire.

Si on fait varier σ , les deux signaux décrivent alors un cercle. La phase relative ϕ des deux signaux donne $2\pi\sigma\delta$ à $2k\pi$ près où k est un entier relatif, et ne permet donc pas une mesure du nombre d'onde. Mais si elle reste assez petite pour que k reste constant, la variation de la phase nous donne la variation du nombre d'onde

$$2\pi\delta d\sigma = d\phi$$

ce qui permet d'asservir le laser par comparaison de phase avec un signal électronique de référence.

L'appareil a été conçu pour permettre une mise sous vide. Lorsque le sigmamètre était laissé à l'air libre, nous avons remarqué une dérive de l'ordre de 3.10^{-3} cm^{-1} par quart d'heure. Ce phénomène est dû au fait que la variation de phase peut provenir aussi d'une variation de la différence de marche δ pour des raisons mécaniques ou de modification de l'indice de l'air provoquée par l'échauffement au cours de l'expérience. C'est pourquoi l'appareil a été mis par la suite sous vide primaire : la variation de l'indice de l'air étant prépondérante, ceci nous a permis de limiter cette dérive qui n'était plus visible.

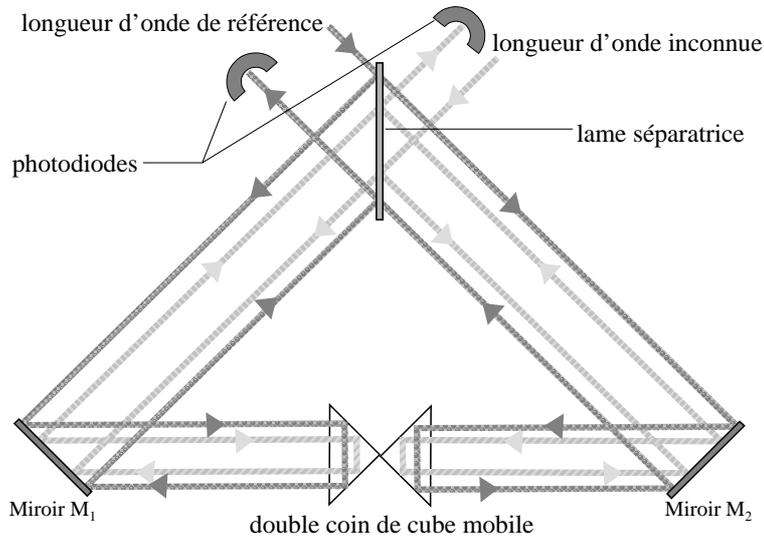


FIG. 3.4 – *Principe optique du lambdamètre: il s'agit d'un double interféromètre de Michelson, dont la différence de marche varie grâce au coin du cube mobile. Une description complète ainsi que les résultats de tests de précision ont été donnés par Cachenaud & al [20]*

3.1.2 Lambdamètre

La longueur d'onde du laser est mesurée par un lambdamètre fabriqué dans les années 70 dans un laboratoire d'Orsay. C'est un interféromètre de Michelson dont la variation de longueur des bras est assurée par un double coin de cube mobile. Une partie du faisceau laser y est introduite, et sa modulation est comparée à celle d'un faisceau laser de référence lui aussi injecté dans l'interféromètre.

On appelle λ_1 et λ_0 respectivement les longueurs d'ondes inconnue et de référence dans le vide. Pour chacun des deux faisceaux, l'interféromètre crée un système d'anneaux d'interférences dont l'ordre varie lors de la translation du double coin de cube. Deux photodiodes enregistrent l'état d'interférence au centre de chaque tache. Le schéma de principe est donné figure 3.4. Si on appelle N et N_0 les nombres d'anneaux du laser inconnu et du laser de référence qui ont défilé pendant un temps donné, on a :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{N_0 n(\lambda_1)}{N_1 n(\lambda_0)}$$

où $n(\lambda)$ est l'indice de l'air à la longueur d'onde λ . Il faut tenir compte des corrections en température et en pression, en prenant en considération les conditions météorologiques et l'altitude du laboratoire (qui se trouve 150 m environ au-dessus du niveau de la mer,

ce qui donne une pression 2% inférieure en moyenne, et la température du lambdamètre en fonctionnement est de 25°C environ). La dépendance en température et pression est donnée par [5]:

$$(n_{\text{corrigé}}(\lambda) - 1) = (n(\lambda) - 1) \frac{p(1 + p(0,601 - 0,00972T)10^{-8})}{96095,43(1 + 0,003661T)}$$

où p désigne la pression en Pa et T la température en °C, et où l'indice n est fourni par l'équation suivante

$$(n(\lambda) - 1) \cdot 10^8 = 8342,54 + \frac{2406147}{130 - \sigma^2} + \frac{15998}{38,9 - \sigma^2}$$

σ étant le nombre d'onde en μm^{-1} .

Le rayonnement de référence utilisé est la raie à 632991,227 pm d'un laser hélium-néon asservi sur une raie d'absorption saturée de la molécule $^{127}\text{I}_2$ (voir les tables des transitions de $^{127}\text{I}_2$ [83], la raie de référence utilisée étant la composante g de la transition R(127)). Cet appareil nous a permis de mesurer des longueurs d'onde au dixième de picomètre près.

3.1.3 Sources d'ions

La source est une source à décharge à cathode chaude (voir le schéma 3.5). On crée une décharge dans un mélange gazeux. Les multiples recombinaisons qu'elle provoque permettent de former entre autres des ions négatifs. Ceux-ci sont extraits par une différence de potentiel de 1200 V, à travers un petit trou de 0,5 mm.

Le filament est de forme triangulaire, et sa pointe est placée à quelques millimètres du trou d'extraction (il semble que les jets les plus intenses et les plus stables soient obtenus pour des filaments dont la pointe n'est pas centrée, mais légèrement décalée par rapport au trou). Chauffé par un courant de l'ordre de la dizaine d'ampères, il produit une émission d'électrons attirés par la différence de potentiel de quelques dizaines de volts appliquée entre le filament et le corps de la source. À cause du chauffage et de la décharge, le mélange gazeux forme un plasma au niveau du trou d'extraction: le craquage des molécules gazeuses, les recombinaisons et les dissociations permettent de créer notamment divers ions négatifs. Comme le corps de la source est porté à -1200 V, ceux-ci sont ensuite attirés par la bague extérieure qui est reliée à la masse. Le jet d'ion ainsi créé contient de nombreuses espèces différentes, ce qui nécessite un élément de sélection (voir le paragraphe 3.1.4).

L'échauffement du filament entraîne la vaporisation d'une partie du tungstène. Pour avoir un jet constant, on diminue le courant dans le filament au fur et à mesure qu'il maigrit.

Les bouteilles de gaz utilisés pour le mélange gazeux ne sont pas reliées directement à la source. Le mélange est préalablement réalisé dans une bouteille qui est elle-même reliée

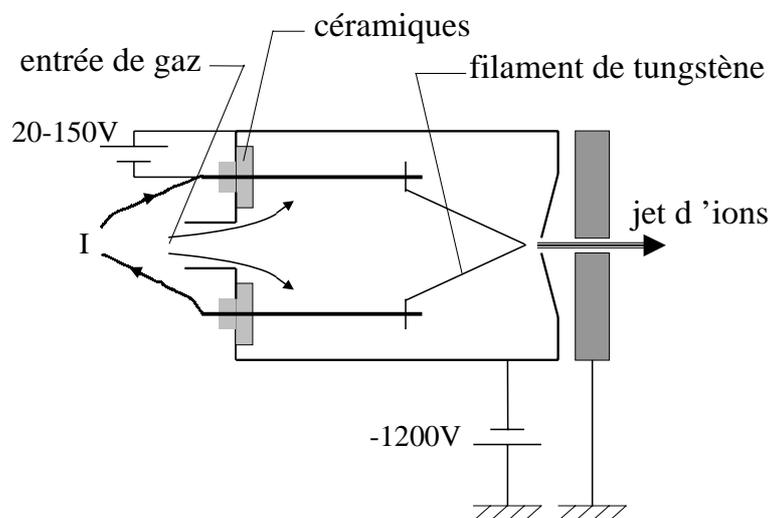


FIG. 3.5 – La source est constituée d'un cylindre creux en acier inoxydable porté à une tension de -1200 V et d'un filament de tungstène qui sert de cathode. Le filament est parcouru par un courant de 3 à 14 A. Le mélange gazeux est injecté dans le cylindre à l'aide d'une vanne piézoélectrique qui permet de contrôler la pression. On applique une tension de 20 à 150 V entre le filament et le cylindre extérieur qui sert d'anode, afin de créer une décharge. Des céramiques isolent le filament du corps de la source. Les ions sont extraits à l'aide d'une bague reliée à la masse : ils ont donc une énergie cinétique de 1200 eV .

à la source par l'intermédiaire d'une vanne piézoélectrique. Un système d'asservissement permet de contrôler la pression dans la chambre source en appliquant une tension qui conditionne l'ouverture de la vanne piézoélectrique. La pression est mesurée par une jauge à ionisation.

Source d'ions Si^-

Pour travailler sur l'atome de silicium, nous avons utilisé un mélange gazeux de silane (SiH_4) et d'argon. La proportion de silane est de quelques centièmes seulement. On travaille avec une pression de l'ordre de $4 \cdot 10^{-5}$ Torr dans la chambre source.

La tension de décharge était de 90 à 150 V. Dans le cas d'une source de silane et d'argon, la présence de silicium semble protéger le filament : son usure est très lente. Les intensités de démarrage sont de l'ordre de 14 A, et le courant est de 2 à 3 A au moment de la rupture. La durée de vie du filament est de l'ordre de la semaine. Le courant du jet (recueilli par une coupe de Faraday : voir paragraphes suivants) est de quelques picoampères seulement.

Source d'ions OH^-

Le mélange gazeux utilisé pour former le jet d'ions OH^- est composé de NH_3 (ammoniac), de N_2O et d'argon. Les propriétés corrosives de l'oxygène imposent de travailler avec des pressions partielles de N_2O assez faibles pour ne pas user trop vite le filament. C'est pourquoi nous avons injecté une grosse quantité d'argon dans la bouteille de mélange, réduisant la proportion de NH_3 et de N_2O à quelques centièmes. Même ainsi, la durée de vie du filament n'est que de deux jours.

La pression juste après la chambre source est de l'ordre de 10^{-3} Pa et la tension de décharge de 20 à 40 V. L'intensité du courant appliqué va d'environ 14 A à 3 A en fin de vie du filament. Sous ces conditions, on obtient des jets d'ions dont le courant est de l'ordre du nanoampère.

3.1.4 Traitement du jet d'ions

Le schéma global du jet d'ion est donné figure 3.6. Le but est d'obtenir un jet monocinétique et focalisé. Le dispositif est constitué de 3 chambres afin de réaliser un vide différentiel qui permette de limiter le bruit dans la zone d'interaction (bruit provoqué par l'arrivée éventuelle de particules chargées sur le détecteur, ou encore par la décohérence provoquée par des collisions entre les électrons et des particules résiduelles).

A la sortie de la source, le jet d'ions passe dans un doublet de lentilles simples, ou "einzellens", afin d'amener le maximum d'ions parallèlement à l'axe du montage. Ce doublet est constitué de 5 bagues percées en leur centre. La première bague est la bague extractrice, reliée à la masse : elle sert à sortir les ions négatifs de la chambre source en les accélérant sous 1200 V (voir paragraphe 3.1.3). La bague centrale sert à la fois de sortie pour la première lentille, et d'entrée pour la seconde. Les deuxième et quatrième bagues sont portées à des potentiels de l'ordre de -400 V.

A la sortie du doublet, le jet subit l'influence de 2 paires de plaques défectrices et d'une lentille simple qui permettent de le recentrer pour le faire entrer dans le filtre de Wien suivant son axe. Ce dernier sélectionne les ions suivant leur rapport masse sur charge grâce à un champ électrique et un champ magnétique croisés. On applique un champ magnétique fixé \mathbf{B} parallèle à la verticale, et un champ électrique horizontal variable \mathbf{F} tel que la force coulombienne $q\mathbf{F}$ soit de sens opposé à la force de Lorentz $q\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$, \mathbf{v} étant la vitesse des ions. Ces derniers ne sont pas déviés si et seulement si $F = v.B$. Or ils ont une énergie cinétique bien déterminée $-qV_0 = mv^2/2$ (ils sont accélérés sous $V_0 = 1200$ V). Les seuls ions qui ressortent du filtre sont ceux tels que $m/|q| = 2V_0B^2/F^2$. En faisant varier le champ électrique, on sélectionne la masse. Plus le champ magnétique est élevé, plus les ions sont dispersés et meilleure est la sélection. Mais elle élimine alors aussi les ions qui ne sont pas parfaitement parallèles à l'axe, et le champ électrique compensateur devient de

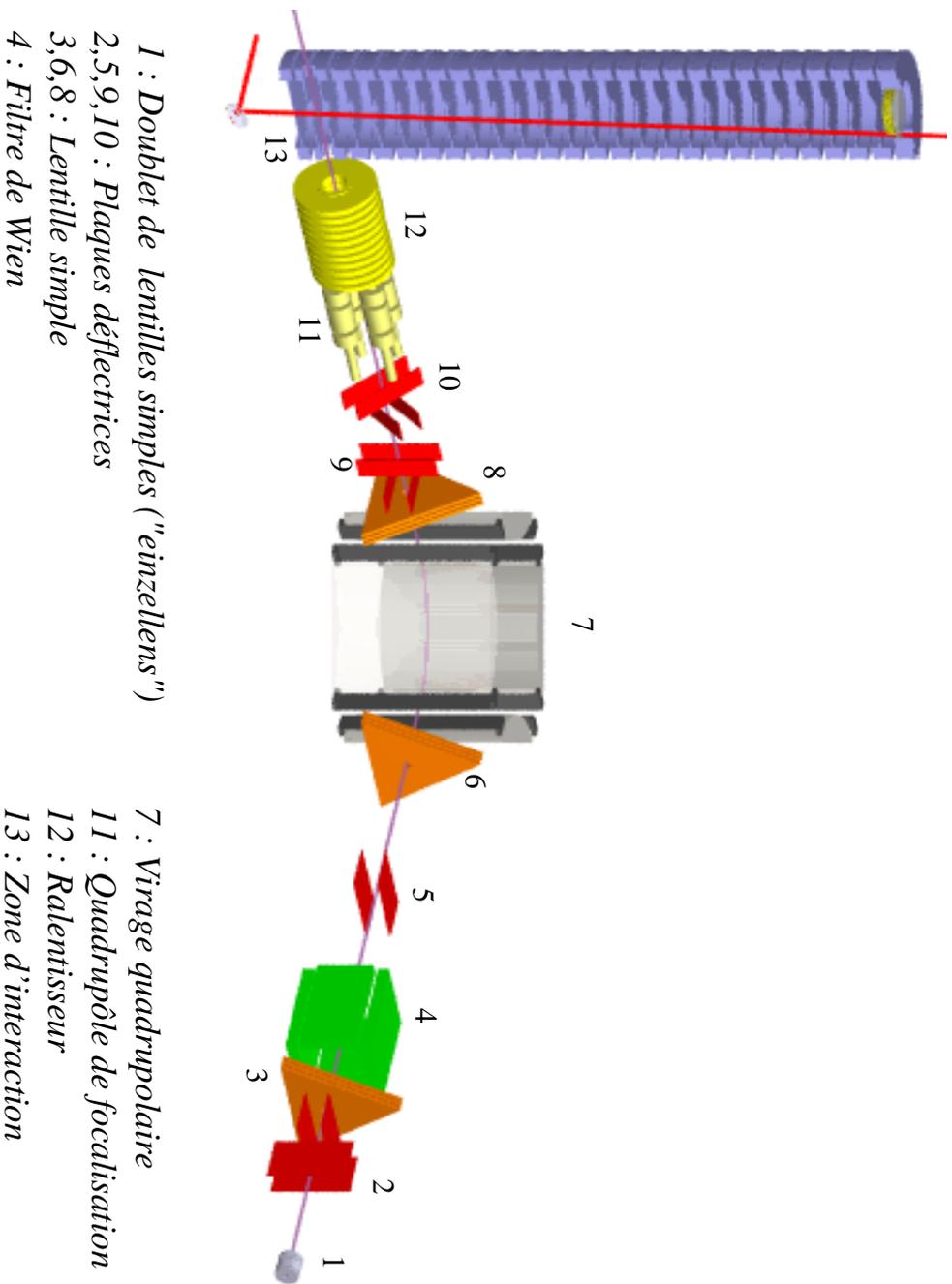


FIG. 3.6 – Le jet d'ion est collimaté et dirigé dans la zone d'interaction par une série de lentilles et de plaques défectrices. Un filtre de Wien sert à sélectionner les espèces suivant leur rapport masse/charge. Le laser coupe le jet d'ion en bas de la colonne de champ électrique.

plus très élevé. Une fente réglable permet d'augmenter la résolution angulaire, et donc la résolution du filtre.

Une nouvelle paire de plaques défectrices et une lentille simple recentrent le jet avant son entrée dans la seconde chambre. Une coupe de Faraday placée derrière le virage quadrupolaire et reliée à un picoampèremètre permet d'optimiser les réglages des défectrices, des lentilles et des paramètres de la source en recueillant le jet d'ions lorsque le quadrupôle n'est pas allumé. Cette première étape du réglage permet aussi de trouver les réglages du filtre de Wien qui laissent passer l'espèce souhaitée.

Le virage quadrupolaire fait prendre aux ions du jet un virage à 90° . Les réglages sont alors optimisés à l'aide d'une deuxième coupe de Faraday placée derrière la colonne de champ électrique. Ce virage sert à éliminer les neutres du jet, certains ions ayant été neutralisés au cours de collisions subies après l'extraction de la source. Il est constitué de quatre électrodes, telles que deux électrodes opposées aient un potentiel de même signe, et deux électrodes voisines des potentiels de signes opposés. Les valeurs des potentiels sont ajustées pour que les ions prennent un virage de 90° : elles sont typiquement de l'ordre de ± 1500 V pour 2 d'entre elles et ± 100 V pour les 2 autres. Les atomes neutres, qui ne subissent pas l'influence du champ, ne sont pas déviés. De nouvelles neutralisations d'ions peuvent se produire sur le reste du trajet, mais le vide différentiel rend leur nombre plus limité. Cette diminution du nombre de neutres permet d'éviter un bruit additionnel provoqué par le détachement d'électrons de la paroi par collision avec les particules.

Une nouvelle série de lentilles et de défectrices permet ensuite un meilleur guidage du jet vers la troisième chambre. Deux dernières paires de défectrices et une "lentille quadrupolaire" permettent de diriger et de focaliser le jet au centre de la zone d'interaction. Un ralentisseur diminue la vitesse des ions afin de limiter la dérive des électrons éjectés (ainsi que décrit au paragraphe 2.3, l'effet d'entraînement du jet décale la tache et celle-ci risque de se retrouver hors de la zone de détection). Ce dispositif est constitué de onze électrodes équidistantes, dont le potentiel varie exponentiellement de 0 à une tension variable de l'ordre de -700 V. L'énergie cinétique des ions passe ainsi de 1200 eV (l'énergie d'accélération initiale) à 500 eV environ. Pour Si^- et OH^- , cela correspond à une vitesse d'à peu près 59 km.s^{-1} et 77 km.s^{-1} respectivement.

Le vide est assuré par 3 pompes turbomoléculaires placées respectivement dans les 3 chambres. Les deux premières sont reliées à la même pompe primaire. Celle de la zone d'interaction possède sa propre pompe primaire. Un refroidissement par azote liquide autour de la zone d'interaction et du filtre de Wien améliore le vide. Juste après la chambre source, il est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa (autour de 10^{-5} – 10^{-6} Torr), selon les conditions adoptées pour la décharge (cette mesure se fait en sortie de la chambre source : à l'intérieur, la pression est plus élevée). La pression dans la deuxième chambre est de l'ordre de 5.10^{-6} Pa, et elle diminue en dessous de 10^{-6} Pa dans la zone d'interaction.

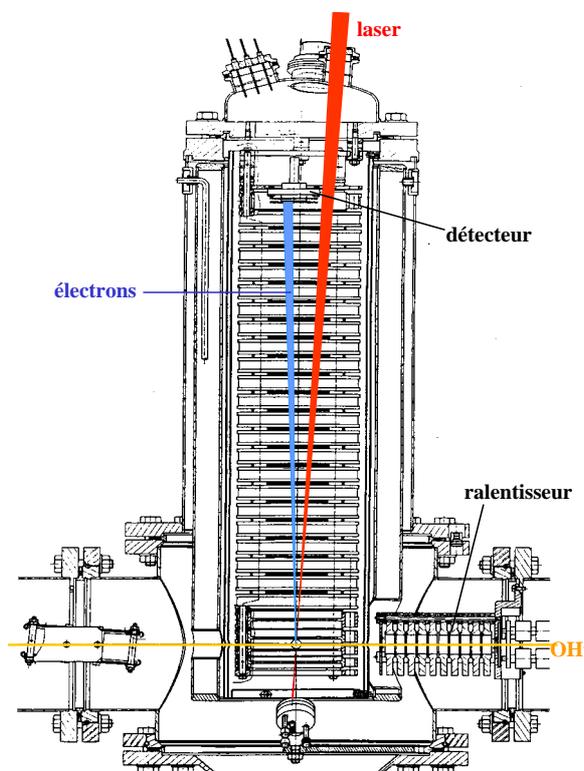


FIG. 3.7 – La colonne est constituée de 28 plaques de 12 cm de diamètre. Le trou central, qui permet de laisser passer les photoélectrons, a un diamètre de 27 mm. Pour limiter les perturbations du champ dues aux effets de bords, l'épaisseur de l'électrode décroît quand on s'approche de l'ouverture centrale : au bord du trou, elle est de 0,5 mm

3.1.5 Zone d'interaction

Colonne de champ uniforme

L'uniformité du champ est déterminante pour que l'image d'interférence soit agrandie sans déformation. Par ailleurs, il est nécessaire de se protéger des champs magnétiques : une double chemise en μ -métal entoure la colonne pour limiter les champs parasites.

La hauteur effective h de la colonne est de 539 mm (c'est-à-dire la hauteur sur laquelle est créé le champ électrique). Pour avoir un champ électrique constant sur une telle distance, on utilise une série de plaques parallèles en acier inoxydable (voir figure 3.7). On fixe les tensions appliquées aux électrodes extrêmes, V_{haut} et V_{bas} . Les potentiels des plaques intermédiaires sont alors fixés par un pont diviseur de tension, dont les résistances sont

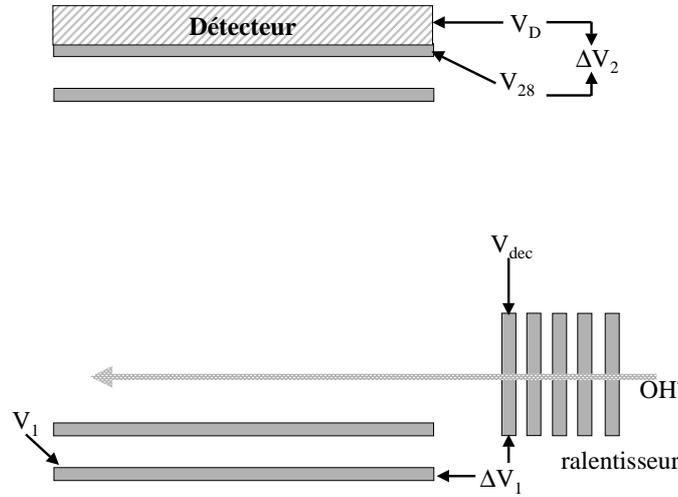


FIG. 3.8 – L'alimentation nous donne les valeurs de 4 tensions à 1 V près (V_1 , V_{28} , V_D et V_{dec}) ainsi que deux différences à 0,1 V près ($\Delta V_1 = V_{28} - V_D$ et $\Delta V_2 = V_{dec} - V_1$). On a donc une mesure directe de V_1 ainsi qu'une mesure indirecte $V_{dec} - \Delta V_2$ et une mesure directe de V_{28} ainsi qu'une mesure indirecte $V_D + \Delta V_1$

connues à 0,1% près. Les 28 électrodes sont réparties en 3 séquences. En partant du bas de la colonne :

- les plaques 1 à 4 sont espacées de 14 mm, et les 3 résistances du pont diviseur de tension sont de 100 k Ω .
- Les plaques 4 à 27 sont espacées de 21 mm, et les 23 résistances du pont diviseur de tension font 150 k Ω .
- Les plaques 27 et 28 sont espacées de 14 mm et la résistance du pont diviseur de tension est de 100 k Ω . L'électrode 28 sert de support au détecteur

La zone d'interaction se trouve à mi-distance entre les troisième et quatrième plaques, à 514 mm du détecteur. Les chemises en μ -métal sont mises au même potentiel V_r que la dernière électrode du ralentisseur. Pour ne pas perturber le jet, on met la zone d'interaction à un potentiel identique c'est à dire qu'on choisit les tensions V_r , V_{haut} et V_{bas} telles que

$$V_{bas} = V_r - \frac{R_1}{R} (V_{haut} - V_{bas}) \text{ et } V_{haut} = V_r + \frac{R_2}{R} (V_{haut} - V_{bas})$$

où R_1 est la résistance entre le bas de la colonne et le centre de la zone d'interaction, soit 250 k Ω , R_2 est la résistance entre le centre de la zone d'interaction et le haut de la colonne, soit 3600 k Ω , et R est la résistance totale de la colonne, soit 3850 k Ω .

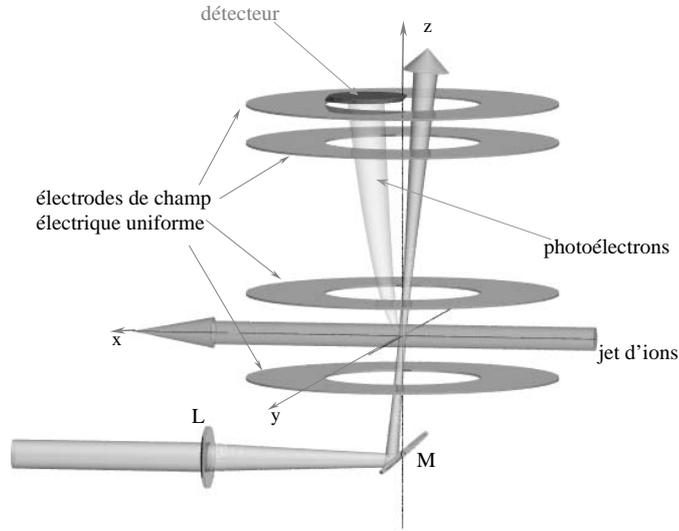


FIG. 3.9 – *Interaction laser-jet* : le faisceau laser est focalisé sur le jet à l'aide d'une lentille L . Auparavant, il a été réfléchi par un miroir afin de traverser le jet suivant la verticale. Le laser fait un angle d'environ 3° avec la verticale afin de ne pas illuminer le détecteur.

L'alimentation nous donne la valeur des tensions à 3 hauteurs, avec une précision de 1 V : au niveau du détecteur (V_D), au niveau de la plaque 28 (V_{28}), au niveau de la plaque 1 (V_1). Elle nous donne également, avec la même précision, la tension du bout des plaques de décélération (V_{dec}). Par ailleurs, elle fournit les valeurs des différences $\Delta V_1 = V_{28} - V_D$ et $\Delta V_2 = V_{dec} - V_1$ avec une précision de 0,1 V. La figure 3.8 récapitule ces mesures.

Pour tous les travaux publiés jusqu'à maintenant, le champ électrique de la colonne était évalué par $F = (V_{28} - V_1) / h$. On a supposé qu'une meilleure estimation des tensions sur les plaques 1 et 28 étaient données par $(V_1 + V_{dec}) / 2 + (V_1 - V_{dec}) / 2$ et $(V_{28} + V_D) / 2 + (V_{28} - V_D) / 2$ et respectivement. Pour cette thèse, le champ a donc été estimé en prenant $F = [(V_{28} - V_1) / 2 + (V_D + \Delta V_1) / 2 - (V_{dec} - \Delta V_2) / 2] / h$.

Interaction jet-laser

La source d'électron est l'intersection du jet d'ion et du laser. Pour ne pas brouiller les images par une addition incohérente due à l'expansion de la source, la plus grande dimension transverse de ce volume d'interaction doit être inférieure à l'interfrange. La figure 3.9 donne le schéma du dispositif. La lentille L permet de focaliser le faisceau laser sur le jet d'ion (il converge alors avec un waist de l'ordre de $30 \mu m$). Un miroir renvoie le faisceau laser vers la verticale : ainsi, les dimensions transverse de la source sont celles du waist du laser. La hauteur du volume source est donnée par le diamètre du jet d'ions soit

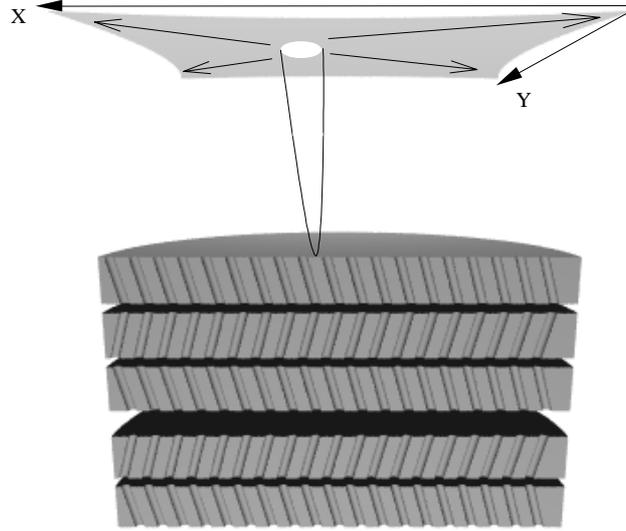


FIG. 3.10 – Les 5 galettes de microcanaux créent un nuage électronique centré autour de la position de l'électron incident. Les courants induits par le nuage d'électrons arrivant sur la surface de l'anode résistive permettent de déterminer leur centre de gravité.

environ $600 \mu\text{m}$, ce qui est négligeable devant la hauteur de vol ($z_0 = 514 \text{ mm}$).

Les réglages transverses de la lentille L sont faits en optimisant le signal recueilli sur le détecteur d'électrons placé en haut de la colonne. La distance entre la lentille et le jet d'ion est obtenue en recherchant la position à laquelle l'image d'interférence est la mieux définie.

Une inclinaison amène un décalage Doppler (l'énergie vue par les ions n'est pas l'énergie des photons mesurée par le lambda-mètre). Or l'incertitude sur la position entre le laser la verticale ne nous permet pas de connaître ce décalage avec précision. Afin de pouvoir faire une étude quantitative de nos résultats, nous utilisons un système de double passage laser, qui est décrit au paragraphe 3.2.2. Par ailleurs, les ouvertures angulaires du faisceau laser et du jet d'ion apportent un élargissement Doppler qui a été estimé à 900 MHz, ce qui diminue le contraste des images (voir le paragraphe 2.4.1).

3.1.6 Détection

La position d'arrivée des électrons est déterminée par un détecteur Quantar Technology composé de cinq galettes de microcanaux couplées à une anode résistive (voir figure 3.10). La largeur d'appareil est de $65 \mu\text{m}$. L'étendue de la source (donnée par le waist du laser, soit une trentaine de μm) donne une largeur d'appareil totale de $72 \mu\text{m}$.

La différence de potentiel entre la première et la dernière galette est de l'ordre de 3600 V (la tension est à chaque fois calibrée pour optimiser le codeur de position). Les 5 galettes amplifient le signal électrique de l'électron incident par un facteur $5 \cdot 10^7$ environ. On obtient alors un nuage électronique centré sur la position de l'électron incident, et attiré par l'anode résistive. Lorsque ce nuage électronique l'atteint, il se crée un courant qui se répartit vers les quatre bornes de sortie. Comme la résistance est proportionnelle à la distance qui sépare le point d'impact de la sortie, la mesure des courants permet de retrouver la position du centre de gravité du nuage d'électrons. Cette position est alors envoyée à la carte d'acquisition du PC. Celle-ci étant lue toutes les secondes par le logiciel d'affichage, nous avons un suivi en temps réel de la formation des interférences.

La résolution temporelle de ce détecteur est d'environ $10 \mu s$: si deux électrons arrivent dans un intervalle de temps inférieur, on obtiendra soit la position moyenne des deux impacts, soit un rejet de comptage. C'est pourquoi les sources excitatrices utilisées sont des lasers continus. Les lasers pulsés risquent de détacher plusieurs ions négatifs avec un écart temporel inférieur à $10 \mu s$ et les électrons arrivant sur le détecteur ne pourront pas être séparés.

3.2 Traitement des images

Un procédé d'ajustement à deux dimensions des images d'interférences permet de déterminer l'énergie cinétique des électrons. En effet, au chapitre 2.2, on a vu que la répartition spatiale des particules est très sensible à leur énergie cinétique. Le nombre d'anneaux est ainsi proportionnel à $\epsilon^{3/2}$ (voir tableau 2.1), ce qui permet de mesurer l'énergie cinétique ϵ des électrons. Comme nous connaissons la longueur d'onde du laser, nous pouvons en déduire l'énergie du seuil de détachement. Il est notable que les expériences classiques de photodétachement correspondent en fait à une mesure du rayon de la tache d'interférence. Or ce rayon, proportionnel à $\epsilon^{1/2}$ (voir tableau 2.1), est moins sensible à l'énergie cinétique des électrons que le nombre d'anneaux : les mesures interférométriques par ajustement des images donnent donc des résultats particulièrement précis.

3.2.1 Ajustement suivant le modèle de l'électron libre

Principe de l'ajustement

Des programmes informatiques ont été conçus pour ajuster les images en supposant que la répartition radiale des électrons est une fonction d'Airy

$$j_{z_0} \approx j_0 Ai^2 \left(-\frac{2a - \xi}{2\lambda_0} \right) \approx j_0 Ai^2 \left[\frac{1}{\lambda_0} \left(\frac{R^2}{4z_0} - a \right) \right]$$

(équation 2.7 du chapitre 2, obtenue dans le cadre du modèle de l'électron libre). Il a cependant fallu prendre en compte de nombreux phénomènes perturbateurs [96]. Une première étape consiste à procéder à un ajustement géométrique de la figure d'interférences afin de trouver son centre, son ellipticité (les images ne sont pas parfaitement circulaires, probablement à cause de perturbations provoquées par un champ magnétique résiduel et l'inhomogénéité du champ électrique), l'angle de l'ellipse avec l'axe (Ox) et une première valeur de l'énergie des électrons.

Les paramètres géométriques (centre de la tache, ellipticité et direction de l'ellipse) sont ensuite gelés, et une deuxième étape permet de prendre progressivement en compte d'autres phénomènes perturbateurs, par convolution avec des fonctions gaussiennes :

- Deux convolutions spatiales suivant les axes X et Y permettent de tenir compte de l'étendue de la source, de la résolution finie du détecteur et des légères fluctuations spatiales du champ électrique hors de l'axe de la colonne.
- Une convolution énergétique permet de prendre en compte la dispersion en énergie provoquée par effet Doppler (comme le faisceau laser et le jet d'ions ont une ouverture angulaire finie, l'effet Doppler vu par les ions varie).

On désigne l'ensemble des paramètres par \mathbf{A} (leur liste est donné tableau 3.1, les vecteurs de coordonnées du pixel i par x_i , et l'ensemble de ces vecteurs par \mathbf{x} . L'image expérimentale fournit les intensités I_i de chaque pixel, et l'ensemble de ces valeurs est appelé \mathcal{I} . La répartition des électrons se fait suivant une loi poissonnienne, équivalente à une loi gaussienne quand le nombre de particules est grand. La densité de probabilité $P_i(I)$ d'avoir une intensité I au pixel i est donc modélisée par une gaussienne d'écart-type $\sigma_i = \sqrt{I_i}$

$$P_i(I) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(I_i - I)^2}{2\sigma_i^2}}$$

On cherche à reproduire la répartition d'intensité par une fonction $\mathcal{I}(x, \mathbf{A})$ de \mathbf{x} et de \mathbf{a} . La densité de probabilité $P(\mathbf{a})$ d'avoir une répartition d'intensité $\mathcal{I}(x, \mathbf{A})$ est un produit de N gaussiennes (où N est le nombre total de pixels)

$$P(\mathbf{A}) = \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(I_i - \mathcal{I}(x_i, \mathbf{A}))^2}{2\sigma_i^2}}$$

La quantité à minimiser est le χ^2

$$\sum_{i=1}^N \frac{(I_i - \mathcal{I}(x_i, \mathbf{A}))^2}{\sigma_i^2}$$

et les ajustements sont des ajustements aux moindres carrés.

| Description du paramètre | | Nom du paramètre | Première étape | Deuxième étape |
|--|------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| Fond continu | \mathcal{I}_0 | A[0] | N | N |
| Constante de normalisation globale | C | A[1] | N | N |
| Energie cinétique initiale | ϵ | A[2] | N | N |
| Paramètre d'ellipticité suivant (Ox) | C_1 | A[3] | N | G |
| Paramètre d'ellipticité suivant (Oy) | C_2 | A[4] | N | G |
| Abscisse du centre de l'image | X_0 | A[5] | N | G |
| Ordonnée du centre de l'image | Y_0 | A[6] | N | G |
| Angle entre le grand axe de l'ellipse et (Ox) | α | A[7] | N | G |
| Résolution spatiale suivant l'axe (Ox) | R_x | A[8] | G | N |
| Résolution spatiale suivant l'axe (Oy) | R_y | A[9] | G | N |
| Tension appliquée à la colonne | V | A[10] | G | G |
| Hauteur effective de la colonne (0,539 m) | h | A[11] | G | G |
| Hauteur de vol des électrons (0,514 m) | z_0 | A[12] | G | G |
| Dimension du pixel (26 μm) | d | A[13] | G | G |
| Facteur de dilatation géométrique de l'argument de la fonction d'Airy | f | A[14] | G | N |
| Angle de flou (incertitude sur α) | δ | A[15] | G | N |
| Résolution énergétique | $\delta\epsilon$ | A[16] | G | N |

TAB. 3.1 – Ensemble des 17 paramètres du programme d'ajustement. Dans les 2 dernières colonnes, un G signifie que le paramètre est gelé pendant toute l'étape, tandis qu'un N signifie que le paramètre a été dégelé pendant le processus d'ajustement (un protocole a été mis au point pour optimiser les dégels progressifs des paramètres). La première étape est un ajustement géométrique, tandis que la deuxième étape prend en compte différents flous par convolution avec des gaussiennes. Certains paramètres (de A[10] à A[13]) ont une valeur fixée par les conditions expérimentales

L'algorithme utilisé est celui de Levenberg-Marquardt (décrit dans sa thèse par C. Valli [96]). C'est une méthode itérative qui combine un algorithme de convergence rapide ("méthode de plus grande pente") et un algorithme qui donne de meilleurs résultats, mais uniquement si l'on est déjà au voisinage d'un minimum ("développement de Taylor"). Le tableau 3.1 récapitule l'ensemble des paramètres ainsi que leur état ("gelé" ou "non gelé") à la fin des deux étapes de l'ajustement, géométrique et avec convolutions.

Mélange d'images

Lorsque plusieurs états initiaux ou finals sont possibles, il y a plusieurs seuils, qui correspondent à différentes énergies de détachement. C'est notamment le cas lorsqu'existe une structure hyperfine ou une structure fine (comme dans le cas du silicium : voir chapitre 4), ou quand il y a différents états de rotation-vibration (cas moléculaire : voir le chapitre 5 sur OH). Dans ce cas, lorsqu'on donne suffisamment d'énergie, le détachement se produit suivant plusieurs voies : on a alors une addition incohérente d'images d'interférences correspondant à des énergies cinétiques électroniques différentes.

Lorsque les énergies sont assez éloignées, les seuils de détachement les plus bas, qui correspondent à des électrons d'énergies cinétiques les plus élevées, ajouteront un fond continu qui n'empêchera pas l'ajustement de l'image suivant la procédure expliquée au paragraphe précédent.

En effet, l'interfrange diminue lorsque l'énergie cinétique des électrons augmente (voir le paragraphe 2.4). On a en fait :

$$i_{moy} = 3\pi\hbar\sqrt{\frac{|q|Fz_0}{2m}}\frac{1}{\epsilon}$$

Si l'énergie est trop élevée, la résolution du détecteur ne permet plus de distinguer les anneaux (une énergie de quelques cm^{-1} suffit). Il faut aussi que l'anneau extérieur soit assez loin pour que l'on puisse négliger l'augmentation d'intensité qu'il induit dans son voisinage : si tel est le cas, on peut considérer qu'on a juste un fond continu supplémentaire. C'est ce qu'on obtient pour les seuils de structure fine du silicium, ainsi que pour de nombreux seuils de détachement de OH^- . L'image de gauche de la figure 3.11 est un exemple d'un cas de détachement suivant des voies multiples : seuls les électrons correspondant à la branche R3(0) ont une énergie assez faible pour que les anneaux d'interférence soient détectables. Les franges des autres seuils ne sont pas détectables, et les anneaux "classiques" sont assez éloignés. On peut donc découper l'image centrale pour l'ajuster, sans tenir compte des autres branches de détachement ouvertes : elles apportent uniquement un bruit de fond supplémentaire.

Lorsque les seuils sont trop proches, cette séparation n'est plus possible. L'image de droite de la figure 3.11 est un cas limite : les seuils R3(5) et R1(3) ne sont séparés que

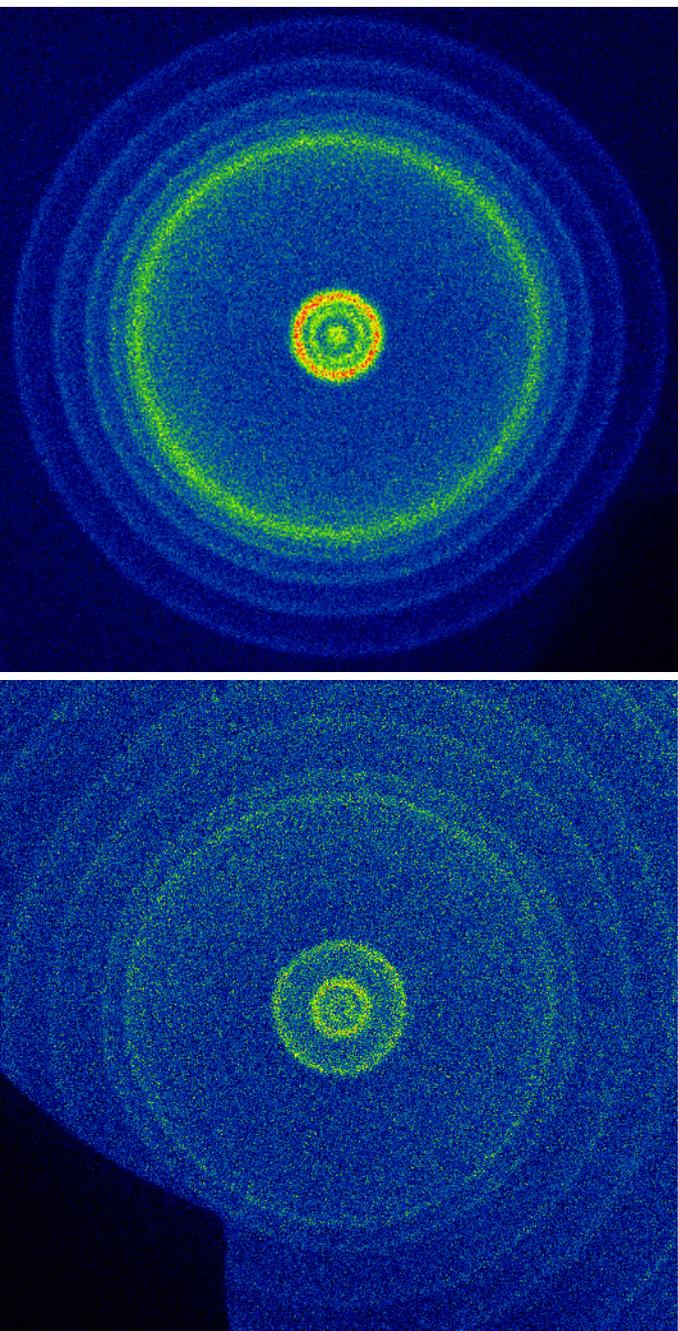


FIG. 3.11 – Images obtenue par détachement de OH^- avec des longueurs d'onde de 679 352,50 pm pour l'image de gauche et 668 956,20 pm pour l'image de droite. Dans le premier cas, la figure d'interférence centrale correspond au seuil $R3(0)$ (pour les notations, voir le paragraphe 5.2). Les plus grand cercles correspondent au détachement suivant la bande $Q3$ (le cercle le plus intense est dû au phénomène de retournement de bande : voir le paragraphe 5.2.2). L'interfrange est trop petit pour que les franges soient détectables, mais les cercles extrêmes, intersections des paraboloïdes limites et du détecteur (voir paragraphe 2.1.1, sont visibles. Dans le deuxième cas, la figure d'interférence centrale correspond au seuil $R3(5)$. Les plus grands cercles correspondent au détachement suivant des seuils moins énergétiques : le plus petit est le seuil $R1(3)$, et on distingue aussi les seuils $S1(0)$, $R1(2)$, $R3(4)$ et $R1(1)$.

