HAL
open science

Microscopie de fonction d'onde électronique

Mahdi Harb

To cite this version:

Mahdi Harb. Microscopie de fonction d'onde électronique. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10150 . tel-00720935

HAL Id: tel-00720935

https://theses.hal.science/tel-00720935

Submitted on 26 Jul 2012

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 150 - 2010 Année 2010

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 15 septembre 2010

par

M. Mahdi HARB

TITRE :

Microscopie de fonction d'onde électronique

JURY : M. Christophe BLONDEL, Rapporteur

M. Laurent NAHON, Rapporteur

M. Samuel COHEN

M. Franck LEPINE, Co-directeur de thèse

M. Christian BORDAS, Directeur de thèse

M. Pierre-François BREVET, Président

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur L. Collet**
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de Biologie Humain	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. Gieres
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur C. Gautier
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur J. Lieto
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurance	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M R. Bernard

Microscopie de fonction d'onde électronique :

Imagerie, Simulations & Modélisation

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois ans du travail au sein de l'équipe «Dynamique des états excités», au LAboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire LASIM, à l'université Claude Bernard-Lyon1. Elle porte des empreintes de plusieurs personnes m'ayant aidé tout au long de cette période et qui méritent d'être remerciées.

Je tiens à remercier d'abord mon directeur de thèse, Monsieur Christian Bordas (directeur du LASIM), pour m'avoir accueilli dans son équipe et avoir dirigé cette thèse. Je tiens à remercier Messieurs Samuel Cohen (assistant professeur, University of Ioannina « Grèce »), Franck Lépine, et les techniciens Jacques Maurelli, Marc Barbaire et Xavier Dagany qui ont contribué à l'avancement du travail expérimental. Merci également à Monsieur Francis Robicheaux de l'université d'Auburn (Alabama) pour sa forte contribution sur la mise en place du code pour les simulations quantiques et à Antoine Ollagnier qui m'a fait prendre connaissance de ce code.

J'adresse mes remerciements au professeur Pierre-François Brevet (Université Claude Bernard-Lyon1) qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Mes remerciements vont également aux Messieurs Christophe Blondel (directeur de recherche, Université Paris sud) et Laurent Nahon (responsable de la ligne de lumière DESIRS, Synchrotron SOLEIL) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Abdul-Rahman Allouche qui m'a beaucoup aidé au niveau de la programmation et du lancement de calcul, ainsi qu'à Francisco Pinto et Saad Mezzour pour leur soutien informatique.

Merci à tous mes amis et mes collègues sans les citer puisqu'ils sont nombreux... Hatim! je n'oublierai jamais les moments sympas et utiles qu'on a passés ensemble et j'espère que nos chemins se recroiseront de nouveau.

Enfin le grand Merci reste, sans doute, à mes parents, mon épouse Zeinab et ma fille Aline pour leur soutien infini et à tous les niveaux. Et c'est à eux que je dédie cette thèse...

Tables des matières

Remerciements 3

Tables des matières 5

Introduction générale 9

Chapitre 1 15
Effet Stark dans le continuum et description théorique de la microscopie de photoionisation 15
I. Introduction 15
II. Atome d'hydrogène 16
II.1 Hamiltonien et fonction d'onde 17
II.2 Effet Stark 19
II.3 Potentiels en ξ et η : seuil d'ionisation et couplage états discrets-continuum 21
II.4 Photoionisation en champ électrique 27
III. Atome non-hydrogénoïde 35
III.1 Influence du cœur ionique 35
III.2 Photoionisation en champ électrique 37
Références 39

Chapitre 2 41
Modèle semi-analytique du spectromètre à imagerie. Analogie trajectoire électronique-rayon lumineux 41
I. Introduction 41
II. Principe 44
III. Description matricielle 45
III.1 Velocity-Map Imaging VMI 45
III.1.1 Zone d'extraction : Approximation balistique 49
III.1.2 Zone d'accélération : Optique 51
III.1.3 Zone de vol libre 59
III.1.4 Conditions et distance focale du spectromètre de Velocity Map Imaging 60
III.2 Insertion de la lentille électrostatique d'agrandissement 63
IV. Comparaison avec l'expérience 68
IV.1 Géométrie et dimensions du dispositif expérimental 68
IV.2 Estimation numérique des potentiels axiaux 69
IV.3 VMI Standard 71
IV.3.1 Distance focale 71
IV.3.2 Rayon de l'image VMI 73
IV.3.3 Résolution 77

IV.4 Lentille électrostatique d'agrandissement 79
V. Limite de validité du modèle semi-analytique 85
VI. Applications 86
VII. Généralisation 87
VIII. Conclusion 88
Références 90

Chapitre 3 93
Simulations quantiques de propagation de paquet d'ondes 93
I. Introduction 93
II. Trajectoires de photoélectron 95
II.1 Trajectoires classiques 95
II.2 Modèle semi-classique 98
III. Propagation de paquet d'ondes 100
III.1 Principe 100
III.2 Evolution temporelle de la fonction d'onde 100
III.3 Résolution de l'équation de Schrödinger 101
III.4 Le photocourant électronique 105
III.5 Paramètres initiaux de fonctionnement 106
III.5.1 Paramètres spatiaux 106
III.5.2 Paramètres temporels 107
IV. Dynamique électronique 107
IV.1 Contributions temporelles avec un pulse court 107
IV.2 Construction des lobes d'interférences 110
V. Evolution du paquet d'ondes avec l'énergie 112
VI. Atome d'Hydrogène 114
VI.1 Onde initiale *s* 114
VI.1.1 Section efficace totale d'ionisation 114
VI.1.2 Effet de résonance 115
VI.2 Ondes initiales *p* et *d* 122
VII. Atome non-hydrogénoïde 124
VII.1 Effet du cœur ionique 124
VII.2 Atome de Lithium 125
VII.2.1 Onde initiale *s* 126
VII.2.2 Onde initiale *p* 133
VII.2.3 Onde initiale *d* 139
VII.3 Atome de Césium 142
VIII. Conclusion 147
Références 149

Chapitre 4 151
Microscopie de photoionisation 151
Imagerie des électrons lents 151

I. Introduction 151
II. Dispositif expérimental 153
II.1 Production et Ionisation du jet de source 154
II.2 Spectrométrie de masse TOF 155
II.3 Spectromètre à Imagerie 155
III. Résultats expérimentaux et comparaisons avec les simulations quantiques 156
III.1 Caractéristiques de l'image de photoélectrons 156
III.2 Résonances Stark 159
III.2.1 Effets significatifs des résonances hydrogénoïdes 159
III.2.2 Polarisation parallèle au champ électrique 162
III.2.3 Polarisation perpendiculaire au champ électrique 169
III.2.4 Photoionisation à deux photons 176
IV. Conclusion 179
Références 180

Conclusions et perspectives 181

Introduction générale

Depuis les années 1920 la mécanique quantique a permis des avancées considérables dans la compréhension de l'ensemble des phénomènes qui se déroulent à l'échelle atomique. Les liens profonds qui existent entre mécaniques quantique et classique, remarquablement analysés par les pères fondateurs de la théorie quantique, ont été éclairés d'un jour nouveau au cours des dernières décennies par la somme phénoménale de travaux réalisés dans le domaine de l'optique et de l'information quantique. Les notions de cohérence et de décohérence ont été approfondies et permettent de mieux appréhender la transition entre les règles de la physique quantique et les règles de la physique classique qui gouvernent toute notre compréhension du monde matériel à « notre » échelle. Observer à l'échelle macroscopique les propriétés quantiques d'une fonction d'onde électronique représente, dans ce contexte, une contribution concrète et particulièrement pédagogique à la compréhension de la transition entre le monde microscopique, quantique par nature, et le monde macroscopique dont nous faisons l'expérience quotidienne et dans lequel les propriétés quantiques sont le plus souvent cachées. Le travail central de cette thèse de doctorat, à savoir la microscopie de fonction d'onde, consiste précisément à visualiser directement le module carré de la fonction d'onde électronique d'un atome simple photoïonisé en présence d'un champ électrique statique. Il constitue, de ce point de vue, une modeste contribution à une compréhension plus qualitative, voire intuitive, des liens entre la physique quantique et la physique classique.

L'idée originale de cette expérience remonte à une trentaine d'années lorsque des physiciens russes, I.I. Fabrikant [1], Y.D. Demkov [2], puis V.D. Kondratovitch et V.N. Ostrovsky [3, 4, 5, 6], ont montré théoriquement la possibilité de visualiser, à une échelle macroscopique, la fonction d'onde électronique d'un atome dans un état de Rydberg en présence de champ électrique. Dans le cas de la photoionisation d'un atome d'hydrogène en présence d'un champ électrique et dans le cadre d'un raisonnement semiclassique, ils ont montré que la différence de marche entre tous les chemins que peut prendre le photoélectron pour arriver à un point donné dans l'espace crée une figure d'interférence qui prend une dimension macroscopique à grande distance. D'un point de vue quantique cette figure d'interférence n'est autre que le module carré de la fonction d'onde électronique. Dans l'expérience de pensée proposée ils prévoyaient ainsi l'observation de franges sombres et de

franges brillantes sur un détecteur sensible en position situé à une distance macroscopique de l'atome photoïonisé. Ces franges correspondent respectivement aux nœuds et aux ventres de la fonction d'onde électronique. La réalisation pratique de cette expérience reposait donc sur l'existence de détecteurs sensibles en position performants. L'expérience proposée par les théoriciens russes est ainsi devenue possible avec l'avènement des méthodes de spectroscopie à imagerie développées essentiellement au cours des années 1990 et maintenant largement utilisées en photophysique et en photochimie. Dans son principe la technique d'imagerie consiste à projeter, sous l'influence d'un champ électrique statique, les particules chargées émises après photoexcitation vers un détecteur sensible en position situé à une distance macroscopique de l'atome photoïonisé. Observer le caractère quantique du flux de photoélectrons nécessite alors une résolution instrumentale élevée.

La première observation de ce type de structure d'interférences traduisant l'oscillation spatiale de la fonction d'onde électronique a été réalisée en 1996 par l'équipe de Christophe Blondel [7] au laboratoire Aimé Cotton dans une expérience de microscopie de photodétachement. Quatre ans plus tard, la collaboration entre notre équipe (équipe « Dynamique des états excités » dirigée par Christian Bordas) et celle de Mark J.J. Vrakking (FOM-AMOLF Amsterdam) a ouvert la voie à une première expérience de microscopie de photoionisation. Par rapport au cas de la microscopie de photodétachement le cas de la photoionisation est plus riche dans le sens où le potentiel coulombien entre l'ion résiduel et le photoélectron est à l'origine d'une plus grande complexité des trajectoires classiques et du problème quantique correspondant. Les premières expériences de microscopie de photoionisation on été réalisées dans le cadre de cette collaboration sur l'atome de xénon [8], pendant la thèse de Franck Lépine sur l'installation du FOM. La structure interférentielle de l'image et l'influence du champ coulombien sur les trajectoires électroniques (distinction entre trajectoires directes et indirectes) ont été démontrées dans cette expérience. L'interprétation de ces résultats par des modélisations semi-classiques a été réalisée dans notre équipe. Tous les résultats obtenus dans cette campagne d'expériences avaient montré une évolution régulière du comportement de l'image en fonction de l'énergie de l'électron (nombre de franges, rayon classique, etc..) et aucun effet marqué de résonance. Depuis cette collaboration, la microscopie de photoionisation est devenue un thème de recherche permanent de notre équipe dont l'objectif général est l'étude de la dynamique de désexcitation des systèmes atomiques modèles (atome, molécule et agrégat) excités au dessus du seuil d'émission d'électrons lors des processus de photoionisation et de photodétachement.

Dans le but de mettre en évidence les effets de résonances et d'avoir accès aux informations détaillées concernant la fonction d'onde électronique associée aux états résonnant quasi-discrets, nous avons développé au LASIM notre propre microscope de photoionisation afin de travailler sur un atome plus léger que le xénon, l'atome de lithium, se rapprochant le plus possible du problème hydrogénoïde. Malgré la présence d'un cœur électronique dans le lithium nous avons pu mettre en évidence des effets de résonance dans la microscopie de photoionisation. En particulier, dans certains cas, nous avons pu montrer que le nombre de franges sombres dans l'image de photoélectrons n'est pas le même sur et autour de la résonance dans le continuum. Sur la résonance, ce nombre de franges correspond au nombre de nœuds de la fonction d'onde associée à un état Stark de nombre quantique n_1 bien défini, hors résonance il évolue de manière monotone avec l'énergie, la différence entre les deux restant cependant subtile…

****

Afin de comprendre le processus de microscopie de photoionisation de manière quantique et pour interpréter quantitativement les résultats expérimentaux obtenus, nous avons réalisé des simulations numériques reposant sur une méthode de propagation de paquet d'ondes électronique. Ces simulations ont été développées dans notre équipe durant la thèse d'Antoine Ollagnier et en collaboration avec F. Robicheaux (University of Alabama). Contrairement au modèle semi-classique, ces simulations traitent correctement l'effet tunnel et l'effet du cœur électronique dans les systèmes non-hydrogénoïdes (via les défauts quantiques). Des simulations numériques ont été réalisées sur l'atome d'hydrogène (Z=1), l'atome de lithium (Z=3) et l'atome de césium (Z=55).

Par ailleurs, dans le cadre du développement du dispositif expérimental, nous avons développé un modèle semi-analytique permettant de rationaliser le fonctionnement du spectromètre à imagerie en mode standard ou éventuellement équipé d'une lentille électrostatique d'agrandissement. Ce modèle semi-analytique repose sur l'approximation paraxiale. Il est basé essentiellement sur un calcul d'optique matricielle qui repose sur l'analogie entre les trajectoires électroniques et les rayons lumineux. Ce modèle permet en particulier de calculer analytiquement, pour une géométrie donnée, les paramètres de fonctionnement précis du dispositif, la position du plan focal, le grandissement, etc.

****

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente de manière générale le problème de l'effet Stark de l'atome d'hydrogène dans le continuum et les spécificités des systèmes non-hydrogénoïdes. Ce chapitre expose les éléments essentiels nécessaires à la compréhension du spectre Stark dans le continuum, cadre des expériences de microscopie de photoionisation.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons le modèle semi-analytique que nous avons développé pour étudier quantitativement le fonctionnement du spectromètre à imagerie et le microscope. Nous présenterons une série de comparaisons entre expériences et calcul semi-analytique pour montrer la fiabilité du modèle. Nous discuterons ainsi de ses limites de validité, de ses applications potentielles et de sa généralisation possible.

Le troisième chapitre est consacré aux simulations quantiques de propagation du paquet d'ondes électronique. Au début de ce chapitre, nous allons rappeler les simulations classiques et semi-classiques des trajectoires d'un électron dans le potentiel coulombien et Stark. Ensuite, nous présenterons la méthode de « split-operator » sur laquelle sont basées les simulations, la dynamique électronique, l'évolution de l'interférogramme du paquet d'ondes avec l'énergie et les effets des résonances. En étudiant le cas des trois atomes H, Li et Cs, nous allons mettre en évidence l'effet du cœur électronique dans les atomes non-hydrogénoïdes.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons le dispositif expérimental utilisé dans les expériences de microscopie de photoionisation de l'atome de lithium et nous présenterons les séries d'images expérimentales obtenues pour différentes polarisations. Nous pourrons alors comparer les résultats expérimentaux avec les résultats obtenus par simulations quantiques de propagation de paquet d'ondes. Contrairement aux résultats obtenus sur le xénon où aucun lien entre la structuration du continuum et la nature de l'interférogramme n'avait été mis en évidence, nous montrerons dans le cas de l'atome de lithium la première signature expérimentale d'un effet de résonance dans les images de microscopie. L'excellent accord entre les résultats expérimentaux obtenus sur le lithium et les simulations numériques sera détaillé dans ce chapitre.

Références :

1. I. I. Fabrikant, Soviet Physics JETP **52**, 1045 (1980).
2. Y. D. Demkov, V. D. Kondratovich, and V. N. Ostrovsky, JETP Letters **34**, 403 (1981).
3. V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **17**, 1981 (1984).
4. V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **17**, 2011 (1984).
5. V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **23**, 21 (1990).
6. V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **23** (1990).
7. Ch. Blondel, Ch. Delsart, and F. Dulieu, Phys. Rev. Lett. **77**, 3755 (1996).
8. C. Nicole, H.L. Offerhaus, M.J.J. Vrakking, F. Lépine and Ch. Bordas, Physical Review Letters **88,** 133001 (2002).

Chapitre 1

Effet Stark dans le continuum et description théorique de la microscopie de photoionisation

I. Introduction

La microscopie de photoionisation consiste à observer, dans tous ses détails, le flux d'électrons sortant lors d'un processus de photoionisation en présence d'un champ électrique. Toute notre compréhension des observations expérimentales repose ainsi sur une bonne compréhension de l'effet Sark dans le continuum. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter un certain nombre de rappels concernant l'effet Stark, en particulier dans le continuum où il manifeste des caractéristiques sensiblement différentes du spectre discret. Une présentation générale de l'effet Stark dans le continuum est accessible dans l'ouvrage de référence de T.F. Gallagher [1] qui s'appuie beaucoup sur les travaux de D.A. Harmin [2, 3] pour décrire le processus de photoionisation en présence de champ électrique. Afin de comprendre plus qualitativement les phénomènes en présence, une analyse en termes de trajectoires classiques des photoélectrons, étroitement liées au principe même de notre expérience, sera rappelée dans le troisième chapitre. Elle sera dans ce même chapitre complétée par une approche semi-classique.

Lors d'un processus de photodétachement, l'électron émis à partir d'un système atomique est un électron libre, qui, en présence d'un champ électrique statique possède un mouvement analogue à celui d'une chute libre [4]. À chaque point de l'espace correspondent deux trajectoires paraboliques possibles qui interfèrent, donnant lieu à la construction d'une figure d'interférence. La photoionisation est un processus sensiblement plus complexe. Lors de la photoionisation d'un atome neutre, l'électron excité interagit avec le champ électrique mais aussi avec le champ Coulombien découlant de l'ion résiduel et avec le cœur électronique dans les systèmes non-hydrogénoïdes. Pour une ionisation juste au-dessus du point-selle, l'énergie cinétique de l'électron émis est très faible (de l'ordre de quelques meV) et on ne peut

négliger aucun de ces champs. La trajectoire électronique, dans ce cas, n'est plus parabolique et l'interférogramme résultant de l'interférence entre tous les chemins possibles que peut prendre l'électron pour atteindre un point donné sur le détecteur est donc très complexe.

Ce chapitre est divisé en deux parties principales. Dans la première partie, nous allons exposer les bases théoriques du problème de l'atome d'hydrogène en champ électrique en coordonnées paraboliques qui sont les coordonnées les plus adaptées à la symétrie du problème. Nous nous intéresserons aux propriétés de sa fonction d'onde, aux bons nombres quantiques du système, à l'effet Stark sur les niveaux d'énergie et également à la déformation du potentiel, à l'abaissement de la limite d'ionisation et au couplage des états discret avec le continuum d'ionisation. La photoionisation de l'atome d'hydrogène en champ électrique sera discutée. Ce sont ses caractéristiques qui vont en effet nous guider dans la compréhension du spectre continu. Dans la deuxième partie, nous présenterons les spécificités des systèmes non-hydrogénoïdes. Nous verrons comment le cœur électronique est à l'origine d'un potentiel qui vient perturber le potentiel coulombien, comment cette interaction est prise en compte via le défaut quantique, et quelles en sont les conséquences sur les diagrammes Stark. Nous présenterons ainsi la photoionisation des atomes non-hydrogénoïdes en champ électrique.

II. Atome d'hydrogène

Dans cette partie, nous allons rappeler les notions essentielles concernant le problème d'un atome dans un champ électrique statique nécessaires à la compréhension de la dynamique des électrons émis par photoionisation en présence du champ électrique. Ces notions seront introduites dans le cas « modèle » de l'atome d'hydrogène. Les spécificités des atomes non-hydrogénoïdes seront présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Nous considérons dans la suite le cas de l'atome d'hydrogène, négligeant le spin, comme un système de deux particules : un proton de masse M et de charge ponctuelle $+e$ et, un électron de masse m et de charge ponctuelle $-e$. Nous ne considérerons dans la suite que l'interaction coulombienne entre ces deux particules distantes de r, cette interaction ne dépend que de leurs coordonnées relatives.

II.1 Hamiltonien et fonction d'onde

En notant $\vec{P}$ l'impulsion totale associée au centre de masse, $\vec{p}$ l'impulsion relative et μ la masse réduite, nous pouvons séparer, dans l'énergie totale de ce système, l'énergie cinétique $\vec{P}^2/[2(M+m)]$ correspondant au mouvement du centre de masse, et l'énergie interne du système correspondant au mouvement relatif entre les deux particules. En présence du champ électrique extérieur $\vec{F}$ selon la direction *z*, l'Hamiltonien s'écrit dans le centre de masse [5] :

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) + W = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r} + e\vec{F}\vec{R} \tag{1.1}$$

Où W est l'Hamiltonien associé au champ électrique qui décrit l'interaction entre le moment dipolaire électrique induit $e\vec{R}$ de l'atome et le champ électrique $\vec{F}$.

Dans le repère du centre de masse, l'évolution du système est donnée par la résolution de l'équation de Schrödinger, exprimée en unités atomiques [6]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} + \vec{F}\vec{R}\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{1.2}$$

Cette équation d'onde est séparable en coordonnées paraboliques (ξ, η, φ) définies par :

$$\begin{cases} \xi = r + z = r(1+\cos\theta) \\ \eta = r - z = r(1-\cos\theta) \\ \varphi = \arctan(y/x) \end{cases} \tag{1.3}$$

Une solution générale de l'équation (1.2) prend la forme séparable suivante

$$\psi(\xi,\eta,\varphi)=g(\xi)h(\eta)e^{im\varphi} \tag{1.4}$$

Et les fonctions $g(\xi)$ et $h(\eta)$ satisfont les équations différentielles suivantes :

$$\begin{cases} \left[\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{d}{d\xi}\right)+\left(\frac{1}{2}E\xi-\frac{m^2}{4\xi}-\frac{1}{4}F\xi^2+Z_1\right)\right]g=0 & (1.5)\\ \left[\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{d}{d\eta}\right)+\left(\frac{1}{2}E\eta-\frac{m^2}{4\eta}+\frac{1}{4}F\eta^2+Z_2\right)\right]h=0 & (1.6)\end{cases}$$

Où Z_1 et Z_2 sont des constantes de séparation pouvant être considérées comme des charges positives liant l'électron le long des coordonnées ξ et η. Les constantes de séparation sont liées par la relation :

$$Z_1+Z_2=1 \tag{1.7}$$

En absence de champ électrique (F = 0), la résolution du système d'équations (1.5) et (1.6) conduit à [6] :

$$n=n_1+n_2+|m|+1 \tag{1.8}$$

et

$$\begin{cases} Z_1=\frac{1}{n}\left(n_1+\frac{|m|+1}{2}\right) & (1.9)\\ Z_2=\frac{1}{n}\left(n_2+\frac{|m|+1}{2}\right) & (1.10)\end{cases}$$

où n est le nombre quantique principal et, n_1 et n_2 ($n_1 \geq 0$, $n_2 \geq 0$) sont les deux nombres quantiques paraboliques correspondant aux fonctions $g(\xi)$ et $h(\eta)$ respectivement. Plus précisément, n_1 et n_2 correspondent au nombre de nœuds de la fonction d'onde suivant les coordonnées paraboliques ξ et η respectivement.