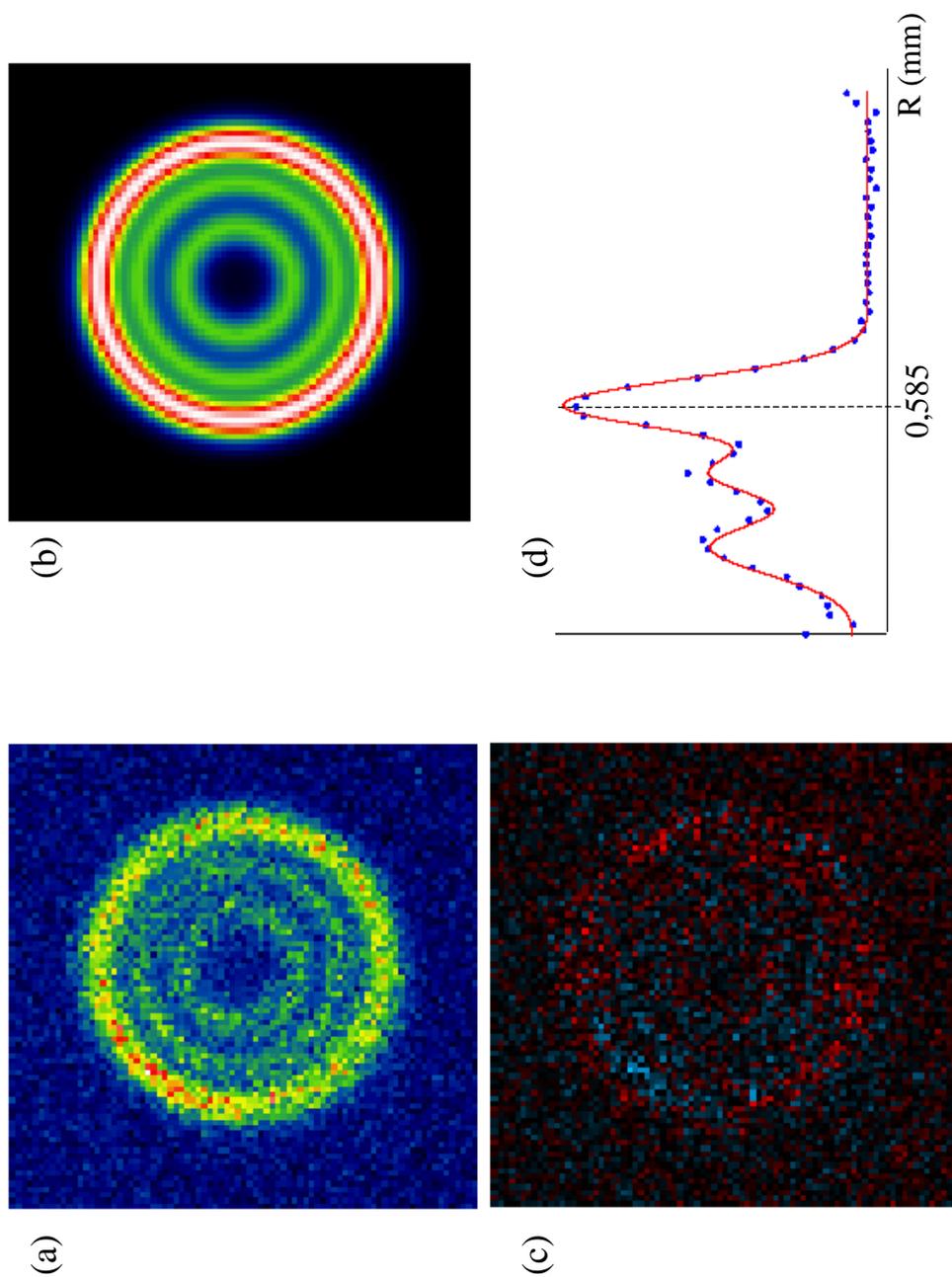


FIG. 3.12 – Ajustement d'une image obtenue avec des ions Si^- . Le champ électrique était de $427 \pm 4 \text{ V.m}^{-1}$, et la longueur d'onde du laser $892.213,28 \text{ pm}$. (a) est l'image expérimentale et (b) le résultat de l'ajustement. (c) est la différence entre les deux, et (d) donne l'ajustement radial.

de $2,28 \text{ cm}^{-1}$ (on constate aussi que le bruit de fond est plus important que pour l'autre image, ce qui s'explique par le fait qu'étant à plus grande énergie, on détache beaucoup plus de seuils), et l'ajustement de R1(3) est tout juste encore possible. Lorsque les écarts et les intensités relatives des différents seuils sont bien connus, il est possible de modifier le programme d'ajustement pour y introduire une sommation des répartitions électroniques correspondant à chaque branche. C'est le cas par exemple de la structure hyperfine de $^{17}\text{O}^-$ (voir l'article de Valli & al [96]). Dans le cas de molécules, les intensités relatives des branches de rovibrations sont moins bien connues : c'est pourquoi nous n'avons pas traité de données correspondant à un mélange de seuils. Pour cela, il faudrait modifier le programme d'ajustement en lui rajoutant les écarts et les poids des branches comme paramètres ajustables. Or les programmes sont actuellement écrits en pascal, et la limitation de ce langage en mémoire dynamique rend impossible une telle modification. Il est nécessaire de changer de langage de programmation pour traiter les images imbriquées, et les résultats exposés dans cette thèse se limitent aux seuils de détachement de OH^- assez bien séparés pour être traités indépendamment.

Exemple d'ajustement

L'image 3.12 est un exemple d'ajustement d'une image expérimentale. Celle-ci a été obtenue par détachement selon le seuil A du silicium (voir paragraphe 4 pour les notations concernant le silicium). L'image (a) est l'image expérimentale, et l'image (b) est le résultat de l'ajustement bi-dimensionnel. (c) correspond à la soustraction des images (a) et (b) : elle permet de vérifier la qualité de l'ajustement. La marque du cercle extérieur correspond probablement à une saturation du détecteur. Le graphe (d) permet de comparer l'ajustement radial (en rouge) avec les points expérimentaux (en bleu) : ces derniers n'ont pas été obtenus par une simple coupe de l'image, mais en moyennant suivant des ellipses les points expérimentaux obtenus à deux dimensions (afin de tenir compte de la géométrie de la figure).

L'ajustement a permis d'évaluer l'énergie cinétique des électrons qui ont dessiné cette image à $0,926 \pm 0,008 \text{ cm}^{-1}$ (pour l'évaluation des incertitudes, voir les paragraphes suivants).

3.2.2 Mesure de seuils de détachement

L'ajustement nous permet de mesurer l'énergie cinétique des électrons détachés. Si l'on connaît l'énergie du laser, on peut donc en déduire l'énergie du seuil. Sur la figure 3.13, on a ainsi l'affinité électronique par soustraction entre l'énergie du laser et l'énergie cinétique électronique mesurée.

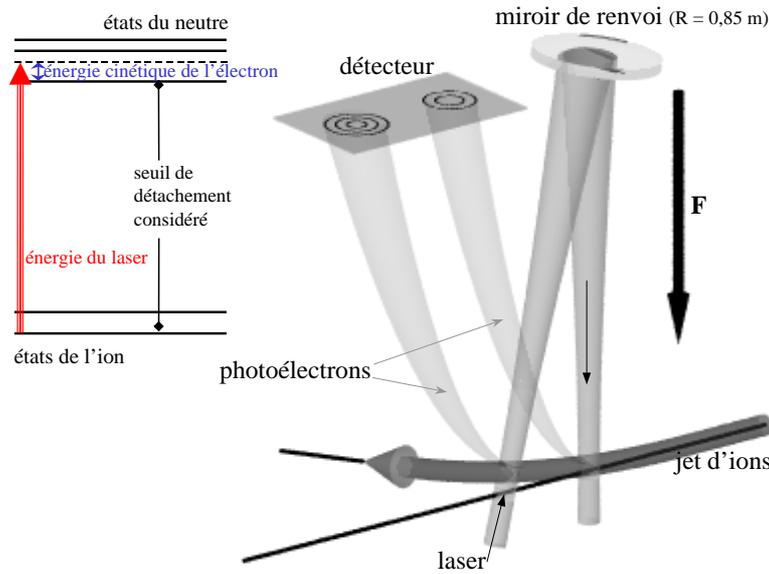


FIG. 3.13 – Le seuil de détachement (ici, l'affinité électronique: les états final et initial sont les états fondamentaux de l'ion et du neutre) est obtenu par soustraction de l'énergie cinétique des électrons de celle du laser. Mais du fait de l'effet Doppler, la longueur d'onde vue par les ions n'est pas celle mesurée par lambdamétrie. C'est pourquoi on utilise un miroir qui réfléchit le faisceau laser pour lui faire croiser le jet d'ion une deuxième fois. On a ainsi deux taches dont on moyenne les énergies (voir paragraphe 3.2.2). Ici, le double passage est représenté dans la configuration "aval-amont" : le premier passage du laser se fait en aval du jet par rapport au deuxième.

Effet Doppler

En fait, il n'est pas possible de connaître précisément l'énergie lumineuse vue par les électrons, car l'effet Doppler dépend sensiblement de l'angle entre le laser et le jet d'ions. Or l'angle entre le laser et la verticale ne peut pas être connu avec une précision supérieure à quelques degrés. Par ailleurs, la courbure du jet d'ions lui donne une direction différente de l'axe horizontal de la chambre d'interaction.

C'est pourquoi on utilise une configuration en double passage laser : un miroir de renvoi situé en haut de la colonne réfléchit le faisceau laser qui traverse une deuxième fois le jet (voir figure 3.13). On a ainsi deux sources d'électrons constituées par les deux intersections du laser avec le jet. L'effet Doppler est différent dans les deux cas, ce qui donne naissance à deux images correspondant à des énergies cinétiques différentes (figure 3.14). Le paragraphe suivant montre qu'il est possible de déduire l'énergie seuil réelle des deux énergies cinétiques et de l'énergie du laser. Pour la suite, on appelle "aval-amont" les configurations telles que

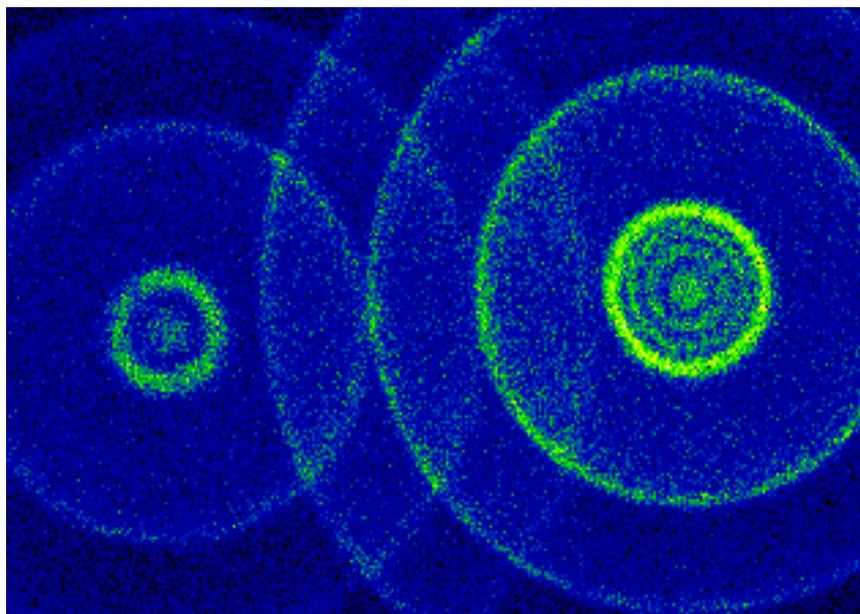


FIG. 3.14 – Image obtenue par détachement de OH^- suivant le seuil $Q3(4)$ (pour les notations, voir le paragraphe 5.2). On a une image double car le laser traverse deux fois le jet d'ions. Les plus grands cercles correspondent au détachement suivant les branches $Q3(3)$, $Q3(2)$, et $Q3(1)$, par ordre de taille croissante: leurs anneaux d'interférences sont trop petits pour être détectables, et ils ajoutent un fond continu. La figure d'interférences de droite, qui montre 3 anneaux sombres, a été dessinée par des électrons plus énergétiques que la figure de gauche qui ne possède qu'un anneau noir: c'est une conséquence de la différence d'effet Doppler entre les deux passages.

le premier passage du laser se fasse en aval du jet par rapport au deuxième (c'est le cas dessiné figure 3.13), et "amont-aval" le cas contraire.

Traitement d'une image double

Chaque acquisition donne deux images correspondant à deux effets Doppler différents, et donc à deux énergies cinétiques différentes ϵ_i et ϵ_r ainsi que le montre la figure 3.14. L'indice i correspond au faisceau incident, tandis que l'indice r correspond à la tache donnée par le faisceau réfléchi.

Il est possible d'exprimer l'énergie seuil en fonction des énergies cinétiques correspondant aux deux taches, de leur distance et de la fréquence ν du laser. On note E_S l'énergie du

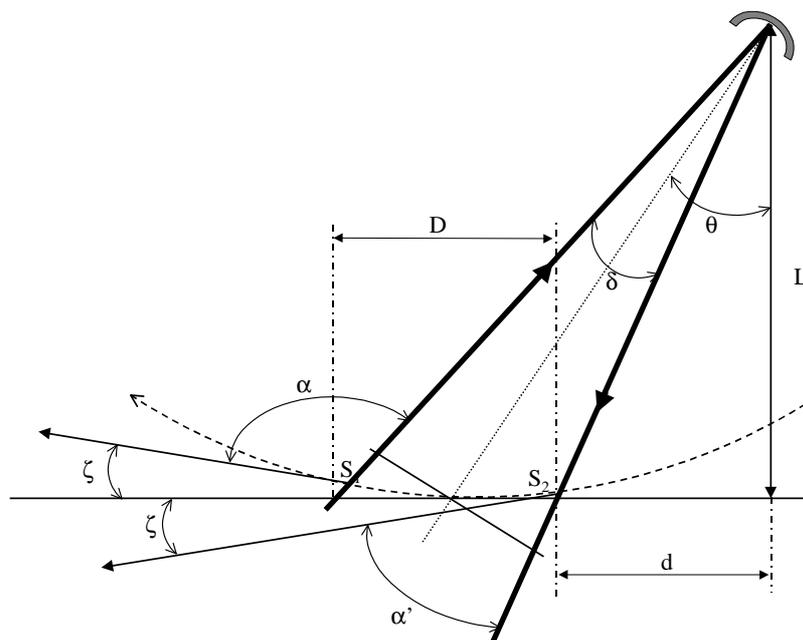


FIG. 3.15 – Représentation schématique du double passage. L'échelle n'est pas respectée. L est la distance du miroir au jet d'ion (à mi-chemin entre les deux points d'intersection S_1 et S_2 avec le laser, c'est à dire les deux sources d'électrons). D est la distance entre les abscisses des deux points source, et d celle entre les abscisses du miroir et du premier point d'intersection entre le laser et le jet. On a $D, d \ll L$. La distance du miroir aux deux points d'intersection du laser avec le jet est donc à peu près égal à L . L'écart angulaire entre les deux faisceaux est noté δ , et θ est l'inclinaison moyenne des deux faisceaux avec la verticale. ζ est l'angle entre la direction moyenne du jet et sa vitesse aux points d'intersection S_1 et S_2 avec le laser.

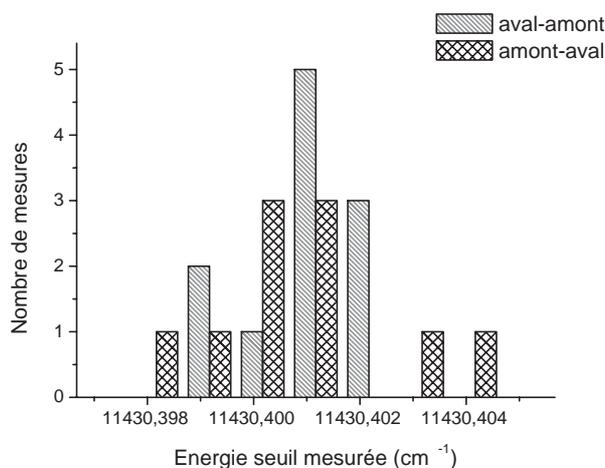


FIG. 3.16 – Répartition des énergies seuil mesurées dans les configurations "amont-aval" et "aval-amont" dans le cas d'un détachement selon le seuil C du silicium

seuil considéré. Les énergies cinétiques sont données par

$$\epsilon_i = \gamma h\nu (1 - \beta \cos\alpha) - E_S \text{ et } \epsilon_r = \gamma h\nu (1 - \beta \cos\alpha') - E_S$$

où $\beta = v/c$ et $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$ (v étant la vitesse du jet, et c la célérité de la lumière dans le vide). Les angles α et α' sont ceux que font les faisceaux laser incident et réfléchi avec le jet d'ions. A cause du champ électrique, les ions ont une trajectoire courbe entre les deux points d'impact, suivant un angle 2ζ tel que $\zeta = DF/4U$, U étant la tension d'accélération du jet dans la zone d'interaction. On appelle δ l'écart angulaire entre les deux faisceaux, et θ l'inclinaison moyenne des deux faisceaux avec la verticale. L'ensemble des notations utilisées pour le calcul qui va suivre sont explicitées dans la figure 3.15. En moyennant et en remplaçant les angles α et α' par

$$\alpha = \frac{\pi}{2} + \frac{\delta}{2} + \theta - \zeta \text{ et } \alpha' = \frac{\pi}{2} + \frac{\delta}{2} - \theta - \zeta$$

on obtient

$$E_S = \gamma h\nu \left(1 + \beta \sin \left(\frac{\delta}{2} - \zeta \right) \cos\theta \right) - \frac{\epsilon_i + \epsilon_r}{2}$$

δ et ζ sont petits devant 1, ce qui nous permet de faire l'approximation

$$\sin \left(\frac{\delta}{2} - \zeta \right) \approx \frac{\delta}{2} - \zeta \approx \frac{D \cos\theta}{2L} - \frac{DF}{4U}$$

D est une grandeur algébrique, positive dans les configurations "aval-amont" et négative dans les configuration "amont-aval". On suppose de plus que θ est très petit (il est typiquement de l'ordre de 3°). L'expression de l'énergie seuil devient alors

$$E_S = \gamma h\nu \left(1 + \beta \frac{D}{2} \left(\frac{1}{L} - \frac{F}{2U} \right) \right) - \frac{\epsilon_i + \epsilon_r}{2} \quad (3.1)$$

La figure 3.16 montre qu'avec l'utilisation de cette formule, il n'y a pas de biais systématique dans la mesure de l'énergie seuil dans les deux configurations "amont-aval" et "aval-amont" (C. Valli a montré dans sa thèse [96] qu'une distorsion apparaît si l'on ne prend pas en compte la courbure du jet).

3.3 Traitement d'une série d'images

3.3.1 Incertitudes

Les incertitudes seront données par la demi-longueur de l'intervalle de confiance à 95%, dans le cas de distributions supposées gaussiennes, soit 2σ , où σ est l'écart-type. Quatre

sources d'incertitude viennent s'ajouter à la dispersion statistique sur l'énergie cinétique des électrons calculée à partir de l'ajustement des figures d'interférences [10] :

- incertitude sur la longueur d'onde du laser : la valeur utilisée est la moyenne sur une trentaine de mesures effectuées par le lambdamètre au cours de l'expérience. La dispersion σ est de l'ordre de 0,1 pm soit, en unité de nombre d'onde, $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour OH et $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour Si. Pour prendre en compte une possible dérive du laser, l'incertitude finale est doublée et estimée à $4,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour OH et $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour Si.
- incertitude sur la distance entre les sources : elle est liée à la valeur du pixel, qui est de $26 \mu\text{m}$ à 2% près. L'incertitude associée est de $\pm 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ sur l'affinité électronique.
- incertitude sur la vitesse du jet d'ions : cette vitesse est connue à 1% près, ce qui donne une incertitude de $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ sur le premier ordre de la correction Doppler.
- erreur systématique potentielle sur le champ électrique : l'écartement entre les plaques est connu à 0,6% près, la tension délivrée à 0,2% près et les valeurs des résistances à 0,1% près. L'incertitude sur le champ est donc de 0,9%. Comme la valeur mesurée est en réalité le rapport $\epsilon^{3/2}/F$, l'incertitude sur l'énergie est de 0,6%.

La dispersion du laser est contenue dans l'estimation de la dispersion des mesures d'énergie seuil (voir le paragraphe suivant). Par contre, la possible dérive du laser, et les éventuelles erreurs sur la valeur du pixel et la vitesse du jet d'ions sont de possibles erreurs systématiques qui doivent s'ajouter. Plusieurs modèles peuvent prendre en compte l'erreur systématique sur le champ électrique : ils sont détaillés et discutés dans le paragraphe suivant.

3.3.2 Erreur systématique

Définitions et notations

Le traitement des images consiste à mesurer la phase maximale de chaque image, ce qui veut dire mesurer le rapport $\epsilon^{3/2}/F$. Une erreur éventuelle de 0,9% sur la valeur du champ électrique donne une possible erreur systématique de 0,6% sur l'énergie cinétique. Il s'agit d'en évaluer les répercussions sur la mesure de l'énergie seuil donnée par une double tache, en tenant compte du fait que les 2 images proviennent d'électrons d'énergies différentes.

On considère la mesure i d'un seuil d'énergie E_S , pour laquelle on a deux taches, $1i$ et $2i$. Pour chaque quantité on considère une "valeur réelle" Q_i , une mesure \mathcal{Q}_i et une erreur u_{Q_i} , cette dernière étant supposée distribuée suivant une gaussienne centrée en 0 et de variance σ_Q^2 indépendante de i .

Aux deux taches $1i$ et $2i$ correspondent donc les quantités données dans le tableau 3.2. Pour chaque quantité, on a $\mathcal{Q}_i = Q_i + u_{Q_i}$, à moins qu'il n'existe une erreur systématique ΔQ_i auquel cas $\mathcal{Q}_i = Q_i + u_{Q_i} + \Delta Q_i$. On note \hat{Q}_i l'estimation de Q_i et $\overline{\mathcal{Q}}$ la moyenne

| Quantité réelle | Mesure | erreur associée | variance associée |
|---|---|---|--|
| Energie seuil $E_S = E_{l_i} - E_{c_i}$ | $\mathcal{E}_S = \mathcal{E}_{l_i} - \mathcal{E}_{c_i}$ | $u_{S_i} = u_{l_i} - u_{c_i}$ | $\sigma_{E_S}^2 = \sigma_{E_l}^2 + \sigma_{E_c}^2$ |
| Energies cinétiques $E_{c_{i1}}$ et $E_{c_{i2}}$ | $\mathcal{E}_{c_{i1}}$ et $\mathcal{E}_{c_{i2}}$ | $u_{c_{i1}}$ et $u_{c_{i2}}$ | $2\sigma_{E_c}^2$ |
| Energie moyenne $E_{c_i} = \frac{E_{c_{i1}} + E_{c_{i2}}}{2}$ | $\mathcal{E}_{c_i} = \frac{\mathcal{E}_{c_{i1}} + \mathcal{E}_{c_{i2}}}{2}$ | $u_{c_i} = \frac{u_{c_{i1}} + u_{c_{i2}}}{2}$ | $\sigma_{E_c}^2$ |
| erreur systématique $\Delta E_{c_i} = K E_{c_i}$ | $\Delta \mathcal{E}_{c_i} = K \mathcal{E}_{c_i}$ | $K u_{c_i}$ | $K^2 \sigma_{E_c}^2$ |

TAB. 3.2 – Notations utilisées pour le traitement des erreurs. On suppose que la dispersion sur la mesure de l'énergie cinétique est la même quelle que soit la mesure i . On suppose la possible erreur systématique sur la mesure de l'énergie cinétique proportionnelle à la valeur réelle de celle-ci. Le facteur K est en réalité inconnu. Comme on a appelé $\sigma_{E_c}^2$ la variance associée à l'énergie moyenne et que les erreurs $u_{c_{i1}}$ et $u_{c_{i2}}$ sont indépendantes, la variance associée à l'énergie cinétique d'une tache simple est $2\sigma_{E_c}^2$.

sur l'ensemble des mesures ^a. Cette moyenne a un sens physique lorsque la quantité Q est constante (c'est le cas pour E_S), mais n'est qu'une définition mathématique si les Q_i varient d'une mesure i à l'autre (c'est le cas pour les énergies cinétiques électroniques E_{c_i}). Dans la première hypothèse, on peut estimer Q par $\hat{Q} = \overline{Q}$ et la variance de Q par $\hat{\sigma}_Q^2 = \sum (Q_i - \overline{Q})^2 / (N - 1)$: l'intervalle de confiance à 95% est alors donné par $[\hat{Q} - 2\hat{\sigma}_Q, \hat{Q} + 2\hat{\sigma}_Q]$

Traitement par majoration

L'ensemble des notations pour les différentes quantités utilisées est récapitulé dans le tableau 3.2. Comme l'énergie du seuil est donnée par $E_S = E_{l_i} - E_{c_i}$, on a

$$E_S = \mathcal{E}_{l_i} - \mathcal{E}_{c_i} - u_{S_i} + \Delta E_{c_i} \quad (3.2)$$

On considère un modèle suivant lequel la possible erreur systématique est proportionnelle à la valeur "vraie" de l'énergie selon un facteur K :

$$\Delta E_{c_i} = K E_{c_i}$$

K n'est pas connu, mais est supposé contenu dans une distribution caractérisée par une largeur K_0 (généralement une gaussienne d'écart type K_0 ou une distribution uniforme entre $-K_0$ et K_0).

a. c'est-à-dire que pour N mesures, $\overline{Q} = \frac{1}{N} \sum Q_i$

Classiquement, on conserve la même estimation qu'en l'absence d'erreur systématique, et on majore l'intervalle d'incertitude associé par $\pm K_0 \overline{\mathcal{E}_c}$, ce qui donne un intervalle de mesure

$$\left[\hat{E}_S - 2\hat{\sigma}_{E_S} - K_0 \overline{\mathcal{E}_c}, \hat{E}_S + 2\hat{\sigma}_{E_S} + K_0 \overline{\mathcal{E}_c} \right]$$

L'écart-type effectif total est donc $\hat{\sigma}_t = \hat{\sigma}_{E_S} + K_0 \overline{\mathcal{E}_c}/2$. On peut remarquer que cette approche revient à estimer l'erreur systématique maximum à partir des mesures \mathcal{E}_{c_i} qui sont elles-mêmes entachées d'erreur systématique.

Si on essaie de s'affranchir de ce biais dans l'évaluation de l'erreur systématique en remplaçant $\Delta \mathcal{E}_{c_i}$ par $K E_{c_i} = K (E_{l_i} - E_S)$ dans l'équation 3.2, on obtient

$$(1 + K)E_S = (1 + K)\mathcal{E}_{l_i} - \mathcal{E}_{c_i} - u_{S_i} - K u_{l_i}$$

ce qui modifie l'estimation de E_S

$$\hat{E}_S = \overline{\mathcal{E}_l} - \frac{\overline{\mathcal{E}_c}}{1 + K}$$

Une majoration donne alors l'intervalle de mesure

$$\left[\overline{\mathcal{E}_l} - \frac{1}{1 - K_0} \overline{\mathcal{E}_c} - 2\hat{\sigma}_{E_S}; \overline{\mathcal{E}_l} - \frac{1}{1 + K_0} \overline{\mathcal{E}_c} + 2\hat{\sigma}_{E_S} \right]$$

ce qui provoque un décalage du centre de l'intervalle de $K_0^2 \overline{\mathcal{E}_c}$ à partir du deuxième ordre en K_0 . En fait, le décalage du centre de l'intervalle n'est pas physique (en l'absence de précision, K a autant de chance d'être positif que négatif: la valeur la plus probable de l'énergie ne doit pas être décalée systématiquement vers les valeurs plus basses), mais il est normal que l'incertitude ajoutée négativement et l'incertitude ajoutée positivement soient différentes: comme l'erreur dépend de E_c , son estimation par $K_0 \mathcal{E}_c$ la surestime si $\mathcal{E}_c > E_c$ et la sous estime dans le cas contraire. On a donc des écarts-types effectifs différents suivant qu'ils doivent être ajoutés ou retranchés à la valeur la plus probable, et non un intervalle symétrique décalé: $\hat{\sigma}_{t_{\pm}} = \hat{\sigma}_{E_S} + (K_0 \pm K_0^2/2) \overline{\mathcal{E}_c}/2$. Cependant, les ordres de grandeurs donnés à la fin du paragraphe montrent que cette correction de second ordre est négligeable.

Traitement bayésien

On peut aussi raisonner en considérant que l'on a une mesure de $\Delta \mathcal{E}_{c_i}$ donnée par $K \mathcal{E}_{c_i}$: $\Delta E_{c_i} = \Delta \mathcal{E}_{c_i} + K u_{c_i}$. L'énergie conétique moyenne de la double tache est donnée

par $E_{c_i} = \mathcal{E}_{c_i} - u_{c_i} - \Delta E_{c_i} = \mathcal{E}_{c_i} - \Delta \mathcal{E}_{c_i} - (1 - K)u_{c_i}$. Au premier ordre en K , l'estimation de l'énergie seuil est donc donnée par

$$\hat{E}_S(K) = \overline{\mathcal{E}_l - \mathcal{E}_c} + K\overline{\mathcal{E}_c} \quad (3.3)$$

On ne connaît pas K , mais on suppose qu'il peut être modélisé par une distribution symétrique centrée sur une valeur K_S . Si $K_S = 0$, une moyenne sur ce facteur nous donnerait une estimation de l'énergie seuil identique à celle obtenue sans incertitude systématique

$$\hat{E}_S(K) = \overline{\mathcal{E}_l - \mathcal{E}_c}$$

Pour évaluer la dispersion supplémentaire due à l'incertitude systématique, on suppose maintenant que K est contenu dans une distribution gaussienne centrée sur K_S et de largeur K_0 , et que $\Delta \mathcal{E}_c | K$ est une distribution normale^b centrée sur KE_c et d'écart-type $K\sigma_{E_c}$. Cette approche est une approche bayésienne (l'absence d'information est traitée comme de l'aléatoire) [32]. On majore l'écart-type de la distribution de probabilité $\Delta \mathcal{E}_c | K$ par $K_0\sigma_{E_c}$. Il s'agit alors de recomposer une loi normale à partir des deux lois supposées :

- K , gaussienne centrée sur K_S et de variance K_0
- $\Delta \mathcal{E}_c | K$, gaussienne centrée sur KE_c et de variance $K_0^2\sigma_{E_c}^2$

L'équation 3.3 montre que lorsqu'on souhaite estimer l'énergie seuil par la moyenne de plusieurs mesures, seule la moyenne de l'erreur systématique nous intéresse. La loi normale associée à la moyenne de l'ensemble des mesures d'énergie seuil doit alors être recomposée à partir des deux lois suivantes :

- K , gaussienne centrée sur K_S et de variance K_0
- $\overline{\Delta \mathcal{E}_c} | K$, gaussienne centrée sur $K\overline{E_c}$ et de variance $K_0^2\sigma_{E_c}^2$ (en réalité, $K_0^2\sigma_{E_c}^2/\sqrt{N}$, où N est le nombre de mesures, mais on majore la dispersion).

Les formules 60 et 61 de l'annexe A.4.4 du chapitre 2 de Droesbeke & al [32] donnent le résultat dans un tel cas^c. On a une loi normale centrée sur $K_S\overline{E_c}$ et de variance

$$\sigma_{\overline{\Delta \mathcal{E}_c}}^2 = K_0^2\overline{E_c}^2 + K_0^2\sigma_{E_c}^2 \quad (3.4)$$

On retrouve bien qu'il n'y a pas de décalage pour l'énergie cinétique si $K_S = 0$, et l'estimation de l'énergie seuil est $\hat{E}_S(K) = \overline{\mathcal{E}_l - \mathcal{E}_c}$. La dispersion totale σ_t peut alors être estimée par :

$$\hat{\sigma}_t^2(K) = \hat{\sigma}_{E_S}^2 + K_0^2 \left(\hat{\sigma}_{E_c}^2 + \overline{\mathcal{E}_c}^2 \right)$$

b. la notation $\Delta \mathcal{E}_c | K$ indique une probabilité conditionnelle " $\Delta \mathcal{E}_c$ sachant K "

c. les hypothèses sont que la variance conditionnelle, ici $K_0^2\sigma_{E_c}^2$, soit constante et que la moyenne conditionnelle, ici $K\overline{E_c}$ soit linéaire suivant la variable aléatoire, qui est K dans notre problème. Ces conditions sont bien remplies.

| Approche | écart-type $\hat{\sigma}_t$ | ordre de grandeur |
|--|---|-------------------------------|
| Majoration classique | $\hat{\sigma}_{E_s} + K_0 \overline{\mathcal{E}_c} / 2$ | $7.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ |
| Majoration au deuxième ordre | $\hat{\sigma}_{E_s} + (K_0 + K_0^2/2) \overline{\mathcal{E}_c} / 2$ | $7.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ |
| Distribution normale sur K de largeur K_0 | $\sqrt{\hat{\sigma}_{E_s}^2 + K_0^2 \overline{\mathcal{E}_c}^2 + K_0^2 \sigma_{E_c}^2}$ | $6,5.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ |
| Distribution normale sur K de largeur $K_0/3$ | $\sqrt{\hat{\sigma}_{E_s}^2 + K_0^2 \overline{\mathcal{E}_c}^2 / 9 + K_0^2 \sigma_{E_c}^2 / 9}$ | $5,2.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ |

TAB. 3.3 – *Ecart-types effectifs à l'ordre 2 en K_0 dans le cas des différents modèles discutés dans ce paragraphe.*

En remplaçant $\overline{E_c}$ par $\overline{\mathcal{E}_c}$, on ne tient pas compte de l'erreur systématique qui décale la mesure. Cependant, l'erreur ainsi faite est négligeable devant la dispersion car elle est multipliée par K_0 . La correction à apporter serait d'ordre 2 suivant K_0 , et cette approximation est donc légitime (tout comme celle qui conduit à ne considérer que l'ordre 1 dans l'approche par majoration).

Le point de vue développé est en réalité un mélange de majoration et de point de vue Bayésien (l'absence d'information est traitée comme de l'aléatoire, mais la dispersion de $\overline{\Delta \mathcal{E}_c} | K$ a été majorée par $K_0^2 \sigma_{E_c}^2$). Les ordres de grandeurs donnés ci-dessous montrent que la dispersion ajoutée par l'erreur systématique est dominée par le terme linéaire en la moyenne de l'énergie : les majorations utilisées pour l'autre terme n'ont pas grande importance puisqu'elles apparaissent sur une partie négligeable de l'écart-type.

Comparaison des deux approches

Les ordres de grandeur des différentes quantités utilisées sont :

$$\hat{\sigma}_{E_s} \# 5.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\hat{\sigma}_l \# 2,2.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\hat{\sigma}_{E_c} = \sqrt{\hat{\sigma}_{E_s}^2 - \hat{\sigma}_l^2} \# 4,5.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\overline{\mathcal{E}_c} \# 0,7 \text{ cm}^{-1}$$

ce qui donne les écarts-types effectifs du tableau 3.3. Les approches par distribution sur

K donnent une dispersion réduite par rapport au traitement par majoration (bien que la dispersion de $\overline{\Delta\mathcal{E}_c}/K$ ait été majorée). $\hat{\sigma}_{E_c}$ est petit devant $\overline{\mathcal{E}_c}$, et $K_0\overline{\mathcal{E}_c}$ est de l'ordre de grandeur de $\hat{\sigma}_{E_c}$: l'ordre 2 en K_0 est bien négligeable.

Pour réellement comparer les deux modèles, il faut utiliser la gaussienne de largeur $K_0/3$ ^d. La surestimation de l'incertitude dans le cadre d'une approche par majoration est alors particulièrement manifeste. Nous donnons ici les résultats pour des gaussiennes de largeur K_0 et $K_0/3$: étant donnée la valeur utilisée pour K_0 , une approche complète par majoration aurait dû conduire à utiliser une loi uniforme sur $[-3K_0; 3K_0]$, mais les travaux menés jusqu'ici ont évalué l'incertitude par majoration à partir d'une loi uniforme entre $-K_0$ et K_0 . Cette sous-estimation de l'intervalle n'est pas grave, car les résultats obtenus par une distribution normale de largeur K_0 montrent que l'incertitude ajoutée était encore surestimée. Pour la suite, l'incertitude systématique sera évaluée par une gaussienne de largeur K_0 .

Si K n'est pas centré sur 0 mais sur une valeur K_S , il suffit de décaler chaque mesure i de la valeur $K_S\mathcal{E}_{c_i}$. Pour une estimation de l'énergie seuil, on doit donc ajouter la quantité $K_S\overline{\mathcal{E}_c}$ à la moyenne. Par ailleurs, la dispersion à ajouter est proportionnelle à la valeur de l'énergie cinétique moyenne : l'utilisation de moyennes ou de régressions pondérées est donc justifiée.

Le traitement bayésien peut être utilisé pour le traitement des erreurs liées à l'éventuelle dérive du laser, l'incertitude sur la valeur du pixel et celle sur la vitesse du jet d'ion. Le modèle est similaire, avec $K=0$: il suffit donc de faire des additions quadratiques des écarts-types associés. On voit bien sur cet exemple que le point de vue bayésien consiste à traiter l'absence d'information comme de l'aléatoire. On appelle σ_a l'écart-type total correspondant à ces sources d'erreur : $\sigma_a = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ pour OH (la possible dérive du laser est beaucoup plus grande que les autres sources d'erreur qui sont en fait négligeables). Si l'on veut traiter cette erreur de façon à limiter la possibilité de se trouver en dehors de l'intervalle, on peut élargir la gaussienne considérée en prenant l'intervalle de confiance à 3σ : la gaussienne d'écart-type $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ contient 99,7% des mesures, soit presque la totalité.

3.3.3 Estimation de l'énergie seuil

Pour chaque seuil de détachement, on a en fait une série d'images pour des énergies cinétiques différentes. On en déduit ainsi plusieurs estimations de l'énergie seuil, estimations

d. l'intervalle de confiance d'amplitude 3σ d'une gaussienne contient 99,7% des mesures, soit presque la totalité : lorsqu'on souhaite comparer les résultats obtenus dans les deux configurations, il est plus logique d'utiliser ce facteur 3 et de considérer soit des distributions uniforme et normale de largeur respectives K_0 et $K_0/3$, soit des distributions uniforme et normale de largeur respectives $3K_0$ et K_0 .

qui sont ensuite moyennées. L'intervalle de confiance à 95% est alors

$$\left[\hat{E}_S - 2\sigma ; \hat{E}_S + 2\sigma \right]$$

où

$$\hat{E}_S = \overline{\mathcal{E}_l} - \overline{\mathcal{E}_c}$$

est l'estimation de l'énergie seuil, l'énergie du laser de la i ème prise de données étant obtenue par la formule 3.1

$$\mathcal{E}_i = \gamma h\nu_i \left(1 + \beta \frac{D}{2} \left(\frac{1}{L} - \frac{F}{2U} \right) \right)$$

(voir le chapitre 3.2.2 sur le double passage). La variance totale est donné par

$$\hat{\sigma}^2 = \hat{\sigma}_a^2 + \hat{\sigma}_t^2$$

$\hat{\sigma}_t^2$ est une estimation de la dispersion des mesures, évaluée au paragraphe précédent et $\hat{\sigma}_a^2$ est la somme quadratique des incertitudes supplémentaires détaillées au paragraphe 3.3.1 (possible dérive du laser, incertitude sur l'écartement des taches et sur la vitesse du jet d'ions), soit $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de OH et $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de Si, car la dérive du laser domine.

3.3.4 Estimation des constantes moléculaires

Les énergies de rotations de l'ion sont modélisées par

$$E_J = BJ(J+1) - D(J(J+1))^2 [+H(J(J+1))^3]$$

où J est le quantum de rotation, et B , D et H sont des constantes moléculaires appelées respectivement constante de rotation, distorsion centrifuge et constante du troisième ordre (voir le chapitre 5 sur le détachement OH^-). Le troisième terme est entre crochets car il peut être négligé (il n'y a actuellement pas de mesure de H pour OH^- : il est d'ailleurs possible que cette constante ne soit pas pertinente, et les résultats obtenus sont examinés au chapitre 5 en considérant des modèles avec ou sans constante de troisième ordre). Dans notre cas, on suppose bien connues les énergies de rotation de la molécule neutre, disponibles notamment dans l'article de Mélen & al [75]. L'énergie de l'ion est alors donnée par

$$E_S - E_{mol} = A - BJ(J+1) + D(J(J+1))^2 [-H(J(J+1))^3]$$

où E_S est l'énergie seuil, E_{mol} l'énergie de rotation de la molécule, J le quantum de vibration de l'état initial de l'ion et A l'affinité électronique de la molécule.

Une méthode de régression linéaire à 3 variables explicatives nous permet de déduire des estimations de A , B , D et H de l'ensemble de nos mesures de seuil. Une régression linéaire à 2 variables explicatives néglige H et donne A , B et D . La méthode et les formules utilisées sont expliquées dans l'annexe B.

On procède par des régressions linéaires pondérées : les poids sont évalués à partir d'une estimation des variances associées à chaque point. L'ajustement mesure une variance de l'énergie cinétique de la tache, ce qui permet d'obtenir le poids correspondant à la double tache i : $w_i = \left(1 / \left((K_0 \mathcal{E}_{c_i})^2 + \sigma_{\mathcal{E}_{c_i}}^2 + \sigma_{laser}^2\right)\right) / \sum \left(1 / \left((K_0 \mathcal{E}_{c_i})^2 + \sigma_{\mathcal{E}_{c_i}}^2 + \sigma_{laser}^2\right)\right)$. Les mesures de plus grande incertitude, soit qu'elles aient été enregistrées à plus grande énergie, soit que le bruit de fond ait été plus important, voient ainsi leur importance réduite.

On considère n mesures et on note

$$Y = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_1 \\ \mathcal{E}_2 \\ \vdots \\ \mathcal{E}_n \end{pmatrix} \quad X = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & x_{31} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & x_{32} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{1n} & x_{2n} & x_{3n} \end{pmatrix} \quad V = \begin{pmatrix} 1/w_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1/w_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1/w_n \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} A \\ -B \\ D \\ -H \end{pmatrix}$$

Y est le vecteur des mesures d'énergie, X est la matrice des variables explicatives $J(J+1)$, $J^2(J+1)^2$ et $J^3(J+1)^3$, V celle des poids w_i et β est le vecteur des paramètres. Ce dernier est alors estimé par

$$\hat{\beta} = ({}^t X V^{-1} X)^{-1} {}^t X V^{-1} Y$$

et une estimation non biaisée de σ^2 est fournie par

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{{}^t (Y - X \hat{\beta}) \cdot V^{-1} (Y - X \hat{\beta})}{n - 4}$$

La matrice des variances-covariances est estimée par $\hat{\sigma}^2 ({}^t X V^{-1} X)^{-1}$.

Si on néglige H , on doit procéder à une régression linéaire à 3 paramètres. Dans ce cas, on note :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} \\ 1 & x_{12} & x_{22} \\ 1 & x_{13} & x_{23} \\ 1 & x_{14} & x_{24} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \beta = \begin{pmatrix} A \\ -B \\ D \end{pmatrix}$$

et l'estimation de σ^2 est fournie par

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{{}^t (Y - X \hat{\beta}) \cdot V^{-1} (Y - X \hat{\beta})}{n - 3}$$

Le résultat explicite après inversion de la matrice 3×3 (${}^t X V^{-1} X$) se trouve dans l'annexe B. Les résultats exposés dans le chapitre 5 montrent que ce modèle à 3 paramètres est le

plus pertinent, le paramètre H n'étant pas significatif: dans les résultats exposés dans ce travail, A , B et D sont estimées par une régression à 2 variables explicatives.

Lorsqu'il y a de nombreuses décimales significatives, une difficulté réside dans la possibilité de faire des calculs sans erreurs dues à des approximations intermédiaires (c'est le cas notamment quand on utilise excel). Il est nécessaire d'utiliser un langage scientifique fiable. Les constantes données au chapitre 5 ont été calculées à l'aide du logiciel de statistique SPSS (il s'est avéré que les calculs menés directement sous excel à partir des formules donnaient des résultats très proches mais légèrement faux du fait des arrondis.).

Pour tenir compte de la possible erreur systématique dans l'estimation de l'incertitude associée à chaque constante de régression, on ajoutera $K_0^2 \left(\hat{\sigma}_{E_c}^2 + \overline{\mathcal{E}_c}^2 \right)$ à la variance de A . En effet, pour chaque nombre de rotation de l'ion, nous avons un ensemble de mesures, correspondant à plusieurs seuils de détachement, tel que l'énergie cinétique moyenne des taches est à peu près la même (autour de $0,7 \text{ cm}^{-1}$). Il est donc raisonnable de penser qu'un biais éventuel provoquerait un décalage global, c'est-à-dire une erreur sur A .