On peut ainsi trouver les valeurs propres en énergie (en unités atomiques) [6] :

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \tag{1.11}$$

Les niveaux d'énergie E_n sont dégénérés puisqu'ils ne dépendent que du nombre quantique principal n. En coordonnées paraboliques, les états d'énergie discrets sont quantifiés (n_1, n_2, m).

II.2 Effet Stark

Fondamentalement, la présence du champ électrique extérieur a pour effet de lever la dégénérescence de l'état quantique de nombre quantique principal n en plusieurs composantes (multiplets Stark). Dans l'atome d'hydrogène, lorsque le champ électrique est faible, on peut appliquer la théorie des perturbations au premier ordre et on obtient les états dégénérés d'énergie [5, 8]:

$$E_{nn_1n_2} = -\frac{1}{2}\frac{1}{n^2} + \frac{3}{2}Fnk \tag{1.12}$$

avec $k = n_1 - n_2$.

Au premier ordre, les énergies $E_{nn_1n_2}$ dépendent de n, k et m (à travers sa dépendance en n (1.8)) et évoluent linéairement avec le champ électrique. Classiquement, Il s'agit d'un problème d'interaction entre le champ électrique $\vec{F}$ ($W = -\vec{\mu}\,\vec{F}$) et le moment dipolaire induit $\vec{\mu} = e\vec{R}$ de l'atome. Pour un moment dipolaire anti-parallèle au champ électrique ($k > 0$), l'énergie des états augmente de 3/2 nkF et ces états sont dits « états bleus » ($n_1 > n_2$). Tandis que pour un moment dipolaire parallèle au champ électrique ($k < 0$), l'énergie des états diminue de -3/2 nkF et ces états sont dits « états rouges » ($n_1 < n_2$). Pour chaque $k = n_1 - n_2$, on a donc un moment dipolaire particulier qui correspond à un état Stark bien défini. Au second ordre, l'effet Stark abaisse toujours l'énergie des états et lève totalement la dégénérescence en $|m|$. La théorie des perturbations nous donne pour un état (n, n_1, n_2, m) la correction au second ordre suivante (en u.a.) [8] :

$$E_{nn_1n_2} = -\frac{1}{2}\frac{1}{n^2} + \frac{3}{2}Fn(n_1 - n_2) - \frac{1}{16}F^2n^4\left[17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19\right] \tag{1.13}$$

Un exemple de multiplets Stark est présenté sur la figure 1.1. Cette figure montre la séparation des états énergétiques principaux de l'atome d'hydrogène par le champ électrique en plusieurs états Stark.

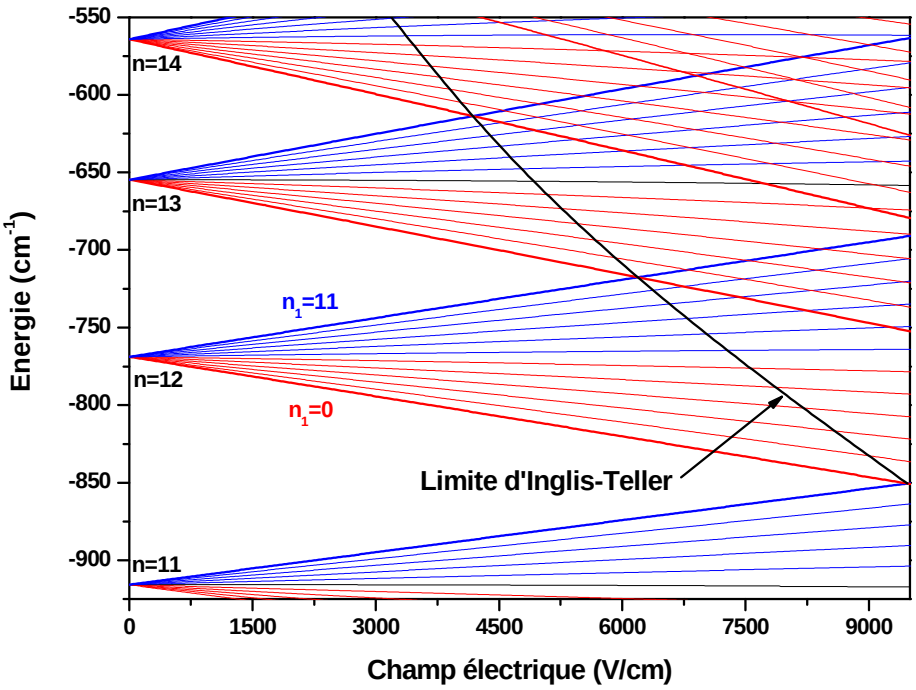


Figure 1.1 : Diagramme des multiplets Stark montrant la levée de dégénérescence des états de l'atome d'hydrogène (m = 0) par le champ électrique. A partir de la limite d'Inglis-Teller (courbe noire), les multiplets de nombres quantiques principaux voisins se recouvrent.

En évaluant, au premier ordre, le champ F_{IT} pour lequel l'état bleu de plus haute énergie de nombre quantique n et de l'état rouge de plus basse énergie de nombre quantique (n + 1) se croisent:

$$-\frac{1}{2(n+1)^2}-\frac{3}{2}F_{IT}(n+1)n=-\frac{1}{2n^2}-\frac{3}{2}F_{IT}n(n-1) \qquad (1.14)$$

on obtient, lorsque $n >> 1$:

$$F_{IT} = 1/\left(3n^5\right) \tag{1.15}$$

À partir de cette valeur du champ F_{IT} dite la limite d'Inglis-Teller (représentée dans la figure 1.1 par la courbe noire), les multiplets de nombres quantiques principaux voisins se recouvrent. La symétrie élevée de l'atome d'hydrogène fait que les multiplets se croisent sans interagir, ce qui ne sera plus le cas dans un système non-hydrogénoïde. Cette limite d'Inglis-Teller marque alors la transition vers le régime de champ fort.

II.3 Potentiels en ξ et η : seuil d'ionisation et couplage états discrets-continuum

Outre l'effet Stark proprement dit et la levée de dégénérescence des états, la présence du champ électrique a pour effet d'abaisser la limite d'ionisation du système, comme le montre la figure 1.2, en créant un point-selle dans le potentiel. Le potentiel dans lequel se déplace l'électron est alors la somme du potentiel coulombien pur (-1/*r*) avec le potentiel Stark *Fz* (en coordonnées cartésiennes) associé au champ électrique $\vec{F}$. Classiquement, l'énergie d'ionisation de l'atome est abaissée de la quantité $E_{ps} = -2\sqrt{F}$ (en unité atomique) correspondant au point-selle crée par la présence du champ électrique externe $\vec{F}$.

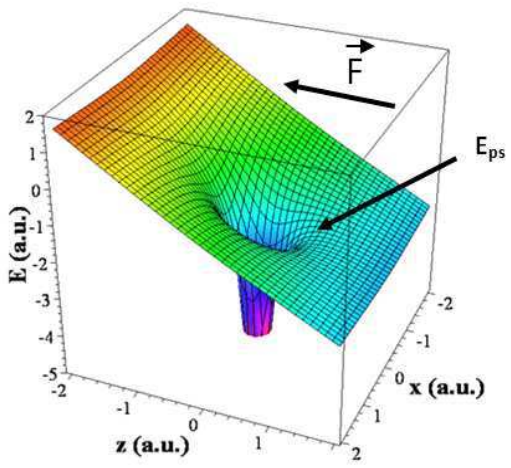


Figure 1.2 : Energie potentielle en coordonnées cartésiennes résultante de la combinaison du champ Coulombien avec le potentiel Stark (F=1 u.a).

Une conséquence très importante de l'abaissement de la barrière du potentiel est le couplage des états discrets au continuum d'ionisation. Cet effet est schématisé sur la figure suivante :

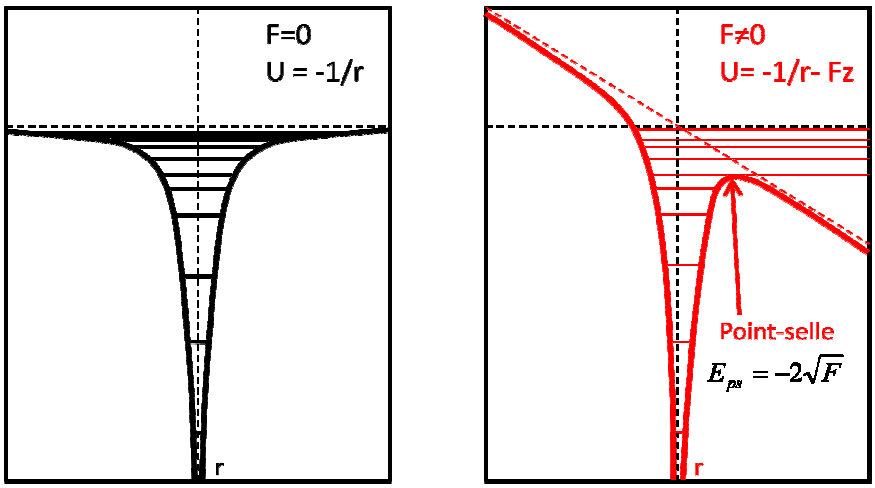


Figure 1.3 : Couplage des états de Rydberg au continuum d'ionisation par la présence du champ électrique extérieur.

Les états Stark au-dessus du point-selle classique sont donc directement couplés au continuum d'ionisation, leur durée de vie diminue à cause du couplage et ils peuvent ensuite s'ioniser. La durée de vie dépend ainsi de la localisation de l'état dans le potentiel. Les fonctions d'ondes

associées aux états bleus ($n_1 > n_2$) sont localisées du côté des potentiels croissants ($z<0$), tandis que les fonctions d'ondes associées aux états rouges ($n_1 < n_2$) sont localisées du côté des potentiels décroissants ($z>0$) c'est-à-dire du côté du point-selle. La durée de vie des états rouges sera donc beaucoup plus courte.

En raison de la séparation exacte du problème de l'atome d'hydrogène en champ électrique dans le système de coordonnées paraboliques et de la quantification du mouvement selon ξ, il existe en fait une valeur différente du seuil d'ionisation pour chaque valeur de n_1. En introduisant les fonctions $G(\xi)$ et $H(\eta)$ suivantes [2, 9, 10, 11] :

$$g(\xi)=\frac{G(\xi)}{\sqrt{\xi}} \quad h(\eta)=\frac{H(\eta)}{\sqrt{\eta}} \qquad \textbf{(1.16)}$$

et en introduisant un facteur de normalisation $\sqrt{2\pi}$, on obtient les équations différentielles séparées suivantes :

$$\begin{cases} \dfrac{d^2G(\xi)}{d\xi^2}+[E-V_1(\xi)]\dfrac{G(\xi)}{2}=0 \\ \dfrac{d^2H(\eta)}{d\eta^2}+[E-V_2(\eta)]\dfrac{H(\eta)}{2}=0 \end{cases} \qquad \textbf{(1.17)}$$

Les fonctions d'ondes $G(\xi)$ et $H(\eta)$ décrivent le mouvement d'un électron d'énergie $E/4$ placé dans des potentiels $V_1(\xi)/4$ et $V_2(\eta)/4$ donnés par le système d'équations (1.18) et présentées dans la figure 1.4:

$$\begin{cases} V_1(\xi)=\dfrac{m^2-1}{2\xi^2}+\dfrac{F\xi}{2}-\dfrac{2Z_1}{\xi} \\ V_2(\eta)=\dfrac{m^2-1}{2\eta^2}-\dfrac{F\eta}{2}-\dfrac{2Z_2}{\eta} \end{cases} \qquad (1.18)$$

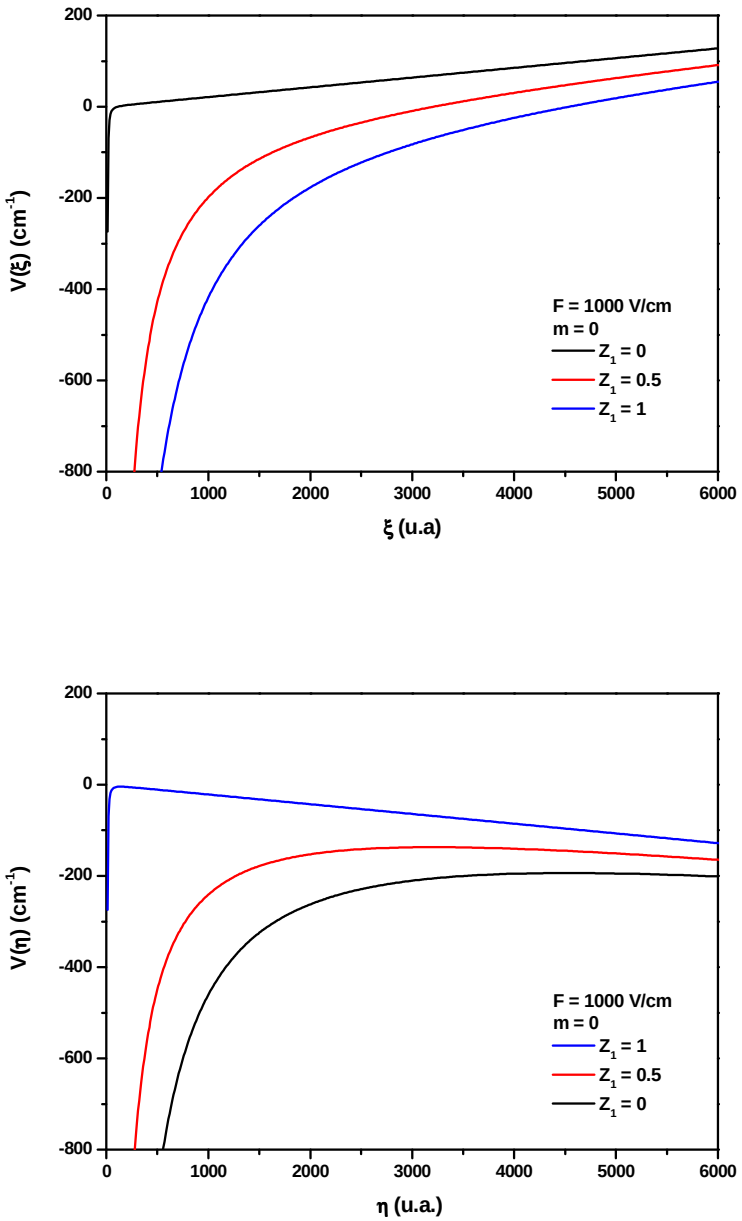


Figure 1.4 : Potentiels $V_1(\xi)$ et $V_2(\eta)$ calculés dans un champ électrique F = 1000 V/cm, pour m = 0 et une constante de séparation Z_1 = 0, 0.5, 1. Le point-selle classique en $V_2(\eta)$ correspond à Z_1 = 0.

En absence de champ électrique (F = 0), le système d'équations (1.18) montre que les potentiel $V_2(\eta)$ et $V_1(\xi)$ sont identiques en substituant Z_2 par Z_1. Ainsi, le puits de potentiel est très étroit en $z = 0$ pour de faibles valeurs de Z_1 et Z_2. Lorsque ces derniers augmentent le puits de potentiel s'élargit et, pour une énergie donnée, le nombre de nœuds de la fonction d'onde augmente avec Z_i.

En présence du champ électrique ($F \neq 0$), les constantes de séparation sont données, au premier ordre et pour une énergie négative, par [6]:

$$\begin{cases} Z_1 = \beta_1(-2E)^{1/2} & (1.19) \\ Z_2 = 1 - Z_1 & (1.20) \end{cases}$$

avec au premier ordre :

$$\beta_1 = n_1 + \frac{1}{2}(|m| + 1) + F(6n_1^2 + 6n_1|m| + 6n_1 + m^2 + 3|m| + 2) \quad (1.21)$$

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}n(n_1 - n_2)F \quad (1.22)$$

Plus important, le potentiel est qualitativement différent selon les coordonnées paraboliques ξ et η :

Selon ξ, on remarque la formation d'une barrière de potentiel infinie puisque $V_1(\xi) \to F\xi$ lorsque $\xi \to \infty$. Le mouvement de l'électron est donc confiné selon cette coordonnée quelle que soit la valeur de l'énergie et le nombre de nœuds de la fonction d'onde $u_1(\xi)$ correspond au nombre quantique parabolique n_1 qui reste toujours un bon nombre quantique y compris dans le continuum. Pour n et m donnés, lorsque Z_1 augmente, n_1 augmente (éq. (1.19)) et le potentiel $V_1(\xi)$ diminue (éq. (1.18)) comme le montre la figure 1.4.

Selon η, les propriétés du potentiel et de la fonction d'onde sont bien différentes. La barrière du potentiel, contrairement à la direction ξ, s'abaisse puisque $V_2(\eta) \to -F\eta$ lorsque $\eta \to \infty$. Le mouvement de l'électron est donc libre et l'électron peut s'échapper, selon cette coordonnée, à partir du point-selle créée par l'abaissement en $V_2(\eta)$. Bien en dessous du point-selle, l'électron est lié selon les deux coordonnées ξ et η et, n_2 reste approximativement un bon nombre quantique et correspond au nombre de nœuds de la fonction d'onde selon η. Juste au-dessous du point-selle, il y a par contre une probabilité non nulle de l'électron de s'échapper par effet tunnel. Pour n et m donnés, lorsque Z_1 augmente, n_1 augmente (éq. (1.19)), Z_2 diminue (éq. (1.20)) et donc le potentiel $V_2(\eta)$ augmente (éq. (1.18)) comme le montre la figure 1.4.

Seul le nombre quantique parabolique n_1 reste donc un bon nombre quantique dans le continuum, au dessus du point-selle en $V_2(\eta)$ et, pour chaque valeur de n_1, correspond un seuil d'ionisation dont l'énergie augmente avec n_1 (i.e. Z_1) et est donnée, en unités atomiques, par $-2\sqrt{Z_2 F} = -2\sqrt{(1-Z_1)F}$. Le point-selle classique correspond à la constante de séparation $Z_1 = 0$. Ainsi au dessus du point-selle classique, le nombre quantique n_1, correspondant au nombre de nœuds de la fonction d'ondes selon la coordonnée parabolique ξ, augmente d'une manière monotone avec l'énergie.

Nous traçons dans la figure 1.5 les seuils d'ionisation E_{seuil} (n_1) (calculés au second ordre de la théorie des perturbations) pour n_1 allant de 0 à 20. Au dessus de ces seuils, tous les états Stark provenant des nombres quantiques principaux différents sont couplés au continuum d'ionisation. Ainsi un état Stark (n, n_1^0) contribue au spectre (à la section efficace d'ionisation) si son énergie est au voisinage du seuil d'ionisation E_{ps} (n_1^0). En outre, la figure 1.5 montre que la limite d'Inglis-Teller (début du croisement de multiplets Stark provenant des nombres quantiques principaux voisins) se trouve, quelque soit la valeur du champ électrique, au-dessous du point-selle classique, ce qui conduit à une difficulté au niveau de l'identification (savoir le nombre quantique principal) des résonances.

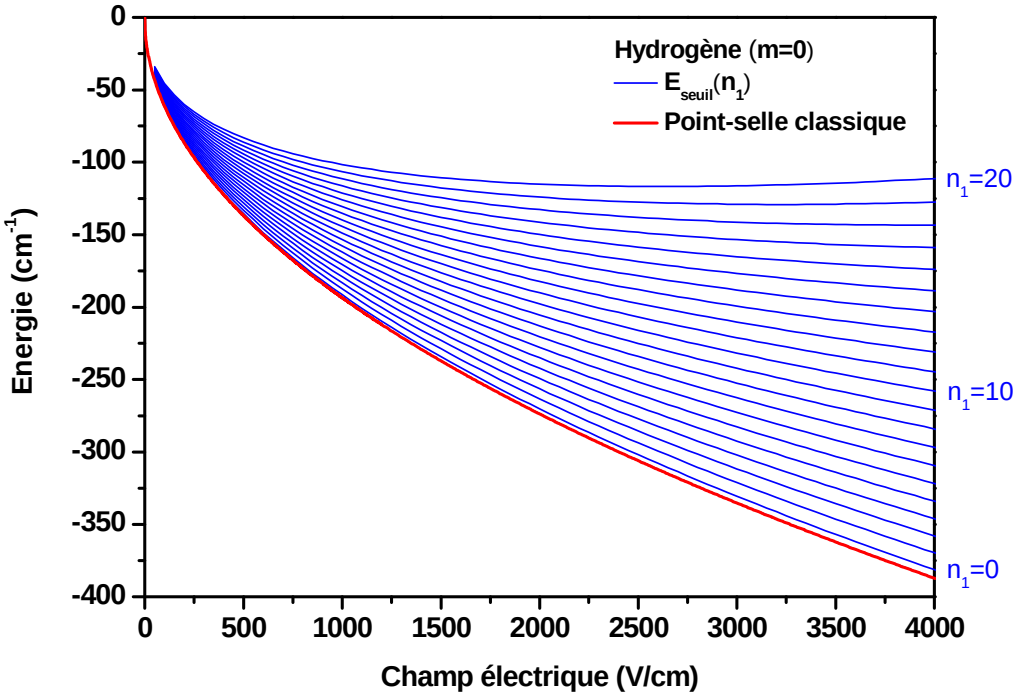


Figure 1.5 : Abaissement des limites d'ionisation E_{seuil} (n_1) pour chaque n_1. Le point-selle classique est également montré sur cette figure.

II.4 Photoionisation en champ électrique

La photoionisation est un processus physique dans lequel un ou plusieurs photons incidents éjectent un ou plusieurs électrons d'un système atomique neutre ou ionisé. Dans le cas le plus simple qui nous concerne, la photoionisation atomique consiste à amener un électron, suite à l'absorption d'un photon unique, d'un état lié vers le continuum d'ionisation. L'énergie de l'électron éjecté est alors égale à l'énergie du photon incident moins l'énergie initiale de liaison de l'électron. Le processus de photoionisation permet d'étudier notamment les états Stark qui structurent le continuum.