3.4 Conclusion

Ce chapitre a détaillé le dispositif utilisé dans les deux séries d'expériences menées durant ce travail de thèse: le photodétachement de Si^- et celui de OH^- . Les difficultés expérimentales résidaient surtout dans l'obtention d'un jet d'ions et d'un faisceau laser stables, ainsi que dans les réglages du lambdamètre. Dans ce chapitre, nous avons aussi exposé les principes de traitement des images, que ce soit l'ajustement qui donne la mesure de l'énergie cinétique électronique, le dispositif de double passage qui permet d'en déduire les énergies seuil, l'estimation des incertitudes ou le modèle linéaire pour la mesure des constantes de rotation de l'anion moléculaire OH^- . Un modèle statistique permettant de prendre en compte d'un biais éventuel sur le champ électrique a été discuté.

Les deux chapitres suivants appliquent ces principes aux données recueillies sur Si^- et OH^- . Des nouvelles mesures des énergies seuils et des constantes de rotation de l'anion moléculaire ont pu ainsi être réalisées.

Chapitre 4

Un atome : le silicium

4.1 Choix et caractéristiques de Si^-

Après le photodétachement d'ions d'oxygène (étudié dans sa thèse par Christophe Valli [96]), l'utilisation d'ions de silicium négatif a semblé intéressante pour examiner la validité de l'approximation de l'électron libre dans un champ électrique uniforme. En effet, l'atome de silicium est plus gros que l'atome d'oxygène, ce qui doit augmenter de possibles effets de diffusion de l'électron par le cœur atomique. Des expériences de Gibson & al [49] semblaient montrer qu'un effet de réduction des amplitudes d'oscillation de la section efficace de détachement en champ électrique pourrait être visible dans le cas du photodétachement de S^- et de Cl^- . Cependant, des calculs théoriques prédisaient une réduction de contraste de moins de 1,6% [39], contre 20% observés par Gibson & al.

Par ailleurs, la présence d'un état ionique métastable d'énergie légèrement inférieure au fondamental de l'atome neutre pourrait aussi perturber l'électron éjecté par passage par un état intermédiaire lors du détachement (voir figure 4.1 et tableau 4.1).

| Nom de l'état métastable | Energie de liaison (en cm^{-1}) (par rapport à 3P_0) |
|--------------------------|---|
| $^2P_{1/2,3/2}$ | 230 (40) , structure fine trop petite |
| $^2D_{5/2}$ | 4238,35 (15) |
| $^2D_{3/2}$ | 4252,43 (20) |
| | structure fine : 14,08 (20) |

TAB. 4.1 – *Ion silicium : niveaux d'énergie des états métastables de l'ion selon Andersen & al [2].*

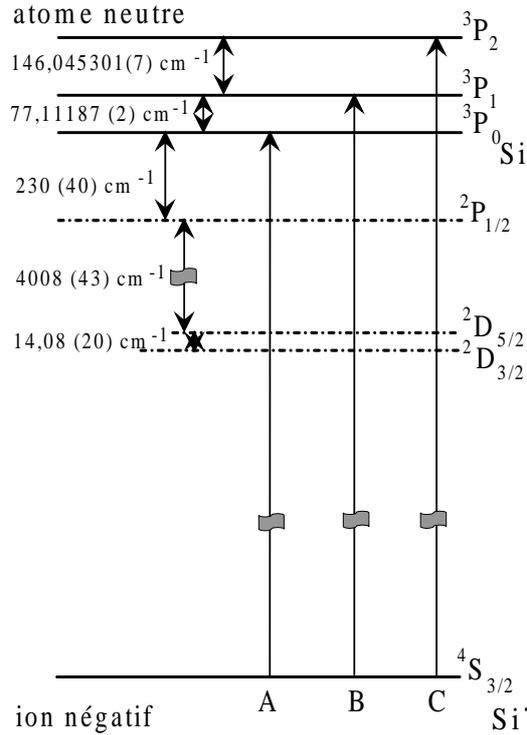


FIG. 4.1 – Détachement du silicium : les 3 seuils de détachement sont désignés par les lettres A, B et C. Les traits en pointillés représentent des états métastables de l'ion négatif. Le fondamental de l'atome neutre est l'état $3P_0$

La configuration électronique de l'état fondamental de l'ion est donnée par :

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^3$$

et l'état fondamental de l'ion est $4S_{3/2}$ (spin total $S_1 = 3/2$, moment cinétique orbital $L_1 = 0$, moment cinétique total $J_1 = 3/2$).

Les électrons extérieurs étant dans un état p, l'électron photodétaché sera éjecté dans un état s ou d. Selon la loi de Wigner (voir [102]), près du seuil de détachement l'onde électronique sera essentiellement une onde s, la composante en onde d étant négligeable du fait de la barrière centrifuge plus élevée.

La configuration électronique de l'état fondamental de l'atome neutre est donnée par :

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$$

et l'état fondamental de l'atome neutre est $3P_{0,1,2}$ (spin total $S_2 = 1$, moment cinétique orbital $L_2 = 1$, moment cinétique total $J_2 = 0,1,2$). On a donc une structure fine, soit trois seuils de détachement possibles [89] (voir figure 4.1 et tableau 4.2).

| Nom du seuil | Ecart de structure fine (en cm^{-1}) | Nombre d'onde (en cm^{-1}) | intensité relative (en % de l'intensité totale) |
|--------------|--|----------------------------------|--|
| A | | 11 207,24 (15) | 11% |
| B | 77,111 87 (2) | 11 284,35 (15) | 33% |
| C | 146,045 301 (7) | 11 430,40 (15) | 56% |

TAB. 4.2 – *Seuils de détachement du silicium, selon Andersen & al [2], en utilisant les écarts de structure fine donnés par Brown & al [17] et Inguscio & al [57]*

L'état final de l'électron éjecté (dans le cas d'un état s) est donc $s=1/2$, $l=0$, $j=1/2$. On note $|\alpha_1(S_1L_1)J_1\rangle$ le ket correspondant au système initial (ion), et $|\alpha_2(S_2L_2)J_2,s,J\rangle$, où $\mathbf{J}=\mathbf{j}+\mathbf{J}_1$, le ket correspondant au système final (électron plus atome neutre). Les α_i sont les nombres quantiques nécessaires à la description de l'état du système, autres que les moments cinétiques. Les intensités relatives des différentes transitions peuvent être calculées à partir de :

$$I(J_1, J_2) \propto \sum_J |\langle \alpha_2(S_2L_2)J_2,s,J | r^{(1)} | \alpha_1(S_1L_1)J_1 \rangle|^2 \quad (4.1)$$

$r^{(1)}$ désigne un tenseur de rang 1 représentant l'opérateur dipolaire électrique. En découplant les moments cinétiques par la méthode des 3j [3], on montre que $I(J_2) \propto (2J_2 + 1)$, soit 1 pour 3P_0 , 3 pour 3P_1 et 5 pour 3P_2 (voir le tableau 4.2). Cette méthode a notamment été précédemment utilisée pour calculer les rapports de branchement dans le cas de la structure hyperfine du détachement de l'anion ${}^{17}\text{O}^-$ [11].

4.2 Résultats

Les images obtenues sur le silicium sont similaires à celles obtenues sur l'oxygène [96]). La figure 3.12 du chapitre 3.2 sur le traitement des données (page 59) donne l'exemple d'un ajustement réalisé à partir d'une figure d'interférence réalisée sur le seuil A du silicium. La longueur d'onde utilisée est 892 213,28 pm et le champ électrique est égal à 427 $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ et l'énergie cinétique initiale mesurée est $\epsilon = 0,861 \text{ cm}^{-1}$. L'image obtenue par ajustement semble bien reproduire les données expérimentales.

4.2.1 Mesures d'énergies

Une première partie compare les répartitions de l'ensemble des mesures prises sur les différents seuils. Les suivantes examinent les résultats pour un seuil donné ou font des comparaisons entre des résultats pris pour deux seuils dans des conditions expérimentales

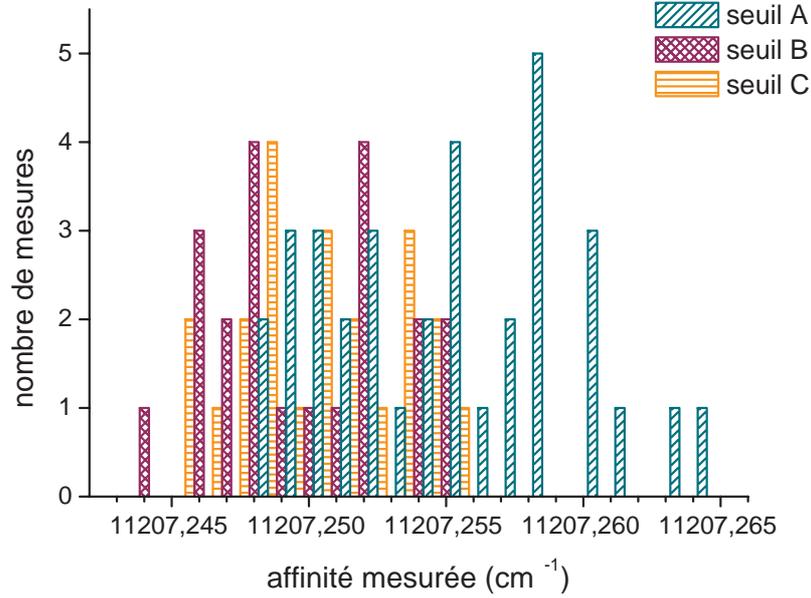


FIG. 4.2 – Comparaison des répartitions des mesures pour les 3 seuils de détachement du silicium. Pour ramener les mesures sur les seuils B et C à des mesures d’affinité électronique, on leur a soustrait les écarts de structure fine soit respectivement $77,111\,87(2)\text{ cm}^{-1}$ et $223,157\,17(3)\text{ cm}^{-1}$

similaires. L’incertitude due à l’erreur systématique a ici été estimée par la méthode expliquée au paragraphe 3.3.2, K étant distribuée suivant une gaussienne centrée en 0 et de largeur $K_0 = 0,6\%$.

Répartition des mesures

La figure 4.2 donne la répartition des mesures pour les 3 seuils. Pour ramener la mesure des énergies des seuils B et C à une mesure de l’affinité, on a soustrait de l’énergie mesurée les écarts de structure fine donnés par Brown & al [17] et Inguscio & al [57]: $77,111\,87(2)\text{ cm}^{-1}$ entre les seuils A et B et $146,045\,301(7)\text{ cm}^{-1}$ entre les seuils B et C. 34 mesures ont été effectuées sur le seuil A, 21 sur le seuil B et 22 sur le seuil C. On peut remarquer un léger décalage de la répartition statistique des mesures pour le seuil A vers les valeurs plus élevées. Cependant, ce décalage reste à l’intérieur des barres d’erreur. En effet, les différentes valeurs de l’affinité électroniques obtenues sur les 3 seuils sont :

– seuil A :

la moyenne est de $11\,207,253(12)\text{ cm}^{-1}$ et la médiane est de $11\,207,253\text{ cm}^{-1}$

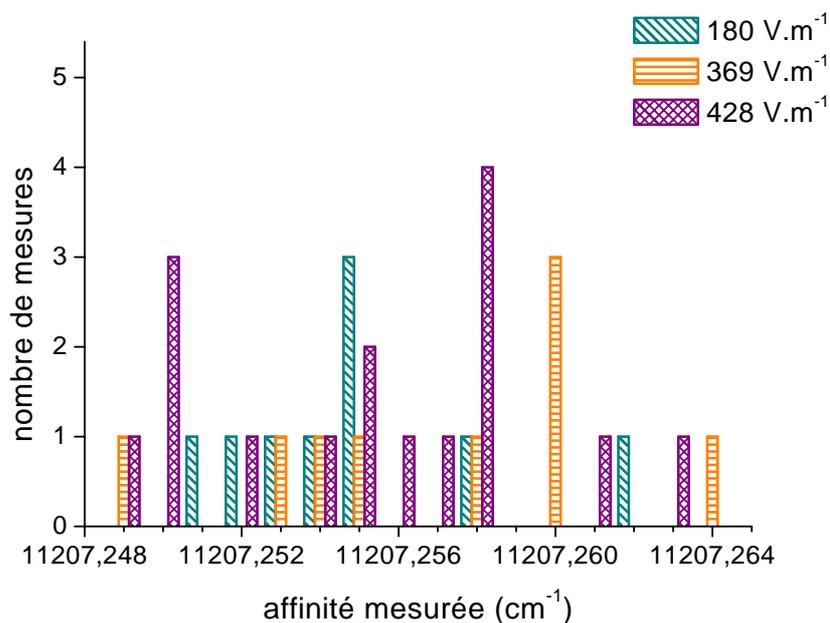


FIG. 4.3 – Répartition des mesures obtenues avec 3 champs électriques différents pour le seuil A du silicium

– seuil B :

la moyenne est de 11 207,250 (13) cm^{-1} et la médiane est de 11 207,249 cm^{-1}

– seuil C :

la moyenne est de 11 207,251 (11) cm^{-1} et la médiane est de 11 207,251 cm^{-1}

Le décalage entre la valeur obtenue sur le seuil A et celles obtenues sur les seuils B et C n'est pas le fait d'un petit nombre de mesures particulièrement élevées : 14 mesures sur les 34 prises sur le seuil A, soit environ 41%, donnent une affinité plus grande que la plus grande valeur obtenue sur les seuils B et C. Etant donnée la dispersion, il est cependant difficile de dire si cet effet est significatif ou non.

Seuil A

Les images obtenues sur le seuil A du silicium ont été réalisées avec 3 champs électriques différents. L'histogramme 4.3 donne la répartition des mesures de l'affinité obtenues à partir des images enregistrées dans les 3 cas.

On ne remarque aucune distortion dans les répartitions. La mesure de l'affinité électronique du silicium obtenue sur le seuil A de l'atome est 11 207,253 (12) cm^{-1} . La répartition par champ donne :

– 11 207,251 1 (94) cm^{-1} pour un champ de 180 V.m^{-1} (médiane 11 207,251 0 cm^{-1})

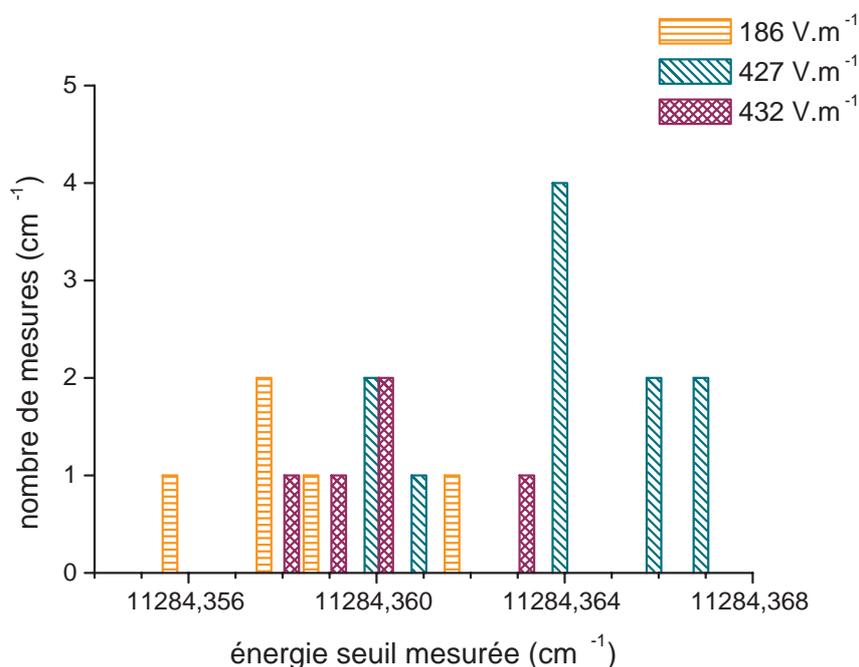


FIG. 4.4 – Répartition des mesures obtenues avec 3 champs électriques différents pour le seuil B du silicium

- 11 207,255 (14) cm⁻¹ pour un champ de 369 V.m⁻¹ (médiane 11 207,256 cm⁻¹)
- 11 207,253 (13) cm⁻¹ pour un champ de 428 V.m⁻¹ (médiane 11 207,253 cm⁻¹)

Les intervalles de mesures se recouvrent sans aucun problème, même si on note des décalages non-significatifs du point de vue des incertitudes. Les différences de mesures entre les seuils semblent plus dûs à des répartitions larges qui peuvent donner accidentellement quelques mesures décalées vers le bord de la répartition, sans qu'un biais général soit visible entre les 3 distributions.

Seuil B

L'ensemble des 21 mesures donne une énergie de détachement de 11 284,362 (13) cm⁻¹. Les images de détachement selon le seuil B du silicium ont été obtenues sous 3 champs électriques différents : la figure 4.4 donne l'histogramme des coups dans les 3 conditions expérimentales.

On peut voir un décalage entre les mesures prises à 427 V.m⁻¹ et les autres. Les énergies seuils correspondantes sont :

- 11 284,358 1 (83) cm^{-1} pour un champ de 186 V.m^{-1} (médiane 11 284,357 7 cm^{-1})
- 11 284,364 (14) cm^{-1} pour un champ de 427 V.m^{-1} (médiane 11 284,364 cm^{-1})
- 11 284,359 (10) cm^{-1} pour un champ de 432 V.m^{-1} (médiane 11 284,359 cm^{-1})

Il y a bien recouvrement des intervalles d'incertitudes, mais 8 mesures sur 11 prises à ce champ donnent une mesure de l'énergie seuil supérieure aux 10 mesures effectuées à 186 V.m^{-1} et 432 V.m^{-1} . Par ailleurs, la dispersion obtenue sur l'ensemble des mesures est supérieure aux dispersions des trois groupes de mesures à champ fixé : c'est le signe d'un décalage suffisamment grand entre les groupes pour augmenter la dispersion totale.

On peut noter que 9 des 11 mesures réalisées sous 427 V.m^{-1} ont été effectuées la même journée : il est possible qu'un biais expérimental ait perturbé la prise de donnée (soit au niveau du champ électrique, soit au niveau de la mesure de l'énergie du laser). Mais il est remarquable que la moyenne des énergies cinétiques des doubles taches est particulièrement élevée pour ce groupe de données, et ce décalage pourrait aussi être un effet de l'erreur systématique proportionnelle à l'énergie cinétique mesurée. Cette possibilité est discutée au paragraphe 4.2.2.

Seuil C

Les 22 mesures donnent une énergie seuil de 11 430,408 (11) cm^{-1} . Les images de détachement selon le seuil C du silicium ont été réalisées sous 2 champs électriques différents : la figure 4.5 donne l'histogramme des coups dans les 2 cas.

On a aussi une série de mesures décalées à 436 V.m^{-1} . Les deux conditions expérimentales donnent les valeurs d'énergie seuil suivantes :

- 11 430,405 7 (82) cm^{-1} pour un champ de 186 V.m^{-1} (médiane 11 430,405 9 cm^{-1})
- 11 430,409 (12) cm^{-1} pour un champ de 436 V.m^{-1} (médiane 11 430,410 cm^{-1})

7 mesures sur 14 effectuées à 427 V.m^{-1} sont plus élevées que l'ensemble des 8 mesures à 186 V.m^{-1} . Par ailleurs, ces 7 mesures ont été prises l'une après l'autre dans la même journée, et constituent donc un ensemble de prises de données homogène. L'énergie cinétique moyenne des taches est également plutôt élevée : comme pour les mesures effectuées sur le seuil B à 427 V.m^{-1} , il est possible qu'un biais expérimental ait perturbé la prise de données, ou que ce décalage soit la signature de l'erreur systématique sur la mesure du champ électrique.

4.2.2 Erreur systématique

Mise en évidence

Le tableau 4.3 récapitule les affinités mesurées sur les différents groupes de données avec l'énergie cinétique moyenne $\overline{E_c}$ des doubles taches ($E_{c_i} = (E_{c_{i1}} + E_{c_{i2}}) / 2$) de la double

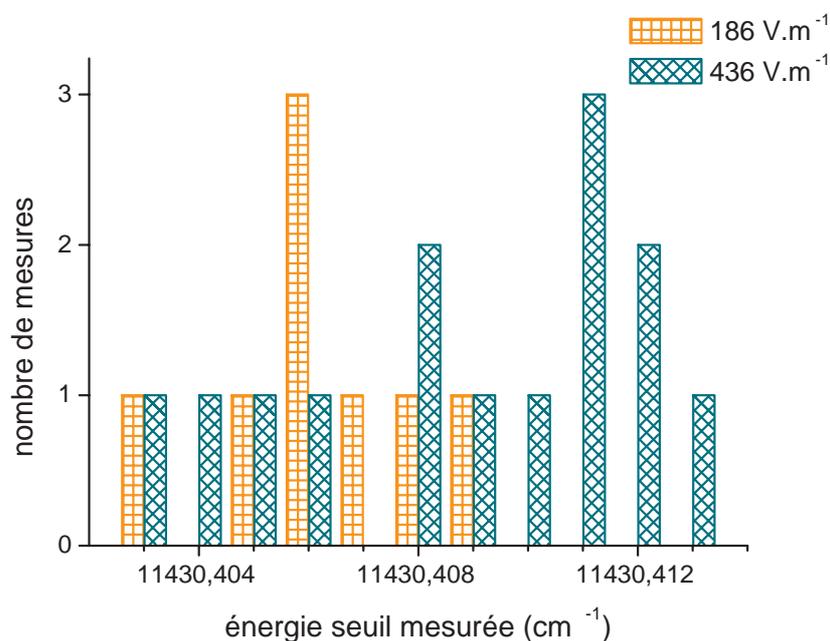


FIG. 4.5 – Répartition des mesures obtenues avec 2 champs électriques différents pour le seuil C du silicium

tache : pour les notations, voir le paragraphe 3.3.2 sur l'erreur systématique). On constate une certaine corrélation entre les valeurs hautes des affinités et les grandes moyennes d'énergie cinétique.

Le graphique 4.6 donne les énergies seuils mesurées E_{s_i} en fonction de l'énergie cinétique moyenne E_{c_i} de la double tache. On observe un comportement compatible avec une erreur systématique du type $\Delta E_c = K E_c$: K est ici positif. Par ailleurs, il est remarquable que la dispersion augmente aussi avec l'énergie, ce qui est inclu dans le modèle expliqué au paragraphe 3.3.2 : en effet, la variance est donné par la formule 3.4 qui est proportionnelle à $\overline{E_c^2}$. Mais cette augmentation peut aussi être due au fait que les images de plus grande énergie sont plus difficiles à ajuster, l'interfrange devenant plus petit.

Le modèle considéré est donc une erreur systématique sur l'énergie donnée par $K E_c$, où K est dans une distribution gaussienne centrée sur K_S et de largeur K_0 . K_S et K_0 peuvent être estimées respectivement par la pente de la courbe et sa dispersion, obtenues par une régression linéaire. On a ainsi :

- seuil A : $K_S = 0,91\%$ et $K_0 = 0,25\%$
- seuil B : $K_S = 1,05\%$ et $K_0 = 0,26\%$

4.2. RÉSULTATS

| | seuil A | | | seuil B | | | seuil C | | |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| | 180 V.m ⁻¹ | 369 V.m ⁻¹ | 428 V.m ⁻¹ | 186 V.m ⁻¹ | 427 V.m ⁻¹ | 432 V.m ⁻¹ | 186 V.m ⁻¹ | 436 V.m ⁻¹ | |
| énergie seuil mesurée | 11 207,251 1 (94) | 11 207,255 (14) | 11 207,253 (13) | 11 207,246 2 (83) | 11 207,253 (14) | 11 207,247 (10) | 11 207,248 6 (82) | 11 207,252 (12) | |
| énergie cinétique moyenne | 0,48 | 0,80 | 0,83 | 0,51 | 0,86 | 0,72 | 0,49 | 0,83 | |
| σ | 0,0030 | 0,0044 | 0,0032 | 0,0018 | 0,0040 | 0,0015 | 0,0019 | 0,0028 | |

TAB. 4.3 – Mesures d'affinités et moyenne des énergies cinétiques (en cm⁻¹). Les plus grandes valeurs de l'affinité sont obtenues pour les groupes dont la valeur moyenne de l'énergie cinétique est la plus élevée. L'écart-type mesuré est donné dans chacun des cas par la dernière ligne. L'incertitude totale a été mesurée avec un facteur $K_0=0,6\%$

| | seuil A | | | seuil B | | | seuil C | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| | 180 V.m ⁻¹ | 369 V.m ⁻¹ | 428 V.m ⁻¹ | 186 V.m ⁻¹ | 427 V.m ⁻¹ | 432 V.m ⁻¹ | 186 V.m ⁻¹ | 436 V.m ⁻¹ | |
| énergie seuil mesurée | 11 207,246 7 (75) | 11 207,247 6 (99) | 11 207,245 2 (96) | 11 284,352 8 (59) | 11 284,355 4 (99) | 11 284,351 7 (64) | 11 430,400 6 (63) | 11 430,400 0 (73) | |
| affinité électronique | 11 207,246 7 (83) | 11 207,247 6 (99) | 11 207,245 2 (96) | 11 207,240 9 (59) | 11 207,243 5 (99) | 11 207,239 8 (64) | 11 207,243 4 (63) | 11 207,242 8 (73) | |
| σ | 0,0026 | 0,0038 | 0,0035 | 0,0013 | 0,0036 | 0,0009 | 0,0018 | 0,0015 | |

TAB. 4.4 – Mesures des seuils et des affinités correspondantes après prise en compte du décalage systématique, avec $K_0=0,3\%$. La dernière ligne donne la dispersion pour chaque groupe de données. L'écart entre la valeur la plus haute et la valeur la plus basse n'est plus que de 6,9 mk, contre près de 9 mk précédemment.

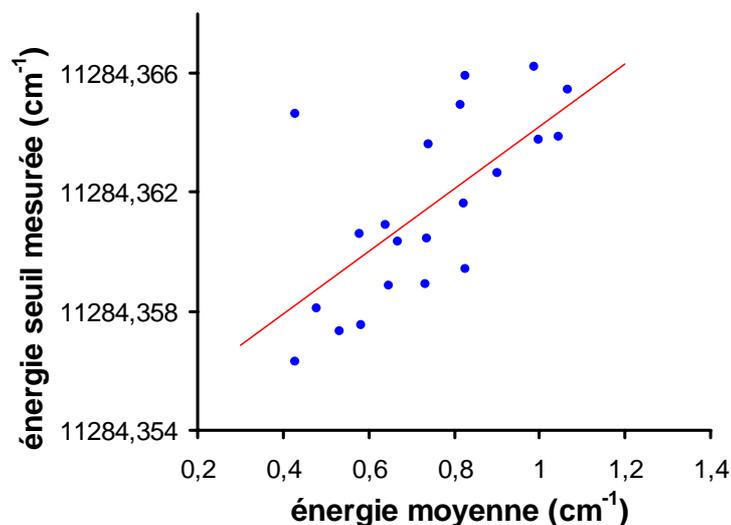


FIG. 4.6 – *Energie seuil mesurée en fonction de l'énergie cinétique moyenne E_c de la double tache, dans le cas du seuil B. Le comportement linéaire est en accord avec le modèle $\Delta E_c = KE_c$. Le trait plein donne le résultat de la régression linéaire.*

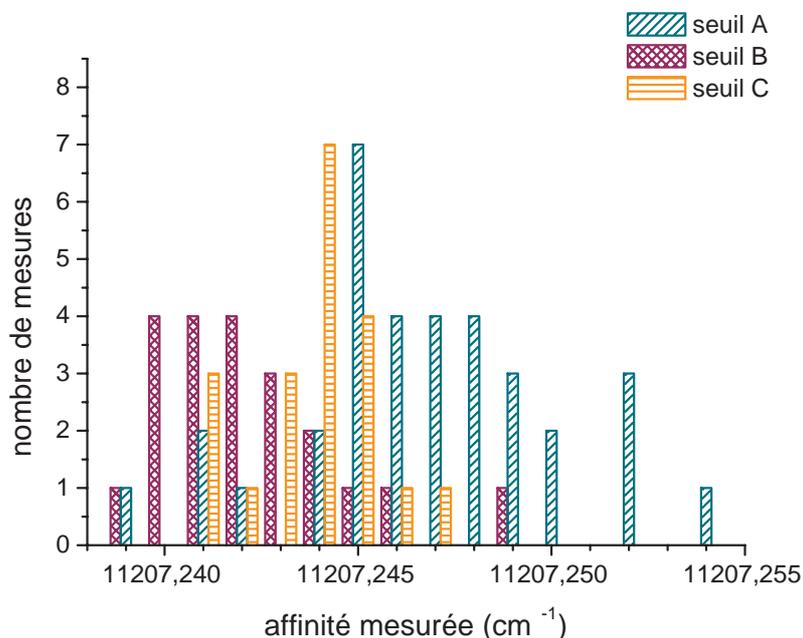


FIG. 4.7 – *Comparaison des répartitions des mesures pour les 3 seuils de détachement du silicium, le décalage systématique étant pris en compte. Pour ramener les mesures sur les seuils B et C à des mesures d'affinité électronique, on leur a soustrait les écarts de structure fine soit respectivement $77,111\,87(2)\text{ cm}^{-1}$ et $223,157\,17(3)\text{ cm}^{-1}$*

- seuil C : $K_S = 1,06\%$ et $K_0 = 0,15\%$

Les valeurs obtenues sont cohérentes et montrent que nous avons un biais positif dans nos estimations. En plus de l'incertitude sur la mesure de K_S et K_0 , les fluctuations peuvent être dues à des changements dans les conditions expérimentales : si l'erreur modélisée ici a une composante systématique, elle peut aussi avoir une composante aléatoire, notamment la présence de champs magnétiques parasites variables. La modélisation bayésienne, qui place sur un même plan absence d'information et incertitude aléatoire, est donc particulièrement appropriée.

Les mesures de K_S sont utilisées au paragraphe suivant pour réévaluer les énergies seuils. Pour estimer la dispersion supplémentaire, K_0 a été majoré à 0,3%.

Interprétation

Cette erreur de mesure est donc de l'ordre de 1%. Les énergies seuils sont ici surestimées, c'est-à-dire que les énergies cinétiques mesurées sont sous estimées : on a $\Delta\epsilon_c = -K\epsilon_c$. Comme le paramètre d'ajustement de nos images est $\epsilon^{3/2}/F$, ceci peut provenir d'une mauvaise évaluation du champ électrique F . Une première hypothèse est de l'attribuer à la présence d'un champ magnétique parasite. L'annexe C donne plus de détails sur l'effet d'un champ magnétique sur nos images. Il est notable que :

- selon Kramer & al [61], un champ magnétique parallèle au champ électrique ne modifie pas le nombre d'anneaux, mais seulement le rayon des images : comme nous ajustons la phase des interférogrammes, ceci n'a aucune incidence sur nos mesures.
- tant que $Bc < F$, on peut montrer qu'un champ magnétique transverse a pour effet de modifier le champ électrique effectif en le diminuant. Les énergies cinétiques mesurées sont donc surestimées, c'est-à-dire qu'il y a sous estimation des énergies seuils mesurées. C'est l'effet inverse de celui qui est observé ici.

Il est en fait probable que cette erreur dans l'estimation de F provienne du fait que l'on a négligé l'épaisseur des plaques polarisées pour la mesure de ce champ : la longueur d'espace libre est plus petite que l'intervalle nominal. Cet effet avait jusqu'à présent été considéré comme négligeable, mais il correspond bien à une sous estimation de F . Il est en réalité très difficile d'avoir une meilleure mesure du champ électrique, car il faut aussi tenir compte des inhomogénéités au niveau des plaques.

4.2.3 Résultats tenant compte du décalage systématique

Le tableau 4.4 donne les résultats après prise en compte du biais systématique suggéré au paragraphe précédent. On voit que la dispersion est à chaque fois diminuée, sauf dans le cas du groupe de données à 428 V.m^{-1} du seuil A. Il est possible qu'une dérive du laser

| | ce travail | Andersen & al [2] | Inguscio & al [57] | Brown & al [17] |
|-----------------|-------------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| seuil A | 11 207,246 3 (90) | 11 207,24 (15) | | |
| Seuil B | 11 284,354 2 (93) | | | |
| Seuil C | 11 430,400 2 (80) | | | |
| $^3P_1 - ^3P_0$ | 77,108 (13) | | 77,111 87 (2) | |
| $^3P_2 - ^3P_1$ | 146,046 (12) | | | 146,045 301 (7) |
| affinité | 11 207,244 2 (79) | 11 207,24 (15) | | |

TAB. 4.5 – *Comparaison des résultats obtenus avec les mesures précédemment effectuées. Les énergies sont données en cm^{-1} .*

ait décalé certaines données. Cette éventualité est prise en compte dans l'évaluation de l'incertitude totale (voir le paragraphe 3.3.1).

Si on regarde la répartition des mesures donnée par l'histogramme 4.7, on voit que les distributions pour chacun des trois seuils sont beaucoup plus piquées (voir la figure 4.2 pour la comparaison). Le décalage du seuil A vers les valeurs supérieures est fortement diminué : il ne concerne plus que 6 valeurs sur 34, soit moitié moins qu'avant la prise en compte de l'erreur systématique. Il est possible que K_S ait été sous estimé pour le seuil A, ce qui expliquerait qu'il reste un léger biais : l'évaluation de l'erreur systématique est un peu plus grande dans le cas des seuils B et C. Il reste de possibles décalages, notamment pour certaines mesures du seuil B : la répartition pour cette transition n'est pas symétrique. Mais le tableau 4.4 montre que l'écart s'est réduit entre les données prises à 427 V.m^{-1} et les autres. Par ailleurs l'erreur éventuelle est négligeable devant l'incertitude. Il est notable que la largeur extrême de la distribution des mesures est diminuée d'environ 5 mk.

Le tableau 4.5 résume les résultats trouvés sur les différents seuils. Les écarts de structure fine trouvés dans ce travail sont bien compatibles avec les écarts précédemment mesurés, ce qui nous autorise à calculer l'affinité électronique à partir de l'ensemble des mesures effectuées sur les 3 seuils. Les résultats donnés ici sont des moyennes pondérées, les poids étant estimés de la même manière que pour la régression linéaire permettant la mesure des constantes de rotation de l'anion OH^- (voir le paragraphe 3.3.1), c'est-à-dire par $1 / \left((K_0 \mathcal{E}_{c_i})^2 + \sigma_{\mathcal{E}_{c_i}}^2 + \sigma_{laser}^2 \right) / \sum 1 / \left((K_0 \mathcal{E}_{c_i})^2 + \sigma_{\mathcal{E}_{c_i}}^2 + \sigma_{laser}^2 \right)$. La dispersion $\sigma_{\mathcal{E}_{c_i}}$ est mesurée par le programme d'ajustement pour chaque double tache, et la dispersion σ_{laser} a été estimée à $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Dans l'article de Blondel & al [9], la possible erreur systématique sur ce champ avait été prise en compte par une augmentation de l'incertitude par majoration (voir paragraphe 3.3.1). On trouvait une valeur de $11\,207,252\,(18) \text{ cm}^{-1}$. Le nouveau traitement de l'erreur permet ici d'obtenir une nouvelle valeur de l'affinité électronique du silicium, avec une

meilleure précision : $11\,207,244\,2\,(79)\text{ cm}^{-1}$. Si nous n'avions pas tenu compte du décalage systématique, le résultat aurait donc été décalé de 8 mk environ. La prise en compte de l'erreur systématique est cohérente avec la valeur précédemment mesurée par Scheer & al [89], qui est $11\,207,24\,(15)\text{ cm}^{-1}$.

4.3 Conclusion

Nos mesures conduisent à recommander une nouvelle valeur pour l'affinité électronique du silicium, avec une meilleure précision : $A_{Si} = 11\,207,244\,2\,(79)\text{ cm}^{-1}$. Par contre, aucun effet d'une éventuelle rediffusion de l'électron éjecté par l'atome neutre n'a été mise en évidence lors de ces expériences.

Des expériences avec un ion plus lourd ont été envisagées : le soufre semblait un bon candidat, car son photodétachement en présence de champ électrique a été étudié, tant théoriquement [104], [39] qu'expérimentalement [49], [50]. Les travaux effectués avant nos expériences par Gibson & al laissaient présager un effet sensible. Mais des vérifications plus récentes [50] montrent que la diminution du contraste des oscillations serait en réalité négligeable, ce qui est d'ailleurs en accord avec le modèle théorique de Fabrikant [39]. Ce modèle prédit de plus que la rediffusion suivent une loi d'échelle en $F^{1/3}$, ce qui en réduit les effets dans notre dispositif : notre champ électrique est 100 fois plus petit que celui utilisé par Gibson & al, et l'augmenter demanderait de travailler avec les énergies cinétiques plus élevées car la condition pour avoir au moins un anneau est

$$\epsilon \geq (3\pi)^{2/3} \frac{(-q\hbar F)^{2/3}}{2m^{1/3}}$$

(voir le paragraphe 2.4). Un facteur 100 sur le champ multiplie donc par 22 l'énergie minimale nécessaire à l'observation des images, ce qui nous place dans des conditions qui ne satisfont plus forcément les modèles théoriques développés dans le cadre d'électrons très lents. Cette expérience serait donc très intéressante pour rechercher les écarts aux modèles de l'électron libre, mais il faut noter que l'étude quantitative des données demandera de prendre en compte plusieurs phénomènes différents.

Cependant notre expérience, qui permet de regarder une répartition radiale d'électrons, peut faire apparaître des effets qui ne seraient pas visibles pour des expériences classiques de mesure de la section efficace, notamment au centre des images. L'avantage du soufre est qu'il donne la possibilité de regarder l'effet d'un cœur plus étendu par comparaison avec l'oxygène : le soufre a la même structure électronique que l'oxygène (l'ion a une couche électronique supérieure p avec 5 électrons), qui a été longuement étudié dans notre groupe [10, 96, 97]. Par ailleurs, la longueur de diffusion de l'oxygène est positive, alors que celle du soufre est négative, ce qui pourrait induire des effets différents [39]. Gibson & al proposent aussi de travailler avec un atome beaucoup plus lourd, comme l'iode.

L'étude des biais constatés sur différents groupes de données obtenus sur le silicium a permis de mettre en évidence une erreur systématique proportionnelle à l'énergie cinétique mesurée, avec une dispersion des mesures qui augmente avec cette même énergie cinétique. Ce résultat valide le modèle développé au paragraphe 3.3.2. Or les mesures sur les seuils de détachement de OH^- sont beaucoup moins nombreuses que sur les 3 seuils du silicium, et ont rarement été faites pour des énergies cinétiques moyennes très élevées. L'évaluation de l'erreur systématique est donc beaucoup plus difficile et nous utiliserons les résultats obtenus dans ce chapitre : le biais sera modélisé par $\Delta E = K_{\text{sys}} \mathcal{E}_c$ avec $K_{\text{sys}} = \overline{K_S} = 1,0\%$, et la dispersion sera estimée par $K_{\text{disp}} = 2 * K_0 = 0,6\%$, afin de tenir compte à la fois de l'incertitude sur la valeur de K et de sa possible fluctuation (par exemple à cause de la présence de champs magnétiques résiduels variables).

Chapitre 5

Une molécule diatomique : OH

5.1 Détachement d'anions diatomiques : théorie élémentaire

Cette section a pour but de préciser les hypothèses et les notations utilisées dans le cadre de cette étude du détachement de OH^- . Des précisions supplémentaires sur les interprétations physiques des constantes moléculaires et sur les calculs hamiltoniens sont donnés dans l'annexe D. L'ensemble des notations est récapitulé page 5.

5.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Les molécules possèdent plus de degrés de liberté que les atomes, puisqu'elles peuvent avoir des mouvements de rotation et de vibration. Dans le cas des molécules diatomiques, les énergies des niveaux électroniques (de l'ordre de 10000 cm^{-1}) sont beaucoup plus élevées que les énergies vibrationnelles (de l'ordre de 1000 cm^{-1}), elle-mêmes plus grandes que les énergies rotationnelles (de l'ordre de 10 cm^{-1}). A l'intérieur des niveaux électroniques, on observera donc des sous-niveaux vibrationnels composés de sous-niveaux rotationnels, les interactions entre ces niveaux étant assez faibles pour que les mouvements soient traités indépendamment les uns des autres. L'approximation de Born-Oppenheimer considère les états des noyaux pour un état électronique donné, en supposant que ce dernier s'adapte instantanément au mouvement des noyaux (une description formelle plus complète est donnée dans l'annexe D). Les interactions entre les états électroniques et le mouvement des noyaux sont ensuite traitées de manière perturbative. C'est dans le cadre de ce modèle que seront décrits OH et OH^- .

Comme le nuage électronique suit instantanément le mouvement nucléaire, on caractérise les états électroniques en se plaçant dans le référentiel tournant de la molécule. Les états vibrationnels, puis rotationnels, sont ensuite traités dans un référentiel fixe. Les interactions entre les différents mouvements sont étudiés sous un angle perturbatif.

5.1.2 Etats moléculaires

Description

Le hamiltonien du problème peut s'écrire

$$H = H_e + H_v + H_{rot} + H_{relat} + H_{coupl}$$

H_e est la partie électronique du hamiltonien, H_v la partie vibrationnelle, H_{rot} décrit le mouvement rotationnel, H_{relat} donne le couplage avec le spin, et H_{coupl} donne les couplages entre ces différents mouvements. Pour un état électronique donné, le mouvement des noyaux introduit des sous-niveaux vibrationnels et rotationnels. Dans notre expérience, nous sommes toujours dans l'état fondamental de vibration de l'état électronique fondamental, et nous ne nous intéressons qu'aux sous niveaux rotationnels.

On considère une molécule diatomique de moments électroniques cinétique et de spin \mathbf{L} et \mathbf{S} . Pour nommer les états moléculaires, on utilise les nombres quantiques de la description dans le cas (a) de Hund: J , S , Λ , Σ et Ω ([66]). On appelle Λ la valeur absolue de la projection de \mathbf{L} sur l'axe internucléaire. Σ est la projection du spin \mathbf{S} sur le même axe: c'est une quantité algébrique qui est positive quand les projections de \mathbf{L} et \mathbf{S} ont le même sens, et négative sinon^a. Par analogie avec la physique atomique, les états $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ sont respectivement appelés états Σ^b , Π , $\Delta \dots$ Ω est la valeur absolue de la projection du moment angulaire total: $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$. L'interaction spin-orbite lève la dégénérescence suivant Ω , et si $\Lambda \neq 0$ on a $(2S+1)$ niveaux nommés

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$$

Même si nous sommes dans un cas (b) de Hund, ces notations sont utilisées, car il y a convergence vers le cas (a) de Hund quand la constante de couplage spin-orbite devient très grande, notamment devant l'énergie de rotation.

Quand Λ est non-nul, chaque niveau de rotation est dégénéré deux fois (Λ est une valeur absolue, alors qu'il y a deux sens possibles de projection de \mathbf{L} sur l'axe internucléaire). Cette dégénérescence est levée par interaction entre l'état électronique fondamental et l'état électronique excité supérieur: c'est le doublet Λ (voir annexe D). Les deux états qui en résultent ne sont pas des états de projection $\pm\Lambda$, mais les états symétrisés e et f par combinaison linéaire de ces projections: $(2)^{-1/2} [|J, \Omega, \Lambda, \Sigma\rangle \pm |J, -\Omega, -\Lambda, -\Sigma\rangle]$. Les états e et f correspondent aux signes $+$ et $-$ respectivement [66]. L'état électronique fondamental de OH^- est ${}^1\Sigma^+$ et n'admet donc pas de dédoublement Λ . Par contre, OH a un état fondamental ${}^2\Pi$ et possède donc un tel dédoublement.

a. elle n'est donc pas définie si $\Lambda = 0$

b. à ne pas confondre la projection du spin sur l'axe internucléaire

Energies

Dans le cas (a) de Hund, l'énergie de rotation F est décrite par une formule polynomiale en $J(J+1)$, où \mathbf{J} est le moment cinétique total :

$$F(J) = B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2 + H_0 J^3(J+1)^3 \pm W_\Lambda \quad (5.1)$$

B_0 , D_0 et H_0 sont les constantes de rotation, de distorsion centrifuge et la correction de troisième ordre du fondamental de vibration de la molécule (voir l'annexe D). W_Λ est la correction due au dédoublement Λ : des précisions sont données dans l'annexe D.

Dans le cas (b) de Hund, les niveaux de rotation ne sont pas labellisés par \mathbf{J} mais par le moment cinétique orbital total $\mathbf{N}=\mathbf{J}-\mathbf{S}$ et

$$F(N) = B'_0 N(N+1) - D'_0 N^2(N+1)^2 + H'_0 N^3(N+1)^3 \pm W_\Lambda$$

Dans les cas mixtes, la description est plus complexe. Il faut prendre en compte l'interaction entre les niveaux de structure fine et dans le cas d'un doublet on a au premier ordre

$$F_\pm(J) = B'_0 J(J+1) - \frac{3}{4} \pm \frac{X}{2}$$

$$\text{avec } X = \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y+4)} \text{ et } Y = \frac{A}{B_0}$$

A étant la constante de couplage spin-orbite. S'il existe un dédoublement Λ , il faut ajouter l'énergie du doublet. Le cas particulier de OH est explicité plus loin.