Expérimentalement, Freeman et ses collaborateurs [12] ont mesuré avec précision en 1978 des résonances dans le continuum lors de la photoionisation de l'atome de rubidium en présence d'un champ électrique. Cet effet a été ensuite retrouvé dans plusieurs expériences

réalisées sur des atomes simples comme sodium, ytterbium et hydrogène [13, 14, 15]. Des résonances fines ont été clairement observées dans les sections efficaces totales d'ionisation au-dessus du point-selle. E. Luc-Koenig et al [17] et D.H. Harmin [2, 3, 16] ont étudié en détail la nature de ces résonances avec une approche purement quantique pour les premiers, semi-classiques pour le second. Pour l'essentiel, les résonances Stark dans le continuum sont le prolongement des multiplets Stark dans le spectre discret. Ceci est illustré figure 1.6 où les multiplets Stark sont tracés (calcul au second ordre des perturbations) jusqu'au point où ils atteignent le seuil d'ionisation pour leur valeur de n_1 respectif (la figure 1.6 complète la figure 1.5 qui ne présente que la position des seuils).

A cause de la durée de vie finie des résonances, la structure du spectre est cependant qualitativement différente dans le continuum par rapport à la région du spectre discret. Nombre de caractéristiques (règles de sélections dipolaires, nombre quantique parabolique n_1, distributions angulaires des électrons, etc..) des états discrets hors champ électrique restent conservées dans le continuum en présence du champ électrique. Chacune des résonances observées dans les spectres expérimentaux correspond à un état Stark quasi-discret défini.

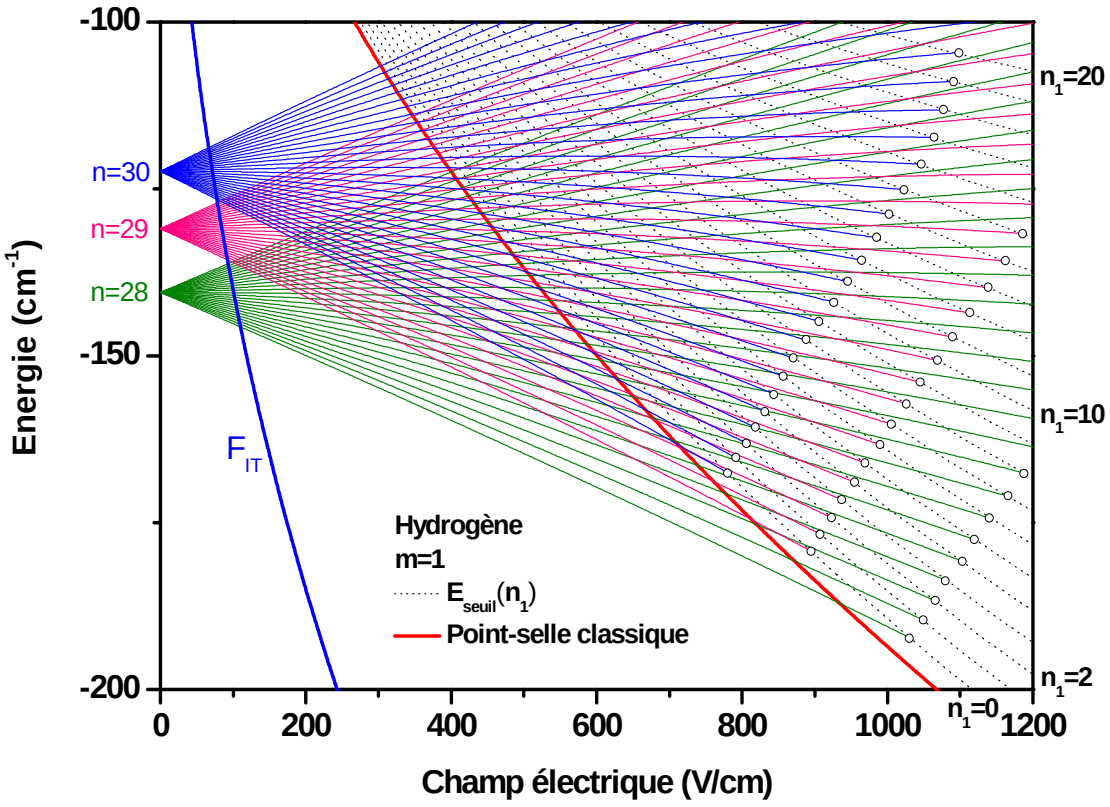


Figure 1.6 : Résonances Stark dans le continuum tracées à partir du calcul au second ordre de la théorie des perturbations. Elles représentent le prolongement des multiplets Stark dans le spectre discret. Cette figure complète la figure 1.5, les états Stark sont coupés au point où ils atteignent le seuil d'ionisation pour leur valeur de n_1 respectif.

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à la photoionisation en champ électrique dans le cas de l'atome d'hydrogène. Dans ce cas, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, la séparation en coordonnées paraboliques est exacte, n_1 reste un bon nombre quantique au-dessus du seuil d'ionisation. La structuration du continuum est gouvernée par la largeur de chacune des résonances, qui est elle-même fonction de la position de la résonance par rapport au seuil d'ionisation du canal n_1 correspondant. Pour une valeur de n_1 donnée, est associée une énergie de seuil E_{seuil} (n_1) pour chaque valeur du champ électrique (voir figure 1.5).

En première approximation, on peut considérer qu'en dessous du seuil E_{seuil} (n_1) il n'y a aucune contribution au spectre de photoionisation dans le canal n_1. Au contraire, bien au-dessus de ce seuil, toute excitation dans le canal n_1 conduit à une résonance de durée de vie extrêmement courte et donc de très grande largeur qui ne fait que contribuer au continuum de fond non structuré du spectre. Ce n'est que dans une région étroite d'énergie au dessus du seuil E_{seuil} (n_1) que des résonances plus ou moins larges, de nombre quantique n_1 bien défini, vont contribuer à la structuration du spectre continu. Ainsi, et encore une fois de manière assez qualitative, l'examen des figures 1.5 et 1.6 permet d'anticiper que les résonances dominantes dans le continuum à une énergie E auront pour nombre quantique n_1 le nombre quantique dont le seuil E_{seuil} (n_1) est immédiatement inférieur à E. Le nombre quantique n_1, nombre de nœuds de la fonction d'onde selon ξ, est à priori le nombre de zéros de l'image de la fonction d'onde que nous allons observer en microscopie de photoionisation. Ainsi, en première approximation, la figure 1.5 représente une cartographie simplifiée de la microscopie de photoionisation en fonction de l'énergie et du champ électrique via le nombre quantique n_1 que l'on s'attend à observer de manière directe en microscopie de photoionisation.

Au-delà de cette approche qualitative, une approche plus quantitative tirée des travaux d'E. Luc-Koenig et A. Bachelier [17] ou de D. H. Harmin [2, 3, 16] permet d'affiner l'interprétation. Selon cette approche, la section efficace totale peut être considérée comme la somme des forces d'oscillateur partielle pour chaque nombre quantique n_1. Pour l'atome d'hydrogène et pour une polarisation parallèle (m = 0), le résultat obtenu par l'intégration de l'équation de Schrödinger (1.2) par E. Luc-Koenig et A. Bachelier est montré sur la figure suivante [17]:

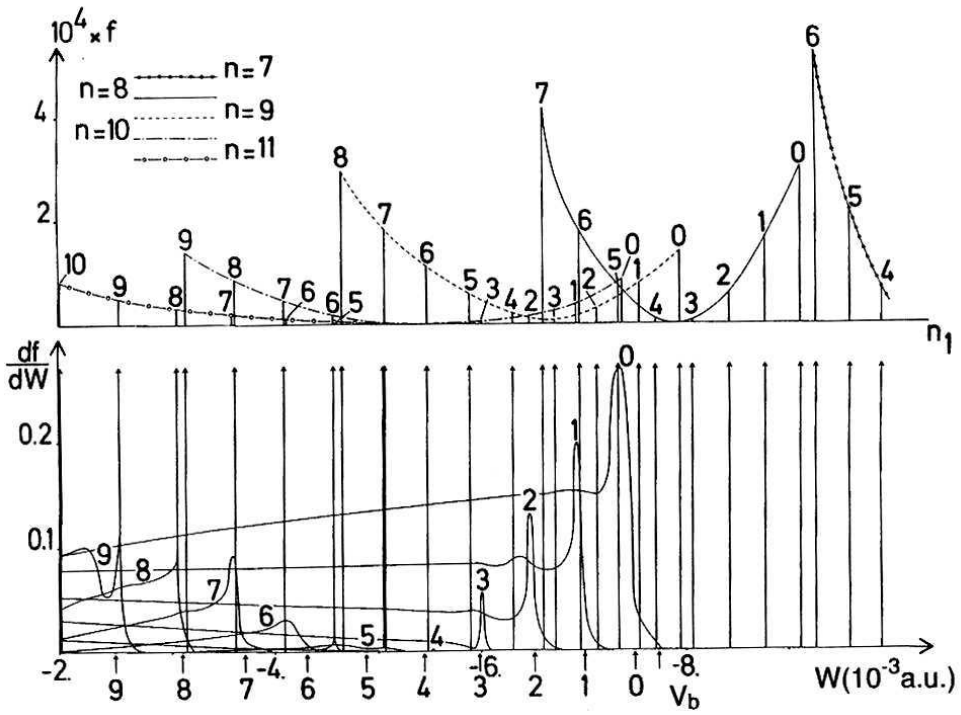


Figure 1.7 : (f) et (df / dw) représentent respectivement les forces d'oscillateur « quasi-discrètes » et dans le continuum correspondant à la transition de l'état fondamental de l'hydrogène vers un état excité (nn_1m) en présence d'un champ électrique $F = 1.5.10^{-5}$ u.a. et pour une polarisation parallèle (m=0). V_b représente, en unités atomiques, le seuil d'ionisation E_{ps} (n_1). La figure inférieure (df / dw) présente des résonances de largeurs différentes (figure inférieure). Le sommet de chaque résonance (df (n_1) / dw maximum) est relié (dans la figure supérieur) à une f (n_1) définie et correspondant à la même valeur de n_1. Chaque résonance peut donc être identifiée par un nombre quantique n_1. Dans la figure supérieure, une ligne connecte les différentes forces d'oscillateur totale correspondant aux différentes valeurs de n_1 mais la même valeur de n (n =7, 8, 9, 10, 11). Figure tirée de la référence **[17].**

Cette figure montre, pour chaque nombre quantique n_1, les forces d'oscillateur dans le continuum (df / dw) et les forces d'oscillateur « quasi-discrètes » (f) correspondant à la transition de l'état fondamental de l'hydrogène vers un état excité de nombres quantiques nn_1m (où n_1 et m sont de bons nombres quantiques) en présence d'un champ électrique F = 1.5.10^{-5} u.a., pour une polarisation parallèle (m = 0) et pour des énergies au-dessous de la limite d'ionisation en champ nul. V_b représente l'énergie E_{seuil} (n_1) du seuil d'ionisation en $V(\eta)$ pour les différents n_1 dont les valeurs sont indiquées par des flèches. Les forces d'oscillateur dans le continuum df / dw (figure inférieure) présentent clairement des résonances de largeurs différentes dont le sommet de chacune correspond au seuil d'ionisation

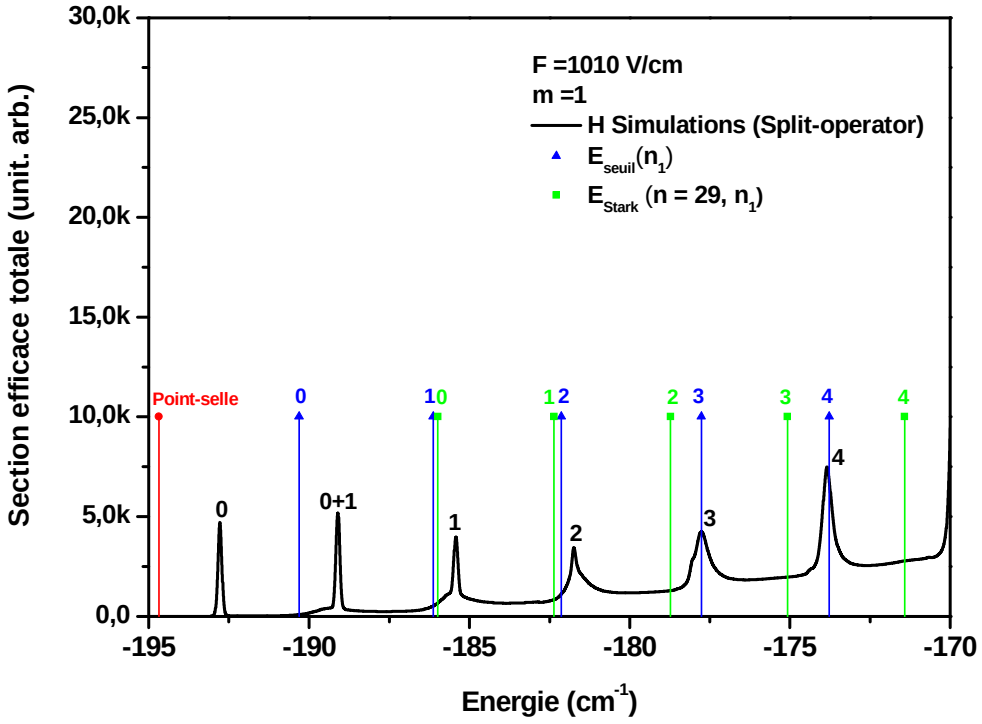
E_{seuil} (n_1) pour un nombre quantique n_1. Les résonances peuvent donc être identifiées par le nombre quantique n_1. La première résonance (n_1 = 0) apparait juste au-dessus de la limite classique d'ionisation, puis en augmentant l'énergie, n_1 augmente et des nouvelles résonances (n, n_1) correspondant au seuil d'ionisation E_{seuil} (n_1) pour n_1 apparaissent progressivement. On retrouve bien les caractéristiques décrites qualitativement ci-dessus, à savoir une résonance n_1 dans le continuum reste relativement étroite, et donc contribue au spectre comme une structure caractéristique, seulement au voisinage (juste au-dessus) des seuils E_{seuil} (n_1) correspondant.

Comme le nombre quantique n_1 correspond aux nombre de nœuds de la fonction d'onde selon la coordonnée parabolique ξ, nous pouvons en déduire que la fonction d'onde n'a aucun nœud sur la première résonance (point-selle classique) puis, le nombre de nœuds augmente d'une manière monotone avec les résonances.

Un point distinctif de la figure ci-dessus est la présence des résonances (df / dw) très larges et faibles en intensité autour de n_1 = 5. Cette caractéristique existe notamment dans la région de transition des états Stark (n =10, n_1 = 0..5) provenant de nombre quantique principal n =10 aux états Stark (n =11, n_1 = 5..9) provenant de nombre quantique principal n =11. Chacune de ces résonances larges correspond en effet à la superposition de deux états provenant de deux nombres quantique principaux voisins (n =10 et n =11). Ainsi dans la région de transition, nous avons deux résonances qui portent le même nombre quantique n_1 mais des nombres quantiques principaux voisins puisque le seuil d'ionisation E_{seuil} (n_1) se trouve, dans ce cas, entre les énergies de deux états Stark (n, n_1) et (n +1, n_1). Il s'agit dans l'exemple ci-dessus, de deux états Stark (n =10, n_1 = 5) et (n =11, n_1 = 5). En général donc le nombre quantique n_1 augmente d'une unité chaque fois que l'on passe sur une résonance intense, sauf exception du type ci-dessus où Δn_1 = 0. Concrètement le nombre quantique n_1 d'une résonance intense correspond, à une excellente approximation, à la carte présentée figure 1.5.

Un exemple d'une section efficace totale d'ionisation de l'hydrogène (m = 1) calculée dans un champ électrique F = 1010 V/cm est présenté sur la figure 1.8. Ce spectre est calculé en utilisant la méthode de « split-operator » que nous allons décrire dans le chapitre 3. Il montre clairement la présence des résonances de largeurs et d'intensités différentes dans le continuum d'ionisation, à partir du point-selle classique. En utilisant la même méthode qui permet la visualisation de la propagation du paquet d'onde, nous notons au-dessus de chaque

résonance le nombre de franges sombres (c'est-à-dire de nœuds de la fonction d'onde selon ξ).



igure 1.8 : Section efficace totale d'ionisation de l'hydrogène (m=1) calculée dans un champ électrique F=1010 V/cm en utilisant la méthode de « split-operator ». Elle montre la présence des résonances de largeurs et d'intensités différentes. nous notons au-dessus de chaque résonance le nombre de nœuds de la fonction d'onde selon ξ. A l'aide du calcul perturbatif au second ordre, nous notons l'énergie des limites d'ionisation E_{seuil} (n_1) pour chaque n_1 et l'énergie des états Stark quasi-discrets correspondants. Les niveaux d'énergie E_{stark} (n=29, n_1, m=1) calculées au deuxième ordre de la théorie des perturbations sont indiqués pour mémoire.

Afin de comprendre qualitativement l'origine des résonances, nous avons indiqué sur le spectre, à l'aide du calcul perturbatif au second ordre, l'énergie des seuils d'ionisation E_{seuil} (n_1) pour chaque n_1 et l'énergie des états Stark quasi-discrets correspondants. La figure ci-dessus montre que la deuxième résonance dont la fonction d'onde a 0+1 nœud selon ξ (n_ξ = 0+1, 0 ou 1 frange sombre) se situe juste au dessus du seuil d'ionisation E_{ps} (n_1 = 0) pour n_1 = 0 et juste en-dessous du niveau (n = 29, n_1 =0) calculé au deuxième ordre des perturbations. La troisième résonance (n_ξ = 1, 1 frange sombre) se situe entre E_{ps} (n_1 = 1) et le niveau (n =

29, n_1 =1), la quatrième résonance (n_ξ = 2, 2 franges sombres) se situe entre E_{ps} (n_1 = 2) et le niveau (n = 29, n_1 = 2), et ainsi de suite..

La figure 1.9 montre les résonances observées expérimentalement dans la section efficace totale de photoionisation de l'atome d'hydrogène pour deux polarisations : parallèle (a) et perpendiculaire (b). Cette section efficace a été obtenue par H. Rottke et K. H. Welge [18] excitant l'hydrogène à partir de l'état Stark bleu (n = 2, n_1 = 1, m = 0) dans un champ électrique relativement élevé (F = 5714 V/cm). Nous remarquons que l'intensité des résonances n'est pas la même selon les deux polarisations comme les règles de sélection le laissent présager. Pour une polarisation parallèle, la figure 1.9 (a) montre que l'intensité des résonances est relativement forte au début du spectre, du coté du point-selle, elle diminue loin du point-selle puis augmente de nouveau proche de la limite d'ionisation en champ nul. Pour une polarisation perpendiculaire, la figure 1.9 (b) montre l'inverse : juste au dessus du point-selle, l'intensité relative est faible, elle augmente avec l'énergie puis diminue proche de la limite d'ionisation en champ nul. En effet en présence du champ électrique, l'intensité relative des résonances (n_1 n_2 m) excitées à partir d'un état initial (n l m) est proportionnelle au module carré des éléments de matrice $\left|\langle nn_1n_2m|nlm\rangle\right|^2$.

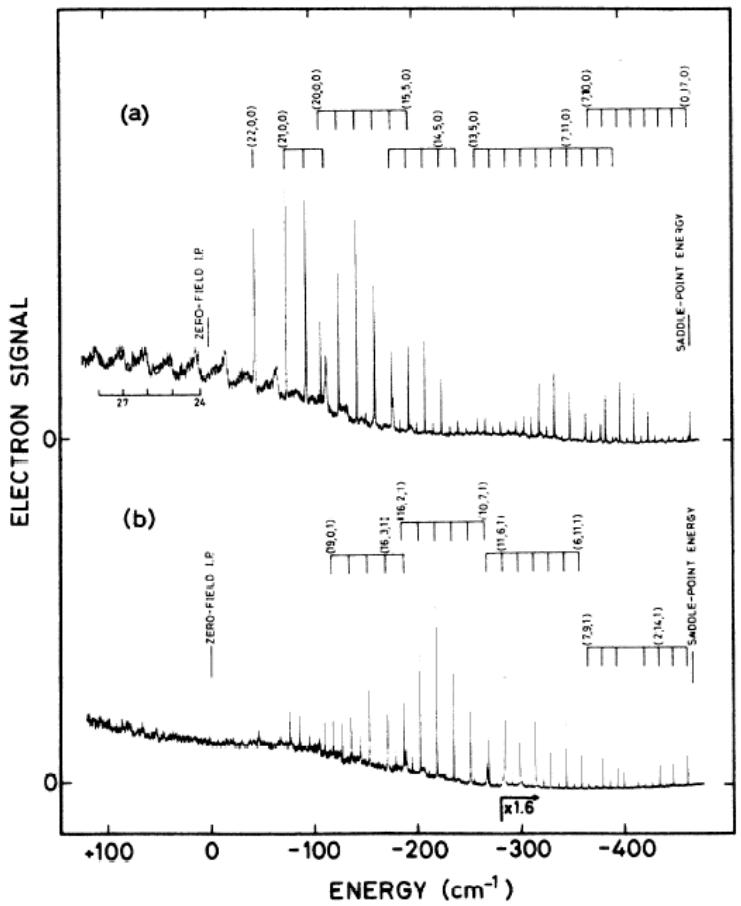


Figure 1.9: Spectres de photoionisation de l'atome d'hydrogène obtenus dans un champ électrique F=5714 V/cm [18]. La polarisation du laser d'excitation est respectivement parallèle (a) et perpendiculaire (b). en ionisant un état Stark bleu n = 2, n_1 = 1 et m = 0.

III. Atome non-hydrogénoïde

III.1 Influence du cœur ionique

Dans la suite, nous allons nous intéresser aux atomes non-hydrogénoïdes dans un état de Rydberg tel que l'électron périphérique (de valence) est excité avec une énergie proche de la limite d'ionisation de l'atome. Cet électron est fortement différencié des autres électrons non excités constituant le cœur ionique. On peut donc considérer que l'électron de valence se meut dans le potentiel créé par le cœur ionique constitué du noyau et des Z -1 électrons restant.