Cas de OH^-

L'état électronique fondamental de OH^- est $^1\Sigma^+$. Comme nous sommes dans un état de spin nul, nous avons $\mathbf{N}=\mathbf{J}$ et les deux descriptions (a) et (b) de Hund sont adaptées. Par ailleurs, il n'y a pas de doublet Λ : le niveau fondamental de vibration est composé de niveaux rotationnels singulets J espacés par l'énergie $2B_0J$. Les constantes de rotation du premier et du deuxième ordre sont données par [88]

$$B_0(\text{OH}^-) = 18,735\,03\,(36) \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0(\text{OH}^-) = 0,001\,979\,1\,(56) \text{ cm}^{-1}$$

La fréquence entre le niveau de vibration fondamental et le premier niveau excité est de $3\,555,605\,7\,(22) \text{ cm}^{-1}$, pour des nombres de rotation inférieurs à 10, on a bien des énergies de rotation très petites devant la vibration.

Cas de OH

On a un état moléculaire $(2p\sigma)^2(2p\pi)^3$, ce qui donne une structure fine ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$. Le fondamental électronique de OH est donc constitué de deux séries de niveaux vibrationnels et rotationnels, caractérisées chacune par le nombre quantique Ω : les niveaux $\Pi_{1/2}$ et les niveaux $\Pi_{3/2}$. Dans le premier cas, on a $N=J+1/2$, et dans le deuxième cas $N=J-1/2$. La constante de couplage spin-orbite est négative, ce qui correspond à ce qu'on appelle un "cas inversé" ou "doublet inversé": le niveau fondamental est donné par l'état fondamental de rotation de ${}^2\Pi_{3/2}$.

Selon les données établies par Coxon [25], le premier niveau vibrationnel excité a une énergie de $3\,569,643\,2\,(7)\text{ cm}^{-1}$, alors que les énergies de rotation sont de l'ordre de la centaine de cm^{-1} . Le premier niveau électronique excité Σ^+ a un fondamental d'énergie égale à $32\,440,58\text{ cm}^{-1}$, ce qui justifie l'approximation de Born-Oppenheimer, du moins dans une première approximation.

La structure fine est de $126,296\text{ cm}^{-1}$, et les constantes de rotation sont [75]

$$B_0(OH) = 18,534\,873\,79\,(27)\text{ cm}^{-1}$$

$$D_0(OH) = 0,001\,908\,974\,(14)\text{ cm}^{-1}$$

$$H_0(OH) = 1,429\,15\,(46)\cdot 10^{-9}\text{ cm}^{-1}$$

Par ailleurs, chaque niveau de rotation est en fait un doublet Λ constitué de deux niveaux de parités opposées. Comme $\Lambda = 1$, les niveaux de rotation sont tels que $N \geq 1$ (une explication est donnée par le modèle de la toupie symétrique, dans l'annexe D).

Pour ${}^2\Pi_{1/2}$, on observe une inversion de l'alternance de parité pour $N=5$ (voir la figure D.2 de l'annexe D). Or cette inversion n'existe pas pour les cas purs: nous sommes donc dans un cas intermédiaire [106]. Il est connu qu'une augmentation du quantum de rotation J peut faire passer d'un cas intermédiaire à un cas (b) de Hund. Cependant, nous resterons dans des conditions de rotation faibles ($N \leq 7$) pour lesquelles les énergies de rotations sont du même ordre de grandeur que l'écart de structure fine: les faibles rotations de OH restent des cas de Hund intermédiaires. Comme $|A| \ll |\nu(\Pi, \Sigma)|$, l'écart du doublet est donné par (voir l'annexe D.2):

$$\Delta\nu_{ef} = N \left\{ [-1 + X^{-1}(2 - Y)] \left(\frac{1}{2}p + q \right) + 2X^{-1}qN(N + 1) \right\}$$

pour les états $\Pi_{1/2}$ et

$$\Delta\nu_{ef} = (N + 1) \left\{ [1 + X^{-1}(2 - Y)] \left(\frac{1}{2}p + q \right) + 2X^{-1}q(N + 1)(N + 2) \right\}$$

pour les états $\Pi_{3/2}$.

X et Y sont les quantités définies plus haut. p et q sont des constantes données approximativement par $p = 4AB/\nu$ et $q = 4B^2/A\nu$, ν étant l'énergie du premier niveau électroniquement excité (voir Townes & Schawlow [95]).

5.2 Détachement de OH⁻

Nous avons choisi de travailler sur OH⁻ pour plusieurs raisons. Cet ion est bien connu et beaucoup d'expériences en jet ont été réalisées sur cette espèce qui a servi de modèle pour l'étude du détachement à partir d'anions diatomiques depuis les premières expériences dans les années 50 [92]. Nous disposons donc de données spectroscopiques sur OH [25, 99, 75] et sur OH⁻ [80, 88] qui nous permettent de tester notre modèle, ainsi que d'études sur le détachement de OH⁻ tant expérimentales [56, 16, 90, 91] que théoriques [35, 36, 71]. Par ailleurs, cette molécule possède un moment dipolaire, ce qui nous intéressait pour étudier les effets d'interaction à longue portée sur l'électron détaché. Enfin, OH est une molécule légère : le quantum de rotation est grand, ce qui nous permettait d'espérer avoir des seuils suffisamment séparés pour être résolus (voir le paragraphe 3.2.1).

5.2.1 Règles de sélection

Les photons ont un moment cinétique 1 et la transition dipolaire électrique est impaire. C'est pourquoi, dans le cas du photodétachement, les règles de sélection imposent que $\Delta J' = 0, \pm 1$ (J' étant le moment cinétique total, soit celui du système ion négatif ou neutre+électron après détachement) ainsi qu'un changement de parité totale du système.

Pour OH⁻, si l'on reste près du seuil, les électrons sont majoritairement détachés sous la forme d'une onde s (avec un moment cinétique orbital nul) : c'est une conséquence de la loi de Wigner expliquée au chapitre 1.2. On a donc $J - J' = \pm 1/2, \pm 3/2$ (J' est le moment cinétique de l'ion, J celui du radical neutre final).

Pour les états fins $^2\Pi_{3/2}$, $J = N - 1/2$ et $\Delta N = N(OH) - N(OH^-) = -2, -1, 0, 1$. Pour les états fins $^2\Pi_{1/2}$, $J = N + 1/2$ et $\Delta N = N(OH) - N(OH^-) = -1, 0, 1, 2$. Les transitions $\Delta N = -2, -1, 0, 1, 2$ sont appelées respectivement branches O, P, Q, R et S. On y adjoint les chiffres 1 et 3 pour désigner une molécule produite dans les états $^2\Pi_{1/2}$ (branches P1, Q1, R1 et S1) et $^2\Pi_{3/2}$ (branches O3, P3, Q3 et R3). Un nombre entre parenthèses indique ensuite le nombre quantique de rotation de l'état de l'ion initial (voir figure 5.1 et tableau 5.1).

Ainsi, R3(0) est le nom de la transition telle que l'état initial de l'ion est le niveau $J'=0$, et l'état final de la molécule neutre le niveau de rotation $N=1$ du terme $^2\Pi_{3/2}$. L'énergie de cette transition est l'affinité électronique de OH : elle correspond au minimum d'énergie nécessaire pour détacher un électron de l'ion dans son état fondamental en laissant la molécule dans son état fondamental.

Walker [100] a montré que dans le cas de transitions $^1\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi_{1/2}, ^2\Pi_{3/2}$ (photodétachement de OH⁻, SH⁻ ou SeH⁻), les branches les plus intenses sont dans l'ordre décroissant les branches Q, R, P (pour un état rotationnel donné). Ces résultats ont été confirmés par les expériences de Breyer & al [16]. Les mesures faites par Schulz & al [90] montrent par

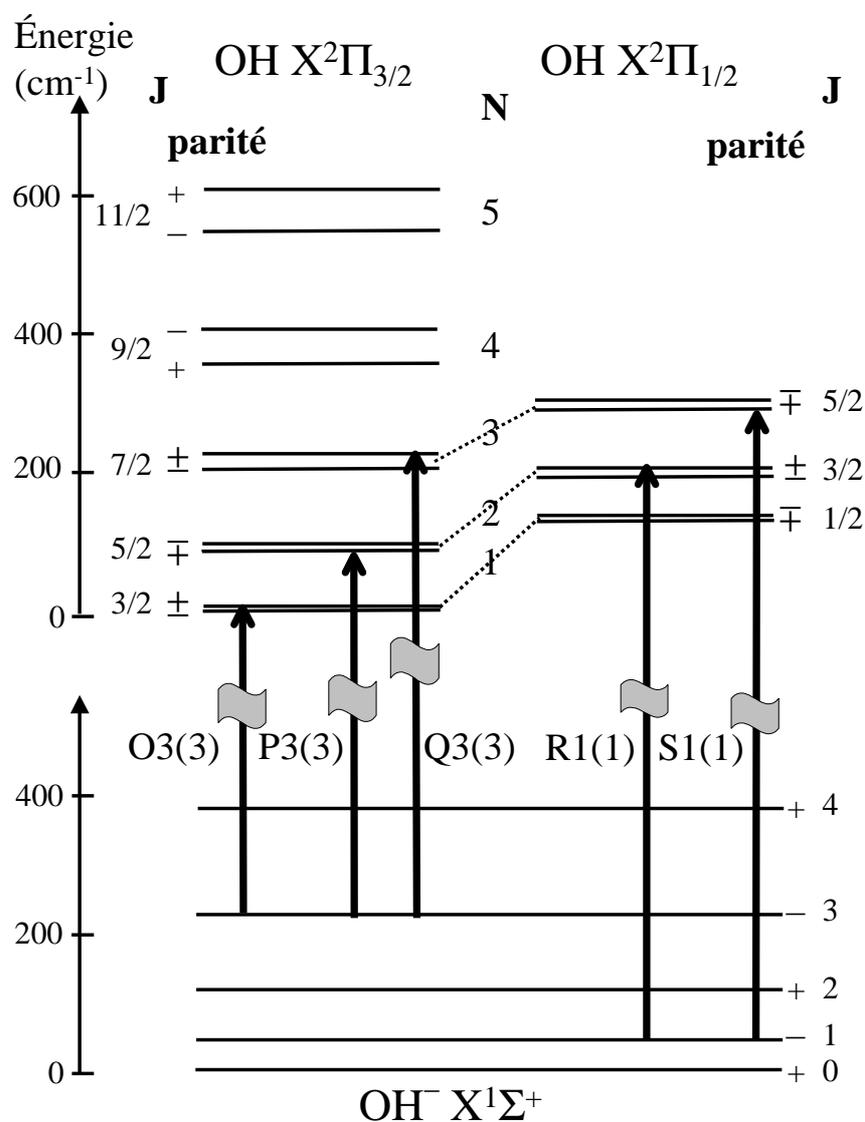


FIG. 5.1 – Diagramme de détachement de OH⁻ et notation des transitions. Les doublets Λ ont été agrandis d'un facteur 50, mais l'échelle est respectée en ce qui concerne les écarts d'énergie entre niveaux rotationnels. Les transitions sans changement de parité sont interdites. Il y a donc sélection de l'état final de la molécule au sein du doublet Λ : il dépend de la parité de l'état initial de l'ion négatif. Seuls les niveaux électroniques et vibrationnels fondamentaux du radical neutre et de l'ion sont représentés, les autres n'étant pas excités dans notre expérience.

| | ² Π _{1/2} | | ² Π _{3/2} | |
|---------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| | nom | J | nom | J |
| ΔN = -2 | | | O3(J') | J' - 3/2 |
| ΔN = -1 | P1(J') | J' - 3/2 | P3(J') | J' - 1/2 |
| ΔN = 0 | Q1(J') | J' - 1/2 | Q3(J') | J' + 1/2 |
| ΔN = 1 | R1(J') | J' + 3/2 | R3(J') | J' + 3/2 |
| ΔN = 2 | S1(J') | J' + 3/2 | | |

TAB. 5.1 – Les transitions ΔN = -2 sont interdites pour les états ²Π_{1/2}, et les transitions ΔN = 2 pour les états ²Π_{3/2}. J' est le nombre de rotation de l'état initial de l'ion et J celui de la molécule neutre.

ailleurs que les transitions de la branche O sont d'intensité très faible, et que pour une branche donnée, les intensités relatives décroissent généralement quand on augmente la rotation (ce qui est dû à la population décroissante des états excités selon la loi de Boltzman en $\exp(-E(J)/k_B T)$ où $E(J)$ est l'énergie du niveau, k_B la constante de Boltzmann et T la température du système).

Par ailleurs, les états propres de l'ion et de la molécule sont des états de parité bien définie. Comme on reste près du seuil de photodétachement, l'électron est émis majoritairement sous la forme d'une onde s. Les règles de sélection imposent donc un changement de parité entre l'état de l'ion et l'état de la molécule neutre : on appelle "transition permise" celle qui laisse la molécule dans l'état du doublet Λ tel qu'il y ait eu changement de parité. L'autre transition est appelée "transition interdite" : elle est en réalité autorisée s'il y a émission de l'électron sous la forme d'une onde p, mais celle-ci reste peu intense pour les électrons de faible énergie cinétique.

5.2.2 Energie des transitions

Le graphe 5.2 donne les énergies des différents seuils en les regroupant par branche. J' est le nombre quantique de rotation de l'état initial de l'ion négatif. A l'intérieur d'un groupe correspondant à une même branche et à un même label, on constate un comportement monotone de l'énergie de détachement, sauf pour la branche Q3 (les branches O et P décroissent avec J, et les branches R et S croissent avec la rotation). Dans ce dernier cas, on peut voir un maximum de l'énergie de détachement pour J=7.

Ce phénomène s'explique par le fait que les énergies de rotation augmentent avec J' (pour l'ion) et J (pour la molécule). Pour OH et OH⁻, les énergies de rotations correspondant au même nombre quantique sont proches (l'électron additionnel perturbe peu l'édifice moléculaire, comme cela est expliqué au chapitre 1.1). Pour les branches S et R, telles que

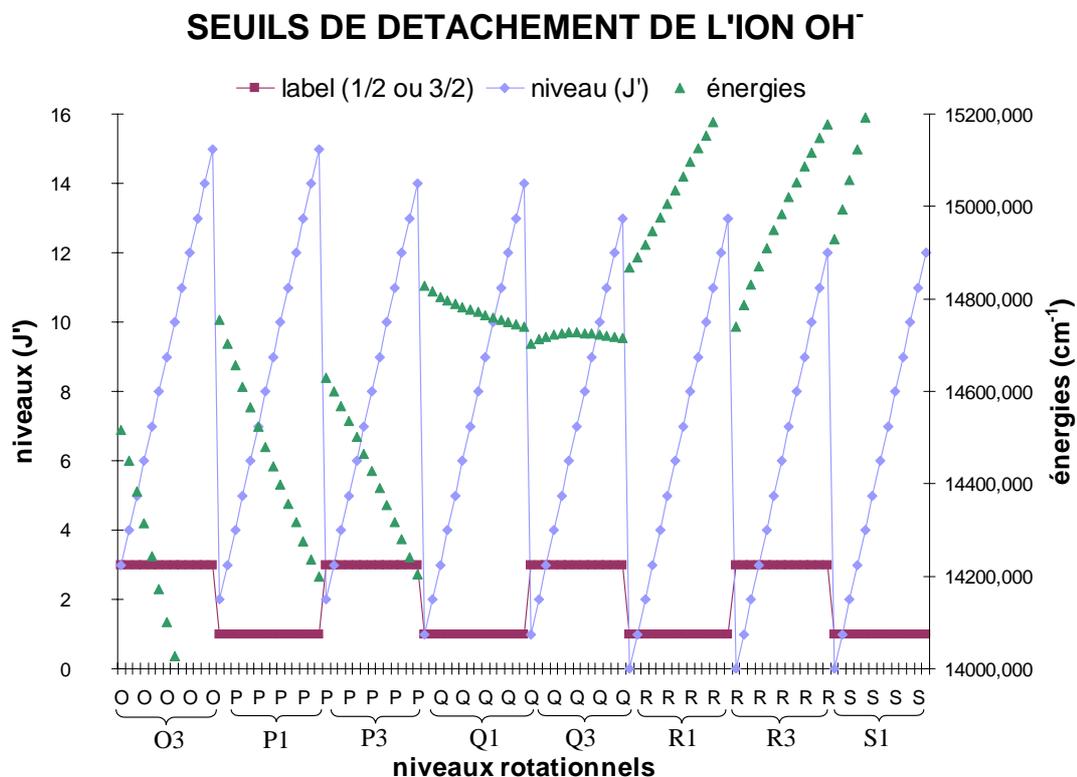


FIG. 5.2 – Représentation des transitions autorisées pour des nombres de rotation inférieurs à 14. J' est le nombre de rotation de l'état initial de l'ion négatif. Les seuils de détachement sont regroupés par branches (O, P, Q, R, S) et par label (1 si $\Omega = 1/2$ et 3 si $\Omega = 3/2$). A l'intérieur d'un groupe (seuils de rotations de même branche et même label), on a une croissance ou une décroissance monotone, sauf pour la bande Q3 qui montre un retournement pour $J'=7$. Les énergies de rotation de OH sont données par Mélen & al [75], et celles de OH⁻ par Rosenberg & al [88]

$J' < J$, on a donc une augmentation de l'énergie seuil quand la rotation de l'ion augmente car l'énergie de la molécule augmente plus vite. Pour les branches P et O, telles que $J' > J$, c'est l'inverse. Dans le cas des branches Q, les énergies de rotation varient peu. Un modèle polynomial simple (voir l'équation 5.1) donne au premier ordre

$$E_S(J, J') = A + B_0^{neutre} J(J+1) - B_0^{ion} J'(J'+1) \quad (5.2)$$

E_S étant l'énergie du seuil et A l'affinité électronique. Dans le cas de la branche Q3, il suffit de rechercher les extrema de l'équation 5.2 pour $J=J'+1/2$. On trouve $J=21$ alors

que le graphe 5.2, réalisé à partir des données sur OH et OH⁻ de Mélen & al [75] et Rosenberg & al [88] donne un retournement pour J'=7 (ce que nos expériences confirment (voir paragraphe 5.4.1)). Ce modèle polynomial, s'il est quantitativement faux pour OH, permet d'expliquer le phénomène du retournement de bande. La différence est simplement due au fait qu'il est nécessaire de prendre en compte des corrections sur l'énergie de OH dès les plus bas niveaux de rotation, ce radical étant dans un cas intermédiaire entre les cas (a) et (b) de Hund (voir paragraphe 5.1.2).

Par contre, ce modèle polynomial est utilisable pour OH⁻. Les données expérimentales sont donc ajustées par une régression linéaire suivant le modèle polynomial

$$E(J') = A - B_0^{ion} J'(J' + 1) + D_0^{ion} J'^2 (J' + 1)^2 \quad (5.3)$$

$E(J') = E_S(J, J') - E_{mol}(J)$ étant obtenu en soustrayant l'énergie de l'état final de la molécule (donnée par Mélen & al [75]) de l'énergie seuil mesurée. Le principe de l'ajustement est exposé au paragraphe 3.3.4 sur le traitement des données.

5.3 Diffusion par une molécule polaire

Le paragraphe 1.2.4 du premier chapitre évoque les études théoriques menées autour du photodétachement à partir d'une molécule dipolaire. Les expériences ont notamment fait apparaître des phénomènes particuliers pour le détachement de OH⁻.

OH est une molécule de moment dipolaire permanent 1,65 D pour les niveaux $\Pi_{1/2}$ et 1,66 D pour les niveaux $\Pi_{3/2}$ dans l'état fondamental de vibration [82].

5.3.1 Moment dipolaire d'une molécule diatomique

On peut tout d'abord se demander si la rotation de la molécule ne moyenne pas le moment dipolaire à 0. En fait, si la projection du moment de rotation des noyau sur l'axe interatomique est non-nulle, il reste un moment dipolaire effectif non-nul $\bar{\mu} = \mu R / J(J + 1)$ (voir le paragraphe 1.2.4).

Par ailleurs, il faut tenir compte du fait que les niveaux propres d'une molécule diatomique sont de parité bien définie. Ils n'ont pas de moment dipolaire permanent : les éléments de matrice diagonaux du dipôle sont nuls. Dans le cas des niveaux $^2\Pi_{1/2}$, les états e et f sont de parité $\pm(-1)^N$ et pour les niveaux $^2\Pi_{3/2}$, les états e et f sont de parité $\mp(-1)^N$ [66].

Les moments dipolaires qui nous sont donnés sont des éléments non-diagonaux du dipôle (ils sont mesurés par transitions dipolaires). Le moment dipolaire permanent est nul, car les états de la molécule sont des états de parité bien déterminée. D'un point de vue classique,

comme les niveaux propres sont des états symétrisés, la molécule oscille entre les deux directions (de la même manière que la molécule d'ammoniac oscille entre ses deux états miroirs déterminés par symétrie par rapport à l'atome d'azote : une description simple est donnée au complément GIV du livre de Cohen-Tannoudji & al [24]). Le moment dipolaire est donc moyenné à 0. Pour avoir un moment dipolaire non nul, il faut donner plus de poids à l'une des composantes : c'est possible en champ électrique, mais il faut que celui-ci soit fort devant le dédoublement Λ [4]. Pour voir un effet, il faut que (voir l'annexe D.4) :

$$W_{\Lambda}/2 \gg dM\Omega F/J(J+1) \quad (5.4)$$

W_{Λ} étant l'écart du doublet Λ . Dans notre cas, le dédoublement Λ est le plus faible pour l'état $N=5$ de $\Pi_{1/2}$ (4,6 mk), et $d = 1,65 D$: il faut des champs de l'ordre de 10^5 V.m^{-1} , ce qui est 300 fois plus grand que les champs que nous avons utilisés. On peut toutefois se demander si la molécule ne peut pas être polarisée par le champ électrique créé par l'électron détaché. Si on considère le potentiel coulombien dû à une charge élémentaire, il faut que l'électron se trouve à une distance inférieure à environ $0,1 \mu\text{m}$. Or cette quantité est la limite inférieure du paramètre a de notre expérience, qui est la distance maximale sur laquelle l'électron remonte le champ (voir le tableau 2.1 du chapitre 2). Il n'est donc pas impossible que des effets apparaissent, et ils pourraient expliquer les écarts à la loi de Wigner détaillés au paragraphe 5.3.2.

5.3.2 Lois de seuil en champ nul pour OH^-

On considère le détachement de OH^- suivant les seuils P3(2) et Q3(1) (les notations sont données au paragraphe 5.2.1). Ces deux seuils donnent le même état de rotation final (niveau $N=1$ de $\Pi_{3/2}$). Mais dans le premier cas, l'état final de la molécule est le niveau le plus bas du doublet Λ , alors que c'est le niveau haut dans le deuxième cas. C'est-à-dire que lorsqu'on augmente l'énergie d'excitation, la transition permise par le changement de parité s'ouvre avant la transition interdite dans le premier cas, et après la transition interdite dans le deuxième cas.

La figure 5.3 montre l'allure de la section efficace de détachement en fonction de l'énergie d'excitation sur 1 cm^{-1} (expériences réalisées par Smith & al [91]). La loi de Wigner n'est pas respectée : on a des lois de puissance en ϵ^x (ϵ est l'énergie cinétique de l'électron), où $x=0,21$ (5) pour P3(2) et $x=0,18$ (6) pour Q3(1), alors que la loi de Wigner prédit un exposant 0,5.

Considérons la figure 5.4 qui donne l'allure de la section efficace de détachement en fonction de l'énergie d'excitation sur $0,1 \text{ cm}^{-1}$. La section efficace de détachement dans le cas du seuil P3(2) a un comportement beaucoup plus proche de la loi de Wigner, alors qu'elle en reste très éloignée dans le cas de Q3(1).

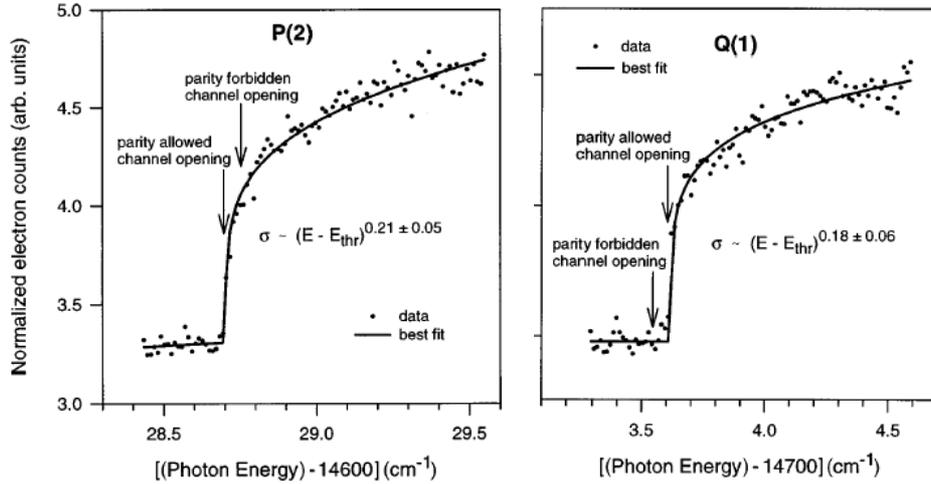


FIG. 5.3 – Section efficace de détachement mesurée par Smith & al [91] dans le cas des seuils P3(2) et Q3(1) sur 1 cm^{-1} . La ligne continue est le meilleur ajustement suivant une loi de puissance de l'énergie cinétique de l'électron. La loi de Wigner prédit une puissance 0,5 : on a 0,21 (5) pour P3(2) et 0,18 (6) pour Q3(1)

Les états propres de la molécule sont des états de parité bien définie, c'est-à-dire sans moment dipolaire permanent car l'opérateur moment dipolaire est impair (voir le paragraphe 5.3.1). C'est pourquoi P3(2) a un comportement conforme à la loi de Wigner lorsque la résolution est suffisante. Pour ce seuil, il semble que la loi de Wigner soit respectée sur un domaine de validité de quelques centièmes de cm^{-1} . Mais lorsque l'électron a une énergie cinétique supérieure à l'écart entre les niveaux du doublet Λ (soit $0,055 \text{ cm}^{-1}$ pour le niveau $N=1$ de l'état $\Pi_{3/2}$ de OH [75]) son interaction avec le neutre peut mélanger le doublet : le champ électrique créé par la charge électronique polarise la molécule. On a alors une loi de seuil anormale comme celle de la figure 5.3.

Le comportement du seuil Q3(1) reste plus étonnant. Hotop & al ont par ailleurs trouvé que, sur un domaine de 100 cm^{-1} , une loi de puissance avec un exposant 0,25 décrivait mieux l'allure de la loi de seuil que l'exposant 1/2 prédit par Wigner : cette loi anormale décrit correctement l'allure de la section efficace de détachement aussi bien à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ qu'à 100 cm^{-1} au-dessus du seuil.

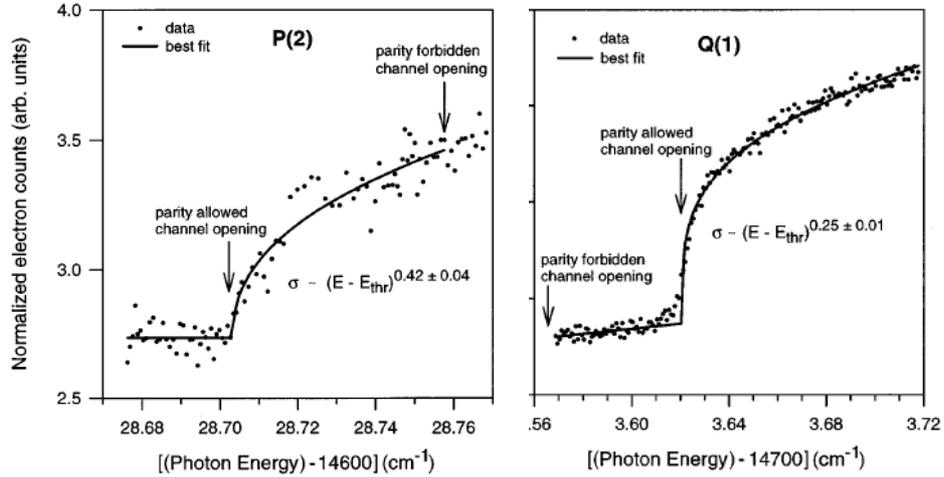


FIG. 5.4 – Section efficace de détachement mesurée par Smith & al [91] dans le cas des seuils $P3(2)$ et $Q3(1)$ sur $0,1 \text{ cm}^{-1}$. La ligne continue est le meilleur ajustement suivant une loi de puissance de l'énergie cinétique de l'électron. Cette puissance est $0,42$ (4) pour $P3(2)$ et $0,25$ (1) pour $Q3(1)$

Engelking a donné une explication théorique aux lois anormales dans le cas où l'état moléculaire final est le niveau supérieur du doublet Λ [36]: la transition interdite, qui s'ouvre la première, est en réalité permise si l'électron photodétaché est dans un état p et non dans un état s. La figure 5.5 donne l'allure théorique du photodétachement dans les deux cas. Les calculs ont été réalisés dans l'approximation du couplage proche entre un mouvement électronique (onde s ou p) et un dipôle tournant tel que $J=1/2$ et $\Lambda=1/2$. Ce modèle donne deux équations à deux dimensions (y représente la composante s de la fonction d'onde, et z sa composante p):

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \begin{pmatrix} y(r) \\ z(r) \end{pmatrix} = \begin{vmatrix} \mp \Delta & \bar{\mu}/r^2 \\ \bar{\mu}/r^2 & 2/r^2 \pm \Delta \end{vmatrix} \begin{pmatrix} y(r) \\ z(r) \end{pmatrix} - E \begin{pmatrix} y(r) \\ z(r) \end{pmatrix}$$

où Δ est l'écart énergétique du doublet en unité atomique et $\bar{\mu} = 2\mu/3$ est le moment dipolaire effectif. Le signe supérieur correspond à une transition permise avec émission d'une onde s.

Dans le cas où le détachement commence sous la forme d'une onde p, celle-ci a une inten-

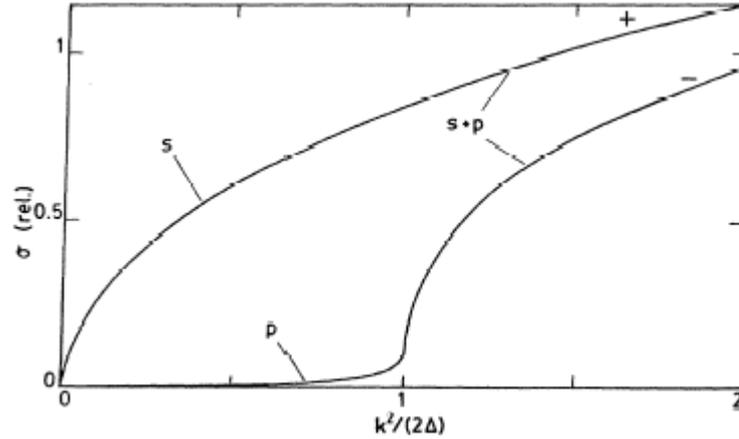


FIG. 5.5 – L'énergie est normalisée en unités de dédoublement Λ : la deuxième transition est donc ouverte pour $k^2/2\Delta = 1$. Dans le cas +, la transition autorisée pour une onde s s'ouvre la première, et à suffisamment petites énergies la loi de Wigner est vérifiée. Dans le cas -, il y a d'abord photodétachement suivant une onde p, l'ouverture d'une transition avec émission d'une onde électronique s. Dans ce deuxième cas, ni l'onde p ni l'onde s ne sont émises suivant des lois de puissance conformes à ce que prédit la loi de Wigner.

sité significative lorsque $k^2/2\Delta > 1$, c'est-à-dire à l'ouverture de la transition avec émission d'une onde électronique s, pour diminuer ensuite. Par ailleurs, elle n'a pas le comportement en $k^{3/2}$ prédit par la loi de Wigner. La raison pourrait être le mélange du doublet par le champ émis par l'électron détaché, ce qui donnerait un potentiel en r^{-4} et des corrections à la loi de Wigner étudiées notamment par O'Malley [78]. Contrairement au modèle adiabatique, qui néglige les interactions entre les surfaces adiabatiques, le modèle de couplage proche ne prédit pas l'existence de résonances (qui n'ont pas été observées jusqu'ici).

5.3.3 Répartition spatiale des électrons lors d'un détachement en présence de champ électrique

L'existence d'un potentiel dipolaire place l'expérience de photodétachement hors des hypothèses d'application de la loi de Wigner (voir le chapitre sur le photodétachement 1.2) : l'électron n'est plus détaché dans un état de moment cinétique orbital bien défini. Dans le cas du photodétachement en champ, Fabrikant a récemment étudié les modifications théoriques qu'il induit sur la répartition spatiale des électrons détachés [41]. La figure 5.6

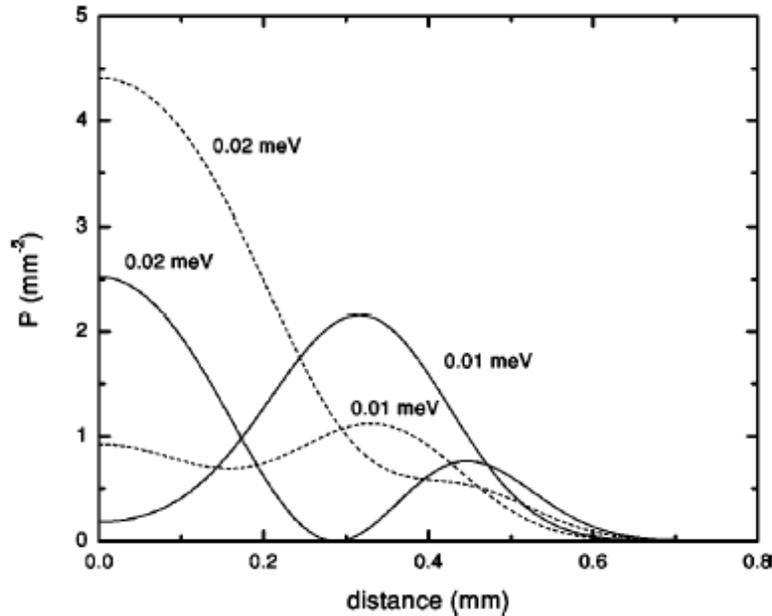


FIG. 5.6 – Effet de l'interaction dipolaire sur la répartition spatiale d'électrons photodétachés à partir de LiF^- en présence d'un champ électrique (Fabrikant suppose que le détecteur est placé à 50 cm de la source [41], ce qui est proche de nos conditions expérimentales.). Le champ électrique est $F=200 \text{ V.m}^{-1}$, et les énergies cinétiques sont $\epsilon=0,01$ et $0,02 \text{ meV}$ (respectivement $0,08$ et $0,16 \text{ cm}^{-1}$). Les courbes en lignes pleines donnent la répartition théorique sans effet de champ dipolaire. Les courbes en pointillés donnent cette répartition en tenant compte de la diffusion par ce champ.

montre les effets de diffusion par un potentiel dipolaire dans le cas de l'anion LiF^- (affinité électronique $A=0,33 \text{ eV}$ et moment dipolaire $d=2,49 \text{ au}$, soit $6,34 \text{ D}$ ou $2,1 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$) et d'un champ électrique de 200 V.m^{-1} (ce qui est l'ordre de grandeur des champs que nous avons utilisés).

Sans effet dipolaire, l'électron est détaché sous la forme d'une onde p quand on reste près du seuil. Le potentiel dipolaire a pour effet de détacher l'électron dans une superposition d'ondes s et p .

On constate deux effets :

- les poids des deux trajectoires sont déséquilibrés, ce qui provoque une baisse de contraste
- la diffusion provoque un décalage de phase

Le deuxième effet est particulièrement visible au centre de la répartition correspondant aux électrons d'énergie cinétique $\epsilon = 0,01 \text{ meV}$. Dans le cas des électrons d'énergie $\epsilon =$

0,02 meV, la combinaison de ces deux effets mène à la presque disparition du deuxième maximum. Ces effets décroissent rapidement quand l'énergie augmente, et deviennent très faibles pour des nombres d'anneaux supérieurs à 3.

Dans notre cas, si on considère que le potentiel dipolaire est nul, nous détachons les électrons sous la forme d'une onde s . La présence d'un moment dipolaire permanent devrait avoir pour effet de mélanger les ondes partielles de moment cinétique orbital bien défini : comme dans le cas précédent, on aurait un électron dans une superposition d'états s et p . L'effet devrait être similaire.

5.4 Résultats

5.4.1 Retournement de bande

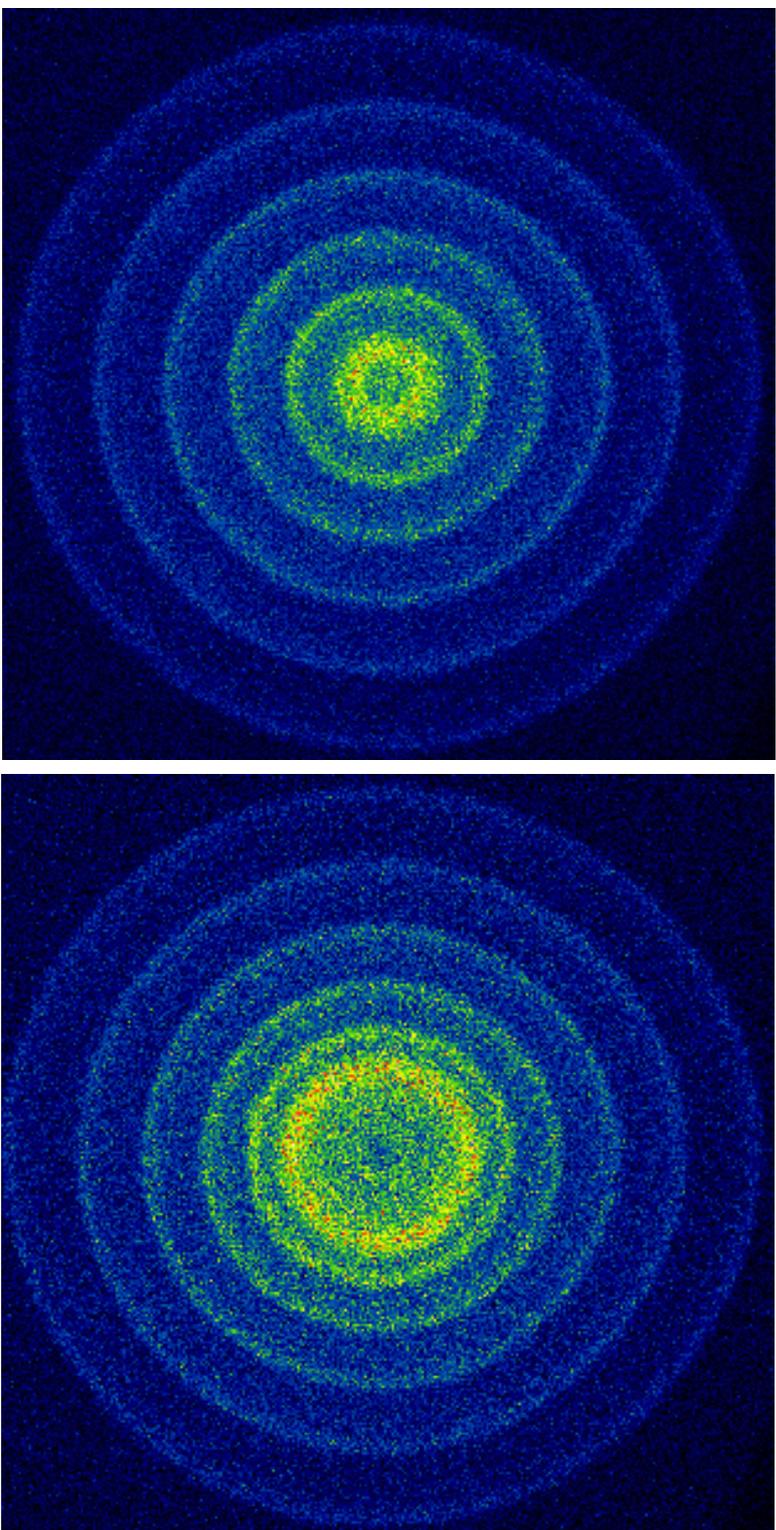
Les figures 5.7 sont deux images prises légèrement au dessus du seuil de la transition Q3(7). Les grands cercles extérieurs correspondent, par ordre de taille décroissante, à des électrons détachés suivant les transitions Q3(1) à Q3(5). Le cercle central, très large, est une superposition d'images correspondant aux seuils Q3(6), Q3(7) et Q3(8). La transition Q3(9) a une énergie légèrement inférieure à celle de Q3(5). Mais à partir de tels niveaux de rotation, le signal devient de toute façon trop faible pour être visible car la population des niveaux de OH^- décroît exponentiellement avec l'énergie (loi de Boltzmann). Le tableau 5.2 donne les énergies de ces différents seuils. Le plus grand cercle est en réalité un mélange des seuils Q3(1) et P1(3).

L'image 3.11, page 58, montrait bien que si l'énergie d'excitation est augmentée, aucun seuil de détachement n'est plus visible avant d'arriver au détachement suivant la transition R3(0). Sur cette image, le cercle qui correspond à Q3(6) est d'ailleurs trop proche de celui de Q3(5) pour être distingué : on a un signal plus intense et plus étalé que ceux provenant des autres seuils.

5.4.2 Mesures d'énergies seuil

Erreur systématique

Nous n'avons pas recueilli autant de données sur chaque seuil de détachement de OH^- que pour les 3 seuils de détachement de Si^- . Par ailleurs, nous avons rarement enregistré des images doubles d'énergie cinétique moyenne supérieure à $0,8 \text{ cm}^{-1}$, car il y a fréquemment des seuils d'énergie supérieure qui s'ouvrent quand on augmente la fréquence d'excitation laser. C'est pourquoi il est difficile d'évaluer l'erreur systématique comme nous l'avons fait pour le silicium (voir le paragraphe 4.2.2) : un seul point peut modifier dramatiquement le résultat. Nous nous servons donc des résultats obtenus sur Si^- , et nous considérerons une



$\lambda=679\ 019,50\ \text{pm}$

$\lambda=678\ 961,55\ \text{pm}$

FIG. 5.7 – Ces deux images ont été prises pour des énergies permettant le détachement selon les 6 ou 7 premiers niveaux de rotation de la bande Q_3 . Les grands cercles correspondent au détachement selon les transitions $Q_3(1)$ à $Q_3(5)$. Le cercle central, très large, est un mélange des transitions $Q_3(6)$, $Q_3(7)$ et $Q_3(8)$.

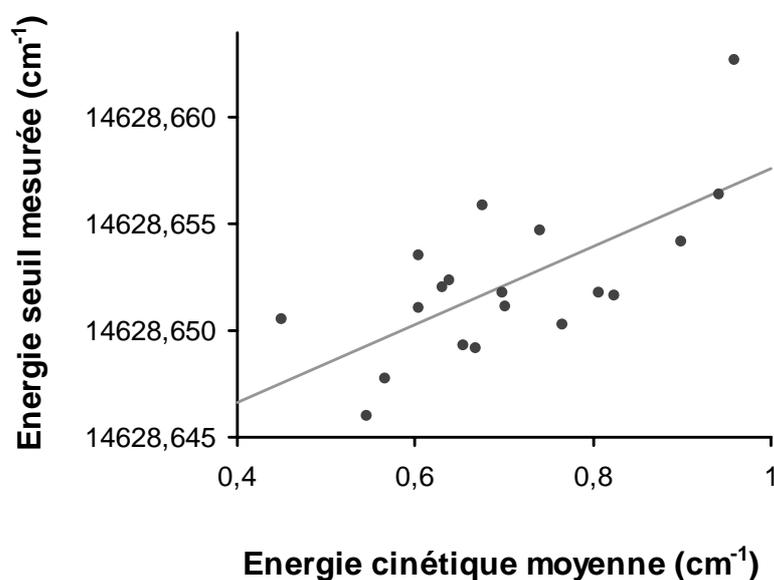


FIG. 5.8 – *Energie seuil mesurée en fonction de l'énergie cinétique moyenne de la double tache dans le cas de la transition P3(2). La ligne en trait plein est le résultat de la régression linéaire réalisée sur ces points.*

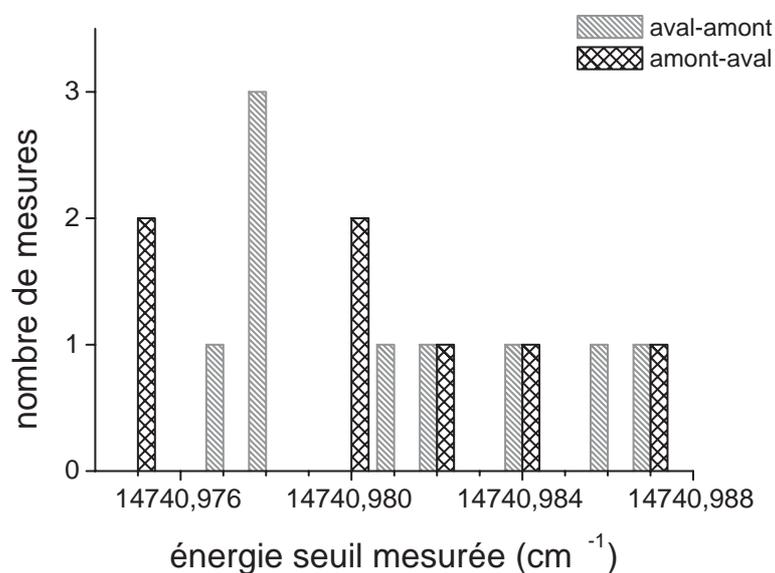


FIG. 5.9 – *Répartition du nombre de mesures dans les deux configurations "amont-aval" et "aval-amont" pour le seuil R3(0)*

| nom de la transition | état initial de OH ⁻ J' | état final de OH N | énergie (en cm ⁻¹) |
|----------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Q3(1) | 1 | 1 (J=3/2) | 14703,61 |
| P1(3) | 3 | 2 (J=3/2) | 14704,24 |
| Q3(2) | 2 | 2 (J=5/2) | 14712,61 |
| Q3(13) | 13 | 13 (J=27/2) | 14715,35 |
| Q3(12) | 12 | 12 (J=25/2) | 14718,50 |
| Q3(3) | 3 | 3 (J=7/2) | 14703,61 |
| Q3(11) | 11 | 11 (J=23/2) | 14721,27 |
| Q3(4) | 4 | 4 (J=9/2) | 14723,03 |
| Q3(10) | 10 | 10 (J=21/2) | 14723,59 |
| Q3(9) | 9 | 9 (J=19/2) | 14725,40 |
| Q3(5) | 5 | 5 (J=11/2) | 14725,58 |
| Q3(8) | 8 | 8 (J=17/2) | 14726,63 |
| Q3(6) | 6 | 6 (J=13/2) | 14726,87 |
| Q3(7) | 7 | 7 (J=15/2) | 14727,16 |
| Q1(14) | 14 | 14 (J=31/2) | 14739,50 |
| R3(0) | 0 | 1 (J=3/2) | 14741,02 |

TAB. 5.2 – *Energies des seuils détachés, pour des nombres de rotation de l'ion inférieurs à 14, en augmentant l'énergie à partir de Q3(1) et jusqu'à R3(0). Elles sont calculées à partir des données de Rosenbaum & al [88] et de Mélen & al [75] et de l'affinité mesurée par Smith & al [91]. Le nom des transitions visibles a été mis en caractères gras. Les autres sont d'intensité trop faible pour être détectées.*

erreur systématique de la forme $\Delta E_c = K E_c$, où K est distribué suivant une gaussienne centrée sur $K_{syst} = 1,0\%$ et de largeur $K_{disp} = 0,6\%$ (pour les notations, voir le paragraphe 3.3.2).

Une vérification de la cohérence du traitement a cependant été menée sur les 3 seuils où nous avons effectué le plus de mesures, et où des images ont été prises sur une plage d'énergies cinétiques moyennes assez grande (plus de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ d'amplitude) : R3(0), R1(0) et P3(2). C'est pour cette dernière transition que nous avons le plus de points expérimentaux, et le biais est le plus visible. La figure 5.8 montre les énergies mesurées en fonction de l'énergie moyenne des doubles taches : une régression linéaire sur les 19 points expérimentaux donne une pente de $1,50\%$ avec un écart-type de $0,46\%$. 17 et 13 mesures ont été réalisées sur les seuils R3(0) et R1(0). Pour ces 2 seuils, le biais est moins net : dans le cas de R3(0), la pente est de $1,15\%$ avec un écart-type de $0,85\%$, et pour R1(0) la pente est de $0,53\%$ avec un écart-type de $0,5\%$. Si l'erreur systématique n'est pas vraiment quantifiable dans ce

dernier cas, un décalage donné par $K_{syst} = 1,0\%$ n'est pas aberrant : il fait passer la pente à $-0,40\%$ avec un écart-type de $0,51\%$ dans le cas de R1(0), ce qui reste non significatif et autorise ce traitement.

Les données ont donc toutes été décalées de la quantité $-K_{syst}E_c$, avec $K_{syst} = 1,0\%$, et l'incertitude totale sur chaque seuil a été majorée par ajout de la variance $K_{disp}^2 \overline{\mathcal{E}_c^2}$, avec $K_{disp} = 0,6\%$. Par ailleurs, les énergies seuil ont été obtenues par des moyennes pondérées, les poids utilisés étant estimés de la même manière que dans le cas du silicium.

Répartitions des mesures sur R3(0) et écart de structure fine

Les premiers seuils mesurés ont été R3(0) et R1(0). Ils correspondent aux seuils de détachement qui, partant de l'ion dans son état fondamental, laissent la molécule neutre dans son niveau fondamental de rotation respectivement pour les états ${}^2\Pi_{3/2}$ et ${}^2\Pi_{1/2}$. Ces seuils ne sont pas les transitions de plus basse énergie : les détachements à partir de niveaux rotationnels excités de OH^- peuvent donner des seuils moins énergétiques. L'énergie de R3(0) donne l'affinité électronique de OH, et la différence entre les énergies de R1(0) et R3(0) donne l'écart entre les deux séries générées par la structure fine. Cette dernière nous permet de tester la cohérence de nos mesures avec la structure bien connue de OH^- . 17 images doubles ont été enregistrées sur le seuil R3(0), pour un champ de $300 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ environ, et 13 mesures sur le seuil R1(0), pour un champ de $295 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ environ.

Le graphique 5.9 donne les répartitions des mesures dans les deux configurations "aval-amont" et "amont-aval" pour le seuil R3(0). Elles se recouvrent parfaitement, sans aucun biais : la formule expliquée au paragraphe 3.2.2 pour prendre en compte l'effet Doppler peut bien être utilisée pour traiter quantitativement les images prises sur OH.

Les 17 mesures de l'énergie de R3(0) donnent une mesure de l'affinité de $14\,740,982 (12) \text{ cm}^{-1}$. Les 13 mesures effectuées sur R1(0) donnent une énergie seuil de $14\,867,432 (15) \text{ cm}^{-1}$. Le tableau 5.3 résume les résultats obtenus, et les compare aux valeurs précédemment admises. Les valeurs présentées ici sont différentes de celles publiées dans l'article de Delsart & al [27] du fait de la nouvelle évaluation du champ électrique (voir le chapitre 3.1.5) et de la correction apportée par le décalage systématique supposé.

La mesure de l'écart de structure fine de OH (prise comme un test étant donnée la précision bien supérieure des données de Coxon [25] ou Mélen & al [75]) est tout à fait compatible avec les valeurs données par des méthodes de spectroscopie moléculaire. Notre intervalle de mesure de R3(0) et celui de Smith & al [91] se recouvrent, mais notre valeur centrale est notablement plus basse de 38 mk . Ces résultats sont en accord avec la dernière valeur théorique calculée qui est $1,828 \text{ eV}$ [71].

| | Hotop & al [56] | Schulz & al [90] | Smith & al [91] | Coxon [25] | Mélen & al [75] | Delsart & al [27] | ce travail |
|-------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------|--------------------|----------------------|----------------|
| R3(0) | 14723 (15) | 14741,03 (17) | 14741,02 (3) | | | 14740,991 (19) | 14740,982 (12) |
| R1(0) | | 14867,5 (2) | | | | 14867,441 (20) | 14867,432 (15) |
| R3(0)-R1(0) | | 126,47 (26) | | 126,453 | 126,4501 | 126,451 (21) | 126,450 (19) |

 TAB. 5.3 – Energies (en cm^{-1}) des transitions R3(0) et R1(0) et mesure de la structure fine de OH.

| | N | écart W_Λ en cm^{-1} | $ W_\Lambda J(J+1)/2Q $ | champ électrique en V.m^{-1} |
|-------|---|--|-------------------------|--|
| R3(0) | 1 | 0,0556 | 0,0463 | $1,7 \cdot 10^5$ |
| R3(4) | 5 | 1,1338 | 2,6732 | $1 \cdot 10^7$ |
| P3(2) | 1 | 0,0556 | 0,0463 | $1,7 \cdot 10^5$ |
| Q3(2) | 2 | 0,2013 | 0,2349 | $8,8 \cdot 10^5$ |
| Q3(3) | 3 | 0,4483 | 0,6725 | $2,5 \cdot 10^6$ |
| Q3(4) | 4 | 0,7946 | 1,4568 | $5,5 \cdot 10^6$ |
| Q3(5) | 5 | 1,2338 | 2,6732 | $1 \cdot 10^7$ |
| R1(0) | 1 | 0,1578 | 0,2367 | $9,5 \cdot 10^5$ |
| R1(1) | 2 | 0,2602 | 0,6505 | $2,6 \cdot 10^6$ |
| Q1(2) | 2 | 0,2602 | 0,6505 | $2,6 \cdot 10^6$ |
| Q1(3) | 3 | 0,2724 | 0,9534 | $3,8 \cdot 10^6$ |
| Q1(4) | 4 | 0,1835 | 0,8258 | $3,3 \cdot 10^6$ |
| Q1(5) | 5 | 0,0046 | 0,0253 | $1 \cdot 10^5$ |
| Q1(6) | 6 | 0,2854 | 1,551 | $7,4 \cdot 10^6$ |

 TAB. 5.4 – Ecart W_Λ du doublet Λ (en cm^{-1}) pour chacun des 14 seuils étudiés. Le signe - signifie que la transition interdite s'ouvre avant la transition autorisée. La quatrième colonne donne l'ordre de grandeur de la quantité dF nécessaire pour avoir un moment dipolaire dans le référentiel du laboratoire, à partir de la formule 5.4 (d est le moment dipolaire dans le référentiel de la molécule). La dernière colonne donne l'ordre de grandeur du champ électrique correspondant, en V.m^{-1} .

| nom | énergie seuil mesurée | | énergie attendue | Ecart au seuil R3(0) : différence mesure - écart attendu |
|-------------------------------|-----------------------|------|------------------|--|
| R3(0) | 14740,982 | (12) | 14741,020 | 0,000 |
| R3(4) | 14910,666 | (17) | 14910,705 | - 0,002 (18) |
| P3(2) | 14628,645 | (11) | 14628,681 | 0,002 (13) |
| Q3(2) | 14712,566 | (12) | 14712,605 | - 0,002 (14) |
| Q3(3) | 14718,828 | (13) | 14718,863 | 0,002 (15) |
| Q3(4) | 14722,978 | (12) | 14723,024 | - 0,009 (14) |
| Q3(5) | 14725,5321 | (94) | 14725,576 | 0,007 (14) |
| Seuil R1(0) et structure fine | | | | |
| R1(0) | 14867,432 | (15) | 14516,539 | - 0,001 (17) |
| nom | énergie seuil | | énergie attendue | Ecart au seuil R1(0) : différence mesure - écart attendu |
| R1(1) | 14891,272 | (10) | 14890,311 | - 0,001 (15) |
| Q1(2) | 14816,134 | (11) | 14816,174 | - 0,002 (15) |
| Q1(3) | 14805,2105 | (95) | 14805,256 | - 0,006 (154) |
| Q1(4) | 14796,347 | (11) | 14816,174 | - 0,004 (15) |
| Q1(5) | 14788,899 | (14) | 14788,915 | - 0,009 (17) |
| Q1(6) | 14782,3989 | (87) | 14782,416 | - 0,010 (13) |

TAB. 5.5 – La deuxième colonne donne l'énergie seuil mesurée par microscopie de photodétachement. La troisième colonne donne l'énergie attendue, en partant de l'affinité mesurée par Smith *et al* [91] et en admettant les données de Mélen *et al* [75] et Rosenbaum *et al* [88] sur les énergies de rotation du radical et de l'anion. La quatrième colonne donne les différences entre les écarts au seuil R3(0) [ou R1(0) pour des états moléculaires finals $\Pi_{1/2}$] mesurés et attendus (à partir des données de Mélen *et al* et Rosenbaum *et al*.)

Energies seuils

Des images ont été recueillies sur 14 transitions. Le tableau 5.5 récapitule l'ensemble des mesures réalisées sur le détachement de OH par microscopie de photodétachement. Les incertitudes ont été évaluées comme expliqué au paragraphe 3.3, en additionnant quadratiquement la dispersion et l'erreur systématique. Les écarts à R3(0) et à R1(0) sont remarquablement proches de ceux qui sont prédits par Mélen *et al* [75] et Rosenbaum *et al* [88]. Les décalages entre les énergies seuils mesurées et attendues proviennent de la mesure de la transition R3(0).

| nom | énergie seuil mesurée | Ecart à l'affinité | affinité |
|-------|-----------------------|--------------------|----------------|
| R3(0) | 14740,982 (12) | 0,0 | 14740,982 (12) |
| R3(4) | 14910,666 (17) | 169,6856 | 14740,981 (18) |
| P3(2) | 14628,645 (11) | - 112,3390 | 14740,984 (13) |
| Q3(2) | 14712,566 (12) | - 28,4144 | 14740,980 (13) |
| Q3(3) | 14718,828 (13) | - 22,1563 | 14740,984 (14) |
| Q3(4) | 14722,978 (12) | - 17,9950 | 14740,973 (14) |
| Q3(5) | 14725,5321 (94) | - 15,4436 | 14740,976 (11) |
| R1(0) | 14867,432 (15) | 126,4501 | 14740,982 (15) |
| R1(1) | 14891,272 (10) | 150,2910 | 14740,981 (12) |
| Q1(2) | 14816,134 (11) | 75,1538 | 14740,980 (13) |
| Q1(3) | 14805,2105 (95) | 64,2360 | 14740,975 (11) |
| Q1(4) | 14796,345 (11) | 55,3691 | 14740,976 (13) |
| Q1(5) | 14788,899 (14) | 47,9257 | 14740,973 (15) |
| Q1(6) | 14782,3989 (87) | 41,4265 | 14740,972 (11) |

TAB. 5.6 – La deuxième colonne donne les énergies seuil mesurées par ajustement des images. La troisième colonne est l'écart attendu, calculé à partir des données de Mélen & al [75] et Rosenbaum & al [88] sur les énergies de rotation du radical et de l'anion. La quatrième colonne donne l'affinité correspondant à chaque seuil si on admet les données de la colonne précédente.

Affinité en fonction de la rotation de la molécule

Pour comparer les seuils, on se ramène à une mesure de l'affinité électronique en admettant les valeurs des énergies de rotation de OH et OH⁻ données par Mélen & al [75] et Rosenbaum & al [88]. Le tableau 5.6 récapitule les mesures obtenues sur chacune des 14 transitions étudiées.

Il est notable que les affinités mesurées sont presque toutes inférieures au seuil R3(0), ce qui est le signe soit d'une surestimation de ce seuil, soit d'une surestimation des constantes de rotation de l'ion utilisées. La figure 5.10 permet de visualiser cet effet: elle montre l'affinité mesurée en fonction du nombre de rotation de la molécule. Deux groupes de données ont été séparés: les seuils tels que la transition interdite s'ouvre avant la transition permise (c'est le cas pour lequel un effet a été vu par Smith & al [91]: voir le paragraphe 5.3.2) représentés par des triangles bleus, et ceux tels que la transition permise s'ouvre en premier, représentés par des ronds rouges. Aucun biais n'est visible entre ces deux groupes de données.

Dans le paragraphe 5.4.4, une régression linéaire permet d'obtenir de nouvelles estimations de l'affinité et des constantes de rotation à partir de l'ensemble de nos mesures. Si on

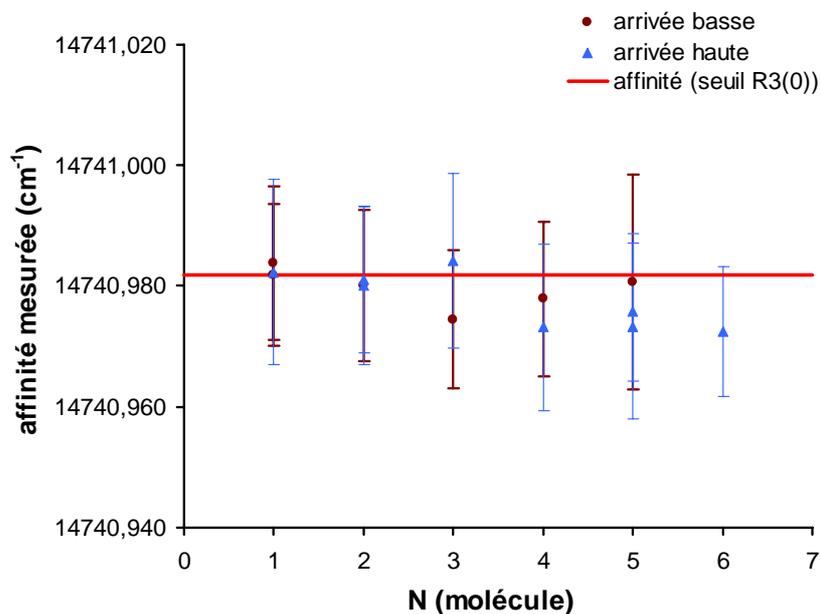


FIG. 5.10 – Affinité mesurée en fonction du nombre de rotation N de la molécule. Deux groupes de données ont été séparés, selon que l'état final de la molécule est le niveau haut du doublet Λ , ou le niveau bas du doublet.

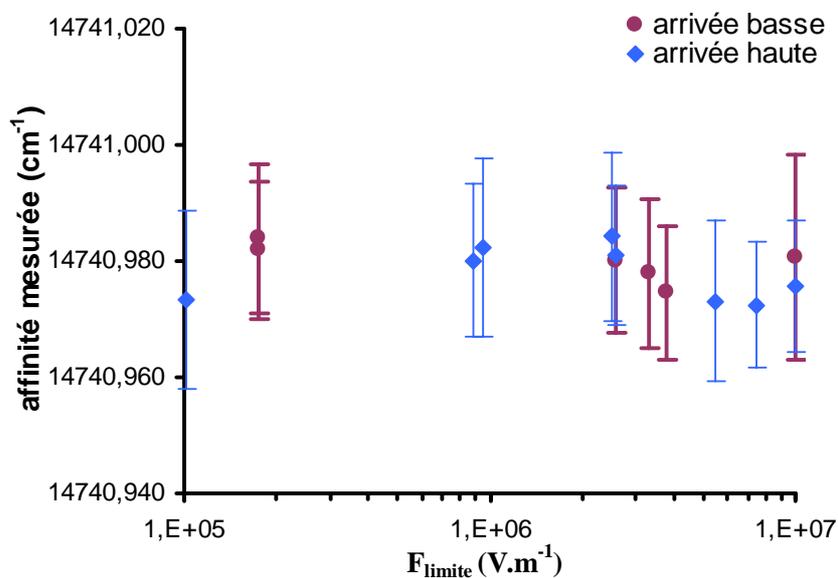


FIG. 5.11 – Les affinités mesurées sur les 14 seuils ont été représentées en fonction de "l'effet dipolaire attendu" (voir le tableau 5.5) : plus le champ électrique limite est petit, plus on a de chance pour que le champ coulombien créé par l'électron soit suffisant pour polariser la molécule.

fait une moyenne des affinités, on trouve $14\,740,979\text{ cm}^{-1}$, avec une dispersion de 4,1 mk. Si on n'introduit pas le décalage systématique discuté précédemment, on a $14\,740,985\text{ cm}^{-1}$, avec une dispersion de 4,9 mk. La prise en compte du décalage a permis de diminuer la dispersion, car certains seuils ont été mesurés avec une énergie cinétique moyenne plus basse que d'autres. Cette diminution est en faveur de notre modèle d'erreur systématique. Cependant, ce traitement diminue encore nos résultats de mesures par rapport aux valeurs précédemment admises (voir le tableau 5.3).

Eventuel effet du dipole

La molécule OH n'a pas de moment dipolaire permanent dans le référentiel du laboratoire (voir le paragraphe 5.3.1). Mais il est possible qu'elle soit polarisée par l'électron détaché : la formule 5.4 permet d'avoir l'ordre de grandeur du champ électrique pour lequel il y a un moment dipolaire effectif. Plus ce champ est petit, plus on a de chance de voir un effet éventuel. On appelle d le moment dipolaire permanent dans le référentiel de la molécule.

Le tableau 5.4 récapitule les valeurs de l'écart du doublet Λ , et donne l'ordre de grandeur de la quantité dF nécessaire pour avoir un moment dipolaire effectif (en prenant le cas le plus favorable $M=J$). Ceci nous donne l'ordre de grandeur d'un champ électrique limite à partir duquel on peut espérer voir un effet du dipôle induit par le champ coulombien créé par l'électron :

$$F_{limite} = \frac{W_{\Lambda}(J+1)}{2d\Omega}$$

La figure 5.11 représente les affinités mesurées en fonction de cette quantité. Aucun effet n'est visible. La plus grande valeur des abscisses correspond à un champ électrique de l'ordre de 7.10^5 V.cm^{-1} . Pour qu'il y ait un effet dû au potentiel coulombien créé par l'électron détaché, il faut que la particule se trouve à une distance inférieure à environ $0,04\mu\text{m}$, contre $0,1\mu\text{m}$ dans le cas de Q1(5). Mais il est possible que les ordres de grandeur des champ nécessaires soient trop proches pour détecter une différence de comportement entre les seuils : l'effet serait similaire dans tous les cas. C'est pourquoi nous avons choisi un seuil test pour examiner un possible effet.

5.4.3 Tests sur le seuil Q1(5)

Pour tester le modèle de l'électron libre sur OH, nous avons fait une série de taches simples, en une journée et sans changer les réglages (afin de conserver un effet Doppler constant). Cette prise de donnée a été effectuée sur la transition Q1(5) : en effet, celle-ci met la molécule neutre dans le niveau de rotation $N=5$ de l'état ${}^2\Pi_{1/2}$. Ce niveau de rotation est celui pour lequel se produit l'inversion du doublet Λ (voir le paragraphe 5.1.2) :

c'est donc celui qui possède l'écart de doublet le plus petit. Par ailleurs, la transition autorisée met la molécule dans le niveau supérieur du doublet (c'est-à-dire que la transition interdite s'ouvre avant la transition autorisée). S'il y a des effets de polarisation, il est probable qu'ils sont plus forts pour cet état final de la molécule, d'où le choix de cette transition. Ces caractéristiques sont données ci-dessous :

| | état de rotation | parité | énergie |
|--|------------------|--------|--|
| ion | N=5 | - | 560,273 cm ⁻¹ [88] |
| molécule | N=5/J=11/2 | + | 608,1987 cm ⁻¹ [75] |
| énergie attendue de la transition | | | 14788,95 cm ⁻¹ [91],[88],[75] |
| écart énergétique du doublet Λ | | | 0,0046 cm ⁻¹ [75] |

Anisotropie des images

C. Valli avait constaté dans sa thèse [96] une anisotropie des images enregistrées. Cette anisotropie avait un axe privilégié, l'axe (Oy) et augmentait quand le champ électrique de la colonne diminuait. Elle a été attribuée à la présence d'un champ électrique parasite non-uniforme spatialement.

Les images ne sont donc pas circulaires, mais légèrement elliptiques. Soit ϕ l'angle que fait le grand axe de l'ellipse avec l'axe (Ox). On définit les coefficients de dilatation C_1 et C_2 par $C_1(x\cos\phi + y\sin\phi)^2/(\cos^2\phi + \sin^2\phi) + C_2(x\sin\phi + y\cos\phi)^2/(\sin^2\phi + \cos^2\phi) = R_{max}^2$. La figure 5.12 donne les coefficients C_1 et C_2 suivant les deux axes (arbitraires) du plan de détection, ainsi que la quantité $(C_1C_2)^{-1/2}$. Si la tache est déformée sans modification de taille globale, $(C_1C_2)^{-1/2} = 1$. La dispersion est plus grande que celle vue par C. Valli, alors que l'ensemble des images a été réalisé en modifiant le moins possible les réglages. Le graphique 5.13 donne l'angle ϕ que fait l'ellipse avec (Ox) : aucune corrélation n'est visible entre ses fluctuations et celles des coefficients de dilatation.

Il est surtout étonnant que les paramètres C_1 et C_2 soient systématiquement tous les deux supérieurs à 1 : c'est le signe d'un changement de surface total, et non d'une simple déformation de la tache. $(C_1C_2)^{-1/2} = 0,932$ (33) est significativement inférieur à 1, ce qui veut dire que la tache est plus petite que ne le prédit le modèle, pour l'énergie déterminée à partir de l'ajustement. Cette dernière est donc potentiellement surestimée. Une sous estimation de 6,8% de $(C_1C_2)^{-1/2}$ correspond à $|\Delta R_{max}|/R_{max} = 3,4\%$, soit $\Delta\epsilon/\epsilon = 6,8\%$: pour des énergies de l'ordre de 0,6 cm⁻¹, cela correspond à un décalage d'une quarantaine de mk. Un tel effet devrait être visible sur les mesures d'énergie seuil : en traçant les valeurs mesurées en fonction de l'énergie cinétique moyenne de la double tache, on devrait voir une pente d'environ 7%, ce qui n'est pas le cas. Le traitement de l'erreur systématique a montré des pentes beaucoup plus faibles, qui ont été attribuées à une mauvaise estimation du champ électrique.

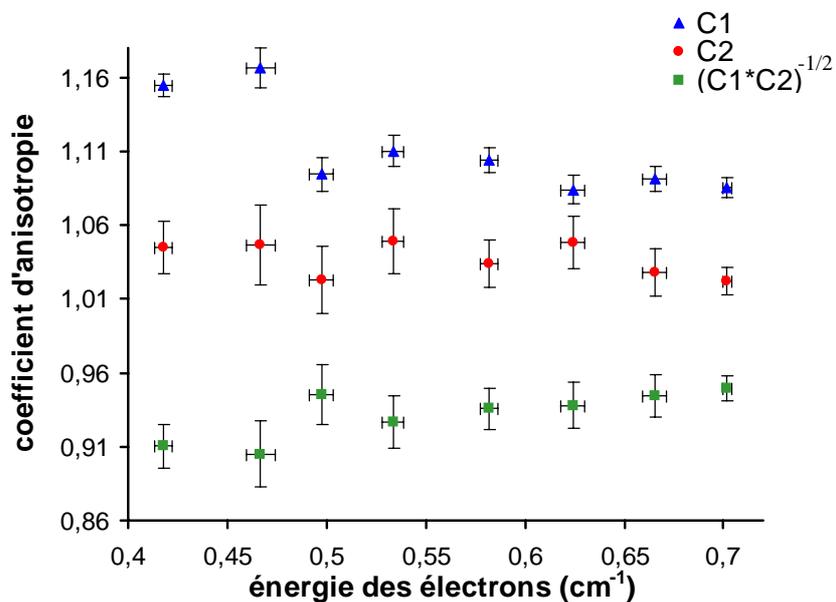


FIG. 5.12 – Coefficients d'anisotropie des taches en fonction de l'énergie cinétique. Les images ne sont pas circulaires, mais plutôt elliptiques, d'où des facteurs de dilatation $C1$ et $C2$ différents suivant les axes (Ox) et (Oy).

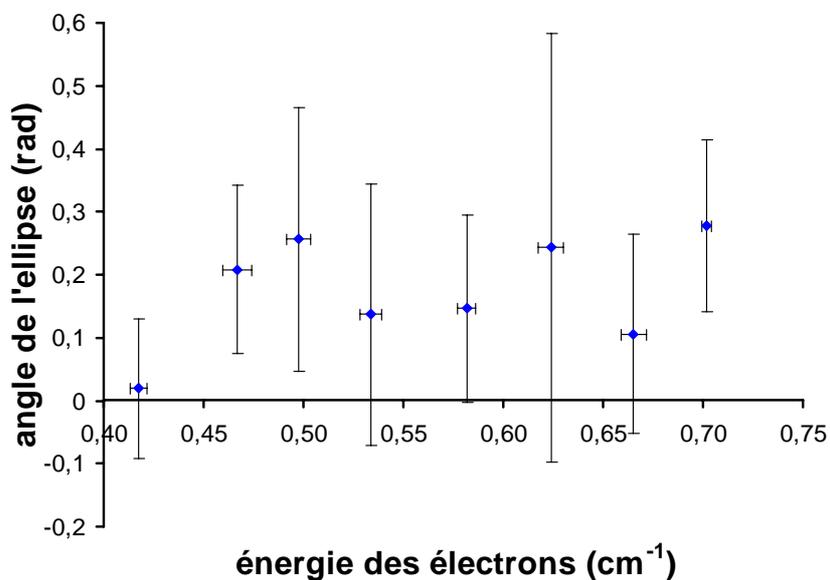


FIG. 5.13 – Ce graphique donne l'angle entre le grand axe de l'ellipse et l'axe (Ox)

C. Valli a trouvé une déformation similaire. Celle-ci diminuait lorsque le champ électrique appliqué augmentait, ce qui semble mettre en évidence un champ parasite dans la colonne : les inhomogénéités de champ peuvent produire un effet de lentille électrostatique. Pour des champs supérieurs à 300 V.m^{-1} environ, le changement de surface devenait nul (ou du moins négligeable). Or on a travaillé ici à 331 V.m^{-1} : soit le champ parasite est supérieur, soit un phénomène supplémentaire est à prendre en compte. Comme la contraction suivant l'axe (Ox) semble plus importante que celle suivant (Oy) (on a $C_1 > C_2$), il est plus probable que ce phénomène soit dû au moins en partie à un champ parasite : le potentiel dipolaire est moyenné par la rotation de la molécule et ne présente pas d'anisotropie. La présence d'un champ magnétique parasite parallèle au champ électrique peut aussi avoir un effet similaire : Kramer & al [61] ont montré qu'un tel champ a pour effet de faire osciller le rayon maximum en le multipliant par un facteur $\sin(\omega_L t)$, où $\omega_L = -qB/2m$ est la fréquence de Larmor, et t le temps de chute de l'électron. Comme notre programme compte le nombre d'anneaux en ajustant la taille des images par les facteurs de dilatation, ce phénomène ne doit pas affecter les mesures d'énergie.

$(C_1 C_2)^{-1/2}$ augmente légèrement avec l'énergie cinétique, ce qui est compatible avec des inhomogénéités de champ : un électron rapide est moins sensible aux champs parasites qu'un électron lent. Fabrikant a aussi montré, dans le cas d'une onde p , que les effets d'une interaction dipolaire diminuent avec l'énergie cinétique électronique. Mais il prédit que ces effets disparaissent très rapidement quand l'énergie cinétique augmente, alors que $(C_1 C_2)^{-1/2}$ est encore inférieur à 1 pour les énergies cinétiques de 700 meV.

Test sur l'énergie cinétique mesurée

Le graphique 5.14 montre la répartition des mesures de l'effet Doppler. On constate que D a tendance à diminuer quand l'énergie d'excitation augmente. Une régression linéaire nous donne une pente de $-3,7 \cdot 10^{-6} \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$. On peut comparer ce résultat à celui obtenu sur le silicium : une régression linéaire sur les points expérimentaux de la figure 5.15 donne une pente de $-8 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$, ce qui est totalement non-significatif puisque l'incertitude est supérieure à la valeur trouvée. Dans ce cas, on peut estimer que l'effet Doppler est constant. Pour les mesures sur Q1(5), la possible diminution de l'effet Doppler apparent quand l'énergie du laser augmente est d'autant plus surprenante que les données ont été accumulées en prenant la précaution de ne pas changer les réglages. Mais en l'absence de dispositif de stabilisation des jets d'ions et faisceaux laser, il est possible qu'une dérive apparaisse.

Le graphe 5.16 représente le logarithme de la variation du nombre de franges noires N en fonction de celui de l'énergie cinétique ϵ_{aj} des électrons donnée par ajustement linéaire

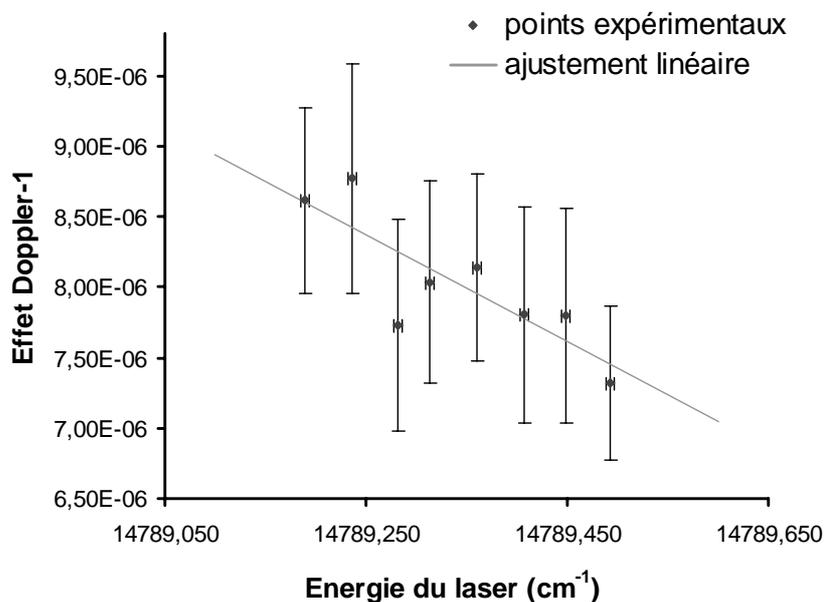


FIG. 5.14 – L'effet Doppler D a été mesuré directement sur la même série de taches simples de $Q1(5)$, en utilisant l'égalité $D = (\epsilon + E_S)/h\nu$. On a représenté ici $D-1$. On a pris pour E_S la valeur que nous avons mesurée (voir le tableau 5.6).

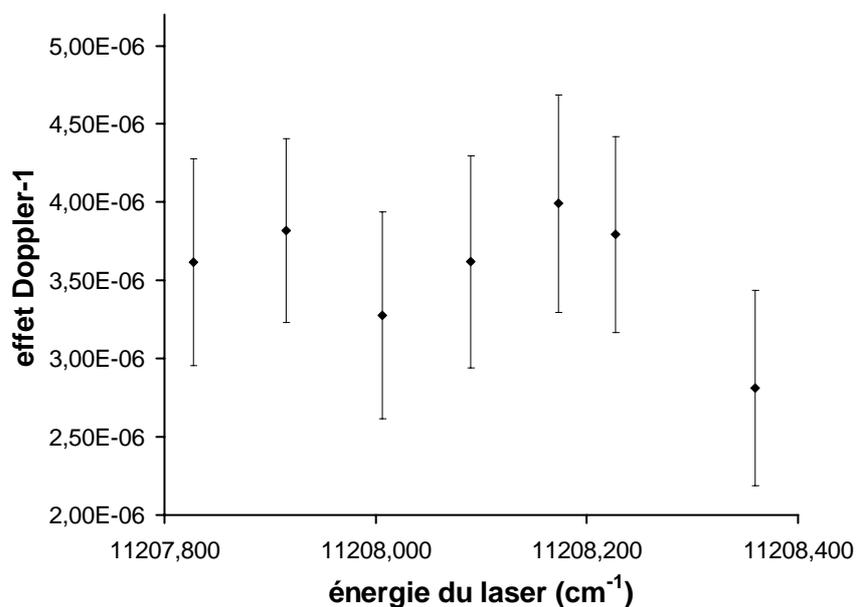


FIG. 5.15 – L'effet Doppler D a été mesuré directement sur une série de 7 images du seuil A du silicium, en utilisant l'égalité $D = (\epsilon + E_S)/h\nu$. Les 7 taches ont été enregistrées le même jour dans des conditions expérimentales similaires.

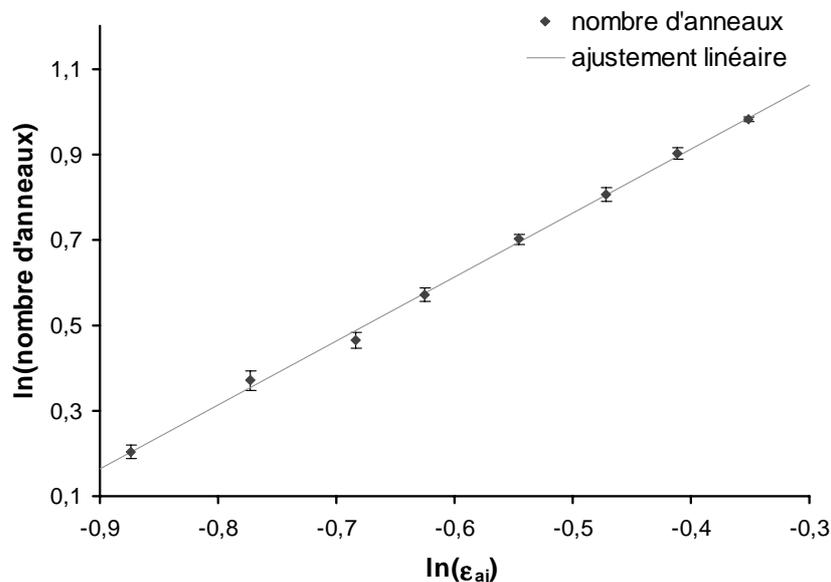


FIG. 5.16 – Logarithme de la variation du nombre N de franges noires pour les énergies excitatrices utilisées, en fonction du logarithme de l'énergie cinétique "ajustée" (donnée par ajustement linéaire de E_S en fonction de l'énergie cinétique mesurée). N est donné par $-2\sqrt{2m\epsilon}^{3/2}/(3\pi\hbar qF)$.

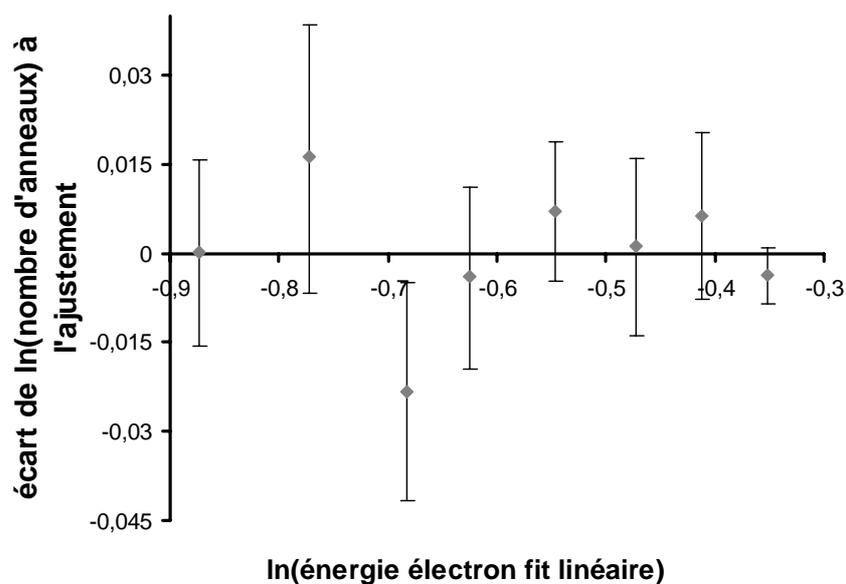


FIG. 5.17 – Ecart entre les données expérimentales et l'ajustement linéaire de la figure 5.16.

selon la formule

$$\epsilon = Dh\nu - E_S \text{ où } D \text{ est le facteur Doppler}$$

La régression linéaire donne 2 valeurs D_{aj} et $E_{S_{aj}}$ pour D et E_S . A partir de ces valeurs, à chaque fréquence d'excitation correspond une énergie cinétique ajustée $\epsilon_{aj} = D_{aj}h\nu - E_{S_{aj}}$. Un ajustement linéaire sur les points du graphique 5.16 donne une droite de pente 1,498 (51), ce qui est cohérent avec la pente 3/2 attendue. S'il y a des oscillations, il n'est pas possible de les mettre en évidence ici. Le graphe 5.17 représente la différence entre les points de mesure et ce deuxième ajustement. Il est possible qu'il y ait des oscillations amorties, mais il faudrait plus de points expérimentaux pour s'en assurer, et une majoration de l'amplitude maximale des oscillations éventuelles demanderait que nous ayons un modèle théorique qui n'a malheureusement pas été développé.

Il faut aussi noter qu'un décalage de phase oscillant n'est pas compatible avec la possible surestimation systématique de l'énergie cinétique du paragraphe sur les coefficients d'anisotropie des images (voir la figure 5.12). Pour certains champs et certaines énergies, il y aurait bien une augmentation du nombre d'anneaux par rapport aux calculs qui ne prennent pas cet effet en compte (c'est le cas de la distribution d'électrons d'énergie 0,01 meV sous un champ de 200 V.m⁻¹ de l'image 5.11). Le programme d'ajustement aurait alors tendance à surestimer l'énergie tout en diminuant le rayon de la tache prédite pour l'énergie ajustée. Mais pour d'autres énergies, l'effet inverse devrait se produire.

Test sur le contraste mesuré

Un autre effet prédit par Fabrikant [41] est une baisse de contraste, d'autant plus forte que l'énergie cinétique des électrons est faible. Cet effet est difficile à voir, car comme l'interfrange diminue quand l'énergie des électrons augmente, il y a deux effets en compétition. Le problème est aussi d'avoir des données pour comparaison. Or le contraste dépend du temps d'acquisition et des réglages: il faut avoir des conditions expérimentales identiques. Par ailleurs, il dépend aussi de l'intensité totale du signal, qui est plus faible quand le niveau de départ de l'ion est peu peuplé: il est donc impossible de faire des comparaisons avec le silicium ou l'oxygène, même si on effectuait deux séries d'expériences dans les mêmes conditions.

La figure 5.18 donne une évaluation du contraste des images en fonction de l'énergie cinétique des électrons détachés. Il y a bien une baisse de contraste, provoquée par la diminution de l'interfrange qui est plus difficile à mesurer au fur et à mesure qu'on augmente le signal d'excitation. Il n'est pas possible de mettre en évidence une chute anormale de ce contraste quand on s'approche du seuil de détachement. Il pourrait être intéressant d'effectuer des mesures similaires pour l'atome d'oxygène, afin d'avoir un point de comparaison de l'évolution du contraste avec l'énergie cinétique électronique.

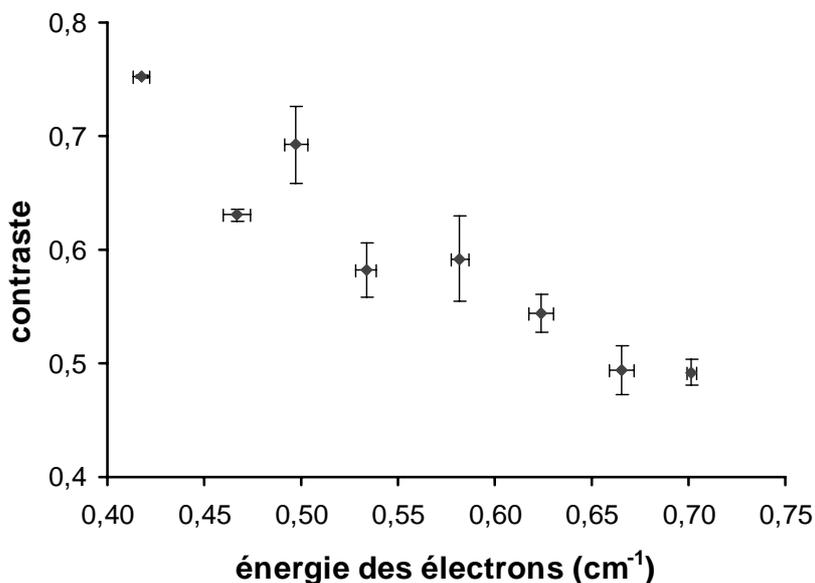


FIG. 5.18 – *Contraste des images prises sur Q1(5) en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Le contraste a été évalué à partir des ajustements radiaux (obtenus par intégration selon des ellipses à partir des ajustements à 2 dimensions) : après soustraction du fond, on a considéré la différence entre les intensités maximales et minimales. L'incertitude a été évaluée en mesurant le contraste à partir des points voisins des maximums et minimums d'intensité.*

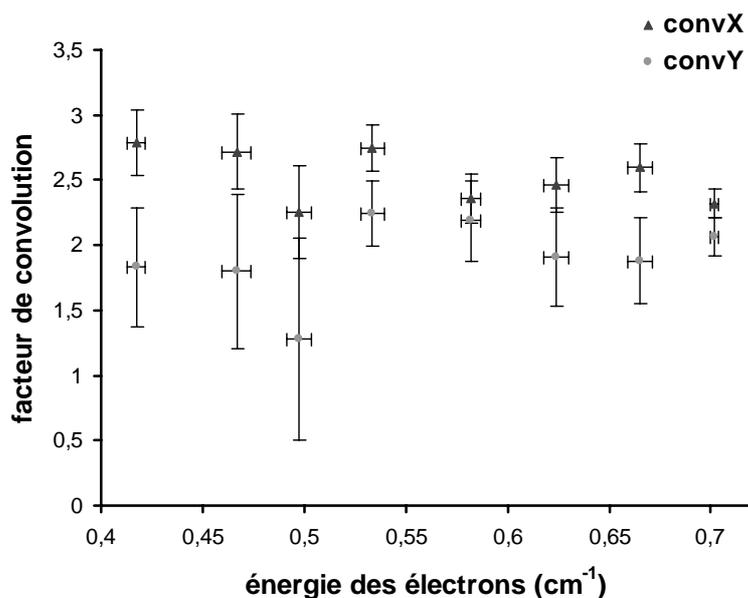


FIG. 5.19 – *Comportement des facteurs de convolution spatiale en fonction de l'énergie cinétique électronique pour les ajustements des images prises sur Q1(5).*

| nombre de rotation | nom du seuil | ce travail | valeur précédente |
|--------------------|--------------|--------------|-------------------|
| J=1 | R1(1) | 37,463 (13) | 37,462 |
| J=2 | P3(2) | 112,337 (13) | 112,339 |
| J=2 | Q3(2) | 112,341 (14) | 112,339 |
| J=2 | Q1(2) | 112,341 (13) | 112,339 |
| J=3 | Q3(3) | 224,534 (15) | 224,536 |
| J=3 | Q1(3) | 224,543 (15) | 224,536 |
| J=4 | Q3(4) | 373,919 (14) | 373,910 |
| J=4 | R3(4) | 373,911 (18) | 373,910 |
| J=4 | Q1(4) | 373,914 (13) | 373,910 |
| J=5 | Q3(5) | 560,279 (12) | 560,273 |
| J=5 | Q1(5) | 560,282 (16) | 560,273 |
| J=6 | Q1(6) | 783,399 (12) | 783,390 |

TAB. 5.7 – Comparaison des énergies de rotation de l’ion mesurées dans ce travail avec celles mesurées par Rosenbaum & al [88] (sa précision est d’environ 3mk).