Pour r très grand, le potentiel vu par l'électron excité est -1/r, identique à celui d'un atome hydrogénoïde. Pour r très petit (tend vers 0), le potentiel dû au noyau tend vers –Z/r. Entre ces deux cas limites, le potentiel central V_c (r) vu par l'électron est complexe mais son effet peut être décrit assez précisément dans le cadre de la théorie du défaut quantique. Cette théorie permet de décrire simplement la fonction d'onde et les niveaux d'énergie d'un électron excité (de valence) dans le champ d'un cœur ionique [19]. Selon cette théorie, les niveaux d'énergie peuvent être repérés, en unités atomiques, par $E_{n\ell} = -1/2\nu_\ell^2 = 1/2(n-\mu_\ell)^2$ à la place de $E_n = -1/2n^2$ où μ_ℓ est le défaut quantique correspondant à un moment angulaire ℓ.

L'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène en champ électrique non nul n'est séparable qu'en raison des propriétés particulières du potentiel coulombien pur -1/r. Dans le cas général d'un potentiel central V_c (r), la présence d'un cœur ionique de taille finie empêche la séparabilité de la fonction d'onde en coordonnées paraboliques. Le nombre quantique parabolique n_1, qui était un bon nombre quantique dans l'hydrogène, ne l'est donc plus parfaitement. Dans le cas non-hydrogénoïde, des états bleus et rouges d'énergies voisines se rapprochant sous l'influence du champ électrique seront couplés en raison de l'influence du cœur ionique de taille finie. Ainsi, plus le cœur ionique est important, plus ce couplage est fort. Cet effet se manifeste, contrairement au cas de l'hydrogène, par des figures d'anti-croisement des états Stark ayant des énergies voisines. Cet anti-croisement est autant important lorsque le cœur ionique et donc le défaut quantique est important.

Dans le cas non-hydrogénoïdes, en ignorant le spin des électrons de Rydberg, l'Hamiltonien peut être donné par [1]:

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r} + V_c(r) + Fz \qquad (1.23)$$

Où $V_c(r)$ est la différence entre le potentiel de l'atome non-hydrogénoïde et le potentiel Coulombien (-1/r) et il est non nul juste proche de r = 0.

Ainsi, au point d'anti-croisement, l'énergie de séparation entre deux niveaux (n, n_1, n_2, m) et (n', n_1', n_2', m) sera:

$$\Delta E = 2\left|\langle n n_1 n_2 m | V_c(r) | n' n_1' n_2' m \rangle\right| \qquad (1.24)$$

III.2 Photoionisation en champ électrique

La photoionisation des atomes non-hydrogénoïdes n'est pas très différent de la photoionisation de l'atome d'hydrogène. Le fort couplage des résonances au continuum Stark observé par exemple dans Rb, Ba et Na [12, 20, 21] a été bien décrit par la théorie hydrogénoïde. Cependant, le couplage des états Stark au cœur ionique de taille finie dans les atomes non-hydrogénoïdes modifie sensiblement le couplage des états excités au continuum. Dans un atome non hydrogénoïde, et de manière qualitative, il existe deux formes d'ionisation par champ électrique.

La première forme est analogue à l'hydrogène. Un état de nombre quantique n_1 peut s'ioniser, en gardant la même valeur de n_1, dans un champ F si son énergie E est supérieur au seuil E_{seuil} (n_1) selon $V(\eta)$. Le taux de cette forme d'ionisation augmente rapidement au voisinage de la limite classique d'ionisation, comme dans le cas de l'hydrogène.

La deuxième forme d'ionisation est semblable à un processus d'autoionisation [22, 23]. Dans un atome non hydrogénoïde, n_1 n'est plus parfaitement un bon nombre quantique et les états bleus liés (de haut n_1), en dessous du point-selle et stables dans le cas de l'hydrogène, sont couplés par le cœur ionique de taille finie au continuum Stark des états rouges libres (de faible n_1), au dessus de la limite classique d'ionisation. A cause de cette perturbation due au cœur ionique, les états bleus liés dans l'hydrogène peuvent s'autoioniser et la limite d'ionisation correspond, comme dans le cas de l'hydrogène, à l'état Stark le plus rouge (n_1 = 0). En d'autres termes, l'électron quasi-lié sur une orbite bleue, stable dans l'atome d'hydrogène, s'approche du cœur électronique, voire pénètre, à chaque orbite et a une probabilité non nulle d'être diffusé par le cœur dans le continuum des états rouges dégénérés. Un point significatif qui distingue cette forme d'ionisation de la première forme d'ionisation hydrogénoïde, est que son taux ne dépend pas exponentiellement de l'énergie au-dessus du seuil.

La seconde forme d'ionisation conduit à la formation d'un grand nombre de résonances « supplémentaires » (non-vues dans le cas de l'hydrogène) dans la section efficace d'ionisation mais aussi, comme dans les spectres d'excitation des états autoionisants, à une asymétrie au niveau de l'intensité des résonances présentant un profil de Fano marqué [24]. En effet, en raison du mélange entre les différents canaux paraboliques, l'électron a deux chemins pour passer au continuum des états Stark rouges : soit par ionisation directe au dessus

du seuil d'ionisation, soit par autoionisation en passant par des états bleus, stables dans le cas de l'atome d'hydrogène. L'amplitude de la résonance correspond donc à l'interférence de ces deux voies.

Références

1. T. F. Gallagher, Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics 2nd ed., 235 (2006).
2. D.A. Harmin, Physical Review A. **24**, 2491 (1981)
3. D.A. Harmin, Physical Review A. **26**, 2656 (1982)
4. C. Blondel, C. Delsart, and F. Dulieu, Physical Review Letters **77**, 3755 (1996).
5. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, Mécanique Quantique (Tome I), Hermann.
6. H.J. Silverstone, T. Yamabe and A. Tachibana, Physical Review A. **16**, 877 (1977)
7. H.J. Silverstone, Physical Review A. **18**, 1853 (1978)
8. B. H. Bransden and C. J. Joachain, Quantum mechanics, Benjamin-Cummings Publishing Company.
9. H. A. Bethe and E. A. Salpeter, Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms (Academic Press, New York, 1957)
10. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics (Pergamon Press, 1977)
11. E. Luc-Koenig and A. Bachelier, J. Phys. B 13, 1743 (1980)
12. R.R. Freeman, N.P. Economou, G.C. Bjorklund, and K.T. Lu, Physical Review Letters. **41**,1463 (1978).
13. T.S. Luk, L. DiMauro, T. Bergemen, and H. Metcalf, Physical Review Letters. **47**, 83 (1981)
14. C. Blondel, R.J. Champeau, and C. Delsart, Journal of physics B. **18**, 2403 (1985)
15. W.L. GLab, K. Ng, D. Yao, and M.H. Nayfeh, Physical Review A. **31**, 3677 (1985)
16. D.A. Harmin, Physical Review Letters. **49**, 128 (1982)
17. E. Luc-Koenig and A. Bachelier, J. Phys. B 13, 1769 (1980)
18. H.Rottke and K. H. Weldge, Physical Review A. **33**, 301 (1986)
19. M. J. Seaton, Reports on Progress in Physics **46**, 167 (1983).
20. R.R. Freeman, N.P. Economou, Physical Review A. **20**, 2356 (1979).
21. W. Sandner, K.A. Safinya and T.F. Gallagher Physical Review A. **23**, 2448 (1981).
22. M. G. Littman M. M. Kash, and D. Kleppner, Phys Rev. Lett. 41, 103 (1978)
23. M. G. Littman, M. L. Zimmerman, and D. Kleppner, Phys. Rev. Lett. 37, 486 (1976)
24. U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961).

Chapitre 2

Modèle semi-analytique du spectromètre à imagerie. Analogie trajectoire électronique-rayon lumineux

I. Introduction

Plusieurs méthodes expérimentales ont été utilisées pour réaliser la spectroscopie de photoélectrons depuis le temps de vol électrostatique jusqu'à la bouteille magnétique. Dans les années 80-90, l'imagerie a radicalement renouvelé le paysage en la matière. En 1986, D.W. Chandler eut l'idée d'associer à un spectromètre de masse par temps de vol des galettes à microcanaux couplées à un écran phosphorescent afin d'observer les produits de dissociation de molécules chargées [1]. Cette technique consiste à projeter, sous l'influence du champ électrique extérieur, les particules chargées sur un détecteur sensible en position et permet d'avoir accès aux informations sur les énergies et les distributions angulaires de ces particules. En 1993, H. Helm et ses collaborateurs ont adapté le spectromètre d'imagerie d'ion à l'imagerie d'électrons et ont obtenu des informations sur les énergies et les distributions angulaires des électrons dans des processus de photoionisation d'atomes de gaz rares [2, 3]. Depuis ces travaux et jusqu'à aujourd'hui, la technique de spectrométrie par imagerie a connu un grand développement et son utilisation se généralise [17]. Cette technique combine à la fois l'avantage d'une excellence efficacité (collection proche de 100% des ions ou électrons) et la possibilité de mesurer la distribution spatiale et angulaire des électrons au moyen d'un détecteur sensible en position, avec la possibilité d'obtenir ces informations résolues en temps.

La technique d'imagerie consiste à projeter, sous l'influence d'un champ électrique extérieur suffisamment élevé, la « sphère de Newton » des particules chargées émises par excitation vers un détecteur sensible en position. En effet, les particules émise de façon

isoénergétique avec un vecteur vitesse initiale $\vec{v}_0$, se trouvent à un temps ultérieur t après l'excitation, à la surface d'une sphère (dite de Newton) dont le rayon est directement proportionnelle à la vitesse initiale des particules ($R = t\ v_0$). En mesurant le rayon de la sphère, on peut mesurer la vitesse initiale et donc l'énergie cinétique ($E_0 = mv_0^2/2$ où m est la masse de la particule) des particules émises. Des méthodes mathématiques d'inversion [4] nous permettent d'inverser l'image (projection de la sphère de Newton) obtenue dans l'espace de position, sur le détecteur à 2D, à l'espace de vitesse et donc nous pouvons avoir accès aux distributions radiales et angulaires des vitesses initiales des particules. Si l'énergie des particules émises est typiquement supérieure à un dixième d'eV, elles effectuent des trajectoires quasi-paraboliques vers le détecteur et donc l'approximation balistique peut être utilisée pour pouvoir remonter aux distributions 3D radiales et angulaires de leurs vitesses initiales. Cette approximation est exacte dans le cas du photodétachement tandis qu'elle n'est qu'approchée dans le cas de la photoionisation où le potentiel coulombien entre le cœur ionique et l'électron éjecté a un effet à longue portée. En particulier, lors d'une photoionisation au seuil (électrons très lents), l'interaction coulombienne est très importante et les trajectoires des électrons ne sont plus paraboliques mais plus complexes [5].

La version standard de l'imageur de photoélectron a été développée au LASIM, en 1996, par C. Bordas et al. [3]. Ce type d'imageur utilise un champ électrique homogène et un détecteur sensible en position formé des galettes de microcanaux, d'un écran de phosphore et d'une caméra CCD. Le champ électrique homogène est créé par une série d'électrodes en forme d'anneaux entre lesquelles on applique une différence de potentiels constante. L'ionisation du jet atomique ou moléculaire est assurée par un faisceau laser polarisé rectilignement et focalisé au niveau de l'axe de symétrie du détecteur. Le champ électrique homogène entraine les photoélectrons produits vers le détecteur. La résolution obtenue avec ce type d'imagerie de photoélectrons est limitée par la taille de la source d'électrons (taille de la zone d'interaction du laser avec le jet atomique ou moléculaire). La dispersion des positions initiales entraîne une perte de résolution qui donne, par conséquent, une image floue sur le détecteur. En effet, pour des potentiels fixés sur les électrodes, un léger décalage Δx de la position initiale des électrons le long de l'axe longitudinal de l'imageur crée un décalage de $\Delta r = \Delta x$ de la position finale de ces électrons sur le détecteur le long de l'axe transversal (axe parallèle au détecteur).

Pour corriger les aberrations causées par la dispersion des positions initiales, Eppink et Parker ont proposé en 1997 [6] de remplacer le champ électrique homogène de l'imageur standard par un champ inhomogène créé au moyen de trois électrodes annulaires creuses en leurs centres. Avec une géométrie et des tensions bien choisies, un tel dispositif permet d'assurer une focalisation spatiale des trajectoires. Ce dispositif est appelé « velocity map imaging », il est efficace pour une zone d'interaction du laser avec le jet atomique typiquement de $1mm^2$.

Dans les conditions expérimentales habituelles et en utilisant des géométries standards du spectromètre de VMI, les images d'électrons très lents [7, 8] ayant des énergies cinétiques de l'ordre de quelques meV, obtenues sur un détecteur 2D, sont très petites (typiquement de rayon inférieur à 1 mm). Il est donc très difficile de les exploiter et de mettre en évidence leurs structures. Afin de remédier à cette limitation, et avec la résolution actuelle du détecteur, deux solutions sont envisageables: soit l'augmentation de la longueur du spectromètre [9], soit l'insertion d'une lentille d'agrandissement [10]. La première solution a été adoptée par Blondel et al. dans le cas de la microscopie de photodétachement [9, 11, 12]. Dans le cas présent, nous préférons la deuxième solution car elle assure à la fois un design compact du spectromètre et une souplesse supplémentaire de l'ensemble du dispositif [10]. Le rôle essentiel de cette lentille est d'agrandir les images des photoélectrons lents éjectés par photoionisation seuil. Un but ultime de cette lentille est de résoudre, dans le continuum, la modulation spatiale de la fonction d'onde que nous allons étudier dans le dernier chapitre de ce manuscrit. Cette lentille joue en l'occurrence le rôle d'un « microscope de photoionisation ». Elle permet l'étude de la fonction d'onde électronique d'un état de Rydberg dans un champ électrique à une échelle macroscopique [13].

Dans le but de comprendre en profondeur le fonctionnement du spectromètre d'imagerie VMI dans ses différentes configurations, y compris la possibilité d'insérer une lentille d'agrandissement (un microscope), nous introduisons dans ce chapitre un modèle semi-analytique qui repose sur l'approximation paraxiale. Ce modèle est basé sur les principes de l'optique matricielle, avec un nombre très limité de paramètres extraits à partir de simulations numériques réalisées à l'aide du logiciel Simion©. Le modèle est capable de décrire quantitativement le fonctionnement du spectromètre VMI, éventuellement équipé d'une lentille d'agrandissement. Il permet en particulier de déterminer précisément les rapports de tension à utiliser concrètement, et le rapport de grandissement déterminant dans l'utilisation du système.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire le principe du modèle semi-analytique. Ce modèle sera ensuite illustré dans deux cas spécifiques : d'abord dans le cas du montage de l'imageur VMI standard, ensuite dans le cas où une lentille d'agrandissement est insérée dans le spectromètre de VMI. Nous en déduirons, dans les deux cas, le régime d'exploitation du système : la distance focale, le taux d'agrandissement, etc... Dans la deuxième partie de ce chapitre, Nous comparerons les prédictions du modèle avec les résultats expérimentaux obtenus soit par VMI standard, soit à haute résolution avec la lentille d'agrandissement. Un excellent accord entre les résultats expérimentaux et les calculs analytiques va démontrer la fiabilité de ce modèle.

A la fin de ce chapitre, nous discuterons de la résolution du spectromètre VMI et la limite de validité du modèle dans l'approximation paraxiale. Les applications et la généralisation de ce modèle semi-analytique pour des lentilles plus complexes ainsi que la correction des aberrations spécifiques seront aussi brièvement discutées.

II. Principe

Le modèle semi-analytique est basé essentiellement sur un calcul d'optique matricielle en faisant une analogie entre les trajectoires des particules chargées et les rayons lumineux [14]. Notre modèle repose sur l'approximation paraxiale des rayons lumineux, ce qui signifie que tous les rayons sont supposés être à un petit angle θ et une petite distance par rapport à l'axe optique du système. Cette approximation est valable aussi longtemps que $sin\theta \approx \theta$. En outre, une approximation balistique de la trajectoire des électrons est nécessaire dans la zone d'extraction où la trajectoire classique de l'électron n'est pas tout à fait paraxiale. Dans la suite nous allons développer ce modèle pour deux cas spécifiques. Le premier cas décrit le spectromètre standard VMI, tandis que le second cas consiste à insérer une lentille d'agrandissement dans le spectromètre VMI afin d'atteindre une meilleure résolution spatiale du système.

Le premier cas (VMI standard) combine l'approximation balistique dans la zone l'extraction (constituée par une électrode pleine et une électrode creuse) et l'optique matricielle dans la zone d'accélération constituée par deux électrodes creuses, tandis que dans la dernière zone, entre la dernière électrode creuse et le détecteur, l'électron est considéré

comme libre. Dans ce cas, le modèle permet de calculer la position du plan focal des électrons en fonction du rapport des tensions appliquées sur les électrodes. Il permet également de quantifier la taille et la résolution de l'image obtenue sur ce plan focal.

Dans le second cas, une lentille électrostatique simple est insérée dans la zone de vol libre du spectromètre. Le fonctionnement de la lentille électrostatique est décrit intégralement par l'optique matricielle. Dans ce cas, le modèle permet de calculer le mode de fonctionnement du système, c'est-à-dire la relation entre les différentes tensions appliquées sur le VMI et sur la lentille électrostatique afin d'obtenir des images bien focalisées. Il nous permet également de calculer le rayon de l'image finale obtenue par microscopie ainsi que le rapport d'agrandissement de la lentille.

En plus de l'approximation balistique utilisée dans la zone d'extraction et l'optique matricielle utilisée dans le reste du spectromètre, des simulations numériques effectuées à l'aide du logiciel Simion sont également nécessaires pour préciser la valeur du potentiel au centre (sur l'axe) des électrodes. En effet, les potentiels au centre de ces électrodes sont légèrement différents des tensions appliquées car les électrodes sont creuses en leur centre. C'est le seul ingrédient numérique limité qui rentre dans le calcul décrit ci-dessous.

III. Description matricielle

III.1 Velocity-Map Imaging VMI

Le Velocity-Map Imaging repose sur un principe qui permet d'assurer la focalisation spatiale. En d'autres termes, et dans des conditions que nous préciserons dans la suite, des particules de même charge, de même masse, de même vecteur vitesse initiale, mais issues de positions différentes, arriveront au même point sur le détecteur considéré dans ce cas comme le plan de Fourier [6] du système. En revenant à l'optique, et comme le montre la figure 2.1, tous les rayons lumineux partant avec le même angle mais de positions différentes sur l'axe des ordonnées arriveront au même point sur le plan focal.

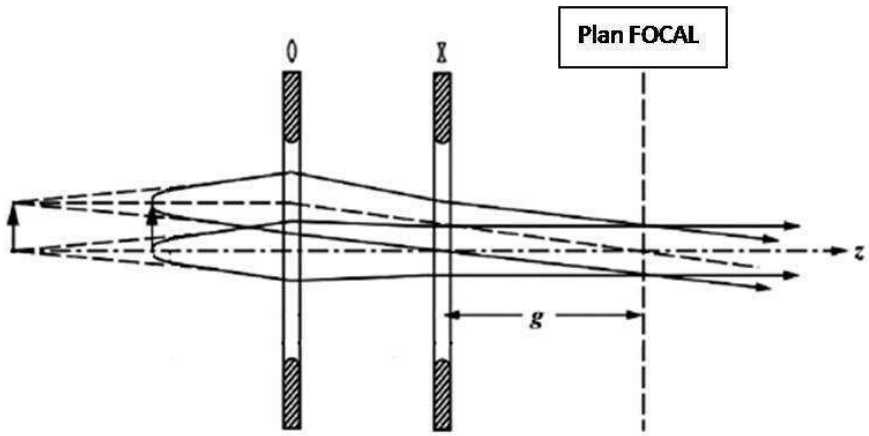


Figure 2.1: Tous les rayons lumineux qui partent avec le même angle mais issus de positions différentes sur l'axe des ordonnées arrivent au même point sur le plan focal.

Le spectromètre VMI standard présenté dans la figure 2.2 est divisé essentiellement en trois zones distinctes séparées par trois électrodes et le détecteur. L'interaction des espèces atomiques ou moléculaires avec le faisceau laser se fait dans le centre de la zone d'extraction, entre l'électrode « Repeller » R et l'électrode «Extraction» E. Ces deux électrodes sont séparées par une distance L. L'électrode R est une électrode circulaire pleine portée à une tension V_1 tandis que l'électrode E portée à une tension V_2 est une électrode annulaire plate avec un trou central circulaire de diamètre Φ. Les électrons éjectés dans la zone d'extraction sont ensuite accélérés dans la zone d'accélération entre l'électrode E et l'électrode « Ground » G reliée à la masse (V_0 = 0). Enfin, les électrons accélérés se dirigent directement vers le détecteur sensible en position en traversant la zone de vol libre entre l'électrode G à la masse et le plan du détecteur également à la masse. L'espacement L entre les électrodes R et E est choisi identique à l'espacement entre les électrodes G et E, tandis que la longueur de la zone de vol libre, notée D, est beaucoup plus grande. Le plan du détecteur sensible en position où se forme l'image doit donc coïncider avec le plan de Fourier (plan focal).

Le détecteur est constitué d'une paire de galettes de micro-canaux avec écran de phosphore. Les photoélectrons incidents percutent les galettes de microcanaux (MCP) ce qui permet d'amplifier le signal électronique. Les galettes de microcanaux sont suivies d'un écran de phosphore qui convertit le signal d'électrons en signal de photons. Le signal de photons produit est capté ensuite par une caméra CCD. L'image obtenue est transmise vers un ordinateur pour accumulation et traitement. Afin d'isoler le montage expérimental placé sous un vide poussé (~10^{-7} Torr) de champs magnétiques parasites (champ magnétique terrestre par exemple), un blindage de μ-métal entoure toute la zone active du spectromètre [1].