Un autre test peut être d’examiner l’allure des facteurs de convolution spatiaux en fonction de l’énergie cinétique des électrons détachés^c, ce que donne la figure 5.19. On ne constate pas d’augmentation de ces facteurs quand l’énergie diminue. On a par contre la confirmation de l’anisotropie des images constatée sur le graphe 5.19, les convolutions suivant l’axe (Ox) étant supérieures à celles suivant l’axe (Oy). Cette anisotropie avait déjà été observée par C. Valli [96], qui l’avait expliquée par l’angle que fait le laser avec le jet d’ion. Du fait de l’inclinaison du laser, la source est plus large suivant l’axe (Ox), d’où un flou plus grand suivant cette direction.

5.4.4 Constantes de rotation

On considère, pour représenter les énergies de rotation de l’anion, le modèle polynomial défini au paragraphe 5.1.2 :

$$F(J') = B_0 J'(J' + 1) - D_0 J'^2 (J' + 1)^2 + H_0 J'^3 (J' + 1)^3$$

En admettant les énergies de rotation de la molécule donnés par Mélen & al [75], on peut mesurer les énergies de rotation de l’anion OH⁻. Elles sont récapitulées dans le tableau 5.7. Les valeurs trouvées sont tout-à-fait compatibles avec celles de Rosenbaum & al [88].

c. il est plus logique de regarder la convolution énergétique, mais ce facteur est difficile à évaluer, ce qui réduit la signification de sa valeur. Comme le programme d’ajustement peut avoir du mal à séparer les causes de flou spatial et énergétique, une augmentation des facteurs de convolution spatiaux pourrait avoir une cause spectrale

| | mesure directe de R3(0) | avec tous les seuils sans corr. syst. | avec tous les seuils avec corr. syst. | régression sans corr. syst. 3 paramètres | regression non pondérée 3 paramètres | régression pondérée 3 paramètres | régression pondérée 4 paramètres |
|---|-------------------------------|---|---|--|--|--|--|
| A | 14 740,982 (12) | 14 740,986 (15) | 14 740,979 (14) | 14 740,989 4 (95) | 14 740,981 9 (94) | 14 740,982 3 (94) | 14 740,981 9 (95) |
| B | | | | 18,735 17 (23) | 18,735 07 (22) | 18,735 14 (21) | 18,734 97 (42) |
| D | | | | 0,001 970 6 (67) | 0,001 968 5 (63) | 0,001 970 1 (57) | 0,001 958 8 (25) |
| H | | | | | | | 0,000 000 19 (42) |

TAB. 5.8 – Comparaisons des résultats trouvés avec différentes méthodes statistiques. Les constantes sont données en cm^{-1} . Les mesures "avec tous les seuils" ont été faites en admettant les résultats de Mélen & al [75] et Rosenbaum & al [88]. L'erreur systématique a toujours été prise en compte dans l'évaluation de l'incertitude, mais deux résultats sont donnés à partir de mesures sans soustraction du biais : l'affinité est plus élevée de 7 mk environ.

| | Schulz & al [90] | Rosenbaum & al [88] | Smith & al [91] | ce travail |
|---|---------------------------------|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| A | 14 741,03 (17) cm^{-1} | | 14 741,02 (3) cm^{-1} | 14 740,982 3 (94) cm^{-1} |
| B | 18,740 9 (45) cm^{-1} | 18,735 03 (36) cm^{-1} | 18,732 (3) cm^{-1} | 18,735 14 (21) cm^{-1} |
| D | 0,002 052 (45) cm^{-1} | 0,001 979 1 (56) cm^{-1} | 0,002 052 (45) cm^{-1} ^a | 0,001 970 1 (57) cm^{-1} |

TAB. 5.9 – Comparaison de l'affinité électronique de OH et des constantes de rotation de OH^- mesurées dans ce travail avec celles admises jusqu'ici. ^a Smith & al ont utilisé la valeur de D mesurée par Schulz & al. Les résultats de Rosenbaum & al [88] ont été obtenus par régression linéaire à 4 paramètres ($H=1,3,10^{-7}$ (26) cm^{-1}).

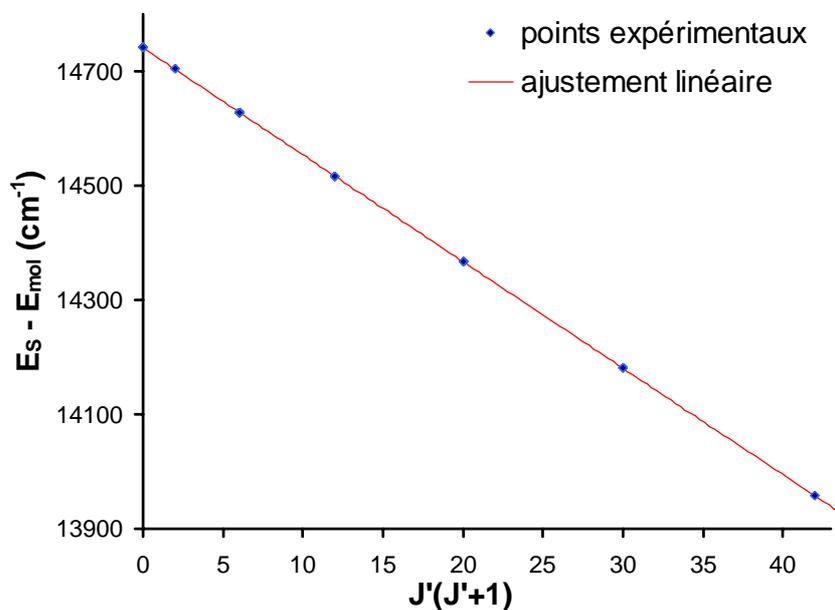


FIG. 5.20 – On a représenté l'ensemble des mesures $E_S - E_{mol}$. La dispersion des données est trop petite pour être visible à cette échelle, mais chaque double image a été utilisée comme un point expérimental. L'ajustement a été réalisé selon le modèle polynomial $E_S - E_{mol} = A - B_0 J'(J' + 1) + D_0 J'^2(J' + 1)^2$

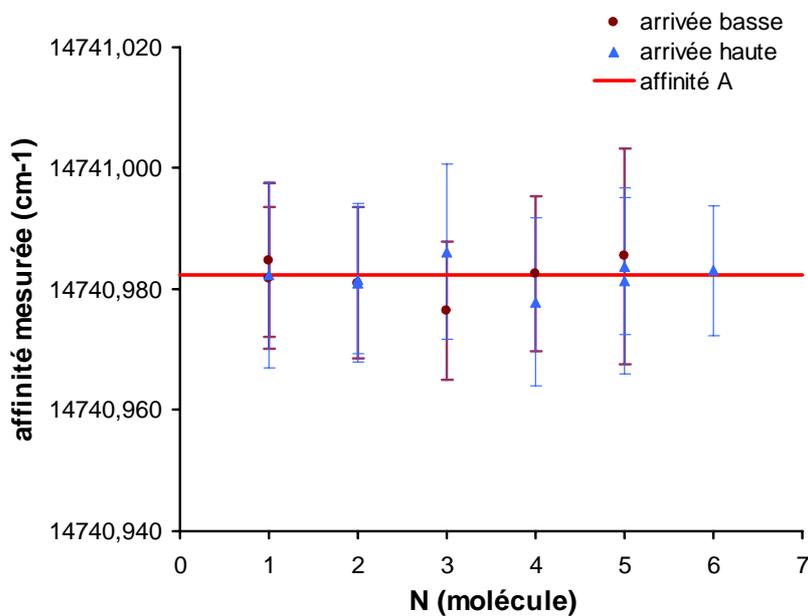


FIG. 5.21 – Affinité mesurée en fonction du nombre de rotation N de la molécule en considérant les nouvelles constantes mesurées. Deux groupes de données ont été séparés, selon que l'état final de la molécule est le niveau haut du doublet Λ , ou le niveau bas du doublet.

Un ajustement suivant le modèle linéaire $E_S - E_{mol} = A - B_0 J'(J' + 1) + D_0 J'^2 (J' + 1)^2 - H_0 J'^3 (J' + 1)^3$ permet de mesurer l'affinité électronique et les constantes B_0 , D_0 et H_0 (voir le paragraphe 3.3). Une première régression a été effectuée avec le modèle polynomial de degré 3 donné ci-dessus, et une deuxième régression a été réalisée avec un modèle polynomial de degré 2. Chaque mesure effectuée sur une double tache est un point de la régression, avec un poids estimé par la même formule que la pondération effectuée sur le silicium (voir le paragraphe 4.2.3). Les coefficients de détermination ajustés R_{aj}^2 sont égaux jusqu'à la douzième décimale 0,999999999632. Une éventuelle différence n'est pas significative. Par ailleurs, l'incertitude sur H_0 était de l'ordre de grandeur de cette constante : on obtient $H_0 = 1,9 \cdot 10^{-7} \pm 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. Il ne paraît donc pas pertinent d'utiliser la constante H_0 dans le modèle. Un test de Student réalisé sur ce paramètre montre qu'on peut le supposer nul avec une signification de 36% (pour la définition du coefficient de détermination et du test de Student, voir l'annexe B) : dans des cas semblables, les statisticiens rejettent généralement la variable. Il est cependant remarquable que la valeur trouvée est proche de celle mesurée par Rosenbaum & al [88] ($0,000\,000\,131\,(26) \text{ cm}^{-1}$).

Le tableau 5.8 donne les affinités et constantes estimées à partir de nos mesures avec différentes méthodes. On peut voir que la prise en compte de l'erreur systématique diminue l'affinité mesurée d'une valeur de l'ordre de 7 mk. Les différentes méthodes utilisées donnent des résultats proches. Etant donné l'incertitude sur H, les résultats choisis finalement sont ceux issus de la régression linéaire pondérée à 3 variables.

La figure 5.20 donne le résultat de l'ajustement à trois paramètres A , B_0 et D_0 . Les résultats sont récapitulés dans le tableau 5.9. L'incertitude systématique est du même ordre de grandeur sur les différents seuils (elle dépend de la valeur moyenne des énergies moyennes des doubles taches). C'est pourquoi on a considéré qu'elle pouvait décaler globalement la courbe, sans la déformer : l'incertitude supplémentaire a donc été ajoutée à la dispersion sur l'affinité, sans influencer sur celles de B et D . La figure 5.21 donne la répartition des mesures de l'affinité à partir de ces nouvelles constantes.

L'affinité obtenue est inférieure de 38 mk à celle précédemment admise, et les intervalles d'incertitude se recouvrent tout juste. L'incertitude est réduite, comparée à la mesure effectuée sur le seuil R3(0), car la régression linéaire permet de prendre en compte beaucoup plus de données. Si le modèle est cohérent, ce qui est le cas au vu des coefficients de détermination, il est normal que l'intervalle de confiance soit diminué. Par ailleurs, même s'il y a un décalage, le tableau 5.5 montre qu'il serait le même pour tous les seuils : les écarts aux valeurs calculées à partir des constantes de Rosenbaum & al sont inférieures aux incertitudes. La figure 5.11 illustre le fait qu'un éventuel effet dipolaire peut être considéré comme constant pour l'ensemble des transitions étudiées (sa variation éventuelle est très inférieure à l'incertitude associées à nos mesures). Aucun effet systématique n'est visible selon que la transition interdite s'ouvre en premier ou en deuxième. C'est pourquoi

les mesures des constantes de rotation de l'anion moléculaire peuvent être utilisées.

5.5 Conclusion

La molécule OH a été choisie à cause de son moment dipolaire relativement important, pour étudier de possibles déviations au modèle de l'électron libre. Mais en l'absence de champ électrique, les molécules diatomique de moment cinétique $\Lambda = 1$ ayant un dédoublement Λ n'ont pas de moment dipolaire permanent. Cependant, si notre champ électrique extérieur n'est pas assez fort pour provoquer l'apparition d'un dipôle par mélange du doublet Λ , le potentiel coulombien créé par l'électron détaché pourrait être la cause d'un tel phénomène.

Les effets dipolaires sur la répartition spatiale des électrons photodétachés en présence de champ électrique ont été étudiés théoriquement par Fabrikant [41] pour les ondes électronique p . Dans le cas des électrons photodétachés majoritairement sous la forme d'une onde s , comme c'est le cas pour OH^- , nous n'avons observé ni oscillation de phase, ni baisse de contraste des images à énergie faible. Aucun biais n'a été notés pour les transitions qui laissent la molécule dans un état de plus grande polarisabilité. Les tests effectués sur le seuil Q1(5) n'ont pas permis de mettre un effet dipolaire en évidence. Les images ont été enregistrées sous un champ électrique de 331 V.m^{-1} , et les énergies mesurées vont de $0,42$ à $0,71 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à un paramètre a allant de $0,16$ à $0,27 \mu\text{m}$. On a vu au paragraphe 5.3.1 que l'électron peut mélanger le doublet Λ s'il se trouve à une distance inférieure à environ $0,1 \mu\text{m}$, ce qui correspond à un champ de l'ordre de 10^5 V.m^{-1} . Si l'électron se trouve entre $0,16$ et $0,27 \mu\text{m}$, le champ électrique créé va de $0,6 \cdot 10^5$ à $0,2 \cdot 10^5 \text{ V.m}^{-1}$ environ. Ces valeurs sont probablement trop faibles pour que l'on puisse voir un effet.

Notre valeur de l'affinité est plus basse de 38 mk par rapport à celle mesurée par Smith & al [91], et les intervalles se recouvrent tout juste.

En ce qui concerne les constantes de rotation, Schulz & al ont fait leur ajustement en considérant qu'il existait une constante de troisième ordre H , et en supposant que celle-ci était peu différente de la constante de troisième ordre de OH (soit $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$). Cependant, la constante H mesurée par régression linéaire sur nos résultats n'est pas significative : cela peut expliquer la différence de nos résultats avec ceux de Schulz & al [90] puis Smith & al [91] (qui ont utilisé la valeur de D mesurée par Schulz & al).

Conclusion et perspectives

Ce travail de doctorat n'a pas mis en évidence de limites au modèle de l'électron libre pour la microscopie de photodétachement. Cependant, les résultats obtenus ont permis de s'affranchir d'un décalage systématique et de faire des mesures spectroscopiques de très haute résolution, tant sur le détachement de Si^- que sur celui de OH^- . Les nouvelles valeurs proposées pour les affinités du silicium et de OH sont :

$$A(\text{Si})=11\,207,244\,2\,(79)\,\text{cm}^{-1}$$

$$A(\text{OH})=14\,740,982\,3\,(94)\,\text{cm}^{-1}$$

Les constantes de rotation de l'anion OH^- ont été mesurées avec une précision similaire à celle de Rosenbaum & al [88]. L'accord entre ces mesures conforte les résultats obtenus quant à la validité de cette méthode pour l'étude de l'anion diatomique. Quelques questions restent cependant en suspens autour d'effets des interactions du radical neutre avec l'électron détaché dans le cas de OH, notamment par manque de modèles théoriques.

L'étude d'éventuels effets de rediffusion mériterait d'être poussée plus avant avec des atomes ou des molécules. Des études théoriques de Fabrikant [39], confirmées par de récentes expériences de Gibson & al [50] semblent montrer que le soufre n'est pas un atome assez gros pour les voir, surtout dans un champ électrique aussi faible que le nôtre (les effets de rediffusion suivent une loi d'échelle en $F^{1/3}$). Les résultats obtenus par Gibson & al renforcent la validité du modèle de l'électron libre dans le cas de la microscopie de photodétachement. Mais il pourrait être intéressant de tester des ions beaucoup plus gros, comme I^- .

D'autres molécules diatomiques pourraient aussi servir d'éléments tests. Il serait utile de comparer les réponses d'atomes et de molécules de même structure électronique (F et OH, par exemple) en effectuant des expériences similaires autour d'éventuels effets de perte de contraste ou de déphasage. Un nouveau programme d'ajustement pourrait permettre d'étudier des molécules plus lourdes ou plus complexes en analysant des images imbriquées.

Pour augmenter de possibles effets de polarisation, tant pour les atomes que pour les molécules, il est nécessaire de travailler avec des champs extérieurs beaucoup plus forts. Outre les modifications que cela impose à notre dispositif expérimental, cela demande de travailler à des énergies cinétiques beaucoup plus élevées, le nombre d'anneaux d'interférence étant proportionnel à $\epsilon^{3/2}/F$. Il faudra alors prendre en compte le fait que nous

risquons de nous trouver dans des conditions qui ne vérifient plus les hypothèses des modèles théoriques développés pour des électrons très lents.

Il serait aussi intéressant de faire des expériences de microscopie de photodétachement avec des électrons de valence s , c'est-à-dire détachés majoritairement sous la forme d'une onde p lorsque l'on reste près du seuil. Des expériences ont été réalisées par Gibson & al en 1993 sur le photodétachement de l'or négatif en champ électrique, et des calculs théoriques ont été développés par Bracher & al [14] autour de la microscopie de photodétachement dans le cas d'une onde électronique p , pour laquelle la polarisation du laser doit être prise en compte. Une première expérience a été tentée sur l'argent négatif durant ce travail de doctorat, mais la source à cathode chaude n'a pas permis de produire un jet détectable d'ions Ag^- . Un modèle de source à spallation, utilisée par Hotop & al [55] pour des expériences de photodétachement sur cet anion, peut être facilement adapté à notre montage. Il pourra remplacer la source actuelle pour de prochaines expériences avec des électrons détachés de Ag^- .

Les expériences en champ magnétique contrôlé ouvrent aussi de nouvelles perspectives. Un dispositif expérimental adapté à notre montage est en cours de réalisation. Des calculs théoriques ont déjà été menés par Kramer & al [61] sur la microscopie de photodétachement en présence d'un champ magnétique parallèle au champ électrique. Par ailleurs, Blumberg & al [12] ont déjà effectué des expériences de photodétachement en champ magnétique sur le soufre, et montré qu'une quantification s'établit dans le plan perpendiculaire au champ. De récents travaux expérimentaux et théoriques ont été publiés par Yukich & al [105] sur le photodétachement de S^- dans des champs électrique et magnétique parallèles. Le soufre pourrait donc être un candidat intéressant, d'autant plus que son étude en champ magnétique pourrait suivre des expériences de microscopie de photodétachement classiques pour des tests de validité du modèle de l'électron libre. Ces expériences devraient aussi permettre de prendre en compte les effets d'éventuels champs parasites.

Des expériences avec un laser pulsé sont aussi programmées. Elles imposent de déménager l'expérience et de changer le système de détection. Elles pourraient permettre de travailler avec un signal plus intense, et de faire du détachement multiphotonique. Il faudra alors tenir compte d'effets pondéromoteurs comme l'ont montré Ostrovskii & al [79].

Enfin, les premières images prises avec un microscope de photoïonisation ont été obtenues en 2002 par Nicole & al [77]. Leur interprétation est plus compliquée que celles provenant du photodétachement, car il faut prendre en compte l'interaction entre l'électron détaché et l'ion positif résiduel. Mais cette expérience ouvre de nouvelles perspectives pour le domaine de l'imagerie cohérente de photoélectrons en champ électrique, ou pour la comparaison entre des effets de potentiel dipolaire en $1/r^2$ et de potentiel coulombien en $1/r$.

Annexe A

Calculs des conditions de faisabilité

A.1 Nombre d'anneaux

Le nombre d'anneaux est donné par l'évaluation de

$$N = \frac{1}{2\pi} (\Phi(0) - \Phi(R_{max}))$$

Dans l'approximation du détecteur éloigné, la phase Φ est donnée par l'équation 2.9. On a

$$N = -\frac{2}{3\pi} \frac{\sqrt{2m\epsilon^3}}{q\hbar F}$$

Pour que nombre d'anneaux soit supérieur à 1, on a donc la condition

$$-\frac{2}{3\pi} \frac{\sqrt{2m\epsilon^3}}{q\hbar F} > 1$$

ce qui impose que

$$\epsilon \geq (3\pi)^{2/3} \frac{(-q\hbar F)^{2/3}}{2m^{1/3}}$$

A.2 Interfrange

L'interfrange doit être supérieure à l'interfrange minimale i_{min} visible par le détecteur. En fait, l'interfrange dépend de la distance au centre de la figure. Nous allons donc raisonner sur une interfrange moyenne

$$i_{moy} = \frac{R_{max}}{N}$$

Dans l'approximation du détecteur éloigné, on a $R_{max} = 2\sqrt{az_0}$ et

$$i_{moy} = 3\pi \sqrt{\frac{\hbar^2 |q| F z_0}{2m\epsilon^2}}$$

ce qui impose comme condition sur l'énergie

$$\epsilon \leq \frac{3\pi\hbar}{i_{min}} \sqrt{\frac{-qFz_0}{2m}}$$

A.3 résolution énergétique

L'élargissement Doppler donne une superposition incohérente de figures correspondant à différentes énergies cinétiques électroniques.

Le critère (arbitraire) choisi est que la variation de phase doit être inférieure à 2 quand l'énergie varie de $\Delta\epsilon$, $\Delta\epsilon$ étant la résolution énergétique (estimée dans notre cas à $\hbar^{-1}\Delta\epsilon = 900 \text{ MHz}$). La phase maximale Φ_{max} est donnée par l'équation 2.9

$$\Phi_{max} = -\frac{4\sqrt{2m\epsilon^3}}{3q\hbar F}$$

Ce qui donne par dérivation

$$\Delta\Phi_{max} = -\frac{2\sqrt{2m\epsilon}}{q\hbar F} \Delta\epsilon$$

On a ainsi la condition

$$\epsilon \leq \frac{(-q\hbar F)^2}{2m\Delta\epsilon^2}$$

On peut remarquer que ce critère est identique à un critère de temps de corrélation. La différence de temps de parcours le long des deux trajectoires doit rester inférieure au temps de décohérence donné par $\tau = \hbar(\Delta\epsilon)^{-1}$. Les temps de parcours des électrons sont donnés par l'équation 2.1. La différence Δt de temps de vol est donc majorée :

$$\Delta t < 2\sqrt{\frac{2m\epsilon}{(qF)^2}}$$

Si on prend comme condition $\Delta t < 2\tau$, on obtient le même critère que précédemment

$$\epsilon \leq \frac{(-q\hbar F)^2}{2m\Delta\epsilon^2}$$

Annexe B

Modèle linéaire

Cette annexe ne concerne pas le traitement des "données brutes" (c'est-à-dire le traitement permettant d'obtenir l'énergie cinétique des électrons à partir des images). Il s'agit de la prise en compte d'incertitudes systématiques et aléatoires dans le calcul des énergies seuils et des constantes de rotation à partir des énergies mesurées par les taches. Elle a été rédigée essentiellement à partir des livres de Tomassone & al [94] et de Dodge [31].

B.1 Principe

La régression linéaire consiste à relier p variables par un modèle linéaire suivant des paramètres d'ajustement. Considérons par exemple n observations de p variables Y et X_1, X_2, \dots, X_{p-1} :

| observation | Y | X_1 | X_2 | \dots | X_{p-1} |
|-------------|----------|----------|----------|----------|--------------|
| 1 | y_1 | x_{11} | x_{21} | \dots | $x_{(p-1)1}$ |
| 2 | y_2 | x_{12} | x_{22} | \dots | $x_{(p-1)2}$ |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots | \vdots |
| n | y_n | x_{1n} | x_{2n} | \dots | $x_{(p-1)n}$ |

Si l'on considère que les variables Y sont reliées aux X_k par une relation linéaire, on peut écrire :

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \dots + \beta_{p-1} x_{(p-1)i} + u_i$$

Les variables X_k sont dites explicatives, Y est la variable expliquée, u_i est le terme d'erreur aléatoire, et les β_k sont les paramètres du modèle. Celui-ci est linéaire lorsque ces paramètres apparaissent à l'ordre 1, les variables explicatives pouvant être par exemple quadratiques. Ainsi, le modèle

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i}^2 + u_i$$

est un modèle linéaire.

Pour la suite, on considérera que les termes d'erreurs u_i sont indépendants et distribués suivant une loi gaussienne d'espérance nulle et d'écart-type identique σ . Le paragraphe B.3 traitera du cas où l'on a des séries de mesures impliquant des distributions d'erreurs d'écart-types différents.

Il faut aussi noter que le modèle linéaire s'applique théoriquement quand les variables explicatives sont des variables connues sans incertitudes. Dans notre cas, cette hypothèse est bien vérifiée, puisque les variables explicatives sont des fonctions des valeurs possibles du nombre quantique de rotation J .

Lorsqu'il n'y a qu'une seule variable explicative, on parle de modèle linéaire simple :

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + u_i$$

La méthode des moindres carrés^a nous permet alors d'estimer les paramètres β_1 et β_0 du modèle respectivement par :

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})(x_{1i} - \bar{x}_1)}{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2}$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{y} - \hat{\beta}_1 \bar{x}_1$$

où $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i$ et $\bar{x}_1 = \frac{1}{n} \sum x_{1i}$.

Une estimation des variances associées à ces estimations est donnée par :

$$\hat{\sigma}^2(\hat{\beta}_1) = \frac{\sigma^2}{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2}$$

$$\hat{\sigma}^2(\hat{\beta}_0) = \sigma^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}_1^2}{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2} \right]$$

où une estimation non-biaisée de la variance σ^2 est donnée par :

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_{1i})^2}{n - 2}$$

B.2 Modèle à plusieurs variables explicatives

Ce paragraphe donnera très succinctement les principes du modèle linéaire à plusieurs variables explicatives, avant de les appliquer au cas particulier de 2 variables qui nous concerne plus particulièrement.

On considère un modèle linéaire écrit sous forme matricielle

$$Y = X\beta + u$$

a. Cette méthode consiste à rendre minimum la somme des carrés des résidus u_i , soit $\sum (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_{1i})^2$

avec

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \quad X = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & \dots & x_{(p-1)1} \\ 1 & x_{12} & \dots & x_{(p-1)2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{1n} & \dots & x_{(p-1)n} \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_{(p-1)} \end{pmatrix} \quad u = \begin{pmatrix} u_0 \\ u_1 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}$$

Les paramètres de régression $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{p-1}$ sont estimés par la méthode des moindres carrés, c'est-à-dire par la minimisation de

$$\begin{aligned} f(\beta) &= \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_{1i} - \dots - \beta_{p-1} x_{(p-1)i})^2 \\ &= {}^t(Y - X\beta) \cdot (Y - X\beta) \end{aligned}$$

L'estimation $\hat{\beta}$ du vecteur β est donnée par l'annulation de la dérivée de f par rapport à β . A condition que tXX soit inversible, on obtient

$$\hat{\beta} = ({}^tXX)^{-1} {}^tXY$$

La condition d'inversibilité de tXX impose qu'il n'y ait pas de relation linéaire entre les variables explicatives, et que $n \geq p$ (la détermination de p paramètres demande la connaissance d'au moins p relations indépendantes).

Une estimation non biaisée de σ^2 est fournie par

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{{}^t(Y - X\hat{\beta}) \cdot (Y - X\hat{\beta})}{n - p}$$

et la matrice des variances-covariances est estimée par $\hat{\sigma}^2 ({}^tXX)^{-1}$.

Nous nous intéressons à l'ajustement d'un modèle du type :

$$E = A - BJ(J+1) + D(J(J+1))^2$$

où E est l'énergie du seuil moins celle de l'état moléculaire final, A est l'affinité électronique, B la constante de rotation et D la distortion centrifuge de l'ion^b (voir chapitre 5). Les variables explicatives sont $J(J+1)$ et $J^2(J+1)^2$. Ces deux variables sont liées, mais la relation n'est pas linéaire : on peut utiliser le modèle précédemment décrit.

$$Y = \begin{pmatrix} E_1 \\ \vdots \\ E_n \end{pmatrix} \quad X = \begin{pmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_n & x_n^2 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} A \\ -B \\ D \end{pmatrix} \quad u = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_n \end{pmatrix}$$

b. L'énergie de l'ion est modélisée par $BJ(J+1) - D(J(J+1))^2$

L'affinité électronique et les constantes de rotation peuvent être estimées par

$$\begin{pmatrix} \hat{A} \\ -\hat{B} \\ \hat{D} \end{pmatrix} = \frac{1}{det} \times \begin{pmatrix} \sum x_i^2 \sum x_i^4 - (\sum x_i^3)^2 & -\sum x_i \sum x_i^4 + \sum x_i^2 \sum x_i^3 & \sum x_i \sum x_i^3 - (\sum x_i^2)^2 \\ -\sum x_i \sum x_i^4 + \sum x_i^2 \sum x_i^3 & n \sum x_i^4 - (\sum x_i^2)^2 & -n \sum x_i^3 + \sum x_i^2 \sum x_i \\ \sum x_i \sum x_i^3 - (\sum x_i^2)^2 & -n \sum x_i^3 + \sum x_i^2 \sum x_i & n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sum E_i \\ \sum x_i E_i \\ \sum x_i^2 E_i \end{pmatrix}$$

$$\text{avec } det = n \sum x_i^2 \sum x_i^4 + 2 \sum x_i \sum x_i^2 \sum x_i^3 - (\sum x_i^2)^3 - (\sum x_i)^2 \sum x_i^4 - n (\sum x_i^3)^2$$

La variance est estimée par

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n-3} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{A} + \hat{B}x_i - \hat{D}x_i^2)^2$$

Et la matrice des variances-covariances par $\hat{\sigma}^2 ({}^t X X)^{-1}$, soit

$$\frac{\hat{\sigma}^2}{det} \begin{pmatrix} \sum x_i^2 \sum x_i^4 - (\sum x_i^3)^2 & -\sum x_i \sum x_i^4 + \sum x_i^2 \sum x_i^3 & \sum x_i \sum x_i^3 - (\sum x_i^2)^2 \\ -\sum x_i \sum x_i^4 + \sum x_i^2 \sum x_i^3 & n \sum x_i^4 - (\sum x_i^2)^2 & -n \sum x_i^3 + \sum x_i^2 \sum x_i \\ \sum x_i \sum x_i^3 - (\sum x_i^2)^2 & -n \sum x_i^3 + \sum x_i^2 \sum x_i & n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \end{pmatrix}$$

B.3 Méthode des moindres carrés pondérés

Jusqu'à présent, on a supposé que la variance des erreurs était constante (hypothèse d'homoscédasticité). Il n'est pas rare que cette hypothèse soit violée : c'est le phénomène d'hétéroscédasticité (par exemple, dans le cas des mesures d'énergies des électrons photodétachés, la variance est différente pour chaque image, à cause de l'influence de l'erreur systématique, variable suivant l'énergie desdits électrons (voir le paragraphe 3.3.2)).

Afin de minimiser la contribution de valeurs extrêmes, on considère ici que chaque mesure i est affectée d'un poids connu w_i dépendant de l'estimation de la variance attachée à cette i^{ieme} valeur. La régression linéaire avec pondération a priori consiste à minimiser la quantité

$$\sum_{i=1}^n w_i [y_i - \beta_0 - \beta_1 x_{1i} - \dots - \beta_{p-1} x_{(p-1)i}]^2 = \sum_{i=1}^n [\sqrt{w_i} (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_{1i} - \dots - \beta_{p-1} x_{(p-1)i})]^2$$

L'estimation du vecteur β est alors donnée par :

$$\hat{\beta}_W = ({}^t X V^{-1} X)^{-1} {}^t X V^{-1} Y$$

où

$$X = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & \cdots & x_{(p-1)1} \\ 1 & x_{12} & \cdots & x_{(p-1)2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{1n} & \cdots & x_{(p-1)n} \end{pmatrix}, Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}, W = \begin{pmatrix} \sqrt{w_1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sqrt{w_2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \sqrt{w_n} \end{pmatrix} \text{ et } V^{-1} = {}^t W.W$$

On a ainsi

$$V = \begin{pmatrix} 1/w_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1/w_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1/w_n \end{pmatrix}$$

La variance est estimée par

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n-p} {}^t (Y - X\hat{\beta}) . V^{-1} (Y - X\hat{\beta}) = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n w_i \left[y_i - \hat{\beta}_0 - \hat{\beta}_1 x_{1i} - \cdots - \hat{\beta}_{p-1} x_{(p-1)i} \right]^2$$

et la matrice des variances-covariances par $\hat{\sigma} ({}^t X V^{-1} X)^{-1}$.

Les résultats du cas homoscédastique à 3 variables explicatives présentés au paragraphe précédent restent valables à condition de remplacer \sum par $\sum w_i$, c'est-à-dire :

$$\left\{ \begin{array}{l} n \text{ par } \sum w_i \\ \sum x_i \text{ par } \sum w_i x_i \\ \sum x_i^2 \text{ par } \sum w_i x_i^2 \\ \sum x_i^3 \text{ par } \sum w_i x_i^3 \\ \sum x_i^4 \text{ par } \sum w_i x_i^4 \\ \sum E_i \text{ par } \sum w_i E_i \\ \sum x_i E_i \text{ par } \sum w_i x_i E_i \\ \sum x_i^2 E_i \text{ par } \sum w_i x_i^2 E_i \end{array} \right.$$

Il reste à choisir les valeurs des poids w_i . Il s'agit de donner moins d'importance aux données de plus grande incertitude. Un choix possible est $\epsilon_i^2 / \sum \epsilon_i^2$, où ϵ_i est l'incertitude attachée à la mesure i .

B.4 Tests

Pour évaluer la qualité de l'ajustement, plusieurs tests sont possibles. Le critère le plus simple est d'abord de regarder la valeur du coefficient de détermination R^2 . Il s'agit de la proportion de variation des données bien expliquée par le modèle :

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} = \frac{\sum \left(\hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_{1i} + \cdots + \hat{\beta}_{(p-1)} x_{(p-1)i} - \bar{y} \right)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$$

R^2 est compris entre 0 et 1. Une valeur proche de 0 signifie que les variations de y ne sont pas corrélées à celles des variables explicatives. Lorsque le modèle décrit bien les résultats, le R^2 est proche de 1^c.

Il est souvent important d'évaluer la pertinence d'un paramètre, c'est-à-dire si l'introduction d'une nouvelle variable explicative améliore ou non l'ajustement. On examine alors la possible nullité d'un certain nombre de paramètres. On appelle H_{p-r} le modèle réduit à $(p-r)$ paramètres, et H_p le modèle complet à p paramètres. Le coefficient de corrélation augmente toujours avec le nombre de paramètres ($R_{H_p}^2 \geq R_{H_{p-r}}^2$) : il s'agit de regarder s'il augmente plus que pour la simple raison mécanique d'un ajout de paramètres. Il est classique de procéder à un test de Fischer, qui compare la valeur de $(n-p) \left(R_{H_p}^2 - R_{H_{p-r}}^2 \right) / r \left(1 - R_{H_p}^2 \right)$ avec celles de tables de Fisher, pour un degré de signification choisi.

Sans aller jusqu'à procéder à un tel test, on peut prendre pour critère le R^2 ajusté, qui permet de comparer deux modèles ayant un nombre différent de paramètres ou de mesures (quand l'un des modèles demande le rejet d'une partie de l'échantillon). Le coefficient de détermination ajusté est défini par :

$$R_{aj}^2 = \frac{(n-1)R^2 - (p-1)}{(n-p)}$$

On a toujours $R_{aj}^2 < R^2$ (R_{aj}^2 peut même être négatif). Entre deux modèles, on choisit celui dont le coefficient de détermination ajusté est le plus grand.

On peut aussi tester la signification de chaque paramètre par un test d'hypothèse de Student. On regarde la possible nullité du paramètre β en considérant la quantité $t_c = \left| \hat{\beta} \right| / \hat{\sigma}_{\hat{\beta}}$. On rejette l'hypothèse de nullité du paramètre au seuil de signification α si $t_c > t_{\alpha/2, n-1}$, où $t_{\alpha/2, n-1}$ est donné par les tables usuelles de la loi de Student. Dans ce cas, il y a $100\alpha\%$ de risque de se tromper

c. Dans le cas avec pondération, il faut remplacer \sum par $\sum w_i$ dans la définition du R^2

Annexe C

Effet de champ magnétique

Le champ magnétique a été supposé nul. Notre expérience est protégée par une chemise en μ -métal, mais celle-ci laisse passer un champ résiduel. On s'intéresse ici à son effet possible sur la mesure des énergies.

C.1 Champ magnétique transverse

C.1.1 Calculs relativistes

On considère, dans ce paragraphe, un champ magnétique transverse au champ électrique. Les formules de relativité restreinte nous montrent qu'un changement de référentiel permet de passer d'un champ magnétique à un champ électrique équivalent. Considérons un référentiel en mouvement à la vitesse \mathbf{v} par rapport au référentiel du laboratoire. Le champ électromagnétique est modifié suivant les formules suivantes :

$$\begin{cases} \mathbf{B}'_{//} = \mathbf{B}_{//} \\ \mathbf{F}'_{//} = \mathbf{F}_{//} \end{cases}, \quad \begin{cases} \mathbf{B}'_{\perp} = \gamma \left(\mathbf{B}_{\perp} - \frac{\mathbf{v} \wedge \mathbf{F}_{\perp}}{c^2} \right) \\ \mathbf{F}'_{\perp} = \gamma \left(\mathbf{F}_{\perp} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}_{\perp} \right) \end{cases}$$

Où le signe ' indique la valeur du champ dans le référentiel en mouvement, // est la composante parallèle à la vitesse \mathbf{v} et \perp est la composante perpendiculaire à \mathbf{v} . Les invariants relativistes sont $\mathbf{F} \cdot \mathbf{B}$ et $\mathbf{F}^2 - c^2 \mathbf{B}^2$.

Comme on souhaite se ramener au cas d'un champ magnétique transverse nul, il suffit de choisir $\mathbf{v} = c^2 \cdot (\mathbf{F} \wedge \mathbf{B}) / F^2$. On a alors $\mathbf{B}' = 0$ (la composante parallèle est supposée nulle initialement), et $\mathbf{F}^2 - c^2 \mathbf{B}^2 = \mathbf{F}^2 > 0$. Cette condition impose que $B < F/c$, ce qui introduit un champ de coupure $B_c = F/c$ au-delà duquel ce traitement n'est plus valable. Le champ électrique est alors modifié et devient

$$\mathbf{F}'_{\perp} = \gamma \left(1 - \frac{c^2 B^2}{F^2} \right) \mathbf{F}_{\perp} \quad (\text{C.1})$$

$$= \sqrt{1 - \frac{c^2 B^2}{F^2}} \mathbf{F}_{\perp} \quad (\text{C.2})$$

Comme on mesure F , le champ F' réellement vu par l'électron est surévalué, c'est-à-dire que l'énergie cinétique est sous évaluée. La quantité mesurée par notre ajustement étant en réalité $\epsilon/F'^{2/3}$, il faut corriger l'énergie d'un facteur $(F'/F)^{2/3} = (1 - c^2 B^2/F^2)^{1/3}$.

C.1.2 Ordres de grandeur

Pour un champ électrique de l'ordre de 300 V.m^{-1} , le champ magnétique "de coupure" est de $B_c = 10^{-6} \text{ T}$. Si le champ électrique est de 100 V.m^{-1} , ce champ de coupure n'est plus que de $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ T}$.

Pour un champ magnétique de $3 \cdot 10^{-7} \text{ T}$, et un champ électrique de 100 V.m^{-1} $v = 2,7 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ et $F' = 0,44F$: les énergies doivent être corrigées de 42%! Si le champ électrique est de 300 V.m^{-1} , la correction doit être de 25%.

Il faut noter qu'aucun effet de ce type n'a pu être mis en évidence. Les variations de mesures entre des séries de taches obtenues pour des champs électriques différents n'ont pas pu être modélisés par ce changement de champ effectif. Le champ transverse dans la colonne semble être assez faible pour pouvoir être négligé.

C.2 Champ magnétique longitudinal

L'existence d'un champ magnétique longitudinal a été étudiée par Kramer & al [61]. Il est équivalent à un champ électrique transverse : des effets de lentille électrostatique apparaissent, et diminuent la taille de l'image de façon périodique, sans modifier la figure d'interférence. Dans l'approximation semi-classique, on montre que le rayon maximum est multiplié par la quantité $|\sin(\omega_L t)|$, où t est le temps de chute, et $\omega_L = -qB/2m$ est la fréquence cyclotron de l'électron : pour un champ magnétique donné, on a des successions de focalisation et de divergence tout au long de la colonne.

Notre programme d'ajustement compte le nombre de franges, en modifiant si besoin est le rayon par des facteurs de dilatation suivant x , suivant y et global. Une contraction des images n'apporte donc pas de biais dans la mesure des énergies cinétiques électroniques.

On a focalisation de l'image d'interférences lorsque $m/qB = 0 [2\pi]$. Dans l'approximation du détecteur éloigné, on trouve que le champ magnétique nécessaire à la première focalisation est $B_{foc} = \pi \sqrt{2mF/|q|z_0}$ (dans cette approximation, la valeur de B_{foc} est la même pour les deux trajectoires et ne dépend pas de l'énergie ϵ). Pour $F = 100 \text{ V.m}^{-1}$, $B_{foc} \approx 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ T}$, et pour $F = 300 \text{ V.m}^{-1}$, $B_{foc} \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ T}$.

Annexe D

Molécules

Cette annexe traite des niveaux d'énergie des molécules diatomiques dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer : les états des noyaux sont étudiés pour un état électronique donné. C'est pourquoi, dans la première partie de cette annexe, on caractérisera les états électroniques en se plaçant dans le référentiel tournant de la molécule. Dans les parties 2 à 4, on donnera une image physique et perturbative des constantes moléculaires en considérant la rotation pour un état vibrationnel fixé, et en se plaçant dans le référentiel fixe du laboratoire. La cinquième partie traitera du couplage entre le mouvement des noyaux et celui des électrons. Enfin, la sixième partie donnera un traitement hamiltonien pour expliquer ces niveaux énergétiques.

Cette annexe a été rédigé essentiellement à partir des livres de Landau et Lifchitz [65], de Herzberg [54] et de Townes et Schawlow [95].

La première partie a pour but de caractériser les états électroniques étudiés. Pour cela, nous nous plaçons dans le référentiel tournant de la molécule (voir Lefebvre-Brion et Field, [66]).

D.1 Modèles physiques et notations

D.1.1 Classification des états électroniques

On considère une molécule dont la configuration électronique est caractérisée par un moment cinétique électronique \mathbf{L} et un spin total \mathbf{S} .

La nomenclature a été établie par similarité avec la physique atomique. Pour une molécule diatomique, il n'y a plus de symétrie sphérique, mais un champ de force de symétrie cylindrique suivant la direction définie par l'axe internucléaire : L^2 n'est plus un bon nombre quantique. Il y a nutation du moment orbital électronique angulaire \mathbf{L} autour de l'axe moléculaire (ce mouvement est souvent appelé improprement précession (voir Lan-

dau et Lifchitz [63])). En l'absence d'interaction avec le spin, la projection m_L de \mathbf{L} sur l'axe internucléaire est une constante pouvant prendre les valeurs $-L, -L+1, \dots, L$.

Le champ électrique intense induit par les deux noyaux provoque la nutation de \mathbf{L} autour de la direction définie par ce champ, soit l'axe internucléaire: c'est l'interaction orbite-axe. La moyenne du moment cinétique, c'est-à-dire m_L , reste parallèle au champ. Comme le couplage au moment dipolaire de la molécule dépend de cette valeur moyenne, la dégénérescence est levée par un effet similaire à l'effet Stark (voir Herzberg [54]). Cet effet ne dépend que de la valeur absolue de la moyenne du moment cinétique: la dégénérescence n'est que partiellement levée, suivant les états de $|m_L|$ différents. C'est pourquoi on considère la valeur absolue Λ de la projection de \mathbf{L} sur l'axe pour caractériser les configurations moléculaires.

Λ peut prendre les valeurs $0, 1, 2, \dots, L$. Par analogie avec la physique atomique, elles sont respectivement nommées états Σ, Π, Δ , etc. A l'exception de Σ , ces états moléculaires sont doublement dégénérés.

On appelle Σ la projection du spin \mathbf{S} sur l'axe internucléaire^a. Elle est positive quand \mathbf{S} a le même sens que \mathbf{L} , et négative sinon^b. On appelle Ω la valeur absolue de la projection du moment angulaire total: $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$. Si Λ est non-nul, on a $2S+1$ valeur de Ω . L'interaction spin-orbite lève la dégénérescence. On a donc $2S+1$ niveaux (structure fine) notés:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$$

Il existe des cas où Λ n'est plus un bon nombre quantique (cas (c) et (d) de Hund, voir paragraphe D.1.4). Une autre notation est alors utilisée, mais nous ne serons jamais dans une telle configuration.

Cas de OH^-

On a un état moléculaire $(2p\sigma)^2(2p\pi)^4$, ce qui donne un fondamental ${}^1\Sigma^+$. Le signe + donne la parité de l'état électronique par réflexion par tout plan passant par les 2 noyaux. L'état fondamental de OH^- est non-dégénéré.

Cas de OH

On a un état moléculaire $(2p\sigma)^2(2p\pi)^3$, ce qui donne deux états fondamentaux ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$, la dégénérescence étant levée par l'interaction spin-orbite.

La levée de dégénérescence de l'état fondamental de OH donne naissance à deux niveaux de structure fine, caractérisés par la valeur du nombre quantique Ω : c'est la structure fine.

a. à ne pas confondre avec les états Σ , états moléculaires tels que $\Lambda = 0$

b. Σ n'est donc pas défini pour les états $\Lambda = 0$, c'est à dire les états Σ

Chacun de ces niveaux est dégénéré deux fois, suivant le signe de la projection m_L de L . La levée de dégénérescence par couplage avec le mouvement de rotation des noyaux scindera chaque niveau énergétique en 2 niveaux de parité opposée : le doublet Λ (voir paragraphe D.1.4).

D.1.2 Noyaux : mouvements indépendants

Modèle

Le mouvement des noyaux induit des sous-niveaux énergétiques de vibration et de rotation. Dans ce chapitre, ces interactions sont traitées de manière indépendante. On se place dans une configuration électronique donnée et dépendant uniquement de la distance internucléaire (approximation de Born-Oppenheimer).

Deux noyaux de masse M_1 et M_2 sont à la distance r l'un de l'autre. La masse réduite du système est

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

Considérer des mouvements électronique, vibrationnel et rotationnel indépendants demande plusieurs approximations.

- On suppose une énergie de vibration suffisamment grande devant l'énergie de rotation pour que le mouvement d'oscillation des deux atomes puisse être moyenné, afin de considérer un écartement moyen entre les noyaux.
- La deuxième approximation consiste à considérer les atomes ponctuels (on néglige l'expansion des atomes devant la distance internucléaire). Cette approximation est possible, étant donné que la masse des atomes est contenue essentiellement dans le noyau, et que le rayon de celui-ci (de l'ordre du fermi) est petit devant la taille de la molécule (de l'ordre de l'angström).
- On néglige aussi les interactions entre le mouvement des noyaux et le moment cinétique électronique (ce qui est exact quand sa projection sur l'axe internucléaire est nul. C'est d'ailleurs le cas de la majorité des états fondamentaux des molécules diatomiques. Mais ce n'est pas le cas pour OH, qui est un radical à couche de valence est incomplète. Par la suite, il faudra donc rajouter une interaction tenant compte du moment cinétique de la molécule.).
- La dernière approximation est celle du spin libre, qui néglige les interactions dues à l'existence d'un moment cinétique \mathbf{S} interne à la molécule. Cette approximation est évidemment exacte dans le cas d'un spin total nul. On omet aussi l'existence d'un spin nucléaire.

Cela revient à considérer un hamiltonien du type :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\Delta_{\vec{r}} + U_{\alpha,\Lambda}(r) \quad (\text{D.1})$$

où $U_{\alpha,\Lambda}(r)$ est le potentiel dans lequel vibre et tourne la molécule (α est l'ensemble des nombres quantiques qui n'interviennent pas dans le mouvement nucléaire).

L'énergie totale est alors la somme de l'énergie électronique E^{el} , de l'énergie F de rotation et de l'énergie G de vibration :

$$E(J,v) = E^{el} + F(J) + G(v) \quad (\text{D.2})$$

J étant le moment cinétique orbital des deux noyaux et v le nombre quantique de vibration.

L'oscillateur anharmonique

Ce modèle à une dimension est celui d'une masse oscillant de manière anharmonique autour de la position r_e . On considère un potentiel d'oscillateur développé à l'ordre 3 (voir figure D.1) :

$$U_{\alpha,\Lambda}(r) = -V_o + f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3$$

Pour de faibles écarts d'anharmonicité ($gr_0 \ll f$) les énergies de l'oscillateur sont de la forme :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots\right] \text{ avec } \omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{D.3})$$

ω est la fréquence de vibration de l'oscillateur harmonique et k la constante de raideur de la force de rappel (voir annexe D.3.1).

Rotateur non-rigide

Le modèle du rotateur rigide est celui de la rotation de deux masses ponctuelles écartées par une distance r fixe. Il est explicité à l'annexe D.3.2. Les énergies propres s'écrivent (en unité de nombre d'onde)

$$F(J) = BJ(J+1) \text{ avec } B = \frac{\hbar}{4\pi I c}$$

la vitesse c de la lumière dans le vide étant en cm.s^{-1} . B est appelée constante de rotation.

A cause de la force centrifuge, la distance internucléaire augmente avec la rotation pour donner une distance d'équilibre r_e légèrement supérieure. Cela provoque une augmentation

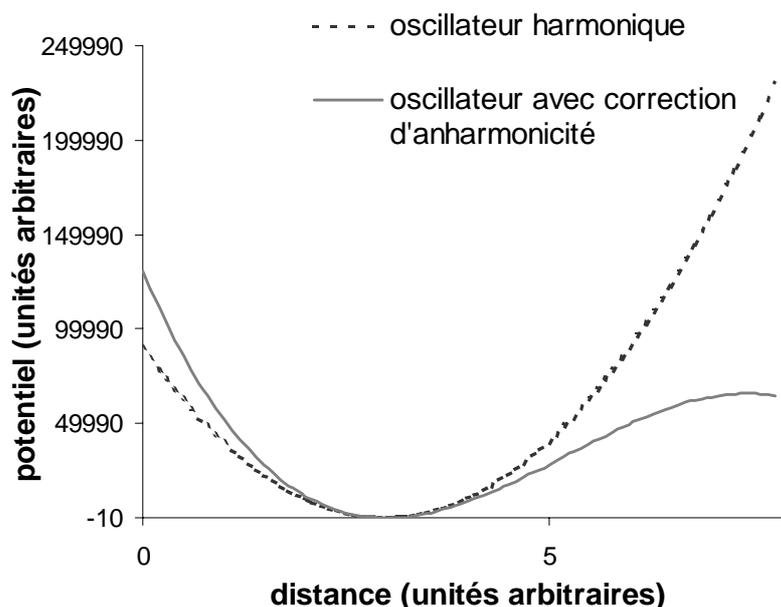


FIG. D.1 – *Potentiel harmonique (pointillés) et correction d'anharmonicité d'ordre 3 (en trait continu), pour des valeurs fictives de f et g . Cette correction tient compte du fait que la particule fictive passe plus de temps dans les états d'élongation supérieure à l'élongation d'équilibre (ce qui correspond à une plus grande distance internucléaire pour la molécule). La position moyenne de l'oscillateur n'est plus r_e , mais une quantité r_v dépendant du nombre de quantique de vibration (voir les calculs au paragraphe D.3.3).*

du moment d'inertie I , et une diminution de la constante de rotation B qui dépend du quantum de rotation, ce qui modifie le développement. La constante B est modifiée (elle est alors appelée B_e) et des termes d'ordre supérieurs doivent être pris en compte. Au second ordre, on a :

$$F(J) = B_e J(J + 1) - D_e J^2 (J + 1)^2 \quad (\text{D.4})$$

D_e est donc un facteur positif, appelé distorsion centrifuge.

Pour des mesures de haute précision, il faut aussi tenir compte du terme de correction d'ordre 3 dans l'énergie de rotation :

$$F(J) = B_e J(J + 1) - D_e J^2 (J + 1)^2 + H_e J^3 (J + 1)^3 \quad (\text{D.5})$$

Comme le modèle est celui d'une particule fictive isolée, on a la même dégénérescence que dans le cas atomique, soit $(2J+1)(2S+1)$ dans l'approximation du spin libre.

Cas de OH⁻

Pour le niveau fondamental électronique $^1\Sigma^+$, les niveaux vibrationnels et rotationnels sont caractérisés respectivement par les constantes ω_e et x_e (au premier ordre) et par les constantes B_e et D_e . Les mesures les plus précises ont été obtenues en 1986 par Rosenbaum & al [88] :

$$\omega_e = 3\,738,44\ (99)\ \text{cm}^{-1}$$

$$\omega_e x_e = 91,42\ (99)\ \text{cm}^{-1}$$

$$B_e = 19,120\ 87\ (37)\ \text{cm}^{-1}$$

$$D_e = 0,001\ 994\ 9\ (57)\ \text{cm}^{-1}$$

$$D_e = 0,001\ 994\ 9\ (57)\ \text{cm}^{-1}$$

Ces valeurs peuvent nous permettre d'obtenir la distance internucléaire d'équilibre. Dans leur article, Rosenbaum & al [88] comparent ainsi cette longueur pour OH et OH⁻ :

$$r_e(\text{OH}) = 0,0971\ \text{nm}$$

$$r_e(\text{OH}^-) = 0,0964\ \text{nm}$$

La géométrie de l'anion moléculaire diffère donc peu de celle de la molécule neutre. La fréquence de transition entre le niveau de vibration fondamental et le premier niveau excité est de $3\,555,605\ 7\ (22)\ \text{cm}^{-1}$, alors que l'écart entre deux niveaux de rotation caractérisés par les nombres quantiques $(J-1)$ et J est donné par $2B_e J$ lorsqu'on néglige le deuxième ordre en $J(J+1)$. Pour les rotations inférieures à $J=10$, on a donc bien des énergies de rotation très petites devant l'énergie de vibration. Les modifications des constantes induites par la vibration sont prises en compte dans le paragraphe D.1.3.

Cas de OH

Le fondamental électronique de OH est constitué de deux séries de niveaux vibrationnels et rotationnels, caractérisées chacune par le nombre quantique Ω défini au chapitre D.1.1, page 137 : les niveaux $\Pi_{1/2}$ et les niveaux $\Pi_{3/2}$. Selon les données établies par Coxon [25], le premier niveau vibrationnel excité a une énergie de $3\,568,472\ 5\ (7)\ \text{cm}^{-1}$, ce qui est bien supérieur aux énergies de rotations, qui sont de l'ordre de la centaine de cm^{-1} .

On peut aussi noter que le premier niveau électronique excité Σ^+ a un fondamental d'énergie égale à $32\,440,58\ \text{cm}^{-1}$, ce qui justifie a posteriori l'approximation de Born-Oppenheimer, du moins dans une première approximation. La levée de dégénérescence entre les états $\Pi_{1/2}$ et $\Pi_{3/2}$ est provoquée par l'interaction spin-orbite. Elle est de l'ordre de la centaine de cm^{-1} .

D.1.3 Mouvement de rovibration

Les corrections centrifuge et d'anharmonicité ne sont pas indépendantes. L'anharmonicité de la vibration modifie la distance internucléaire moyenne, et donc la valeur de B . En

écartant les noyaux, la force centrifuge modifie la fréquence de vibration.

Le potentiel effectif total peut être développé en puissance de $r - r_e$, ce qui déplace la position d'équilibre en un point r_o et change la profondeur et la courbure du puits au point d'équilibre (Annexe D.3.3, page 157).

Les constantes de vibration et rotation du systèmes sont donc modifiées : la fréquence d'oscillation est :

$$\omega = \omega_e - \alpha_e J(J + 1) \quad \text{avec} \quad \alpha_e = \frac{3B}{2r_o} \left[\frac{g}{f} - \frac{1}{r_e} \right] \quad (\text{D.6})$$

où g et f sont les constantes d'anharmonicité définies au paragraphe D.1.2. On a des constantes de rotation effectives pour chaque état de vibration :

$$B_v = B - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (\text{D.7})$$

$$D_v = D + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \beta_e = D \left(8x_e - \frac{5\alpha_e}{B} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B^3} \right) \quad (\text{D.8})$$

$$H_v \approx H = \frac{2D}{3\omega^2} (12B^2 - \alpha_e \omega) \quad (\text{D.9})$$

Cas de OH^-

Selon Rosenbaum & al [88], pour le niveau fondamental électronique $^1\Sigma^+$, on a :

$$\alpha_e = 0,771\,67\,(13) \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta_e = 0,000\,031\,5\,(20) \text{ cm}^{-1}$$

$$B_o = 18,735\,03\,(36) \text{ cm}^{-1}$$

$$D_o = 0,001\,979\,1\,(56) \text{ cm}^{-1}$$

$$H_o = 0,000\,000\,131\,(26) \text{ cm}^{-1}$$

Par comparaison avec B_e et D_e , les valeurs de ces constantes justifient a posteriori le traitement perturbatif du couplage entre vibration et rotation. L'électron supplémentaire contribue à lier un peu plus fortement les deux noyaux, mais il est trop peu lié pour influencer fortement sur la molécule, et les constantes de vibration et de rotation sont peu modifiées.

Cas de OH

Selon Mélen & al [75], pour le niveau fondamental électronique $^2\Pi$, on a :

$$B_0(\text{OH}) = 18,534\,873\,79\,(27) \text{ cm}^{-1}$$

$$D_0(\text{OH}) = 0,001\,908\,974\,(14) \text{ cm}^{-1}$$

D.1.4 Interaction entre mouvements électronique et nucléaire

Toupie symétrique et existence du doublet Λ

Jusqu'à présent, on a considéré des atomes ponctuels : le moment d'inertie par rapport à l'axe internucléaire était supposé nul. Du fait de l'étendue du nuage électronique, un meilleur modèle est celui de deux masses de volume fini placées aux deux bouts de l'axe moléculaire.

Etant donnée la symétrie axiale du problème, deux des moments principaux d'inertie sont égaux et nous sommes dans le cas d'une toupie symétrique rapide [63] dans un champ de force électrostatique parallèle à l'axe internucléaire. La molécule a donc un mouvement de rotation propre, un mouvement de nutation autour du moment cinétique total \mathbf{J} , et une précession de celui-ci autour de l'axe moléculaire (voir Annexe D.3.4).

La projection de \mathbf{J} sur l'axe internucléaire donne Λ (étant donnée la symétrie de la molécule, son moment de rotation \mathbf{R} a une projection nulle sur l'axe intermoléculaire). On a donc une condition supplémentaire sur le moment cinétique total : $J \geq \Lambda$.

Par ailleurs, pour un état électronique donné, la rotation provoque un décalage des niveaux d'énergie d'une quantité proportionnelle à Λ^2 (voir D.3.4, page 160). Ce décalage est du type (voir Herzberg [54], chapitre III, page 117) :

$$(C - B_v)\Lambda^2 \quad \text{où} \quad C = \frac{\hbar}{4\pi I_C c}$$

I_C étant le moment d'inertie des électrons par rapport à l'axe moléculaire.

C est beaucoup plus grand que B , car I_C est petit devant le moment d'inertie des noyaux. Pour un niveau électronique donné, les niveaux d'énergie d'une toupie symétrique sont donc simplement décalés d'une constante par rapport aux niveaux du rotateur simple, en considérant toutefois que J doit être supérieur à Λ .

Enfin, il faut remarquer que les niveaux sont deux fois dégénérés car ils dépendent de la valeur absolue du moment cinétique électronique. L'interaction entre le moment cinétique électronique et la rotation va lever la dégénérescence : c'est le doublet Λ .

Ces considérations ne s'appliquent bien entendu pas à l'état fondamental de OH^- , qui est tel que $\Lambda = 0$.

Cas de Hund

Il faut aussi tenir compte de l'interaction entre le spin et le moment orbital des électrons. Le mouvement électronique crée en effet un champ magnétique \mathbf{H} proportionnel à Λ (étant donnée la symétrie du nuage électronique autour de cet axe dans le cas d'une molécule diatomique). L'énergie du spin dans ce champ magnétique est $\mu\mathbf{H}$, où μ est le moment

magnétique de la molécule. Le moment magnétique est proportionnel au spin, et l'énergie est de la forme $\mathbf{AL}\cdot\mathbf{S}$ (Lorsque le couplage spin-axe est fort, on considère la projection du moment magnétique sur l'axe internucléaire et l'énergie est de la forme $A\Lambda\Sigma$). On distingue 5 cas limites :

- le couplage orbite-axe est grand devant l'interaction entre la rotation et le mouvement électronique : Λ est un bon nombre quantique.
 - cas (a) de Hund : l'interaction spin-axe est grande devant l'interaction entre la rotation et le mouvement électronique.
 Σ est un bon nombre quantique et on considère des bases $|nJS\Omega\Lambda\Sigma\rangle$. C'est un formalisme approprié notamment pour les faibles rotations, quand $A\Lambda \gg BJ$
 - cas (b) de Hund : l'interaction spin-axe est petite devant l'interaction entre la rotation et le mouvement électronique.
 Les bases considérés sont $|nJSN\Lambda\rangle$. C'est un formalisme approprié notamment quand $A\Lambda \ll BJ$
- cas (c) de Hund : le couplage spin-orbite est grand devant les interactions orbite-axe et spin-axe.
 On note $\mathbf{J}_a = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. c'est un bon nombre quantique. Ω reste aussi un bon nombre quantique et on considère des bases $|nJ\Omega(J_a)\rangle$. C'est un formalisme approprié notamment quand $A\Lambda > (E^{[2S+1}\Lambda_\Omega] - E^{(2S-1}\Lambda_\Omega])$
- le couplage orbite-axe est petit devant l'interaction entre la rotation et le mouvement électronique
 - cas (d) de Hund : le couplage spin-orbite est petit devant l'interaction entre la rotation et le mouvement électronique.
 On considère des bases $|nJSN\rangle$. C'est un formalisme approprié notamment quand $A\Lambda \ll BJ$ et $BJ > [E^{(2S+1}\Lambda_\Omega] - E^{(2S-1}\Lambda_\Omega])$
 - cas (e) de Hund : le couplage spin-orbite est grand devant l'interaction entre la rotation et le mouvement électronique. Mais ce cas n'a jamais été observé.

Dans les cas de OH^- et OH , les excitations électroniques sont grandes (de l'ordre de $30\,000\text{ cm}^{-1}$), c'est à dire que le couplage orbite-axe est fort et Λ est bien un bon nombre quantique : nous ne décrivons donc que les cas (a) et (b) de Hund.

Comme le fondamental de OH^- est un terme Σ , l'interaction spin-axe est nulle et nous sommes dans un cas (b). OH est plus compliqué : c'est un cas intermédiaire.

Cas (a) de Hund

En considérant les effets de vibration au premier ordre, l'interaction spin-axe est de la forme $A_e\Sigma$, où A_e dépend de Λ mais pas de Σ . Comme $\Sigma = \Omega - \Lambda$, l'énergie totale est de la forme $U + A_e\Omega$. Pour un état électronique donné, on a donc une levée de dégénérescence

”équidistante” de A_e qui participe à la structure fine.

On peut alors tenir compte de la rotation comme perturbation, et on ajoute la moyenne de l’énergie centrifuge $B_e(\mathbf{J} - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2$. Au 1^{er} ordre, on montre que l’énergie totale est donnée par (voir Landau et Lifchitz [65], pages 370-374) :

$$U + A_e\Omega + \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e (J(J+1) - 2\Omega^2) \quad (\text{D.10})$$

Dans un état de vibration donné, et pour un état fin donné, on a une simple translation de l’ensemble des niveaux énergétiques, quel que soit leur nombre quantique de rotation. Il est alors possible de mettre les énergies de rotation sous la forme d’un polynôme en $J(J+1)$ comme au paragraphe D.1.2:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3$$

On peut noter que le cas (a) de Hund n’est évidemment pas applicable dans le cas d’un spin électronique nul puisque l’interaction spin axe est alors égale à 0. Dans le cas d’un spin non-nul, sa validité dépend du moment d’inertie de la molécule, et du nombre quantique de rotation de l’état considéré : il faut que la constante de couplage spin-orbite A soit grande devant B .

Cas (b) de Hund

Quand l’effet de rotation est très supérieur à l’interaction de structure fine, S n’est plus un bon nombre quantique. On utilise le moment cinétique orbital total $\mathbf{N} = \mathbf{J} - \mathbf{S}$ et à l’ordre 0, on a l’énergie

$$U_N = U + BN(N+1) \quad (\text{D.11})$$

L’interaction spin-axe va contribuer à la levée de dégénérescence de spin. Les états sont séparés suivant J , qui peut prendre $2S+1$ valeurs entre $|N - S|$ et $|N + S|$. On considère la valeur moyenne de cette interaction dans l’état électronique considéré, soit $A_e \mathbf{nS}$, puis on moyenne sur l’état de rotation de la molécule $A_e \overline{\mathbf{nS}}$.

On montre que l’énergie totale est alors donnée par (voir Landau et Lifchitz [65], pages 374-376) :

$$U + \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e N(N+1) + A_e \Lambda \frac{(J-S)(J+S+1)}{2N(N+1)} \quad (\text{D.12})$$

Ce cas se présente pour des molécules légères (c’est-à-dire de grande constante de rotation) et des états de rotation élevés, ou des états électroniques de spin nul. Dans ce dernier

cas, $\mathbf{N}=\mathbf{J}$, et il est encore possible de mettre les énergies de rotation sous la forme d'un polynôme en $J(J+1)$ comme au paragraphe D.1.2:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3$$

Si le spin est non-nul, une telle écriture n'est plus possible (c'est le cas intermédiaire). Hill et Van Vleck ont calculé théoriquement les énergies de rotation en négligeant le couplage spin-axe [54]:

$$F_1(J) = B_v \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v J^4$$

$$F_2(J) = B_v \left[\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2} \sqrt{4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right] - D_v (J+1)^4$$

avec $Y = A/B_v$ (A est la constante de couplage spin-orbite). Pour les doublets "inversés" ($A < 0$: c'est le cas de OH), F_1 et F_2 correspondent respectivement à ${}^2\Pi_{3/2}$ et ${}^2\Pi_{1/2}$.

Cas de OH

Malgré la légèreté de la molécule, nous ne sommes pas dans un cas (b) de Hund pour les états de faible rotation. Jusqu'à environ $J=10$, les états de OH sont des cas intermédiaires entre les cas (a) et (b) de Hund, car les énergies de rotations sont du même ordre de grandeur que l'écart de structure fine.

Bien que Ω ne soit pas bien défini, nous utiliserons la nomenclature définie dans le cas (a) de Hund pour caractériser les deux séries issues de la structure fine. Pour OH, il y a donc deux séries d'états de rotation, ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$, à l'intérieur desquelles les états sont caractérisés par le nombre quantique N défini dans le cas (b) de Hund^c. Pour une même valeur de N , deux valeurs opposées du moment cinétique électronique sont possibles (Λ étant une valeur absolue) donnant lieu au doublet Λ .

$A = -135,050\ 894\ 7(80)\ cm^{-1}$, ce qui donne l'ordre de grandeur du dédoublement de structure fine. A étant négatif, on est dans le cas dit "inversé", et l'état fondamental est donné par le plus bas quantum de rotation de ${}^2\Pi_{3/2}$ ($J=3/2$, $N=1$).

Cas de OH⁻

L'état fondamental de OH⁻ étant de spin nul, nous sommes dans un cas (b) de Hund. Comme $\Lambda=0$, il n'y a pas de dégénérescence suivant le nombre quantique de rotation Λ . Ses états sont caractérisés par le nombre quantique de rotation N , mais comme le spin est nul, $J=N$ et il est possible de décrire les énergies de rotation sous la forme d'un polynôme en $J(J+1)$.

c. En réalité, ce sont des superpositions d'états $\Omega = 1/2$ et $\Omega = 3/2$, qui tendraient vers les états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$ si augmentait la constante de couplage A (voir Lefebvre-Brion [66], chapitre 2.2.1)

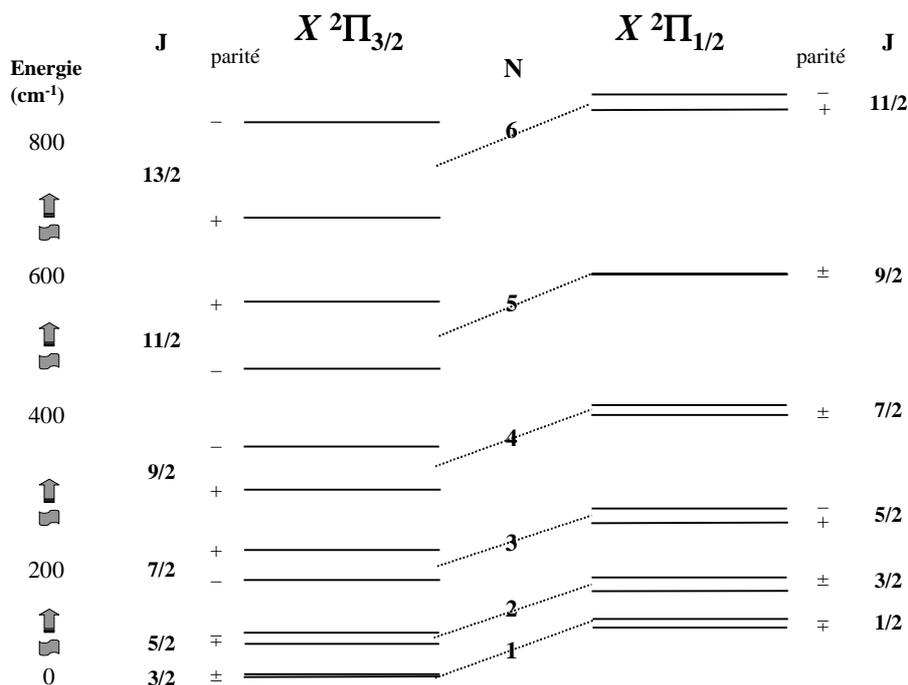


FIG. D.2 – Diagramme des niveaux de OH: les écarts de doublet Λ ont une échelle commune, mais il n’y a pas d’échelle respectée pour les écarts d’énergie entre les doublets

Couplage électronique et levée du doublet Λ

Les cas idéaux (a) et (b) de Hund négligent l’interaction entre la rotation des noyaux et le mouvement des électrons. Ce couplage provoque la levée de la dégénérescence du doublet Λ . Dans le cas (a) de Hund, on observe une succession de doublets de niveaux de parités opposées, alternativement \pm et \mp , d’autant plus écartés que le quantum de rotation est élevé.

Dans le cas (b) de Hund, J doit être remplacé par $N \pm \frac{1}{2}$. Par ailleurs, il arrive que l’on puisse observer des inversions dans l’alternance de parité entre le haut et le bas du doublet (voir l’article de Zare & al [106]). Dans le cas du radical OH, les deux séries de niveaux appelées (abusivement) $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ sont donc en fait constituées de doublets de niveaux de parité opposées. Pour $^2\Pi_{1/2}$, on observe une inversion de l’alternance de parité pour $N=5$ (voir figure D.2): c’est le signe d’un passage d’un cas (a) de Hund à un cas (b) de Hund par augmentation du nombre de rotation J .

Van Vleck [98] a donné la correction énergétique induite par le doublet dans le cas des doublets $^2\Pi$. Dans un cas (a) de Hund: pour les niveaux $^2\Pi_{1/2}$, cette correction varie de manière affine avec $\pm (J + 1/2)$, et pour les niveaux $^2\Pi_{3/2}$ la variation est proportionnelle

à $\pm (J - 1/2)(J + 1/2)(J + 3/2)$. Dans un cas (b) de Hund, l'écart du doublet est proportionnel à $\pm N(N + 1)$. Le cas intermédiaire est détaillé dans le paragraphe suivant.

D.2 Etude hamiltonienne

D.2.1 Hamiltoniens du problème

Cette section a été rédigée à partir des articles de J-L. Féménias [44] et R. N. Zare & al [106] sur les molécules diatomiques. Seuls les résultats applicables aux cas de OH et OH⁻ seront donnés ici, afin de permettre au lecteur de relier les constantes introduites dans les chapitres précédents avec des éléments de calcul matriciel. Des précisions sur les moments cinétiques dans les molécules diatomiques peuvent être trouvés dans le livre de Judd [59].

On considère donc le hamiltonien d'une molécule diatomique :

$$H = T + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} + H_{relat} \quad (D.13)$$

où T est l'énergie cinétique des noyaux et des électrons, V_{Ne} l'énergie potentielle entre noyaux et électrons, V_{ee} l'énergie potentielle entre électrons et H_{relat} les interactions dues aux spins électronique et nucléaire.

Après changement de variables, on obtient :

$$H = H_T + H_e + H_N + H_{relat} \quad (D.14)$$

où, M étant la masse totale du système noyau plus électrons et O son centre d'inertie :

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{M} \nabla_O^2 \quad (D.15)$$

est un mouvement de translation qui sera omis par la suite

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{12}^2 \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \mathbf{R}^2 \quad (D.16)$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_t \nabla_{Ot}^2 + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{u,v} \nabla_{Ou} \nabla_{Ov} + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (D.17)$$

les sommes étant effectuées sur l'ensemble des électrons du système.

L'approximation de Born et Oppenheimer consiste à considérer que les fonctions d'onde ψ sont des produits tensoriels de fonctions d'onde électroniques ψ_e et de fonctions nucléaires ψ_N . Les fonctions électroniques sont caractérisées par Λ et un ensemble de nombres quantiques additionnels n) et dépendent des positions des électrons relativement à O et de la distance internucléaire. Les fonctions nucléaires dépendent de \mathbf{r} . Si on omet le spin nucléaire, elles sont le produit tensoriel de fonctions de vibration ψ_v et de rotation ψ_{rot} . On peut alors décomposer le hamiltonien total en un hamiltonien H_0 diagonal dans la base ψ définie plus haut (caractérisée par $L_z, S^2, S_z, v, J^2, J_z$ et J_J : $\psi = |n\Lambda S\Sigma\rangle |v\rangle |J\Omega M_J\rangle$).

C'est le cas (a) de Hund) et une partie perturbative. A l'ordre 0, les énergies sont la somme d'une énergie électronique et d'une énergie vibrationnelle harmonique :

$$E_{n\Lambda v}^0 = E_{n\Lambda}(r_v) + \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \text{ avec } \omega = \left[\frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 E_{n\Lambda}}{\partial r^2} \right) (r_e) \right]^{1/2} \quad (\text{D.18})$$

Le perturbateur est donné par :

$$V = h_{ev} + h_{anh} + H_{rot} + H_{relat} \quad (\text{D.19})$$

Il contient :

– une partie dite électrovibrationnelle :

$$h_{ev} = - \sum_{(n,\Lambda)(n',\Lambda')} |n',\Lambda'\rangle \langle n',\Lambda'| \frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r |n,\Lambda\rangle \langle n,\Lambda| \quad (\text{D.20})$$

– une partie de correction anharmonique :

$$h_{anh} = \sum_{k=3}^{\infty} (r - r_e)^k \omega_k \text{ où } \omega_k = \frac{1}{k!} \left(\frac{\partial^k E_{n\Lambda}}{\partial r^k} \right) (r_e) \quad (\text{D.21})$$

– une partie rotationnelle :

$$H_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} (R^2 - L_{\perp}^2) \quad (\text{D.22})$$

où L_{\perp} est le moment cinétique électronique perpendiculaire à l'axe internucléaire (système de coordonnées mobiles lié à la molécule). C'est la prise en compte de ce moment électronique qui permet d'expliquer le dédoublement Λ : en effet, son existence "détruit" la constance de L_z , ce qui fait que Λ n'est plus un bon nombre quantique.

– et une partie relativiste qui donne l'opérateur effectif :

$$H_{relat} = A(r)\mathbf{LS} + \gamma(r)\mathbf{RS} + \epsilon(r)[3S_z^2 - \mathbf{S}^2] \quad (\text{D.23})$$

Cet hamiltonien relativiste néglige la structure hyperfine.

D.2.2 Perturbations

Anharmonicité

Les effets purement anharmoniques vont provoquer un décalage en énergie (ordre 1) ainsi qu'un mélange des niveaux vibrationnels qui introduira, en plus d'un décalage global

en énergie, une correction de la forme :

$$-\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{où} \quad -\omega_e x_e = 6 \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega} \left[\omega_4 - \frac{5}{2} \frac{\omega_3^2}{\mu\omega^2} \right] \right)$$

Une deuxième correction provient des interactions de type centrifuge (couplage entre l'anharmonicité et la rotation : les constantes de rotation sont affectées au 1er ordre) :

$$B = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \alpha_e = \frac{\hbar}{\mu\omega} \left(\frac{3\omega_3 v_1}{2\mu\omega^2} - v_2 \right)$$

v_k étant le k ème terme du développement en série entière (en $(r - r_e)$) de la constante considérée. On considère ici la constante B et :

$$B(r) = \sum_{l=0}^{\infty} v_l (r - r_e)^l$$

Ces corrections interviennent à l'intérieur d'un même état électronique $n\Lambda$.

Perturbations rotationnelles

On considère les hamiltoniens rotationnel et relativiste :

$$\begin{aligned} H_{rot} + H_{relat} = & A(r)L_z S_z + B(r)[J^2 - J_z^2 + S^2 - S_z^2] + \gamma(r)[S_z^2 - S^2] + \epsilon(r)[3S_z^2 - S^2] \\ & - \mathcal{B}(r)(J^+ S_- + J^- S_+) \\ & - B(r)(J^+ L_- + J^- L_+) + \frac{1}{2} \mathcal{A}(r)(L_+ S_- + L_- S_+) \end{aligned} \quad (\text{D.24})$$

avec

$$\mathcal{B}(r) = B(r) - \frac{\gamma(r)}{2} \quad \text{et} \quad \mathcal{A}(r) = A(r) + 2B(r) - \gamma(r)$$

Au premier ordre, la première ligne donne des éléments diagonaux : $A(r_e)\Lambda\Sigma$ lève la dégénérescence de spin quand $\Lambda \neq 0$, les deux derniers termes (interactions spin-rotation et spin-spin) brisent la symétrie de levée de dégénérescence pour les multiplicités supérieures à 3 ($S > 3$), et $B(r)[J(J+1) - \Omega_z^2 + S(S+1) - \Sigma^2]$ donne le premier ordre de correction rotationnel.

La deuxième ligne donne des termes non-diagonaux, tels que $\Delta\Sigma = \pm 1$. Ce terme n'existe bien entendu que pour les multiplets ($S > 1/2$). Lorsque $\Lambda = 1$ et $\Sigma = 1/2$, pour les états intermédiaires entre les cas (a) et (b) de Hund, on couple les états ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$ par la matrice

| | | | |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------|
| | ${}^2\Pi_{1/2}$ | ${}^2\Pi_{3/2}$ | |
| ${}^2\Pi_{1/2}$ | $\mathcal{B}(r)(J(J+1) + 1/4) - A/2$ | $\mathcal{B}(r)\sqrt{J(J+1) - 3/4}$ | (D.25) |
| ${}^2\Pi_{3/2}$ | $\mathcal{B}(r)\sqrt{J(J+1) - 3/4}$ | $\mathcal{B}(r)(J(J+1) - 7/4) + A/2$ | |

Au second ordre, les 2 premières lignes de l'équation (D.24) donnent encore des perturbations de type centrifuge. Elles donnent des corrections diagonales constantes, du premier et du deuxième ordre en J , ainsi que les termes non-diagonaux tels que $\Delta\Sigma = \pm 1$. De nouvelles constantes doivent être introduites : elles sont explicitées dans son article par Féménias [44]. Il existe aussi une interaction entre les niveaux $n\Lambda\Sigma v$ et $n\Lambda(\Sigma + 2)v$, mais elle n'existe pas si $S < 3/2$ (ce qui est le cas de OH et OH⁻).

La troisième ligne de l'équation (D.24) donne un terme diagonal quadratique en J , un terme de couplage entre des états électroniques tels que $\Delta\Lambda = \pm 1$ indépendant de J (interaction de type Coriolis) et un terme du premier ordre en J tel que $\Delta\Sigma = \pm 1$. Des constantes o , p et q , dont les expressions générales sont données dans l'article de Féménias [44], doivent être introduites. o intervient de façon significative dans le cas (c) de Hund et n'est donc pas important pour le traitement du cas de OH. Les constantes p et q sont importantes pour le traitement du dédoublement Λ .

Jusqu'à présent, nous avons en effet considéré des états Λ doublement dégénérés, aucune interaction ne permettant de distinguer le sens de la projection de \mathbf{L} sur l'axe intermoléculaire. L'interaction entre les niveaux Π et Σ va lever cette dégénérescence. Le premier niveau électronique excité est un état ${}^2\Sigma$. Chaque niveau rotationnel est en fait dégénéré 2 fois, cette dégénérescence étant levée par dédoublement ρ : on a deux séries imbriquées Σ^e et Σ^f , donnant des paires de niveaux de parités opposées pour chaque niveau rotationnel N (voir Zare [106] et Lefebvre-Brion [66]). Comme il n'y a d'interaction qu'entre niveaux de même parité, le niveau N de l'état Σ^e , de parité $(-1)^N$, est couplé avec la composante de même parité des niveaux N des états Π , alors que le niveau N de l'état Σ^f , de parité $-(-1)^N$, est couplé à l'autre niveau du doublet^d.

Si on considère un état ${}^2\Pi$ dans un état intermédiaire (a) \rightarrow (b), dans l'hypothèse où $|A| \ll |\nu(\Pi, \Sigma)|$, la correction qui lève la dégénérescence est donnée par (selon Mulliken & al [76]) :

$$[\pm]\frac{1}{2}\left(J + \frac{1}{2}\right) \left\{ [\pm 1 + X^{-1}(2 - Y)] \left(\frac{1}{2}p + q\right) + 2X^{-1}q \left(J - \frac{1}{2}\right) \left(J + \frac{3}{2}\right) \right\} \quad (\text{D.26})$$

avec

$$X = \sqrt{Y(Y - 4) + \left(J + \frac{1}{2}\right)^2} \quad \text{et} \quad Y = \frac{A}{B}$$

où $[\pm]$ donne le signe + pour les états (f) et - pour les états (e), et \pm dépend de l'état de structure fine considéré : pour un cas (a) régulier, on a le signe + pour ${}^2\Pi_{3/2}$ (c'est-à-dire $J=N-1/2$ pour le cas (b)), et - pour ${}^2\Pi_{1/2}$ (c'est-à-dire $J=N+1/2$ pour le cas (b)). Les signes sont inversés si $A < 0$; p et q sont donnés approximativement par $p = 4AB/\nu$ et $q = 4B^2/\nu$, ν étant l'énergie du premier niveau excité.

d. En fait, le label e,f s'applique aux fonctions symétrisées $(2)^{-1/2} [|J, \Omega, \Lambda, \Sigma\rangle \pm |J, -\Omega, -\Lambda, -\Sigma\rangle]$, le signe + donnant l'état e, et le signe - donnant l'état f [66]

D.2.3 Application à OH et OH⁻

Cas de OH

L'état fondamental de OH est un état ²Π inversé ($A < 0$): les perturbations rotationnelles dépendent de la valeur du nombre quantique Ω . La structure fine est essentiellement donnée par la première ligne de l'équation D.24 :

$$A\Lambda\Sigma - B(r)\Delta\Omega^2 = A - 2B(r)$$

Les deux états vont interagir suivant l'équation D.25 dont les valeurs propres donnent les énergies

$$E_{\pm} = \mathcal{B}(r) \left[J(J+1) - \frac{3}{4} \pm \frac{X}{2} \right]$$

X et Y étant donnés par l'équation D.26. Les états propres ne sont plus des états purs de ²Π_{1/2} et ²Π_{3/2} mais des combinaisons linéaires qui tendent vers les cas purs quand la constante de couplage A augmente (c'est-à-dire quand on tend vers un cas (a) de Hund).

En ce qui concerne le doublet Λ , on est bien dans le cas $|A| \ll |\nu(\Pi, \Sigma)|$, puisque $A = -135,050\,894\,7(80) \text{ cm}^{-1}$ et $\nu(\Pi, \Sigma) = 32\,440,58 \text{ cm}^{-1}$. On est dans un cas de Hund intermédiaire avec doublet inversé. Les niveaux du doublet sont donc donnés par :

$$e_f] = \pm \frac{1}{2} N \left\{ [+1 + X^{-1}(2 - Y)] \left(\frac{1}{2} p + q \right) + 2X^{-1} q (N - 1) (N + 1) \right\} \text{ pour les états } {}^2\Pi_{1/2}$$

$$e_f] = \pm \frac{1}{2} (N + 1) \left\{ [-1 + X^{-1}(2 - Y)] \left(\frac{1}{2} p + q \right) + 2X^{-1} q N (N + 2) \right\} \text{ pour les états } {}^2\Pi_{3/2}$$

où X, Y, p et q ont la même signification que dans l'équation D.26.

Cas de OH⁻

Le traitement de OH⁻ est beaucoup plus simple, puisque son état fondamental est un état ¹Σ. Dans l'équation D.24, les seules perturbations non-nulles sont données par la rotation pure et le couplage rotation-vibration. L'énergie de rotation peut donc se mettre sous forme polynomiale

$$B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3$$

D.3 Éléments calculatoires pour les modèles physiques

D.3.1 L'oscillateur harmonique

Nous sommes dans le cas d'un oscillateur harmonique à une dimension, c'est à dire un système physique soumis à une force de rappel du type :

$$F_r = -kr$$

En mécanique classique, un tel système est soumis à des oscillations de pulsation $\sqrt{k/\mu}$, où μ est la masse de la particule. Le hamiltonien quantique est de la forme :

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2}c\mu\omega^2 R^2$$

où R est le déplacement par rapport à la position d'équilibre r_o (ω est alors en cm^{-1}). On définit les opérateurs création et annihilation respectivement par :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{R} + i\hat{P}) \quad \text{et} \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{R} - i\hat{P})$$

où \hat{R} et \hat{P} sont les opérateurs normalisés, donnés par :

$$\hat{R} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} R \quad \text{et} \quad \hat{P} = \sqrt{\frac{1}{\mu\omega\hbar}} P$$

On a alors :

$$H = \omega \left(aa^+ + \frac{1}{2} \right)$$

On peut montrer que le spectre de aa^+ est constitué des entiers positifs. Les énergies de l'oscillateur harmonique sont donc quantifiées et de la forme :

$$G = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

la fréquence d'oscillation ω étant en cm^{-1} . En représentation $\{|r \rangle\}$, les fonctions propres ψ de l'oscillateur harmonique sont donc données par :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2}c\mu\omega^2 r^2 \right] \psi_v(r) = G(v) \psi_v(r)$$

Les solutions de ces équations différentielles sont les polynômes d'Hermite définis par les relations (en cm^{-1}):

$$\psi_o(r) = \left(\frac{c\mu\omega}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2}c\mu\omega r^2}$$

$$\psi_v(r) = \left[\frac{1}{2^v v!} \left(\frac{1}{c\mu\omega} \right)^v \right]^{1/2} \left(\frac{c\mu\omega}{\pi} \right)^{1/4} \left[c\mu\omega r - \frac{d}{dr} \right]^v e^{-\frac{1}{2}c\mu\omega r^2}$$

D.3.2 Le rotateur rigide

Modèle

Ce modèle à deux dimensions est celui de la rotation de deux masses ponctuelles à distance fixe l'une de l'autre. L'écartement entre les noyaux est noté r_o .

On se place dans le cas d'un champ extérieur nul (pour les perturbation en champ extérieur non nul, voir paragraphe D.4). Le mouvement relatif de deux masses à la distance fixe se traite facilement dans le référentiel du centre d'inertie en se ramenant au cas d'une particule fictive dont la masse est la masse réduite du système. Le moment d'inertie I est alors donné par

$$I = \mu r_o^2$$

En l'absence de forces extérieures, l'énergie totale et le hamiltonien du système sont donnés par :

$$F(J) = \frac{1}{2}I\omega_R^2 = \frac{J^2}{2I} \quad \text{et} \quad H = \frac{\mathbf{J}^2}{2I}$$

où ω_R est la vitesse de rotation de la particule fictive, et \mathbf{J} est son moment cinétique orbital.

Les fonctions propres sont les harmoniques sphériques Y_J^M (voir paragraphe suivant), notées $|J, M_J\rangle$. On a :

$$H |J, M_J\rangle = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu r_o^2} |J, M_J\rangle$$

Les énergies propres s'écrivent (en unité de nombre d'onde)

$$F(J) = BJ(J+1) \quad \text{avec} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi I c}$$

B étant en unité en nombre d'onde. Si la vitesse c de la lumière dans le vide est en cm.s^{-1} , B est en cm^{-1} . B est appelée constante de rotation.