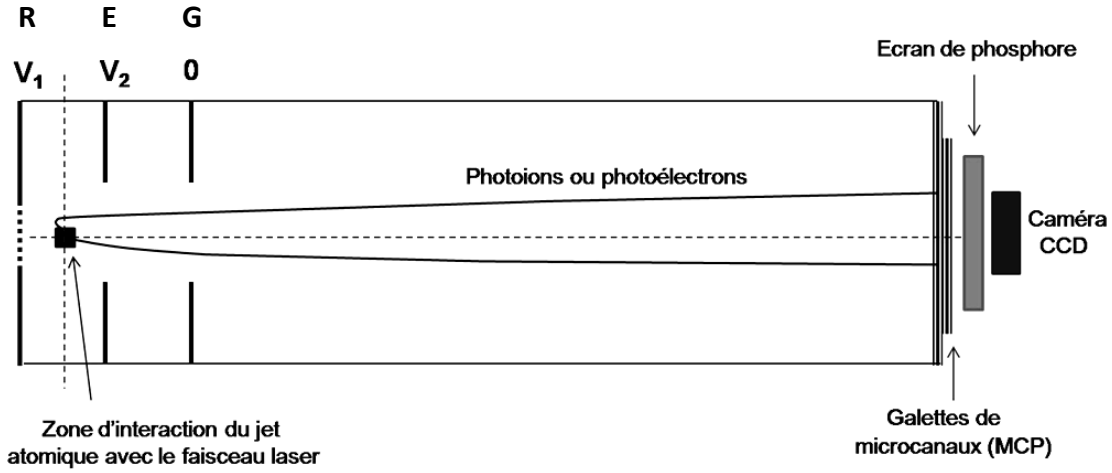


Figure 2.2: Schéma de l'arrangement des électrodes utilisées dans le spectromètre standard de velocity map imaging (VMI). Le faisceau laser et le jet atomique (ou moléculaire) se croisent à un angle droit, au milieu, entre l'électrode « Repeller » R portée à une tension V_1 et l'électrode «Extraction» E (creuse) portée à une tension électrode V_2. Les électrons éjectés sont ensuite accélérés, entre l'électrode d'extraction E et l'électrode «Ground »G (à la masse V = 0), vers le détecteur sensible en position (PSD).

Dans le cas d'un champ électrique homogène, le calcul analytique de la trajectoire des électrons est trivial. La géométrie ainsi que la calibration du spectromètre d'imagerie sont réalisées de manière analytique. Ce n'est plus vrai dans le cas du VMI et jusqu'à présent, le design et les paramètres d'un spectromètre de VMI sont toujours estimés par des simulations Simion ou par des ajustements semi-empiriques. Le présent travail a donc pour but d'aller au-delà de la méthode empirique ou numérique, en développant un modèle semi-analytique avec les objectifs suivants:

- Compréhension détaillée de la trajectoire de l'électron traversant les différentes zones (extraction, accélération, vol libre) jusqu'à son arrivée sur le détecteur sensible en position.
- Calcul de la distance focale g (déterminant à quelle distance de la dernière électrode G, le détecteur doit être installé) en fonction du rapport des tensions appliquées sur les électrodes V_2/V_1.
- Calcul, dans les conditions de focalisation, de la taille de l'image obtenue sur le détecteur en fonction de l'énergie d'ionisation.

- Estimation, dans les conditions de focalisation, de la résolution intrinsèque du spectromètre d'imagerie.

Le processus d'ionisation se produit au voisinage du centre de la région d'extraction, à une distance L/2 des électrodes R et E portées à des tensions V_1 et V_2 respectivement. Après le processus d'ionisation, les électrons éjectés de l'atome ou de la molécule avec une énergie cinétique initiale ϵ, sont accélérés par le champ électrique appliqué vers le détecteur sensible en position. En raison de la symétrie cylindrique du spectromètre, nous étudierons la trajectoire des électrons en deux dimensions (z, r), où z est la coordonnée le long de l'axe de symétrie (axe du champ), et r est la distance de l'axe de symétrie. L'origine des coordonnées est prise comme le centre de la zone d'interaction (voir figure 2.3).

La présence des trous dans le centre des électrodes E et G brise l'homogénéité du champ électrique dans chaque zone du spectromètre, d'autant que le diamètre Φ de ces trous est comparable à l'espacement L entre les électrodes. En effet, les potentiels sur l'axe des z au centre des électrodes creuses E et G, sont légèrement différents des tensions V_2 et $V_0 = 0$ appliquées respectivement aux bords de ces électrodes. Afin de tenir compte de cet effet, au moins au premier ordre, il suffit pour notre modèle de calculer le potentiel axial $U_s(z_0)$ (z_0 est la coordonnée longitudinale du point initial de départ de l'électron) dans la zone d'interaction ayant typiquement un volume de 1 à quelques mm^3 et les potentiels axiaux U_2 et U_0 au centre des électrodes E et G respectivement. Pour une géométrie donnée, ces trois potentiels ($U_s(z_0)$, U_2, U_0) peuvent se calculer à partir des potentiels appliqués (V_1, V_2, 0) par des simulations Simion. Avec une très bonne précision, on peut montrer que pour une tension V_1 donnée, les potentiels U_s, U_2 et U_0 varient linéairement avec le rapport des tensions appliquées $R_{21} = V_2/V_1$ tels que:

$$\frac{U_i}{V_1} = \alpha_i + \beta_i R_{21} \qquad (2.1)$$

Où (α_i,β_i) sont trois ensembles de constantes ne dépendant que de la géométrie du système et de z_0 pour le potentiel axial $U_s(z_0)$ dans la zone d'interaction.

Dans la suite, nous décrirons successivement le mouvement des électrons dans les trois zones distinctes du spectromètre VMI standard: la zone d'extraction, la zone d'accélération, et la zone de vol libre.

III.1.1 Zone d'extraction : Approximation balistique

Dans la zone d'extraction (de la source vers l'électrode E), le mouvement de l'électron quittant la source après l'ionisation est déterminé essentiellement par sa vitesse initiale v_0 et son angle d'éjection θ_0 avec l'axe des *z*. (voir figure 2.3)

Dans cette zone, le champ électrique inhomogène est approximativement égale au champ électrique effectif dans la zone d'interaction donné par :

$$E_{ex} = -\frac{\partial U_s(z_0)}{\partial z_0} \tag{2.2}$$

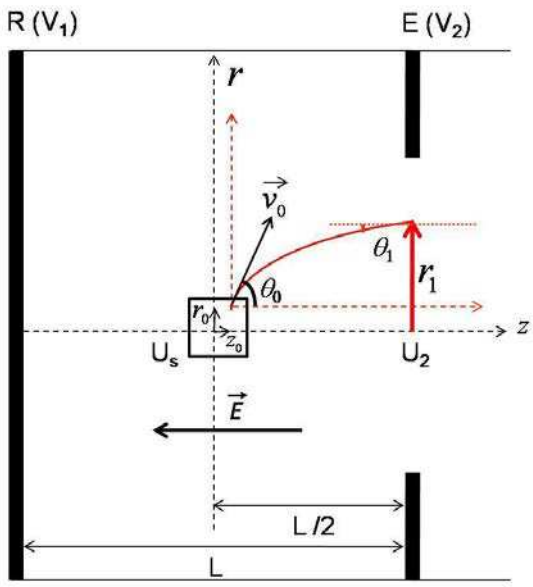


Figure 2.3: La zone d'extraction entre l'électrode «Repeller» R (potentiel V_1) et l'électrode «Extraction» E (potentiel V_2). La trajectoire de l'électron dans cette zone est décrite par l'approximation balistique. L'électron quittant la zone d'interaction avec les coordonnées initiales (z_0, r_0, θ_0) arrive au plan de l'électrode E (entrée de la zone d'accélération) avec les coordonnées $(\frac{L}{2}, r_1, \theta_1)$.

L'angle d'éjection de l'électron peut prendre n'importe quelle valeur. Nous n'utilisons donc pas l'approximation paraxiale dans cette zone. L'énergie cinétique initiale $\epsilon = \frac{1}{2}mv_0^2$ de l'électron est faible (typiquement de l'ordre de 1 eV) par rapport à l'énergie cinétique acquise dans les zones d'extraction et d'accélération. L'approximation paraxiale sera donc utilisée seulement dans les zones suivantes. Dans la suite, nous négligerons l'interaction résiduelle entre les ions et les électrons éjectés [5], et nous définirons ϵ comme l'énergie cinétique initiale du photoélectron, en tenant compte du fait que le champ électrique abaisse le seuil d'ionisation dans le cas de la photoionisation. Dans cette zone, l'approximation consiste à considérer que le champ électrique donné par l'équation (2.2) est homogène.

Un électron de charge q émis du point initial (z_0, r_0) près de l'origine, avec une vitesse initiale v_0 et un angle θ_0 par rapport à l'axe des z, arrive à l'électrode E (en z = L/2 et un potentiel U_2), en restant proche de l'axe des z, avec une énergie cinétique:

$$\epsilon_2 = \epsilon + \mathrm{q}(\mathrm{U}_2 - \mathrm{U}_\mathrm{s}(z_0)) \tag{2.3}$$

En appliquant la loi de Newton, l'électron quitte la zone d'extraction avec une distance r_1 de l'axe des z donnée par:

$$r_1 = \frac{2\epsilon}{qE_{ex}} \sin\theta_0 \left[\sqrt{\cos\theta_0{}^2 + \frac{qE_{ex}}{\epsilon}\left(\frac{L}{2} - z_0\right)} - \cos\theta_0\right] + r_0 \tag{2.4}$$

Ainsi, l'angle θ_1 entre le vecteur vitesse de l'électron et l'axe des z s'écrit :

$$\tan\theta_1 = \frac{dr_1}{dz} = \frac{\sin\theta_0}{\sqrt{\left[\cos\theta_0{}^2 + \frac{qE_{ex}}{\epsilon}\left(\frac{L}{2} - z_0\right)\right]}} \tag{2.5}$$

Notons que dans l'approximation paraxiale utilisée dans la zone d'accélération on a $\theta_1 = \tan\theta_1$.

Les caractéristiques (r_1, θ_1) de l'électron à l'arrivé à l'extracteur (E) dépendent donc du champ électrique effectif E_{ex}, de son vecteur vitesse initiale (l'énergie cinétique ϵ et l'angle d'éjection θ_0), de l'espacement L entre les électrode, ainsi que de la position initiale z_0 de l'électron dans la zone d'interaction à l'instant de l'ionisation.

Dans la zone d'extraction et le long de l'axe, les surfaces de potentiel sont perpendiculaires à l'axe des *z*. Par conséquent, au premier ordre, l'énergie potentielle à l'origine du mouvement est indépendante de r_0 alors qu'elle dépend explicitement de z_0. Le principe du velocity map imaging permet de compenser seulement la dispersion radiale, mais la dispersion longitudinale ne peut pas être corrigée. Cette limitation est intrinsèquement liée à la dépendance explicite de l'énergie potentielle initiale à la position z_0 de la source d'électrons. Nous verrons à la fin de ce chapitre comment la correction de VMI fonctionne afin de compenser la dispersion en coordonnée verticale r_0, et pourquoi la correction en coordonnée longitudinale z_0 ne peut pas être atteinte dans la géométrie de VMI.

III.1.2 Zone d'accélération : Optique

Dans cette zone (entre le plan de l'extracteur E et le plan de l'électrode G lié à la masse), l'électron a déjà acquis une énergie cinétique importante, beaucoup plus grande que son énergie cinétique initiale. Dans la limite de notre approximation, la trajectoire de l'électron reste proche de l'axe des *z* et l'angle entre le vecteur vitesse de l'électron et l'axe des *z* reste petit. Cette approximation nous permet de traiter la trajectoire de l'électron par analogie avec un rayon lumineux. La direction de l'électron ne reste pas la même lors du passage dans une électrode à cause de la variation de la valeur du champ électrique d'une zone à l'autre (avant et après l'électrode). On peut considérer que l'électron est similaire à un rayon lumineux qui traverse plusieurs milieux ayant des indices de réfraction différents (voir figure 2.4). L'indice de réfraction d'une zone est défini dans notre cas par la valeur du champ électrique dans cette zone.

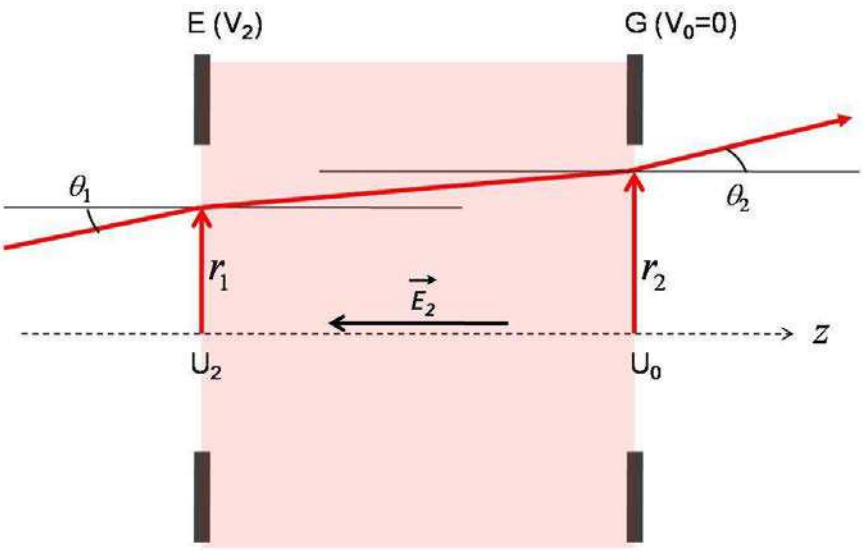


Figure 2.4: La zone d'accélération, l'électron est similaire à un rayon lumineux qui traverse trois milieux ayant des indices différents. La trajectoire de l'électron, dans cette zone, est déterminée purement par l'optique matricielle. L'électron entrant avec les coordonnées ($\frac{L}{2}, r_1, \theta_1$) sort de cette zone avec les coordonnées ($\frac{3L}{2}, r_2, \theta_2$).

Cette analogie avec l'optique est bien établie et documentée [14]. Elle nous permet d'utiliser les matrices optiques de transfert [16] pour déterminer la distance et l'angle de la trajectoire de l'électron par rapport à l'axe des *z* dans le plan d'électrode G (r_2, θ_2) à partir de sa distance et son angle dans le plan de l'électrode E (r_1, θ_1). Selon l'optique matricielle standard [14, 16], la relation entre les deux paires de variables peut s'écrire:

$$\begin{bmatrix} r_2 \\ \theta_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ \theta_1 \end{bmatrix} \tag{2.6}$$

Où la matrice de transfert:

$$M_{VMI} = CBA = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \tag{2.7}$$

représente l'opérateur décrivant le mouvement de l'électron du plan de l'électrode E jusqu'au plan de l'électrode G. Elle est le produit de trois matrices décrivant respectivement la

réfraction du faisceau d'électrons par l'électrode E (matrice A, entrée dans la zone d'accélération), la propagation de l'électron dans la zone d'accélération entre les électrodes E et G (matrice B), et la réfraction du faisceau d'électrons par l'électrode G (matrice C, sortie de la zone d'accélération).

La matrice A qui détermine la réfraction du faisceau d'électrons par l'électrode E (se comportant comme une lentille convergente) est donnée par [14, 16]:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_E} & 1 \end{bmatrix} \tag{2.8}$$

où f_E est la distance focale de l'électrode E. Elle peut se calculer en appliquant le théorème de Gauss à l'axe, à l'intérieur du trou, en prenant en compte le champ électrique radial induit par l'inhomogénéité du champ électrique [14]. En effet, la présence d'un trou au centre de l'électrode modifie les équipotentielles du champ en créant, comme le montre la figure 2.5, des lignes de potentiel incurvées. Ces dernières sont importantes aussi près des trous de deux électrodes E et G, et sont dues à la naissance d'une composante radiale E_r du champ électrique dont le rôle est de dévier et réfracter le faisceau d'électrons loin de l'axe des z.

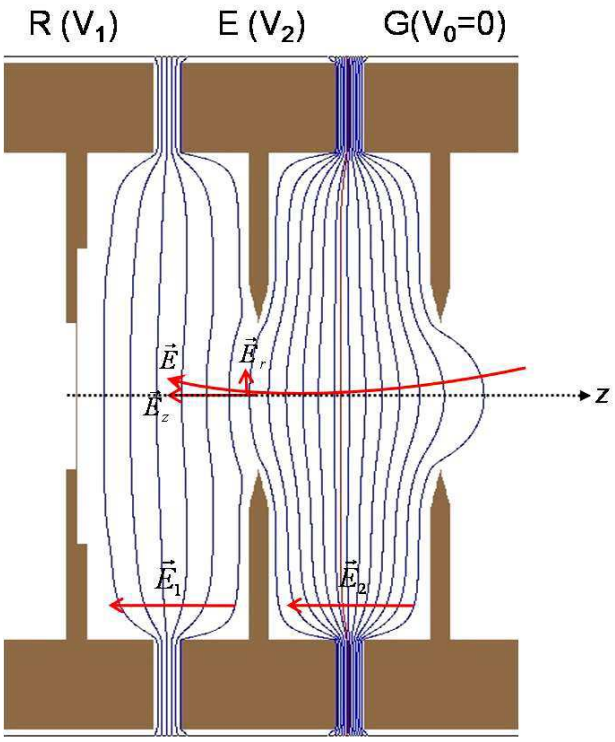


Figure 2.5: Simulations Simion des équipotentielles dans la zone extraction-accélération montrant la déformation due à la présence des ouvertures larges dans les électrodes.

On applique alors, comme le montre la figure 2.6, le théorème de Gauss en placant à travers l'électrode creuse (dont on veut calculer la distance focale) un cylindre concentrique avec l'axe des z de sorte que le rayon de ce cylindre soit plus petit que le rayon du trou, ainsi que les deux extrémités du cylindre (avant et après l'électrode) soient dans un champ uniforme ($E_r = 0$).

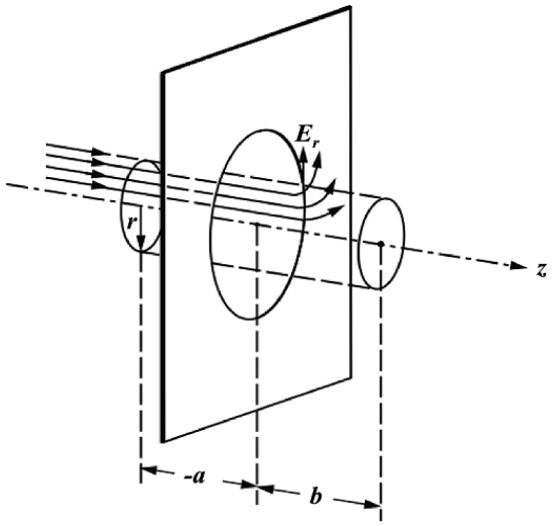


Figure 2.6: Cylindre de Gauss, à l'intérieur du trou de l'électrode et concentrique avec l'axe des z. Il s'agit de calculer la distance focale des électrodes en prenant en compte la composante radiale E_r du champ électrique.

La charge à l'intérieur du cylindre est nulle, et l'intégrale de Gauss dû à la conservation du flux du champ s'écrit alors:

$$\oint \vec{E}.\overrightarrow{ds} = 0 \tag{2.9}$$

En intégrant sur les surfaces, on obtient :

$$r\,\Delta E + 2\int_{-a}^{b} E_r dz = 0 \tag{2.10}$$

Ainsi, l'équation de la trajectoire de l'électron suivant l'axe vertical de r est donnée par :

$$m\frac{dv_r}{dt} = -e\,E_r \tag{2.11}$$

En intégrant par rapport à dt, on obtient :

$$mv_r = -\int e\,E_r\,dt \tag{2.12}$$

Par ailleurs, on a :

$$v_z = \frac{dz}{dt} \; ; \qquad dt = \frac{dz}{v_z} \tag{2.12}$$

En remplaçant dt par son expression dans l'équation (2.12), on peut écrire :

$$mv_r = -\frac{e}{v_z}\int_{-a}^{b} E_r dz \tag{2.14}$$

La combinaison de deux équations (2.10) et (2.14) nous donne :

$$\frac{v_r}{v_z} = \frac{e\, r\, \Delta E}{2\, m\, v_z^2} \tag{2.15}$$

L'énergie cinétique de l'électron est donnée par :

$$\epsilon = \frac{mv_z^2}{2} = e\, \Delta U \tag{2.16}$$

Ainsi

$$\frac{v_r}{v_z} = \frac{dr}{dt}\Big/\frac{dz}{dt} = \frac{dr}{dz} = r' \tag{2.17}$$

En injectant les deux équations (2.16) et (2.17) dans l'équation (2.15), on obtient:

$$r' = \frac{\Delta E}{4\, \Delta U}\, r \tag{2.18}$$

En partant de l'équation (2.18), la distance focale de l'électrode donnée par $f = -\frac{r}{r'}$ s'écrit:

$$f = -\frac{4\, \Delta U}{\Delta E} \tag{2.19}$$

Pour l'électrode E, la distance focale est donnée alors par :

$$f_E = -\frac{4(U_2 - U_s)}{E_2 - E_1} \tag{2.20}$$

En rappelant que E_1 et E_2 sont les champs électriques des deux côtés du cylindre, à une position où la composante radiale du champ électrique est nulle. E_1 doit être estimée à proximité de l'électrode R et ne doit pas être confondue avec E_{ex} correspondant à la zone d'interaction.

$$E_1 = \frac{V_1 - V_2}{L} \tag{2.21}$$

E_2 estimé dans la zone d'accélération (voir la figure 2.11) est représenté par:

$$E_2 = \frac{V_2 + U_2}{2L} \tag{2.22}$$

En remplaçant f_E par son expression dans l'équation (2.8), la matrice de transfert A s'écrit:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{E_2 - E_1}{4\,(U_2 - U_s)} & 1 \end{bmatrix} \tag{2.23}$$

De la même façon que f_E (2.20), on peut calculer la distance focale de l'électrode G (liée à la masse) :

$$f_G = -\frac{4(U_0 - U_s)}{E_0 - E_2} \tag{2.24}$$

Le champ électrique dans la zone de vol libre est considéré comme nul ($E_0 = 0$) surtout à proximité du détecteur sensible en position où la composante radiale du champ disparaît.

Comme pour la matrice A, la matrice C qui détermine la réfraction du faisceau d'électrons par l'électrode G (se comportant comme une lentille divergente) s'écrit:

$$C = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f_G} & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{E_0 - E_2}{4(U_0 - U_s)} & 1 \end{bmatrix} \tag{2.25}$$

Enfin, B est la matrice représentant la propagation de l'électron dans la zone d'accélération entre les deux électrodes E et G. Dans cette zone, l'approximation consiste à considérer le champ électrique comme uniforme ainsi que l'angle avec lequel l'électron quitte l'électrode E très petit devant le rapport R_{21} = V_2/V_1. De la même façon que dans la zone d'extraction, cette matrice peut être donnée par [14] :

$$B = \begin{bmatrix} 1 & \frac{2L}{\sqrt{-\frac{E_2\,L}{U_2 - U_s} + 1} + 1} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{-\frac{E_2\,L}{U_2 - U_s} + 1}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{2L}{\sqrt{-\frac{U_s}{U_2 - U_s} + 1}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{-\frac{U_2 - U_s}{U_s}}} \end{bmatrix} \tag{2.26}$$

La matrice générale M_{VMI} qui décrit la trajectoire de l'électron de son entrée à l'électrode E jusqu'à sa sortie de l'électrode G est donc le produit de trois matrices *A*, *B* et *C* :

$$M_{VMI} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{E_0 - E_2}{4(U_0 - U_s)} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \frac{2L}{\sqrt{-\frac{U_s}{U_2 - U_s} + 1}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{-\frac{U_2 - U_s}{U_s}}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{E_2 - E_1}{4\,(U_2 - U_s)} & 1 \end{bmatrix} \tag{2.27}$$

Les m_{ii} sont les éléments de cette matrice. Ces éléments dépendent, pour une géométrie donnée, des tensions V_1 et V_2 appliquées sur les électrodes R et E respectivement et de la position initiale z_0 de l'électron.