Comme le modèle est celui d'une particule fictive isolée, on a la même dégénérescence que dans le cas atomique, soit $(2J+1)(2S+1)$ dans l'approximation du spin libre.

Fonctions propres du rotateur rigide

Il s'agit de déterminer les valeurs et fonctions propres des opérateurs carré du moment cinétique \mathbf{J}^2 et projection du moment cinétique sur l'axe intermoléculaire J_z .

Les propriétés des moments cinétiques impliquent que \mathbf{J}^2 et J_z commutent : il existe donc une base de vecteurs propres communs à ces deux opérateurs. Par ailleurs, on peut montrer que les valeurs propres de \mathbf{J}^2 sont de la forme $J(J+1)\hbar$ où J est entier ou demi entier, et que pour une valeur donnée de J , les valeurs propres de J_z sont données par $-J\hbar$, $(-J+1)\hbar$, ..., $(J-1)\hbar$, $J\hbar$.

On appelle harmoniques sphériques les fonctions propres communes à J et J_z . Elles sont notées $Y_J^M(\vartheta, \varphi)$. Par définition, ce sont donc les fonctions propres du hamiltonien qui décrit le rotateur rigide. Les deux degrés de liberté du système sont repérés par les angles polaires ϑ et φ . En représentation $\{|r\rangle\}$, les fonctions propres des opérateurs moment cinétique J et J_z sont données respectivement par les équations différentielles :

$$\begin{aligned} - \left[\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{\tan \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi(\vartheta, \varphi) &= J(J+1) \psi(\vartheta, \varphi) \\ -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(\vartheta, \varphi) &= M \psi(\vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

On montre que

$$Y_J^M(\vartheta, \varphi) = \frac{(-1)^J}{2^J J!} \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi} \frac{(J+M)!}{(J-M)!}} e^{iM\varphi} (\sin \vartheta)^{-M} \frac{d^{J-M}}{d(\cos \vartheta)^{J-M}} (\sin \vartheta)^{2J}$$

D.3.3 Corrections rovibrationnelles

Si on considère à la fois le mouvement de rotation et la vibration anharmonique, on a un potentiel effectif total qui peut être développé en puissance de $r - r_o$:

$$\begin{aligned} V_{eff}(r) &= -V_o + f(r - r_o)^2 - g(r - r_o)^3 + \dots \\ &+ BJ(J+1) - \frac{2BJ(J+1)}{r_o} (r - r_o) + \frac{3BJ(J+1)}{r_o^2} (r - r_o)^2 + \dots \end{aligned}$$

Le premier effet est de déplacer la position d'équilibre. Elle est donnée (au premier ordre) par

$$\left. \frac{dV_{eff}}{dr} \right|_{r_e} = 0 \quad \Rightarrow \quad r_e = r_o + \frac{BJ(J+1)}{fr_o}$$

Ce déplacement induit une modification de la force de rappel: c'est la distorsion centrifuge qui, au premier ordre, ajoute l'énergie :

$$f(r_e - r_o)^2 \approx \frac{B^2}{fr_o^2} J(J+1)$$

De plus, B est donc modifié par un terme en $J(J+1)$:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r_e^2} \approx \frac{\hbar}{4\pi c \mu r_o^2} \left(\frac{1}{1 + \frac{BJ(J+1)}{fr_o^2}} \right)^2 \approx B \left(1 - 2 \frac{B}{fr_o^2} J(J+1) \right)$$

Ce qui donne une correction totale sur B :

$$-\frac{B^2}{fr_o^2} J(J+1)$$

Comme $\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{2f(2\pi\hbar c)}{\mu}}$ (en cm^{-1}), on introduit une nouvelle constante D pour décrire la correction en énergie :

$$-DJ^2(J+1)^2 \text{ avec } D = \frac{4B^3}{\omega^2}$$

C'est en fait une modification de la profondeur du puits

$$V_{eff}(r_e) \approx -V_o + BJ(J+1) - GJ^2(J+1)^2 \text{ avec } G = \frac{B^2}{fr_o^2}$$

Le troisième effet est la modification de la courbure du puits de potentiel, qui n'est pas f en r_e , mais

$$f' = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V_{eff}}{dr^2} \right|_{r_e} = f + \frac{3BJ(J+1)}{r_o^2} - \frac{3gBJ(J+1)}{r_of}$$

Cette dernière modification provoque un changement de la valeur de la fréquence d'oscillation :

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{2f'(2\pi\hbar c)}{\mu}} = \omega - \alpha_e J(J+1) \text{ avec } \alpha_e = \frac{3B\omega}{2r_of} \left[\frac{g}{f} - \frac{1}{r_e} \right]$$

Le terme en g/f provient de l'anharmonicité du potentiel, qui augmente avec v , et diminue donc l'énergie de rotation.

En considérant aussi les corrections purement anharmonique, l'énergie est donc en fait donnée par :

$$\begin{aligned} E(J,v) &= -V_o + \left[\omega_e \left(1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) - \alpha_e J(J+1) \right] \left(v + \frac{1}{2} \right) \\ &\quad + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + HJ^3(J+1)^3 \\ &= -V_o + \omega_e \left(1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) \left(v + \frac{1}{2} \right) \\ &\quad + \left(B - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) J(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + HJ^3(J+1)^3 \end{aligned}$$

On a donc une constante de rotation effective associée à chaque état de vibration :

$$B_v = B - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Il faut noter que B est modifiée même lorsque le système est dans le fondamental de vibration : c'est une conséquence de l'extension non-nulle de la fonction d'onde. La correction d'ordre 3 en $J(J+1)$ dans l'énergie de rotation est alors donnée par :

$$H_v \approx H = \frac{2D}{3\omega^2} (12B^2 - \alpha_e\omega)$$

A cet ordre, il faut aussi tenir compte d'une modification de la constante de distorsion centrifuge et d'une correction supplémentaire sur B :

$$D_v = D + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \beta_e = D \left(8x_e - \frac{5\alpha_e}{B} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B^3} \right)$$

$$B_v = B - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

Les calculs de ces corrections ont été menés par identification de développement en puissance de $J(J+1)$ par Pekeris [81]. Par ailleurs, un autre développement est fréquemment utilisé : le développement de Dunham [34], en double sommation sur $(v + \frac{1}{2})^l J^m (J+1)^m$. Il ne permet pas l'interprétation physique directe, mais on peut relier ses coefficients avec ceux des constantes moléculaires classiques par identification des développements.

D.3.4 Toupie symétrique

Définitions

On considère un système de points matériels (discret ou continu) en rotation à la vitesse angulaire K . Son énergie cinétique est composée d'une énergie de translation, et d'une énergie de rotation

$$\begin{aligned} T_{rot} &= \frac{1}{2} \sum_i m_i \left(K^2 r_i^2 - \left(\vec{K} \vec{r}_i \right)^2 \right) \\ &= \frac{1}{2} K_p K_q \sum_i m_i \left(\delta_{pq} x_{il}^2 - x_{ip} x_{iq} \right) \end{aligned} \tag{D.27}$$

pour un ensemble de points de masse m_i à la distance r_i du centre de gravité. x_p désigne l'une des 3 coordonnées de la masse m_i considérée^e.

On appelle tenseur d'inertie le tenseur défini par

$$I_{pq} = \sum_i m_i \left(\delta_{pq} x_{il}^2 - x_{ip} x_{iq} \right)$$

Dans le cas d'un ensemble de points continus de densité ρ :

$$I_{pq} = \int \rho \left(\delta_{pq} x_l^2 - x_p x_q \right) d\tau$$

e. On utilise les notations d'Einstein : $A_p B_p = \vec{A} \vec{B}$ et $A_l^2 = \vec{A}^2$

Le tenseur d'inertie est un tenseur symétrique de second rang : on peut montrer qu'il peut être diagonalisé par un choix de base approprié. Les 3 axes ainsi définis sont appelés axes principaux d'inertie, et les éléments diagonaux (I_1, I_2, I_3) sont les moments principaux d'inertie du système.

Une toupie symétrique est un système tel que deux des moments principaux d'inertie sont égaux. C'est le cas de tout système possédant un axe de symétrie (par convention, on désigne par I_3 le moment suivant cet axe). C'est donc le cas de la molécule OH.

Mouvement de rotation d'une toupie symétrique

On considère une toupie symétrique dans un champ de force tel que l'énergie associée soit petite devant l'énergie cinétique de la rotation (toupie rapide). C'est bien le cas d'OH, puisque l'effet Stark induit une correction très petite devant les énergies de rotation (voir chapitre 2.3.2).

Son mouvement est constitué d'une rotation autour de son troisième axe propre, et d'une nutation autour de l'axe défini par son moment \mathbf{J} (constant), avec lequel la toupie forme un angle d'inclinaison constant ϑ (mouvement souvent appelé précession libre). Par ailleurs, la toupie a une précession lente autour de la verticale définie par le champ de force (ici, il s'agit donc de l'axe internucléaire).

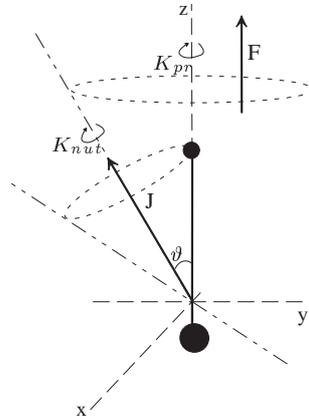


FIG. D.3 – *Mouvements d'une toupie pesante*

L'équation d'onde d'une toupie symétrique de moment cinétique \mathbf{J} peut être résolue exactement [26]. On montre que les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_{J,M_J} = BJ(J+1) + (C-B)M_J^2 \quad \text{avec} \quad B = \frac{\hbar}{4\pi c I_{\perp}} \quad \text{et} \quad C = \frac{\hbar}{4\pi c I_{//}}$$

où I_{\perp} est le moment d'inertie suivant l'axe perpendiculaire à l'axe internucléaire, $I_{//}$ est le moment d'inertie suivant l'axe parallèle à l'axe internucléaire, M_J la projection de \mathbf{J} sur l'axe principal de moment d'inertie I_{\perp} et l'énergie est en nombre d'onde. Pour un état électronique donné, l'énergie est donc décalée d'une quantité constante.

D.4 Champs extérieurs

Ce paragraphe examine juste les perturbations provoquées par de légers champs extérieurs (effets Stark et Zeeman), pour vérifier que les levées de dégénérescences qu'elles impliquent sont négligeables dans notre cas.

D.4.1 Présence d'un champ électrique extérieur

En présence d'un champ électrique extérieur \mathbf{F} , il y a précession de \mathbf{J} autour de la direction définie par le champ, de sorte que la moyenne du moment cinétique soit parallèle à \mathbf{F} . Le couplage au moment dipolaire de la molécule dépend de cette valeur moyenne, ce qui lève la dégénérescence : c'est l'effet Stark (voir Herzberg [54]). OH a un moment dipolaire \mathbf{d} , mais aussi un dédoublement Λ : il faut considérer l'effet Stark en présence de ce dédoublement [4]. On a alors une correction en énergie :

$$\pm \sqrt{\left(\frac{W_{\Lambda}}{2}\right)^2 + \left(dF \frac{M\Omega}{J(J+1)}\right)^2}$$

La dégénérescence est partiellement levée (les états de M_J opposés ne sont pas séparés).

Dans le cas de l'état fondamental de vibration de OH, le moment dipolaire de la molécule est $d = 1,65$ D pour l'état $\Pi_{1/2}$ et $d = 1,66$ D pour l'état $\Pi_{3/2}$ (Peterson & al [82]), soit $d \approx 0,55 \cdot 10^{-29}$ C.m. Dans le cas d'un champ de 200 V.m $^{-1}$, la séparation entre les états $M_{J=\frac{3}{2}} = \pm \frac{3}{2}$ et $M_{J=\frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{2}$ est de l'ordre de 10^{-5} cm $^{-1}$. Cet écart est trop petit pour être détecté (il est inférieur à la résolution énergétique du laser excitateur, qui est seulement de l'ordre de quelques millièmes de cm $^{-1}$).

Il existe aussi un effet quadratique dû à la création d'un moment dipolaire induit (c'est l'effet Stark sur rotateur rigide, voir Messiah [74]), mais il est négligeable devant l'effet linéaire). Par ailleurs, les expériences de Peterson & al [82] montrent que la structure hyperfine de OH peut aussi être négligée dans nos expériences (voir figure D.4).

D.4.2 Présence d'un champ magnétique extérieur

Le moment magnétique des molécules a 3 sources (voir Herzberg, p 298 [54]) :

1. moments angulaires orbital et de spin

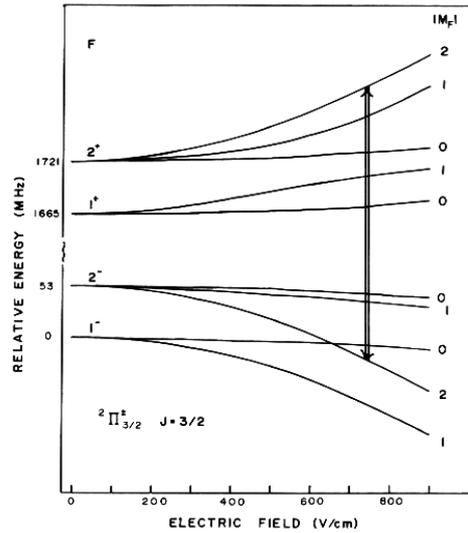


FIG. 1. Electric field effect on the $J = 3/2$ lambda-doublet transition in the ${}^2\Pi_{3/2}$ state of OH.

FIG. D.4 – *Effet du champ électrique sur les états hyperfins pour le niveau $J=3/2$ de l'état ${}^2\Pi_{3/2}$ de OH. La levée de dégénérescence reste très faible pour des champs électriques de quelques $V.cm^{-1}$, ce qui est nos conditions expérimentales.*

2. moment associé au spin nucléaire
3. mouvement de rotation de la molécule

La contribution (1) est de l'ordre de grandeur du magnéton de Bohr $\mu_o = \frac{eh}{4\pi m_e}$, les contributions (2) et (3) de l'ordre de grandeur du magnéton nucléaire $\mu_{on} = \frac{eh}{4\pi m_n}$, qui est 1800 fois inférieur. Sauf dans les états ${}^1\Sigma$, on peut donc négliger les deux dernières contributions au moment magnétique. En présence d'un champ magnétique extérieur \mathbf{H} , il y a couplage au moment magnétique μ de la molécule par le potentiel $V = -\mu\mathbf{H}$: c'est l'effet Zeeman, qui provoque une levée de dégénérescence suivant la projection M_J de \mathbf{J} sur l'axe défini par \mathbf{H} . Le traitement du problème est différent suivant le cas de Hund considéré (voir Herzberg, chapitre V [54]).

Dans le cas (a) de Hund :

$$\overline{\mu_J} = \frac{(\Lambda + 2\Sigma)(\Lambda + \Sigma)M_J}{J(J + 1)}\mu_o$$

Dans le cas (b) de Hund :

$$\overline{\mu_H} = \left(\frac{\Lambda^2 M_N}{N(N+1)} + 2M_S \right) \mu_o$$

Le champ magnétique terrestre étant de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$ T, on a un décalage en énergie de quelques 10^{-6} cm⁻¹, ce qui est négligeable (comme l'effet Stark). Par ailleurs, dans nos expériences une double chemise en μ métal protège l'expérience, et le champ magnétique résiduel est même inférieur au champ terrestre.

Bibliographie

- [1] T. ANDERSEN, *Spectroscopy of negative ions*, Physica Scripta, T34 (1991), p. 23.
- [2] T. ANDERSEN, H. K. HAUGEN, AND H. HOTOP, *Binding energies in atomic negative ions: III*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 28 (1999), p. 1511.
- [3] L. ARMSTRONG JR, *Theory of hyperfine structure of free atoms*, Wiley Interscience, 1971.
- [4] H. L. BETHLEM, *Deceleration and trapping of polar molecules using time-varying electric field*, PhD thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen, 2002.
- [5] K. P. BIRCH AND M. J. DOWNS, *Correction to the updated Edlen equation for the refractive index of air*, Metrologia, 31 (1994), p. 315.
- [6] C. BLONDEL, *Recent experimental achievements with negative ions*, Physica Scripta, T58 (1995), p. 31.
- [7] C. BLONDEL, S. BERGE, AND C. DELSART, *Physical and unphysical phases of uniformly accelerated particles*, Am. J. Phys., 69 (2001), p. 810.
- [8] C. BLONDEL, C. DELSART, AND F. DULIEU, *The photodetachment microscope*, Phys. Rev. Lett., 77 (1996), p. 3755.
- [9] C. BLONDEL, C. DELSART, AND F. GOLDFARB, *Electron spectrometry at the μeV level and the electron affinities of Si and F*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 34 (2001), p. 281.
- [10] C. BLONDEL, C. DELSART, AND C. VALLI, *Photodetachment microscopy of O^-* , Eur. Phys. J. D, 5 (1999), p. 207.
- [11] C. BLONDEL, C. DELSART, C. VALLI, S. YIOU, M. R. GODEFROID, AND S. VAN ECK, *Electron affinities of ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , the fine structure of ^{16}O and the hyperfine structure of ^{17}O* , Phys. Rev. A, 64 (2001), p. 052504.
- [12] W. A. M. BLUMBERG, W. M. ITANO, AND D. J. LARSON, *Negative-ion photodetachment in a magnetic field*, Phys. Rev., 19 (1979), p. 139.
- [13] C. BRACHER, W. BECKER, S. A. GURVITZ, M. KLEBER, AND M. S. MARINOV, *Three-dimensional tunneling in quantum ballistic motion*, Am. J. Phys., 66 (1998), p. 38.

- [14] C. BRACHER, T. KRAMER, AND M. KLEBER, *Ballistic matter waves with angular momentum*, Phys. Rev. A, 67 (2003), p. 043601.
- [15] L. M. BRANSCOMB, D. S. BURCH, S. J. SMITH, AND S. GELTMAN, *Photodetachment cross section and the electron affinity of atomic oxygen*, Phys. Rev., 111 (1958), p. 504.
- [16] F. BREYER AND P. FREY, *High resolution photoelectron spectrometry of negative ions: rotational transitions in laser-photodetachment of OH^- , SH^- , OD^-* , Z. Phys. A, 300 (1981), p. 7.
- [17] J. M. BROWN, L. R. ZINK, AND K. M. EVENSON, *A measurement of the $j=2$ from 1 fine structure interval for ^{28}Si and ^{29}Si in the ground 3P state*, Ap. J., 423 (1994), p. 151.
- [18] H. C. BRYANT, A. MOHAGHEGHI, J. E. STEWART, J. B. DONAHUE, C. R. QUICK, R. A. REEDER, V. YUAN, C. R. HUMMER, W. SMITH, S. COHEN, W. P. REINHARDT, AND L. OVERMAN, *Observation of motional-field-induced ripples in the photodetachment cross section of H^-* , Phys. Rev. Lett., 58 (1987), p. 2412.
- [19] C. J. BUCKMAN AND C. W. CLARK, *Atomic negative-ion resonances*, Rev. Mod. Phys., 66 (1994), p. 539.
- [20] J. CACHENAUT, C. MAN, P. CERIZ, A. BRILLET, F. STOECKEL, A. JOURDAN, AND F. HARTMANN, *Description and accuracy tests of an improved lambda-meter*, Rev. Phys. Appl., 14 (1979), p. 685.
- [21] D. CALABRESE, A. M. COVINGTON, J. S. THOMPSON, R. W. MARAWAR, AND J. W. FARLEY, *Near-threshold infrared photodetachment of Al^- : a determination of the electron affinity of aluminium and the range of validity of Wigner law*, Phys. Rev. A, 54 (1996), p. 2797.
- [22] L. G. CHRISTOPHOROU, ed., *Electron-molecule interactions and their applications*, Academic press, inc., Orlando, San Diego, San Francisco & al, 1984.
- [23] D. C. CLARY, *Photodetachment of electrons from dipolar anions*, J. Phys. Chem., 92 (1988), p. 3173.
- [24] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, AND F. LALOË, *Mécanique quantique I*, Hermann, Paris, 1992.
- [25] J. A. COXON, *Optimum molecular constants and term values for the $X^2\Pi$ and $A^2\Sigma$ states of OH* , Can. J. Phys., 58 (1980), p. 933.
- [26] R. DE L. KRONIG AND I. I. RABI, *The symmetrical top in the undulatory mechanics*, Phys. Rev., 29 (1927), p. 262.
- [27] C. DELSART, F. GOLDFARB, AND C. BLONDEL, *Molecular photodetachment microscopy*, Phys. Rev. Lett., 89 (2002), p. 183002.

- [28] Y. D. DEMKOV, V. D. KONDRATOVITCH, AND V. N. OSTROVSKII, *Interference of electrons resulting from the photoionization of an atom in an electric field*, JETP Letter, 34 (1981), p. 403.
- [29] C. DESFRANÇOIS, *Determination of e^- binding energies of ground-state dipole-bound molecular anions*, Phys. Rev. A, 51 (1995), p. 3667.
- [30] C. DESFRANÇOIS, B. BAILLON, J. P. SCHERMANN, S. T. ARNOLD, J. H. HENDRICKS, AND K. H. BOWEN, *Prediction and observation of a new ground state dipole-bound dimer-anion: the mixed water/ammonia system*, Phys. Rev. Lett., 72 (1994), p. 48.
- [31] Y. DODGE, *Analyse de régression appliquée*, Dunod, Paris, 1999.
- [32] J. DROESBEKE, J. FINE, AND G. SAPORTA, *Méthodes bayésiennes en statistique*, Technip, Paris, 2002.
- [33] F. DULIEU, *Photodétachement d'ions négatifs d'halogènes: distributions angulaires multiphotoniques en polarisation elliptique; microscopie au seuil dans un champ électrique uniforme*. Thèse, Université Paris XI, Centre d'Orsay, 1996.
- [34] J. L. DUNHAM, *The energy levels of a rotating vibrator*, Phys. Rev., 41 (1932), p. 721.
- [35] P. C. ENGELKING, *Strong electron-dipole coupling in photodetachment of molecular negative ions: anomalous rotational threshold*, Phys. Rev. A, 26 (1982), p. 740.
- [36] P. C. ENGELKING AND D. R. HERRICK, *Strong electron-dipole coupling in photodetachment of molecular negative ions: anomalous rotational threshold*, Phys. Rev. A, 29 (1984), p. 2425.
- [37] I. I. FABRIKANT, *Interference effects in photodetachment and photoionization of an atom in a homogeneous electric field*, Sov. Phys. JETP, 52 (1980), p. 1045.
- [38] —, *Rescattering of photodetached electrons in a Stark field*, Phys. Rev. A, 40 (1989), p. 1989.
- [39] —, *Photodetachment from the S^- and Cl^- ions in a static electric field and low energy electron scattering by S and Cl atom*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 27 (1994), p. 4545.
- [40] —, *Evidence of virtual dipole-supported states in electron scattering by methyl chloride*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 32 (1999), p. 235.
- [41] —, *Rescattering of photodetached electrons from a polar molecule in a static electric field: spatial distribution*, Phys. Rev. A, 66 (2002), p. 010703.
- [42] J. W. FARLEY, *Photodetachment cross sections of negative ions: the range of validity of the Wigner threshold laws*, Phys. Rev. A, 40 (1989), p. 6286.
- [43] R. P. FEYNMAN AND A. R. HIBBS, *Quantum mechanics and path integrals*, McGraw-Hill.
- [44] J.-L. FÉMÉNIAS, *Etude des molécules diatomiques (I)*, Can. J. Phys., 55 (1977), p. 1733.

- [45] P. FREY, F. BREYER, AND H. HOTOP, *High resolution photodetachment from the rubidium negative ion around the Rb ($5p_{1/2}$)*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 11 (1978), p. L589.
- [46] W. R. GARRETT, *Critical binding of an electron by a nonstationary, point-dipole rotor*, Phys. Rev. A, 22 (1980), p. 1769.
- [47] ———, *Scattering by a dipolar system: divergence of cross sections at the critical moment for a point dipole rotor*, Phys. Rev. A, 23 (1981), p. 1737.
- [48] S. GELTMAN, *Theory of energy dependence of photodetachment of diatomic molecular negative ions*, Phys. Rev., 112 (1958), p. 176.
- [49] N. D. GIBSON, B. J. DAVIES, AND D. J. LARSON, *s-wave photodetachment in a static field*, Phys. Rev. A, 47 (1993), p. 1946.
- [50] N. D. GIBSON, M. D. GASDA, K. A. MOORE, D. A. ZAWITOWSKI, AND C. W. WALTER, *s-wave photodetachment from S^- in a static electric field*, Phys. Rev. A, 64 (2001), p. 061403.
- [51] C. H. GREENE AND A. R. P. RAU, *Dipole threshold laws for single and double detachment from negative ions*, Phys. Rev. A, 32 (1985), p. 1352.
- [52] C. H. GREENE AND N. ROUSE, *Interpretation of oscillatory structures in Rb^- photodetachment*, Z. Phys. D, 9 (1988), p. 219.
- [53] D. R. HERRICK AND P. C. ENGELKING, *Dipole coupling channels for molecular anions*, Phys. Rev. A, 29 (1984), p. 2421.
- [54] G. HERZBERG, *Molecular spectra and molecular structure*, vol. 1: Spectra of diatomic molecules, Krieger, 1989.
- [55] H. HOTOP AND W. C. LINEBERGER, *Dye-laser photodetachment study of Au^- , Pt^- , PtN^- , Ag^{*-}* , J. Chem. Phys., 58 (1973), p. 2379.
- [56] H. HOTOP, T. A. PATTERSON, AND W. C. LINEBERGER, *High resolution photodetachment study of OH^- and OD^- in the threshold region 7000-6450 Å*, J. Chem. Phys., 60 (1974), p. 1806.
- [57] M. INGUSCIO, K. M. EVENSON, V. BELTRAN-LOPEZ, AND E. LEY-KOO, *The direct measurement of the 3^3P_0 - 3^3P_1 fine structure interval and the g_J -factor of atomic silicon by laser magnetic resonance*, Ap. J., 278 (1984), p. 127.
- [58] T. ISHIHARA AND T. C. FOSTER, *Study of the photodetachment of C^- and F^- by many-body perturbation theory*, Phys. Rev. A, 9 (1974), p. 2350.
- [59] B. R. JUDD, *Angular momentum theory for diatomic molecules*, Academic Press, New York, 1975.
- [60] P. JUNCAR, *Un instrument de mesure absolue ou relative de nombres d'ondes de laser continu ou fonctionnant en impulsion: le sigmamètre. application à l'étude spectroscopique des raies D de séries d'isotopes radioactifs d'alcalins*. Thèse, Université Paris XI, Centre d'Orsay, 1982.

- [61] T. KRAMER, C. BRACHER, AND M. KLEBER, *Four-path interference and uncertainty principle in photodetachment microscopy*, Europhys. Lett., 56 (2001), p. 471.
- [62] H. F. KRAUSE, *Observation of Landau resonances well above threshold in a high-resolution laser photodetachment study of O^-* , Phys. Rev. Lett., 64 (1990), p. 1725.
- [63] L. LANDAU AND E. LIFCHITZ, *Mécanique (3e édition)*, Mir, Moscou, 1988, ch. VI: mouvements d'un solide, pp. 136–161.
- [64] —, *Physique théorique (3e édition)*, vol. 3 Mécanique quantique, Mir, Moscou, 1988, ch. V: Mouvement dans un champ central symétrique, pp. 154–157.
- [65] —, *Physique théorique (3e édition)*, vol. 3 Mécanique quantique, Mir, Moscou, 1988, ch. XI: molécule diatomique, pp. 345–391.
- [66] H. LEFEBVRE-BRION AND R. W. FIELD, *Perturbations in the spectra of diatomic molecules*, Academic Press, Inc., Orlando, 1986.
- [67] W. C. LINEBERGER AND B. W. WOODWARD, *High resolution photodetachment of S^- near threshold*, Phys. Rev. Lett., 25 (1970), p. 424.
- [68] K. R. LYKKE, R. D. MEAD, AND W. C. LINEBERGER, *Observation of dipole-bound states of negative ions*, Phys. Rev. Lett., 52 (1984), p. 2221.
- [69] N. L. MANAKOV, M. V. FROLOV, A. F. STARACE, AND I. I. FABRIKANT, *Interaction of laser radiation with a negative ion in the presence of a strong static field*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 33 (2000), p. R141.
- [70] A. MANDL, *Electron photodetachment cross section of the negative ion of fluorine*, Phys. Rev. A, 3 (1971), p. 251.
- [71] J. M. L. MARTIN, *a fully ab initio potential curve of near spectroscopic quality for OH^- ion: importance of connected quadrupole excitation and scalar relativistic effects*, Spectrochim. Acta Part A, 57 (2001), p. 875.
- [72] H. MASSEY, *Negative ions*, Cambridge University Press, 1976.
- [73] R. D. MEAD, K. R. LYKKE, AND W. C. LINEBERGER, *Photodetachment threshold laws*, in *El. and At. Collisions*, N. S. J. Eichler, I.V. Hertel, ed., Elsevier Science Publishers B.V., 1984.
- [74] A. MESSIAH, *Mécanique quantique*, vol. 2, Dunod, Paris, 1995, ch. XVI-7: effet Stark sur un rotateur rigide, pp. 594–596.
- [75] F. MÉLEN, A. J. SAUVAL, N. GREVESSE, C. B. FARMER, C. SERVAIS, L. DELBOUILLE, AND G. ROLAND, *A new analysis of the OH radical spectrum from solar infrared observations*, Mol. Spectrosc., 174 (1995), p. 490.
- [76] R. S. MULLIKEN AND A. CHRISTY, *λ -type doubling and electron configurations in diatomic molecules*, Phys. Rev., 38 (1931), p. 87.
- [77] C. NICOLE, H. L. OFFERHAUS, M. VRAKING, F. LÉPINE, AND C. BORDAS, *Photoionization microscopy*, Phys. Rev. Lett., 88 (2002), p. 133001.

- [78] T. F. O'MALLEY, *Effects of long-range final state forces on the negative-ion photodetachment cross section near threshold*, Phys. Rev., 137 (1965), p. 1668.
- [79] V. N. OSTROVSKII AND D. A. TELNOV, *Photodetachment from negative ions in the static electric field: effect of strong electromagnetic field*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 26 (1993), p. 415.
- [80] J. C. OWRUTSKY, N. H. ROSENBAUM, L. M. TACK, AND R. J. SAYKALLY, *Velocity modulation laser spectroscopy of negative ions: the infrared spectrum of hydroxide OH^-* , J. Chem. Phys., 83 (1985), p. 5338.
- [81] C. L. PEKERIS, *The rotation-vibration coupling in diatomic molecules*, Phys. Rev., 45 (1934), p. 98.
- [82] K. I. PETERSON, G. T. FRASER, AND W. KLEMPERER, *Electric dipole moment of $X^2\Pi$ OH and OD in several vibrational states*, Can. J. Phys., 62 (1984), p. 1502.
- [83] T. S. QUINN, Metrologia, 30 (1994), p. 523.
- [84] A. R. P. RAU AND U. FANO, *Theory of photodetachment near fine structure threshold*, Phys. Rev. A, 4 (1971), p. 1751.
- [85] K. J. REED, A. H. ZIMMERMAN, H. C. ANDERSEN, AND J. I. BRAUMAN, *Cross sections for photodetachment of electrons from negative ions near threshold*, J. Chem. Phys., 64 (1976), p. 1368.
- [86] T. N. RESCIGNO, C. F. BENDER, AND V. B. MCKOY, *Study of the photodetachment cross section of F^-* , Phys. Rev. A, 17 (1978), p. 645.
- [87] J. A. ROBERTSON, M. KUTZNER, AND P. PELLEY, *Relaxation and polarisation effects in valence photodetachment of the negative fluoride and bromide ions*, Phys. Rev. A, 63 (2001), p. 042715.
- [88] N. H. ROSENBAUM, J. C. OWRUTSKY, L. M. TACK, AND R. J. SAYKALLY, *Velocity modulation laser spectroscopy of negative ions: the infrared spectrum of hydroxide OH^-* , J. Chem. Phys., 84 (1986), p. 5308.
- [89] M. SCHEER, R. C. BILODEAU, C. A. BRODIE, AND H. K. HAUGEN, *Systematic study of the stable states of C^- , Si^- , Ge^- , and Sn^- via infrared laser spectroscopy*, Phys. Rev. A, 58 (1998), p. 2844.
- [90] P. A. SCHULZ, R. D. MEAD, P. L. JONES, AND W. C. LINBERGER, *OH^- and OD^- threshold photodetachment*, J. Chem. Phys., 77 (1982), p. 1153.
- [91] J. R. SMITH, J. B. KIM, AND W. C. LINEBERGER, *High-resolution threshold photodetachment spectroscopy of OH^-* , Phys. Rev. A, 55 (1997), p. 2036.
- [92] S. J. SMITH AND L. M. BRANSCOMB, Phys. Rev., 99 (1955), p. 1657.
- [93] SPECTRA-PHYSICS, *Model 380A ring dye laser Instruction manual*, 1979.
- [94] R. TOMASSONE, E. LESQUOY, AND C. MILLIER, *La régression: nouveaux regards sur une ancienne méthode statistique*, Masson, Paris, 1983.

- [95] C. H. TOWNES AND A. L. SCHAWLOW, *Microwave spectroscopy*, Dover publications Inc., New York, 1975.
- [96] C. VALLI, *Microscopie de photodétachement de O^- et F^- : mesure des affinités électroniques et des déphasages par imagerie de fonction d'onde*. Thèse, Université Paris XI, Centre d'Orsay, 1999.
- [97] C. VALLI, C. BLONDEL, AND C. DELSART, *Measuring electron affinities with the photodetachment microscope*, Phys. Rev. A, 59 (1999), p. 3809.
- [98] J. H. VAN VLECK, *On σ -type doubling and electron spin in the spectra of diatomic molecules*, Phys. Rev., 33 (1929), p. 467.
- [99] T. D. VARBERG AND K. M. EVENSON, *The rotationnal spectrum of OH in the $\nu=0-3$ levels of its ground state*, Mol. Spectrosc., 157 (1993), p. 55.
- [100] T. E. H. WALKER, *The photodetachment spectra of diatomic hydride anions*, Chem. Phys. Lett., 19 (1973), p. 493.
- [101] H. WALLIS, J. DALIBARD, AND C. COHEN-TANNOUDJI, *Trapping atoms in a gravitational cavity*, Ap. Phys. B, 54 (1992), p. 407.
- [102] E. P. WIGNER, *On the behavior of cross sections near thresholds*, Phys. Rev., 73 (1948), p. 1002.
- [103] R. WILDT, *Electron affinity in astrophysics*, Ap. J., 89 (1939), p. 295.
- [104] H.-Y. WONG, A. R. P. RAU, AND C. H. GREENE, *Negative-ion photodetachment in an electric field*, Phys. Rev. A, 37 (1988), p. 2393.
- [105] J. N. YUKICH, T. KRAMER, AND C. BRACHER, *Observed photodetachment in parallel electric and magnetic fields*, Phys. Rev. A, 68 (2003), p. 0033412.
- [106] R. N. ZARE, A. L. SCHMELTEKOPF, W. J. HARROP, AND D. L. ALBRITTON, *A direct approach for the reduction of diatomic spectra to molecular constants for the construction of RKR potentials*, Mol. Spectrosc., 46 (1973), p. 37.

Table des figures

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Détachement de l'aluminium et validité de la loi de Wigner | 14 |
| 1.2 | Détachement du soufre : effets de structure fine | 15 |
| 1.3 | Photodétachement du soufre dans un champ électrique externe de $2,2 \text{ kV.m}^{-1}$: oscillation de section efficace | 17 |
| 1.4 | Photodétachement en champ magnétique | 18 |
| 1.5 | Prise en compte des effets de polarisation et relaxation dans le cas du fluor | 19 |
| 2.1 | Trajectoires classiques d'un objet soumis à un champ de force homogène . | 23 |
| 2.2 | Traitement classique du mouvement de l'électron dans un champ électrique uniforme | 25 |
| 2.3 | Coordonnées paraboliques | 29 |
| 2.4 | Fonctions d'Airy | 30 |
| 2.5 | Densité de courant théorique | 31 |
| 2.6 | Levée du paradoxe | 32 |
| 2.7 | Diagramme de faisabilité | 34 |
| 2.8 | Microscope | 34 |
| 3.1 | Laser à colorant | 41 |
| 3.2 | Laser à colorant : sélection de longueur d'onde | 42 |
| 3.3 | Principe optique du sigmamètre | 43 |
| 3.4 | Lambdamètre | 44 |
| 3.5 | Source | 46 |
| 3.6 | Jet d'ion | 48 |
| 3.7 | Colonne de champ uniforme | 50 |
| 3.8 | Mesure du champ uniforme | 51 |
| 3.9 | Interaction entre le laser et le jet | 52 |
| 3.10 | Détecteur | 53 |
| 3.11 | Images imbriquées : cas des seuils R3(0) et R3(5) du détachement de OH^- | 58 |
| 3.12 | Exemple de l'ajustement d'une image expérimentale | 59 |
| 3.13 | Configuration en double passage du laser | 61 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.14 | Images doubles : cas de la branche Q3(4) du détachement de OH ⁻ | 62 |
| 3.15 | Notations pour le calcul de l'expression de l'énergie seuil en double passage | 63 |
| 3.16 | Effet des configurations "amont-aval" et "aval-amont" | 63 |
| 4.1 | seuils de détachement de Si ⁻ | 76 |
| 4.2 | Comparaison des répartitions des mesures sur les seuils A, B et C | 78 |
| 4.3 | Influence du champ électrique sur les mesures prises sur le seuil A | 79 |
| 4.4 | Influence du champ électrique sur les mesures prises sur le seuil B | 80 |
| 4.5 | Influence du champ électrique sur les mesures prises sur le seuil C | 82 |
| 4.6 | Erreur systématique sur le seuil B du silicium | 84 |
| 4.7 | Comparaison des répartitions des mesures sur les seuils A, B et C avec soustraction du décalage systématique | 84 |
| 5.1 | Diagramme de détachement de OH ⁻ | 94 |
| 5.2 | Représentation des voies de détachement autorisées | 96 |
| 5.3 | Détachement de OH ⁻ selon les seuils P3(2) et Q3(1) sur 1 cm ⁻¹ | 99 |
| 5.4 | Détachement de OH ⁻ selon les seuils P3(2) et Q3(1) sur 0,1 cm ⁻¹ | 100 |
| 5.5 | Allure théorique de la section efficace de photodétachement en présence d'un doublet Λ | 101 |
| 5.6 | Effet dipolaire sur le photodétachement de LiF ⁻ en champ électrique | 102 |
| 5.7 | Retournement de la bande Q3 | 104 |
| 5.8 | Erreur systématique sur le seuil P3(2) | 105 |
| 5.9 | Répartition du nombre de mesures dans les deux configurations "amont-aval" et "aval-amont" pour le seuil R3(0) | 105 |
| 5.10 | Affinité mesurée par seuils | 111 |
| 5.11 | affinités mesurées en fonction de l'effet dipolaire attendu | 111 |
| 5.12 | Anisotropie en fonction de l'énergie cinétique électronique | 114 |
| 5.13 | Angle de l'ellipse en fonction de l'énergie cinétique électronique | 114 |
| 5.14 | Effet Doppler sur le seuil Q1(5) | 116 |
| 5.15 | effet Doppler sur le seuil A du silicium | 116 |
| 5.16 | "Variation du nombre d'anneaux" en fonction de l'énergie cinétique électronique ajustée | 117 |
| 5.17 | Ecart entre les données expérimentales et l'ajustement de la "variation du nombre d'anneaux" | 117 |
| 5.18 | Comportement du contraste des images en fonction de l'énergie cinétique électronique | 119 |
| 5.19 | Convolutions spatiales en fonction de l'énergie cinétique électronique | 119 |
| 5.20 | Mesure des constantes de rotation de l'ion | 122 |
| 5.21 | Affinité mesurée avec les nouvelles constantes | 122 |

| | | |
|-----|---|-----|
| D.1 | Potentiel de vibration harmonique et correction d'anharmonicité | 141 |
| D.2 | Diagramme des niveaux de OH | 148 |
| D.3 | Mouvements d'une toupie pesante | 160 |
| D.4 | Diagramme LoSurdoStark de OH | 162 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|-----|
| 2.1 | Paramètres caractéristiques | 36 |
| 3.1 | Paramètres du programme d'ajustement | 56 |
| 3.2 | Notations pour le traitement des incertitudes | 66 |
| 3.3 | Dispersion des différents modèles de traitement d'erreur | 69 |
| 4.1 | Niveaux d'énergie de Si^- | 75 |
| 4.2 | Seuils de détachement de Si^- | 77 |
| 4.3 | Mesure d'affinité et énergie cinétique électronique moyenne | 83 |
| 4.4 | Mesure des seuils avec estimation de l'erreur systématique | 83 |
| 4.5 | Résultats obtenus sur Si^- | 86 |
| 5.1 | Notations des transitions | 95 |
| 5.2 | Transitions de la bande Q3 | 106 |
| 5.3 | Energies des transitions R3(0) et R1(0) de OH | 108 |
| 5.4 | écart du doublet Λ et effet dipolaire | 108 |
| 5.5 | Energies des transitions étudiées | 109 |
| 5.6 | Affinités mesurées pour chaque transition étudiée | 110 |
| 5.7 | Energie des seuils rotationnels de OH^- étudiés | 120 |
| 5.8 | Comparaison des différentes méthodes statistiques | 121 |
| 5.9 | Résultats quantitatifs sur OH^- | 121 |

Résumé :

Le microscope de photodétachement, construit au laboratoire Aimé Cotton au milieu des années 90, permet de visualiser les images d'interférences obtenues à partir d'électrons détachés d'ions négatifs par excitation laser, en présence d'un champ électrique uniforme. Après détachement, dans une première approximation, l'électron et l'espèce neutre précédemment liés n'interagissent plus : on a une source d'électrons libres. Or, selon les équations de la mécanique classique, un électron libre d'énergie cinétique donnée placé dans un champ électrique uniforme a deux trajectoires paraboliques différentes pour arriver en un même point. Quantiquement parlant, l'onde de matière électronique se divise et suit les deux chemins possibles. Du fait de la cohérence de l'onde électronique émise par photodétachement, les deux demi-ondes interfèrent.

Les images d'interférences enregistrées sont très sensibles à l'énergie cinétique des électrons qui les composent. On peut ainsi mesurer cette énergie par comparaison entre les images expérimentales et celles prédites par le modèle théorique de l'électron libre. On peut ainsi faire de la spectroscopie de très haute résolution. L'étude quantitative des images a été utilisée pour tester la validité du modèle de l'électron libre pour le détachement de Si⁻ et OH⁻, en recherchant d'éventuels effets d'interaction entre l'électron détaché et l'espèce neutre.

L'anion Si⁻ a permis de valider le modèle pour un atome plus lourd que ceux précédemment utilisés. L'anion moléculaire OH⁻ a été choisi notamment pour examiner l'effet d'un potentiel dipolaire sur les interférences. Les résultats obtenus n'ont pas mis en évidence de modification des images, et ont donc validé cette méthode pour la mesure des énergies de détachement d'anions diatomiques. Ces travaux ont permis de proposer de nouvelles mesures des affinités électroniques de Si et de OH, avec une meilleure précision.

Mots-clefs :

| | | | |
|------------------|---------------|---------------------|------------------|
| Photodétachement | Laser | Spectroscopie | Ondes de matière |
| Interférences | Ions négatifs | Molécule diatomique | |

Abstract :

The photodetachment microscope was built in the middle of the nineties at Laboratory Aimé Cotton. It enables one to record interference patterns due to electrons detached from negative ions by a laser into a uniform electric field. In a first approximation, the previously linked electron and neutral species don't interact any more after detachment : we have a free electron source. According to the classical equations of movement, a free electron placed in a uniform electric field with a given kinetic energy has two different trajectories for going to a given point. In a quantum point of view, the electronic matter wave is divided into two parts, which follow both possible ways. As the electronic wave emitted by photodetachment is coherent, these two half-waves interfere.

The recorded interference patterns are highly sensitive to the electron kinetic energy, which can thus be measured by comparison between the experimental data and the free electron model predictions. These high resolution spectroscopy measurements were used for testing the free electron model validity for the Si⁻ and OH⁻ anions, looking for possible interaction effects between the detached electron and the neutral species.

The Si⁻ anion enables us to show the validity of the method for an atom heavier than those previously studied. The OH⁻ molecular anion was chosen for examining the dipolar potential effect on the interference images. We didn't see any modification of the images, and the obtained results validated this method for the measurements of diatomic anion detachment energies. These researches provided new values for the electron affinities of Si and OH, with an improved accuracy.

keywords :

| | | | |
|-----------------|---------------|-------------------|--------------|
| Photodetachment | Laser | Spectroscopy | Matter waves |
| Interference | Negative ions | Diatomic molecule | |