III.1.3 Zone de vol libre

Dans cette zone (entre le plan de l'électrode G et le plan du détecteur), l'électron peut être considéré comme libre. Il n'est approximativement soumis à aucun champ électrique. Il quitte la dernière électrode G ($V_0 = 0$) avec une énergie cinétique q (U_0–Us), un rayon r_2 et un angle θ_2 en se dirigeant directement vers le détecteur sensible en position. Afin de respecter les conditions du VMI, la position du détecteur doit coïncider avec le plan focal des trajectoires électroniques c'est-à-dire que la distance focale g doit être égale à la distance D entre le plan de l'électrode G et le plan du détecteur (voir figure 2.7).

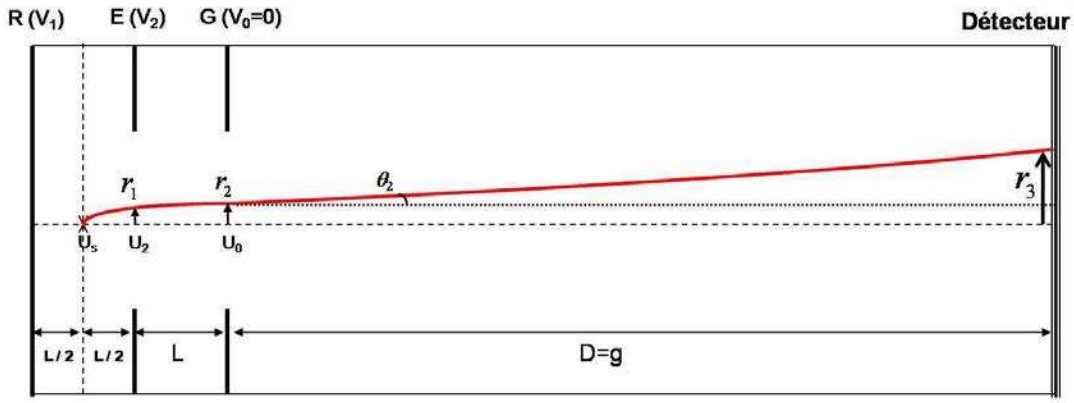


Figure 2.7 : Dans la zone de vol libre, l'électron est n'est soumis à aucun champ. Sa trajectoire peut être considérée comme rectiligne. L'électron quittant la dernière électrode G avec les coordonnées ($\frac{3L}{2}, r_2, \theta_2$) arrive au détecteur avec les coordonnées ($\frac{3L}{2} + D, r_3, \theta_2$).

Comme nous avons négligé le champ électrique dans cette zone, le potentiel U_0 à l'axe des l'électrode G doit être également négligé dans le calcul de la trajectoire de l'électron. Cette approximation peut conduire à une légère surestimation de la taille de l'image sans qu'elle influe sur les conditions de la focalisation des électrons. La trajectoire de l'électron est donc linéaire. La matrice de transfert associée à cette zone est tout simplement donnée par :

$$D = \begin{bmatrix} 1 & g \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{2.28}$$

La relation entre les coordonnées de l'électron dans le plan de l'électrode G (r_2, θ_2) et les coordonnées de l'électron dans le plan du détecteur (r_3, θ_3) est:

$$\begin{bmatrix} r_3 \\ \theta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & g \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_2 \\ \theta_2 \end{bmatrix} \tag{2.29}$$

Avec la condition $g = D$ à remplir dans le cas du VMI.

Globalement, pour un électron lancé avec les coordonnées initiales (r_0, θ_0), on peut obtenir ses coordonnées finales sur le détecteur en appliquant successivement les équations (2.4), (2.5), (2.6), (2.27) et (2.29). Rappelons que l'énergie cinétique initiale de l'électron éjecté n'apparaît explicitement que dans les équations (2.4) et (2.5) issues de l'approximation balistique dans la zone d'extraction. Elle n'apparaît pas dans les zones suivantes où le mouvement est entièrement décrit par quatre matrices de transfert indépendantes A, B, C et D.

III.1.4 Conditions et distance focale du spectromètre de Velocity Map Imaging

La condition de « velocity map imaging » est réalisée lorsque le point d'impact sur le détecteur, désigné par r_3 dans les équations ci-dessus, ne dépend pas, au moins du premier ordre, de la position initiale r_0. En outre, et afin d'être capable d'inverser l'image obtenue en utilisant des procédures d'inversion standard [3, 17, 18], le rayon d'une image de photoélectrons ayant une vitesse initiale v_0 doit être proportionnel à v_0. Comme nous l'avons déjà indiqué, il est difficile de corriger la dispersion initiale en z_0, surtout pour le VMI qui est beaucoup plus sensible que l'imagerie standard à cette dispersion. Toutefois, il est possible expérimentalement de limiter la dispersion le long de la variable longitudinale z_0 en focalisant le laser d'ionisation dans la zone d'interaction. Ce n'est pas le cas pour la dispersion le long de la coordonnée radiale r_0 qui n'est pas déterminée par la géométrie du laser d'ionisation, mais plutôt par l'intersection du jet avec le laser d'ionisation. Par conséquent, la compensation radiale est importante alors que la compensation longitudinale est peut être traitée expérimentalement.

Afin de déterminer les conditions de VMI nous allons nous baser sur son principe : tous les électrons partant de la zone d'interaction de différentes positions selon la coordonnée

radiale r_0, avec la même vitesse v_0 et le même angle d'éjection θ_0 arrivent au même point sur le détecteur (plan focal). Nous allons expliciter cette condition dans deux cas : $\theta_0 = 0$ et $\theta_0 = \pi/2$ afin de déterminer la relation nécessaire entre les différents paramètres. Voyons tout d'abord la condition correspondant à une vitesse initiale parallèle à l'axe du spectromètre, c'est à dire $\theta_0 = 0$. Dans ce cas, quel que soit r_0 (de petites variations autour de $r_0 = 0$), la seconde condition de VMI implique que le point d'impact de l'électron doit être au centre du détecteur (plan focal) c'est-à-dire pour un rayon $r_3 = 0$ (voir figure 2.8).

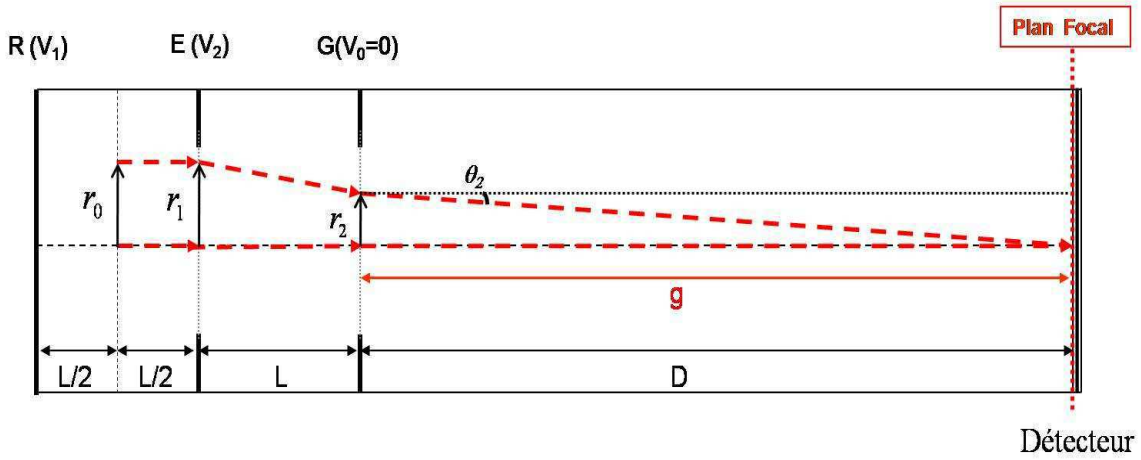


Figure 2.8 : Les électrons (rayons) qui partent avec un angle $\theta_0 = 0$ de la zone d'interaction doivent atteindre le centre du détecteur (plan focal) avec un rayon nul ($r_3 = 0$).

En appliquant les équations (2.4) et (2.5) pour $\theta_0 = 0$, on trouve le résultat trivial qui dit que la distance ainsi que l'angle par rapport à l'axe des z sont identiques :

$$r_1 = r_0 \qquad et \qquad \theta_1 = \theta_0 = 0 \tag{2.30}$$

En appliquant les équations (2.6) et (2.29), on obtient :

$$\begin{bmatrix} r_3 \\ \theta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & g \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_1 \\ \theta_1 \end{bmatrix} \tag{2.31}$$

En injectant les conditions du VMI pour $\theta_0 = 0$ ((2.30) et $r_3 = 0$) dans l'équation (2.31), on obtient :

$$\begin{bmatrix} 0 \\ \theta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & g \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{2.32}$$

Avec

$$0 = m_{11} + g\, m_{21} \tag{2.33}$$

La distance focale déterminant la position du plan focal où se forme l'image est donnée alors par l'expression suivante:

$$g = -\frac{m_{11}}{m_{21}} = f(R_{21}) \tag{2.34}$$

Cette distance focale dépend explicitement du rapport des tensions appliquées $R_{21} = V_2/V_1$. Dans les conditions de VMI, la distance focale doit être égale à la distance D entre la dernière électrode G et le détecteur sensible en position. Par conséquent, pour une géométrie donnée du spectromètre de VMI, les deux ensembles de paramètres (α_2, β_2) et (α_0, β_0) (2.1) rentrant explicitement dans m_{11} et m_{21} permettent de calculer le rapport des tensions qui doit être appliqué sur les électrodes R et E afin d'obtenir une image focalisée sur le détecteur.

Jusqu'à présent, la première condition de VMI n'a été démontrée que dans le cas de $\theta_0 = 0$, alors que la manifestation générale pour une valeur arbitraire de θ n'est pas triviale. Il est toutefois indispensable de vérifier que la première condition est confirmée pour $\theta_0 = \pi/2$ et en même temps que le rayon d'impact pour $\theta_0 = \pi/2$ est proportionnel à la vitesse initiale v_0. En effet, l'angle $\theta_0 = \pi/2$ correspond au rayon d'impact maximal de l'image qui est donc déterminant dans les procédures d'inversion puisqu'elles commencent à partir du bord extérieur de l'image [3]. Pour un électron éjecté avec $\theta_0 = \pi/2$, les équations (2.4) et (2.5) permettent d'exprimer ses coordonnées (r_1, θ_1) dans le plan de l'électrode E comme:

$$\theta_1 = \sqrt{\frac{2\epsilon}{qE_{ex}(L - 2z_0)}} \quad \alpha \quad v_0 \tag{2.35}$$

$$r_1 = (L - 2z_0)\theta_1 + r_0 \tag{2.36}$$

L'équation (2.31) permet par suite d'exprimer le rayon de l'impact de l'image sur le détecteur, situé à une distance D de l'électrode G, comme:

$$r_3 = r_0(m_{11} + Dm_{21}) + \theta_1[(L - 2z_0)m_{11} + m_{12} + D(L - 2z_0)m_{21} + Dm_{22}] \qquad (2.37)$$

Le premier terme, proportionnel à r_0, disparaît lorsque D = g tel qu'il est défini dans l'équation (2.34), tandis que le second terme est proportionnel à la vitesse initiale v_0 puisque θ_1 est proportionnel à v_0 (2.35). Par conséquent, les deux conditions de VMI sont validées pour $\theta_0 = \pi/2$ et par suite les équations (2.35) et (2.36) permettent d'estimer le rayon maximal r_{max} de l'image en fonction de la vitesse initiale:

$$r_{max} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{qE_{ex}(L - 2z_0)}}\,[(L - 2z_0)m_{11} + m_{12} + D(L - 2z_0)m_{21} + Dm_{22}] \qquad (2.38)$$

Pour une géométrie donnée, la taille de l'image du VMI dépend de l'énergie cinétique initiale de l'électron (proportionnellement à v_0) ainsi que des tensions appliquées V_1 et V_2 (de R_{21}).

III.2 Insertion de la lentille électrostatique d'agrandissement

La lentille électrostatique est composée de trois électrodes (voir figure 2.9): deux électrodes externes liée à la masse (V_{0L} = 0) afin de ne pas modifier l'énergie de l'électron et une électrode interne portée à une tension V_L. L'espacement entre les électrodes est noté L_1. Cette lentille (notée EL) doit être insérée dans la zone de vol libre du spectromètre. Du point de vue optique, elle est considérée comme une lentille optique épaisse. Le plan focal où l'image du VMI se forme est situé à la distance focale g de la dernière électrode G. La lentille d'agrandissement (E_L) est située à une distance d de l'électrode G. L'image formée dans le plan focal du VMI est considérée comme l'objet de la lentille électrostatique. Cet objet est alors placé à une distance $a = d - g$ (voir figure 2.9). La distance-objet a peut être positive

ou négative selon les paramètres du dispositif expérimental. En outre, la lentille électrostatique doit fonctionner de manière à former une image secondaire sur le détecteur placé à une distance $b = D - d - 2L_1$ de l'électrode G. Cette disposition implique que la distance focale g du VMI doit être bien adaptée en ajustant correctement la valeur du rapport des tensions R_{21} selon l'équation (2.34).

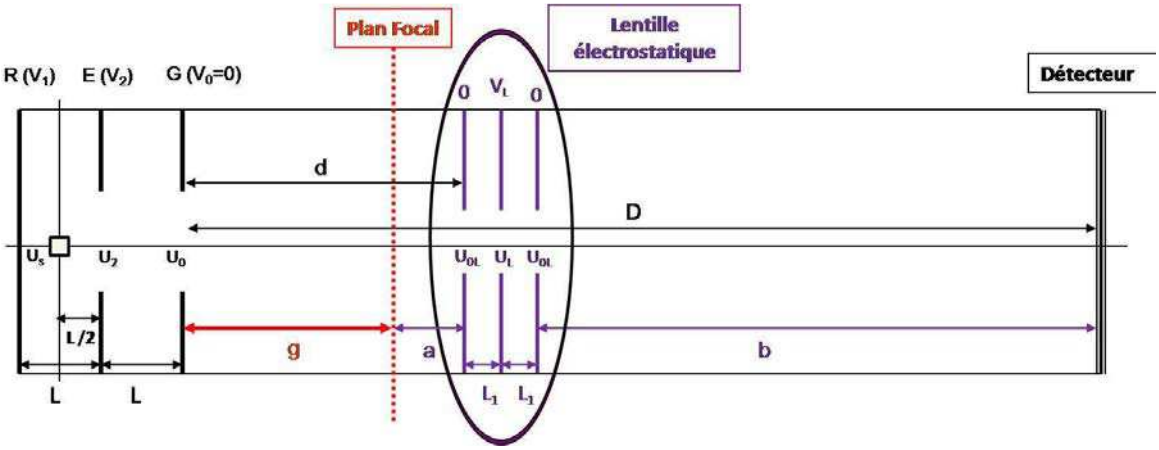


Figure 2.9: Schéma du spectromètre VMI équipé d'une lentille électrostatique d'agrandissement. L'image dans le plan focal (à une distance g de l'électrode G) représente l'objet à agrandir pour la lentille électrostatique elle-même située à une distance d de l'électrode G. La distance objet est donc définie par $a = d - g$ tandis que la distance image définie par la distance entre la troisième électrode de la lentille EL et le détecteur est fixe et est égale à b.

Dans cet arrangement, la matrice de transfert correspondant à la zone de vol libre (entre l'électrode G et le détecteur), représentée par la matrice D dans le cas du VMI simple, doit être remplacée par le produit de sept matrices DEHGFED définies ci-dessous. Comme dans le cas du VMI standard, les potentiels effectifs sur l'axe du spectromètre sont déterminés en utilisant une simple simulation numérique Simion. Le potentiel sur l'axe de l'électrode interne (portée à une tension V_L) de la lentille électrostatique est noté U_L, et le potentiel sur l'axe des deux électrodes externes, noté U_{0L}, est considéré comme équivalent. En réalité, le potentiel U_{0L} n'est pas parfaitement identique des deux cotés de la lentille, il y a une petite différence à cause du très faible champ créé par le VMI dans la zone de vol libre mais elle est totalement négligeable.

D' et D'' sont les matrices de transfert représentant la propagation de l'électron dans la zone de vol libre entre l'électrode G et la lentille EL, et entre la lentille EL et le détecteur respectivement. Dans ces deux régions, nous supposons que le champ électrique est nul. D' et D'' sont simplement données par :

$$D' = \begin{bmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad ; \quad D'' = \begin{bmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{2.39}$$

E est la matrice correspondant aux deux électrodes externes de la lentille électrostatique EL. L'énergie de la particule dans le plan de ces deux électrodes est qU_{0L}. Ces deux électrodes externes sont considérées comme deux lentilles minces divergentes ayant la même distance focale négative f'. De la même façon que f_E (éq. 2.20), en appliquant le théorème de Gauss à ces électrodes, on obtient :

$$f' = -\frac{4(U_{0L} - U_s)}{E_L - E_0} \tag{2.40}$$

où E_0 est le champ moyen, considéré comme nul ($E_0 = 0$), dans la zone de vol libre, et E_L est le champ moyen à l'intérieur de la lentille électrostatique EL estimé par :

$$E_L = \frac{(U_{0L} - U_L)}{L_1} \tag{2.41}$$

Les deux électrodes externes, de la lentille EL, décrites de la même façon que la matrice C sont données par la même matrice de transfert E suivante:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{E_L - E_0}{4\,(U_{0L} - U_s)} & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \frac{U_{0L} - U_L}{4\,L_1(U_{0L} - U_s)} & 1 \end{bmatrix} \tag{2.42}$$

F est la matrice représentant la propagation de l'électron dans la région entre la première et la deuxième électrode de la lentille EL. Selon la même procédure que la matrice B, cette région se décrit par :

$$F = \begin{bmatrix} 1 & \dfrac{2L_1}{\sqrt{-\dfrac{E_L\,L_1}{U_{0L}-U_s}+1}+1} \\ 0 & \dfrac{1}{\sqrt{-\dfrac{E_L\,L_1}{U_{0L}-U_s}+1}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \dfrac{2L_1}{\sqrt{\dfrac{U_L-U_s}{U_{0L}-U_s}+1}} \\ 0 & \dfrac{1}{\sqrt{\dfrac{U_{0L}-U_s}{U_L-U_s}}} \end{bmatrix} \tag{2.43}$$

G est la matrice qui détermine la focalisation du faisceau d'électrons par l'électrode interne (portée à une tension V_L) de la lentille électrostatique EL. Cette électrode est considérée comme une lentille mince convergente ayant une distance focale f positive. De la même façon que f_E (2.20) cette distance focale f est donnée par :

$$f = -\frac{4(U_L-U_s)}{(-E_L)-E_L} = \frac{2(U_L-U_s)}{E_L} \tag{2.44}$$

La matrice de transfert G décrite de la même façon que la matrice A est donc donné par :

$$G = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -\dfrac{E_L}{2\,(U_L-U_s)} & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \dfrac{U_L-U_{0L}}{2\,L_1(U_L-U_s)} & 1 \end{bmatrix} \tag{2.45}$$

Et H est la matrice représentant la propagation de l'électron dans la région située entre la deuxième et la troisième électrode de la lentille EL. Selon la même procédure que la matrice B, la matrice H s'écrit :

$$H = \begin{bmatrix} 1 & \dfrac{2L_1}{\sqrt{-\dfrac{(-E_L)L_1}{U_L-U_s}+1}+1} \\ 0 & \dfrac{1}{\sqrt{-\dfrac{(-E_L)L_1}{U_L-U_s}+1}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \dfrac{2L_1}{\sqrt{\dfrac{U_{0L}-U_s}{U_L-U_s}+1}} \\ 0 & \dfrac{1}{\sqrt{\dfrac{U_L-U_s}{U_{0L}-U_s}}} \end{bmatrix} \tag{2.46}$$

Après la propagation dans la zone de vol libre où est insérée la lentille électrostatique EL (figure 2.9), l'électron arrive sur le détecteur sensible en position avec les variables

caractéristiques (r_4, θ_4) qui représentent respectivement la distance de l'électron et son angle par rapport à l'axe des z. Ces caractéristiques sont données par :

$$\begin{bmatrix} r_4 \\ \theta_4 \end{bmatrix} = D''EHGFED'CBA \begin{bmatrix} r_1 \\ \theta_1 \end{bmatrix} \tag{2.47}$$

où la matrice M_{EL} correspondant à la lentille électrostatique EL est donnée par le produit de cinq matrices :

$$M_{EL} = EHGFE = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \tag{2.48}$$

Pour régler tous les paramètres (dimensions, tensions appliquées, etc..) du dispositif expérimental, nous devons utiliser la formule générale de la lentille optique épaisse. Cette formule est donnée par [16]:

$$a\, M_{11} + b\ \ M_{22} + ab\ \ M_{21} +\ M_{12} = 0 \tag{2.49}$$

où M_{ii}, les éléments de matrice M_{EL} de la lentille EL, dépendent de R_{L1} = V_L/V_1. a, la distance-objet de la lentille, dépend de g et donc de R_{21}. b, la distance-image de la lentille, est fixe. Ainsi, la géométrie de l'appareil implique la relation suivante:

$$g + a + 2L_1 + b = D \tag{2.50}$$

Les deux relations ci-dessus montrent alors que lors du changement de la tension (i.e. R_{L1}) sur la lentille EL afin de changer le taux d'agrandissement de l'image, a doit être modifiée et donc R_{21} (i.e. la tension V_2 appliquée sur l'électrode E) doit être ajusté.

IV. Comparaison avec l'expérience

Dans cette section, nous allons comparer les résultats expérimentaux obtenus avec notre spectromètre VMI équipé d'une lentille d'agrandissement et les résultats du modèle semi-analytique.

IV.1 Géométrie et dimensions du dispositif expérimental

La géométrie de notre dispositif expérimental (voir figure 2.10) est donnée par les dimensions suivantes: L = 190 mm, Φ = 20 mm, D = 368 mm, L_1 = 75 mm, Φ_{el} = 10 mm, *d* = 107 et *b* = 245 mm. Le diamètre externe des électrodes est de 90 mm, le diamètre de la zone utile du détecteur est de 42 mm.

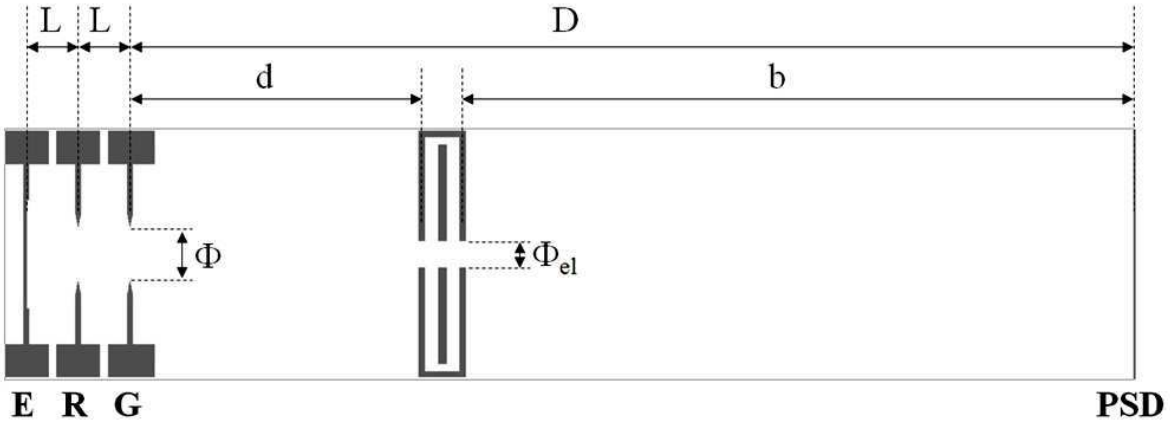


Figure 2.10: Schéma de notre spectromètre à imagerie (VMI + lentille électrostatique d'agrandissement).

Les images présentées dans la suite sont obtenues par ionisation à un photon de l'atome de lithium. Un jet atomique de lithium est obtenu par la vaporisation laser d'un barreau de lithium. Le laser d'ionisation (OPO seconde harmonique pompé par un laser Nd:YAG troisième harmonique ayant une durée d'impulsion de 10 ns, une largeur spectrale de

0,05 cm^{-1}, un taux de répétition de 10 Hz, et une intensité de quelques centaines de μJ) et le jet atomique de lithium interagissent à angle droit, dans le centre de la zone d'interaction du spectromètre. Le détecteur sensible en position est formé de deux galettes de microcanaux suivies d'un écran de phosphore (F2225 Hamamatsu-21P). Le signal sur l'écran fluorescent est enregistré par une caméra CCD (Coolsnap 30Hz, 1024 x 1024 pixels). Des images typiques sont obtenues en sommant sur quelques milliers de coups de laser.

IV.2 Estimation numérique des potentiels axiaux

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'existence des trous au centre des électrodes brise l'homogénéité du champ électrique dans le système. En effet, les potentiels axiaux le long de l'axe de symétrie *z*, au centre des électrodes creuses, sont légèrement différents des tensions appliquées sur les bords de ces électrodes. Un exemple de cette différence de la valeur du potentiel à l'axe, obtenu par simulation Simion, est présenté sur la figure 2.11. Cette simulation a été réalisée pour une tension V_1= -6000 V et un rapport des tensions R_{21} = 0.68 (V_2 = -4080 V). Elle montre que le potentiel U_2, à l'axe, au centre de l'électrode E est légèrement plus petit, en valeur absolue, que la tension V_2 appliquée. Tandis que le potentiel U_0 à l'axe au centre de l'électrode G est plus grand, en valeur absolue, que la tension appliquée (V_0=0).

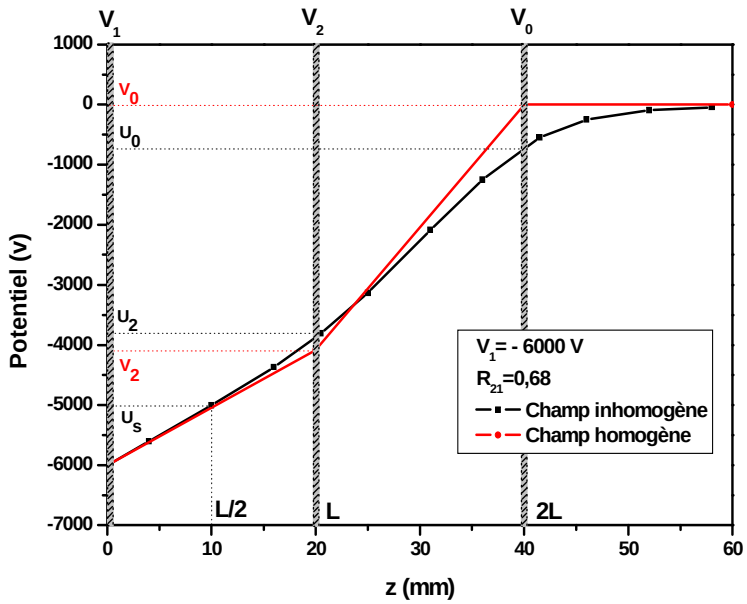


Figure 2.11 : La ligne rouge représente la variation du potentiel en fonction de z, dans le cas où il n'y aurait pas de trous au centre des électrodes (champ électrique uniforme). La ligne noire représente la variation du potentiel en fonction de z, dans le cas réel où les électrodes sont percées au centre. Cette simulation est obtenue par Simion, pour une tension V_1= -6000V et un rapport des tensions $R_{21} = V_2/V_1 = 0.68$.

Comme nous l'avons décrit dans la partie III-1 de ce chapitre, le potentiel le long de l'axe du spectromètre dans le plan des électrodes creuses et dans la zone d'interaction peut-être exprimé, selon l'équation (2.1), comme une combinaison linéaire de V_1 et $V_2 = R_{21}V_1$ dont les coefficients sont déterminés en utilisant des simulations numériques Simion. Ces coefficients dépendent de la géométrie et des dimensions du dispositif expérimental. Pour notre géométrie, nous avons obtenus les résultats suivants :

$$U_s(z_0) = V_1[(0{,}5248 - 0.4760z_0) + (0{,}4454 + 0.4238z_0)R_{21}]$$

$$U_2 = V_1(0{,}1567 + 0{,}6906\, R_{21}) \qquad (2.51)$$

$$U_0 = V_1(0{,}0064 + 0{,}1472\, R_{21})$$

De même, le potentiel le long de l'axe de symétrie dans le plan des électrodes de la lentille EL varie linéairement avec la tension $V_L = R_{L1}V_1$ appliquée sur l'électrode interne. Encore une fois une simple simulation Simion nous conduit aux expressions suivantes:

$$U_L = 0.7275\, V_L = V_1(0{,}7275\, R_{L1})$$
$$U_{0L} = 0.1642\, V_L = V_1(0{,}1642\, R_{L1}) \tag{2.52}$$

Dans tous les cas, la relation entre les potentiels effectifs le long de l'axe est estimée par un ajustement linéaire de différentes valeurs des potentiels calculés en fonction du rapport pertinent (R_{21} ou R_{L1}). Pour la première série de potentiels (éq. 2.51), l'ajustement linéaire est effectué dans la région « utile » pour le rapport R_{21} ($0.5 \leq R_{21} \leq 0.8$). Ainsi, les coefficients du potentiel axial U_s dépendent explicitement de z_0 (la coordonnée longitudinale du point de départ de l'électron de la zone d'interaction).

IV.3 VMI Standard

IV.3.1 Distance focale

En utilisant les expressions numériques des potentiels axiaux données par l'équation (2.51), nous pouvons maintenant appliquer les équations (2.27) et (2.34) afin de calculer la distance focale g du VMI standard en fonction du rapport R_{21} des tensions appliquées sur les électrodes R et E. La figure 2.12 présente l'évolution de la distance focale en fonction du rapport R_{21} dans l'intervalle $0 \leq R_{21} \leq 1.5$.

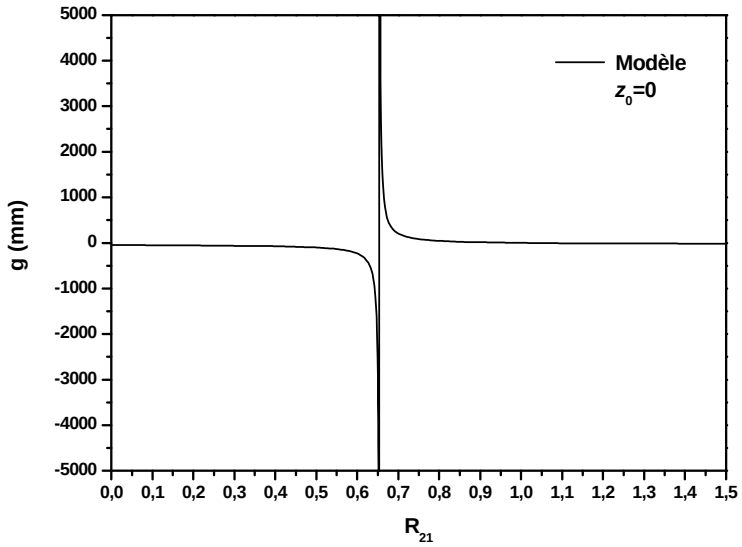


Figure 2.12: Variation de la distance focale g en fonction du rapport R_{21} des tensions appliquées sur les électrodes R et E. En dessous de $R_{21\text{-}lim} \approx 0{,}654$, g prend une valeur négative et il est impossible de former une image réelle focalisée avec les conditions du VMI standard. Par contre, au-dessus de $R_{21\text{-}lim}$, g diminue lorsque R_{21} augmente. Dans ce cas, la distance focale g part de + ∞ pour $R_{21} = R_{21\text{-}lim}$ et converge vers g = 0 lorsque R_{21} approche de l'unité.

Cette figure montre qu'en dessous d'une valeur bien définie du rapport des tensions ($R_{21} < R_{21\text{-}lim} \approx 0{,}654$ pour la géométrie actuelle), g prend une valeur négative, ce qui signifie qu'il est impossible, dans ce cas, de former une image réelle avec les conditions du VMI standard. Par contre, pour les valeurs de R_{21} plus grandes que $R_{21\text{-}lim}$, elle montre clairement que la distance focale g diminue lorsque la tension V_2 appliquée sur l'électrode E augmente. Dans ce cas, la distance focale g part de + ∞ pour $R_{21} = R_{21\text{-}lim}$ et converge vers $g = 0$ lorsque R_{21} approche de l'unité. Dans notre propre VMI, la longueur de la zone de vol libre est D = 368 mm. Par conséquent, le bon fonctionnement de notre VMI est atteint lorsque g = 368 mm. Selon la courbe de la figure 2.13, cette valeur correspond à un rapport des tensions appliquées R_{21} = 0,6815. Dans nos expériences, des images nettes sont obtenues pour R_{21} = 0,683 ± 0,003, en excellent accord avec notre modèle semi-analytique.

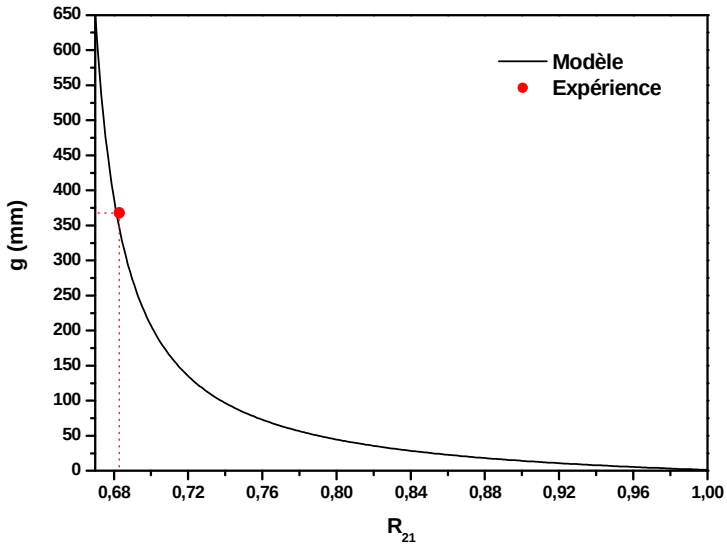


Figure 2.13: Dans la gamme utile de R_{21}, entre 0.67 et 1, la distance focale g diminue lorsque le rapport R_{21} des tensions appliquées augmente. Notre dispositif expérimental nous permet de tirer un point expérimental unique correspondant à g = D = 368 mm. Cette valeur de g correspond à un rapport des tensions R_{21}= 0.683 ± 0.003.

IV.3.2 Rayon de l'image VMI

La figure 2.14 montre une série d'images expérimentales obtenue par photoionisation de l'atome de lithium avec une énergie ~ 68.6 meV au dessus de la limite d'ionisation en champ nul. Cette série montre évidement que, pour une énergie donnée, le rayon de l'image diminue avec l'augmentation du champ électrique appliqué (i.e. de V_1). Nous avons obtenu cette série par photoionisation à 1-photon. La polarisation du laser est perpendiculaire au champ électrique (m =1) et l'enveloppe classique de la fonction d'onde correspond donc à un état final p ($\ell = 1$).

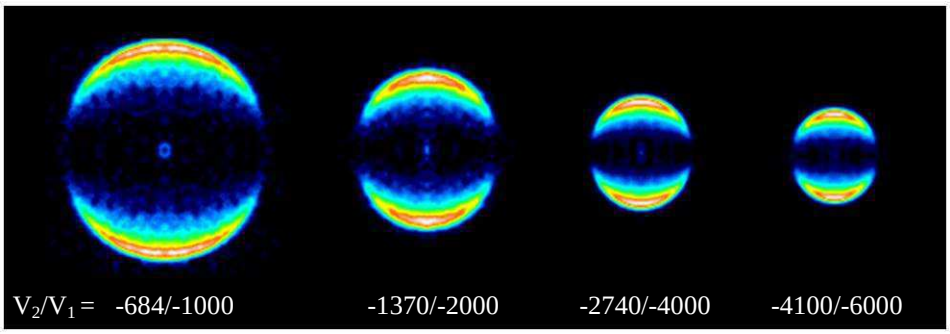


Figure 2.14: Série d'images obtenue par photoionisation de l'atome de lithium avec une énergie ~ 68.6 meV au dessus de la limite d'ionisation en champ nul. La polarisation du laser est perpendiculaire au champ électrique (m =1). La taille de l'image diminue avec l'augmentation du champ électrique.

Pour chaque valeur de V_1, nous devions chercher la bonne valeur de V_2 pour avoir une image bien focalisée sur le détecteur. La valeur trouvée du rapport des tensions appliquées sur les électrodes est $R_{21} = V_2/V_1 = 0.683 \pm 0.003$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur calculée par le modèle semi-analytique. En outre, la figure 2.15 montre un bon accord entre le rayon des images enregistrées à différentes valeurs de V_1 et le rayon maximal calculé.

Dans le cas de la photoionisation, il faut tenir compte de l'effet du champ électrique qui abaisse le seuil d'ionisation au niveau du point-selle $E_{ps} = -2\sqrt{F}$ [19] (cf. chapitre 1). L'énergie de chaque image dépend de la valeur du champ électrique et donc le rayon de l'image n'est pas tout à fait directement proportionnel à $1/\sqrt{V_1}$. A haute résolution, la combinaison du champ électrique et du champ coulombien crée d'autres effets visibles qui ajoutent des structures supplémentaires dans l'image [5, 7].

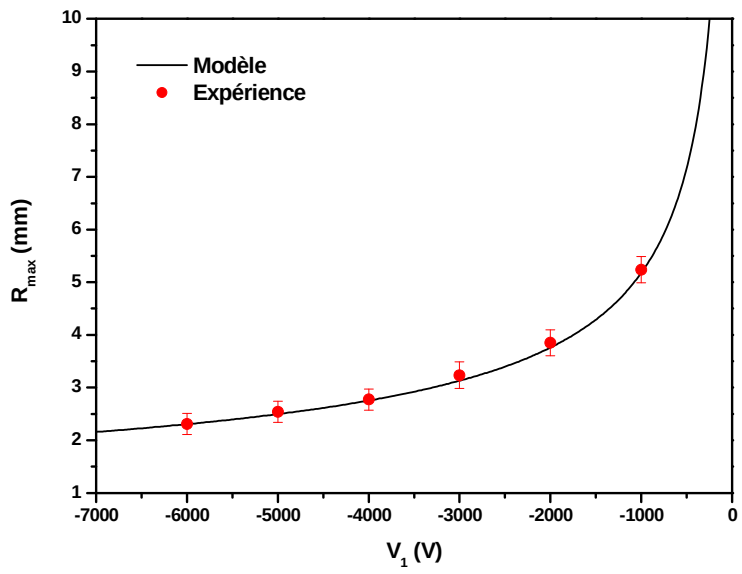


Figure 2.15: Variation du rayon de l'image de la photoionisation de l'atome de lithium (68,6 meV au-dessus du seuil d'ionisation en champ nul) en fonction du champ électrique appliqué. Les résultats expérimentaux (points rouges) présentent un excellent accord avec le calcul semi-analytique (ligne noire).

De même, le rayon de l'image est proportionnel à la vitesse initiale de l'électron (éq. 2.38), c'est-à-dire à la racine carrée de l'énergie cinétique initiale ϵ du photoélectron. Dans le but d'étudier cette variation de la taille de l'image en fonction de l'énergie cinétique des électrons émis, nous avons enregistré une série d'images des électrons émis de l'atome de lithium. Cette série est présentée dans la figure 2.16. Elle est prise dans un champ électrique F = 561 V / cm par ionisation à 1-photon au dessus du point selle ($E_{ps} = -2\sqrt{F}$ = -145 cm^{-1}). La polarisation du laser est perpendiculaire au champ électrique (m = 1).

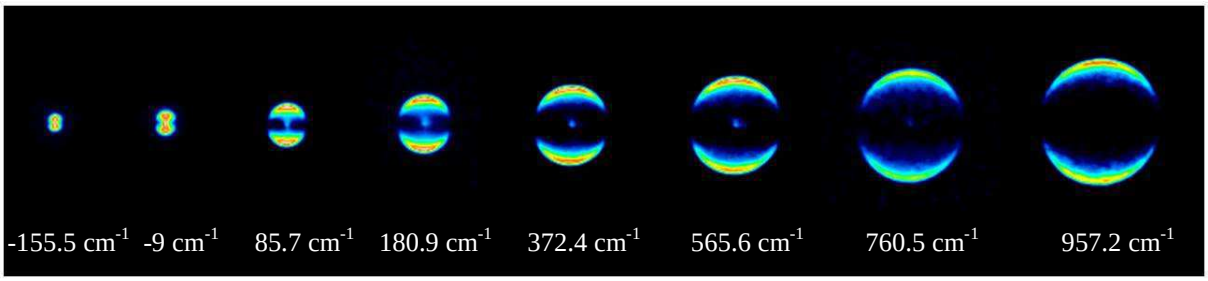


Figure 2.16: Série d'images obtenue en imagerie d'électrons de lithium dans un champ électrique F=561 V/cm. L'énergie du point selle ($E_{ps} = -145\ cm^{-1}$). La polarisation du laser est perpendiculaire au champ électrique (m=1). La taille de l'image augmente avec l'énergie cinétique de l'électron.

La série ci-dessus montre que le rayon de l'image augmente avec l'énergie cinétique ε de l'électron. Les rayons d'images extraites de cette série sont comparés avec les résultats du modèle semi-analytique dans la figure 2.17. Un excellent accord entre l'expérience et le modèle est obtenu.

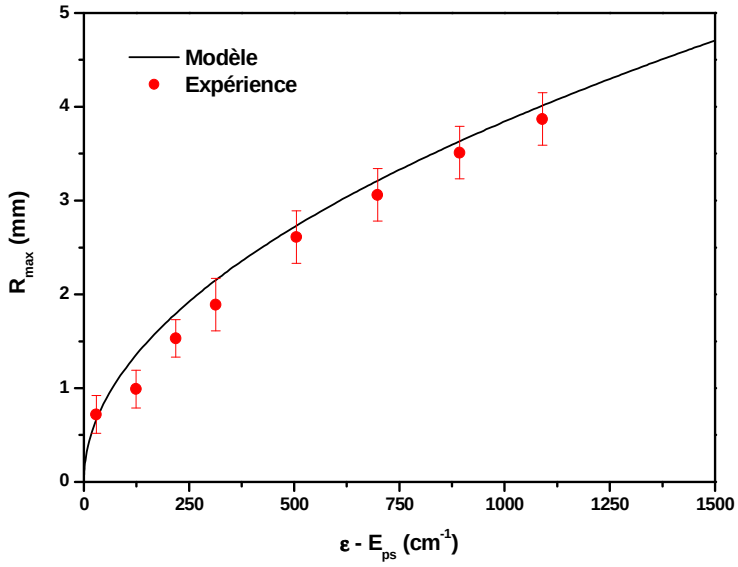


Figure 2.17: Variation du rayon de l'image de la photoionisation de l'atome de lithium en fonction de l'énergie cinétique (ε - E_{ps}) des électrons émis. Les points rouges correspondent aux résultats expérimentaux alors que la ligne noire correspond au modèle semi-analytique. Un excellent accord entre l'expérience et le modèle est obtenu.

IV.3.3 Résolution

Le modèle semi-analytique montre que le spectromètre VMI permet une correction, au moins au premier ordre, de la dispersion le long de la coordonnée radiale r_0 du point initial de la trajectoire des électrons. Fondamentalement, cette compensation est permise par le fait que l'énergie potentielle est indépendante de r_0 proche de l'axe du spectromètre dans la zone d'interaction. Cette condition n'est bien sûr pas respectée le long de l'axe longitudinal (selon z), et comme nous l'avons indiqué, le VMI n'est pas conçu pour compenser la dispersion en z_0. Cette absence de compensation le long de l'axe des z limite la résolution de l'appareil.

Le modèle semi-analytique présenté dans ce chapitre permet une étude systématique de l'effet de la dispersion dans le sens longitudinal (selon z) en utilisant explicitement l'expression de z_0 dans toutes les équations. La figure 2.18 présente un calcul de la distance focale effective du spectromètre VMI standard en fonction de z_0 pour différentes valeurs du rapport des tensions R_{21}.

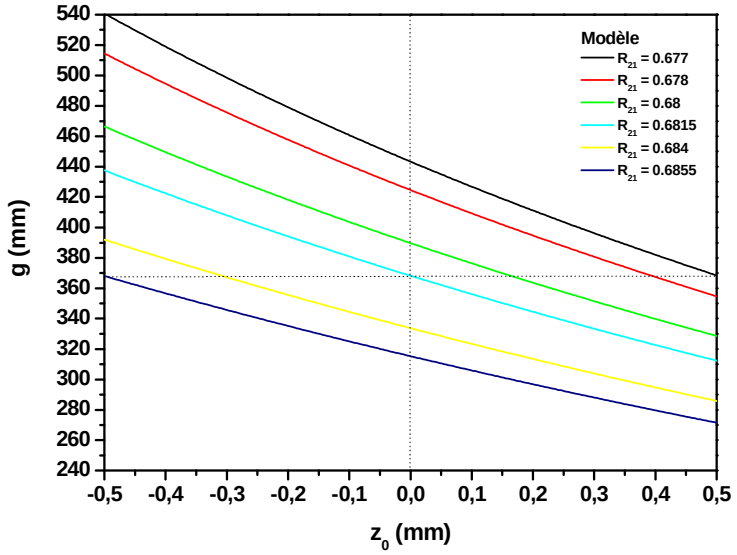


Figure 2.18: Variation de la distance focale g ***du VMI standard en fonction de la position initiale*** z_o ***de l'électron dans la zone d'interaction du faisceau laser avec le jet atomique.*** g ***diminue lorsque*** z_0 ***augmente.***

Cette figure montre clairement que la bonne focalisation de l'image de photoélectrons n'est pas dans le même plan lorsqu'on modifie l'origine des électrons le long de l'axe du champ. En

effet, une variation de ± 0,5 mm le long de l'axe des z conduit à une variation de la distance focale de plus de ± 10%.

Plus quantitativement, le modèle semi-analytique permet de calculer en même temps la variation du rayon $r_{3\text{-}max}$ de l'image correspondant à une énergie cinétique donnée ε en fonction de z_0. Les résultats de ce calcul sont présentés dans la figure 2.19.

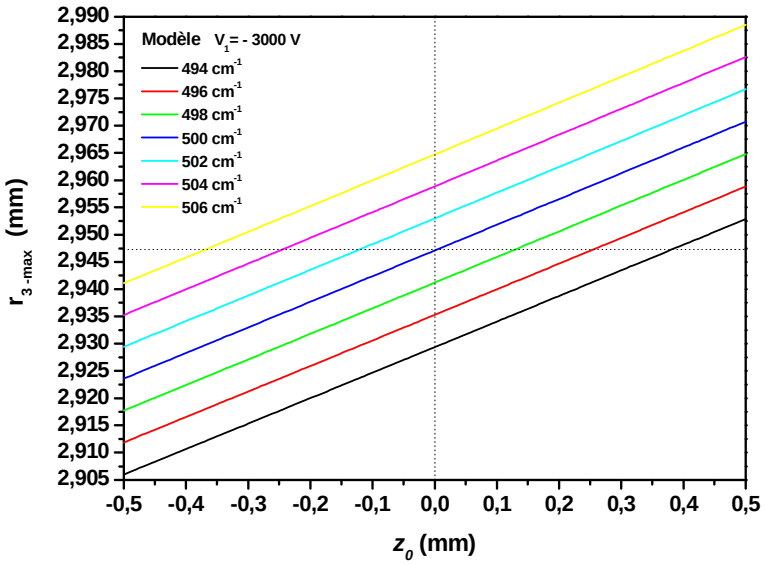


Figure 2.19: Variation du rayon maximal $r_{3\text{-}max}$ de l'image du VMI standard en fonction de la position initiale z_0 de l'électron, dans la zone d'interaction, pour différentes valeurs de l'énergie initiale de l'électron. $r_{3\text{-}max}$ augmente légèrement avec z_0.

Une estimation de la résolution du spectromètre VMI peut être tirée de cette figure spécifique pour notre spectromètre :

$$\frac{\partial r_{3\,max}}{\partial z_0} = 0.047 \tag{2.53}$$

Au premier ordre, la condition de VMI implique:

$$\frac{1}{r_{3\,max}} \frac{\partial r_{3\,max}}{\partial r_0} \approx 0 \tag{2.54}$$

Une dispersion de l'ordre de 1 mm est acceptable le long de la coordonnée radiale tandis que, le long de l'axe longitudinal (axe des z), la dispersion doit être aussi petit que possible (généralement plus petit que 0,1 mm) afin d'obtenir la résolution ultime du détecteur. Cette résolution ultime inclut la résolution intrinsèque du détecteur (galettes de micro-canaux couplés + écran de phosphore) et le nombre de pixels de la caméra CCD. Pour des galettes de micro-canaux typiques (diamètre = 50 mm), la résolution de l'image est nominalement 1000 × 1000, ce qui signifie, au mieux, une résolution de 0.2%, dans le cas le plus favorable, du rayon maximal qu'on peut atteindre. Ainsi, une résolution supérieure à 1.0 % doit être prévue à partir de la moitié du rayon maximal dans le cas du VMI.

IV.4 Lentille électrostatique d'agrandissement

Afin de déterminer la capacité de la lentille électrostatique à agrandir les images obtenues par le VMI en vue de réaliser les expériences de microscopie de fonction d'onde électronique, nous avons réalisé plusieurs séries d'images d'électrons émis de Li en présence de la lentille électrostatique. Ces séries ont été prises pour des énergies cinétiques faibles (qq. dizaine de meV). Une de ces séries est présentée dans la figure 2.20. Elle correspond à une énergie cinétique égale de 45 meV. La tension appliquée sur l'électrode R est V_1= - 6000 V et la polarisation du laser est perpendiculaire au champ électrique (m = 1).

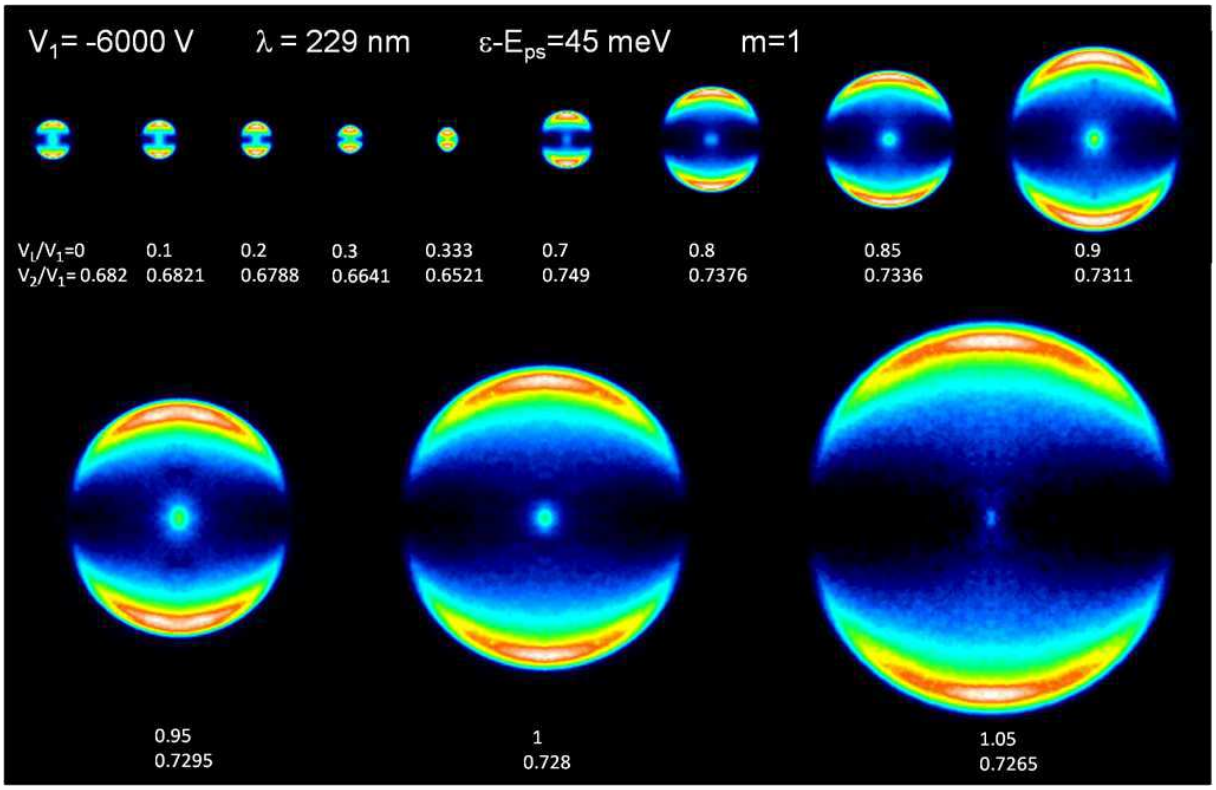


Figure 2.20: Séries d'images obtenues par microscopie montre l'agrandissement et l'évolution de la taille de l'image en fonction de la tension V_L appliquée sur la lentille électrostatique. Cette série est prise avec une énergie cinétique égale à 45 meV. La tension appliquée sur la première électrode est égale V_1= - 6000 V. La polarisation du laser est perpendiculaire au champ électrique (m=1).

La série ci-dessus est divisée en deux parties essentielles :

La première partie dans laquelle le rapport de tensions R_{L1} est dans l'intervalle [0, ~0.4] correspond à un régime où le rayon de l'image diminue avec l'augmentation de la tension V_L appliquée sur la lentille. Le VMI peut fonctionner cependant la lentille électrostatique EL agit comme une lentille de rétrécissement.

La deuxième partie est la partie d'agrandissement où le rapport de tensions R_{L1} est dans l'intervalle [~0.6, ~1.18]. Dans cette partie, la figure 2.20 montre un agrandissement substantiel de l'image avec la tension V_L. En effet, le facteur de grandissement G augmente avec le rapport R_{L1} jusqu'à ce que ce dernier atteigne la limite correspondant au point où l'énergie cinétique des photoélectrons n'est pas suffisante pour surmonter la barrière de potentiel de la lentille électrostatique ($|U_L| > |U_s|$). Dans notre cas, le point de coupure

correspond à R_{L1} = 1.18. Le VMI fonctionne et la lentille EL joue le rôle d'une lentille d'agrandissement. C'est le régime le plus intéressant pour faire la microscopie des électrons lents. Le rapport de grandissement maximal efficace obtenu dans ce cas est G ≈ 10 lorsque R_{L1} = 1,05. Obtenir un rapport de grandissement plus grand (jusqu'à 20) est possible mais avec un risque plus élevé de rencontrer des problèmes de distorsion de l'image à cause de l'alignement et de l'interaction avec l'extérieur (champ magnétique terrestre, etc..).

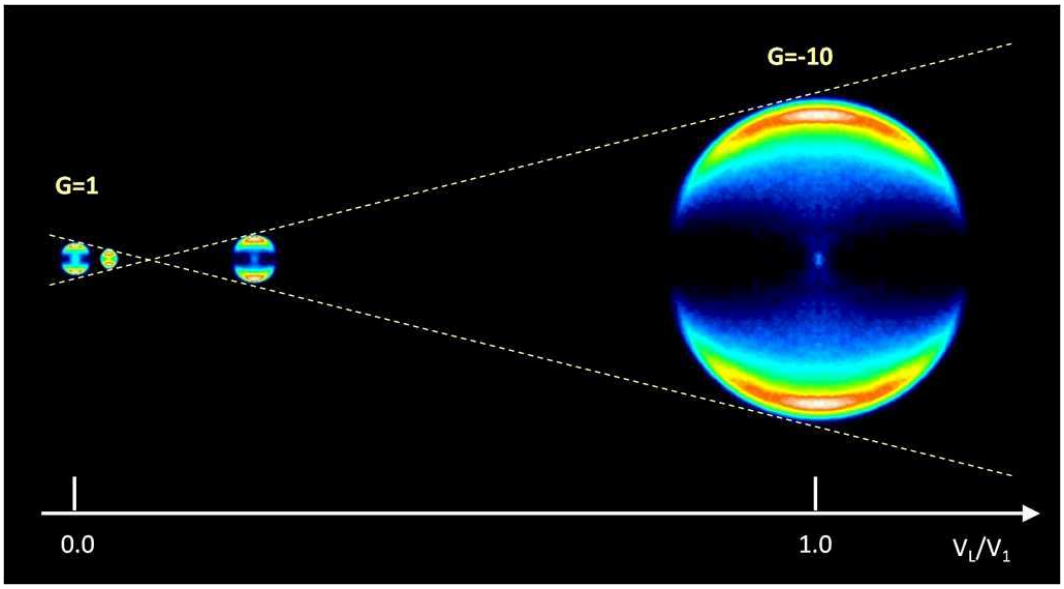


Figure 2.21: Effet du grandissement de la lentille électrostatique sur une image. L'image est enregistrée sans la lentille (G = 1) et avec la lentille (G = -10). L'image est grandie 10 fois pour un rapport R_{L1} =1. Le rayon de l'image passe de quelques millimètres à plusieurs centimètres.

La figure 2.22 montre la variation du rapport de grandissement de l'image finale formée sur le détecteur en fonction de la tension V_L (i.e. R_{L1}) appliquée sur la lentille électrostatique. La ligne noire correspond au calcul analytique (éq. 2.48) obtenu par notre modèle dans nos conditions expérimentales. Les points rouges correspondent aux résultats expérimentaux de la série d'images présentée sur la figure 2.20. La figure 2.22 ci-dessous montre encore une fois un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle semi-analytique.

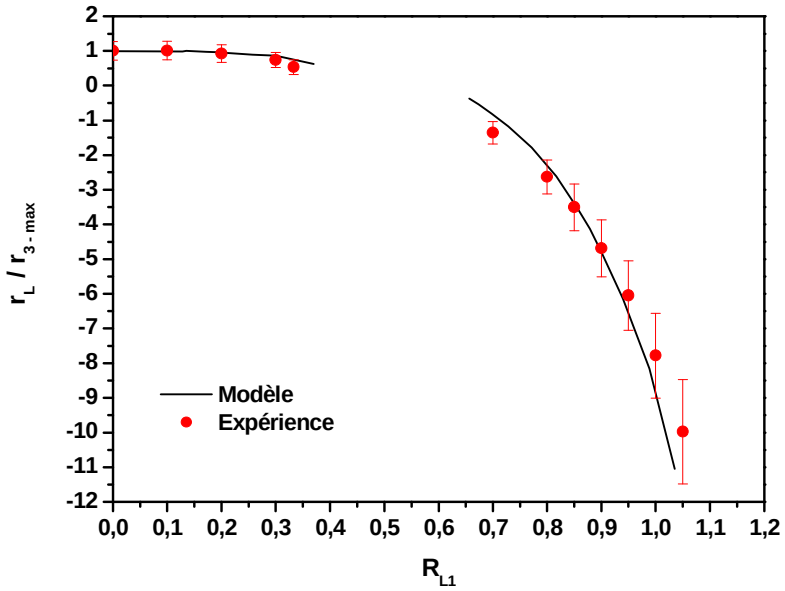


Figure 2.22: Variation du rapport de grandissement de l'image finale formée sur le détecteur en fonction de la tension V_L (c'est-à-dire R_{L1}) appliquée sur la lentille électrostatique. La ligne noire correspond au modèle dans nos conditions expérimentales. Les points rouges correspondent aux résultats expérimentaux de la série 2.20 obtenus avec notre dispositif expérimental.

Dans la zone intermédiaire (~0,4 < R_{L1} < ~0.6), nous ne pouvons pas obtenir des images satisfaisantes sur le détecteur.

En fonction de la valeur de la distance focale g par rapport à d, la lentille peut agrandir ($g < d$) ou au contraire réduire ($g > d$) la taille de l'image finale. g dépend entièrement de R_{21}. D'autre part, l'agrandissement et la focalisation de l'image finale dans le plan du détecteur sont déterminés par les paramètres de la lentille électrostatique EL, c'est à dire par R_{L1}. Ces deux rapports (R_{21} et R_{L1}), comme nous avons indiqué dans la partie III-2, sont reliés implicitement et dans toutes les situations par l'équation (2.49). Pour cela, nous avons dû expérimentalement corriger la valeur du rapport R_{21}, pour chaque valeur de V_L, afin de refocaliser l'image sur le détecteur.

La figure 2.23 montre la variation de R_{21} en fonction de R_{L1}. Cette figure montre un bon accord entre les mesures et la courbe calculée. La ligne noire correspond au calcul (éq. 2.49) dans nos conditions expérimentales. Les points correspondent aux résultats

expérimentaux provenant de plusieurs séries d'images de lithium, pour différentes valeurs de V_1, en utilisant notre spectromètre de VMI équipé d'une lentille d'agrandissement. Pour R_{L1} donné, nous ajustons R_{21} en regardant la qualité de l'image obtenue sur le détecteur. Les points rouges (V_1= - 6000 V) correspondent en particulier à la série d'images présentée sur la figure 2.20.

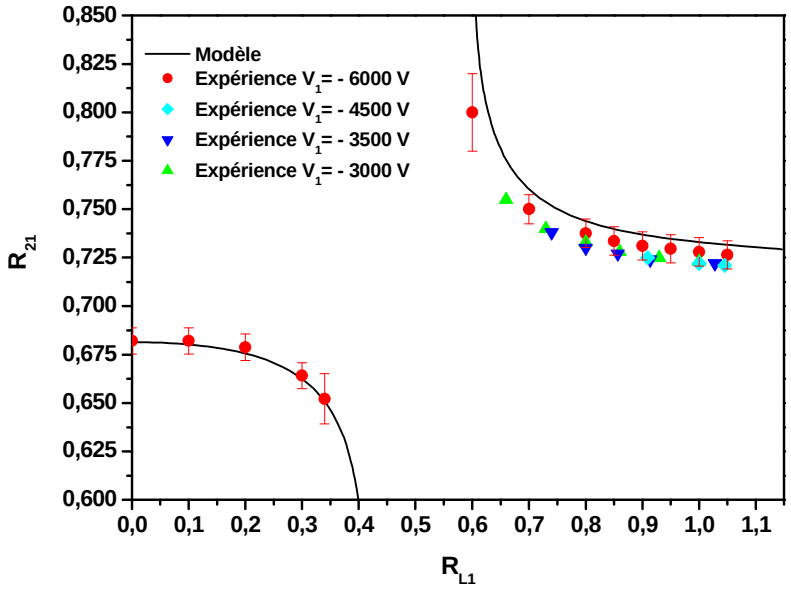


Figure 2.23: Relation entre les deux rapports R_{21} = V_2/V_1 et R_{L1} = V_L/V_1 dans les conditions de focalisation. Les deux sections de la courbe correspondent aux parties de rétrécissement et d'agrandissement respectivement. La partie d'agrandissement montre un point de coupure correspondant à une valeur de $R_{L1} \approx 1{,}18$. La ligne noire correspond au calcul tandis que les points correspondent aux résultats expérimentaux.

La figure 2.24 montre la variation de la distance focale g en fonction de R_{L1}. Cette courbe est obtenue par la combinaison des deux équations (2.34) et (2.49).

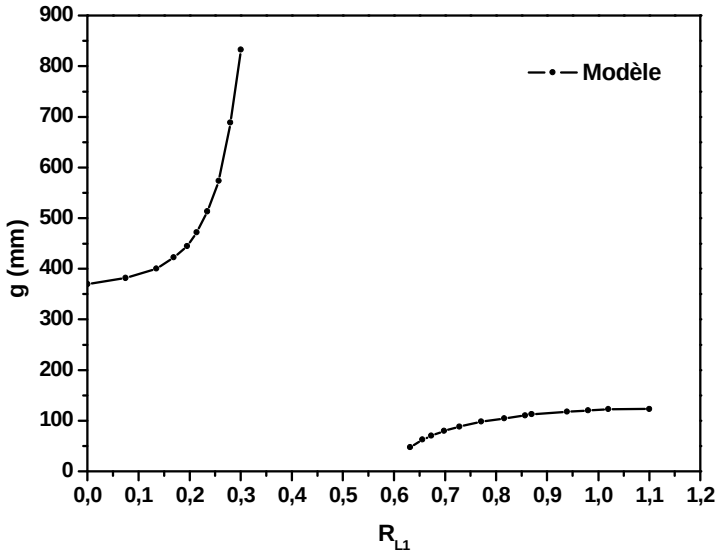


Figure 2.24: Variation de la distance focale g en fonction du rapport R_{L1} de tension appliquée sur la lentille électrostatique. Les deux sections de la courbe correspondent aux parties de rétrécissement et d'agrandissement respectivement.

Partant des conditions où l'effet de la lentille d'agrandissement est négligeable (à la limite du VMI standard: $V_L = 0$), on a $R_{L1} = 0$ et la valeur correspondante pour R_{21} est déterminée par l'équation (2.49) (R_{21} = 0,682 dans le cas présent). Lorsque l'on augmente progressivement V_L (i.e. R_{L1}), la figure 2.23 montre que R_{21} diminue de telle sorte que la distance focale g augmente en prenant des valeurs supérieures à la valeur initiale g = D (fixe lorsque $R_{L1} = 0$). La valeur correspondante de g est également reportée sur la figure 2.24. Lorsque g > D, l'objet de la lentille EL (l'image focalisée du VMI) est virtuel et est placé au-delà du détecteur. EL est une lentille convergente et forme donc une image droite sur le détecteur. À une certaine valeur de V_L, g tend vers $+\infty$ (pour $R_{21} \approx 0{,}65$) puis elle change de signe pour une valeur de R_{L1} près de 0,4. On entre donc dans un régime où le système ne fonctionne plus comme un spectromètre du VMI, c'est-à-dire que l'on ne peut plus former d'image sur le détecteur.

Quand R_{21} augmente ($R_{21} \geq 0.73$), et à partir de $R_{L1} \approx 0.6$, on entre de nouveau dans un régime où le dispositif agit comme un spectromètre de VMI. Les conditions de VMI sont réalisées pour une distance focale g très courte et EL agit comme une lentille d'agrandissement avec un facteur de grandissement G donné. Au-dessus de $R_{L1} \approx 0.6$, le rapport R_{L1} croissant se traduit par une diminution de R_{21} et une augmentation correspondante de g, comme le montre la figure 2.24, en restant toujours dans la région $g < d$. Pour $0.6 < R_{L1}$

< 1.18 on a $0.725 < R_{21} < 1.0$ et $0 < g <$ D et la lentille inverse et agrandit l'image réelle du VMI standard. Cette région est donc le régime de fonctionnement du VMI avec la lentille électrostatique d'agrandissement.

Comme nous l'avons expliqué ci-dessus, il y a une limite de R_{L1} au-dessus de laquelle le spectromètre ne fonctionne plus (~ 1,18 dans notre cas). Optiquement, cette limite correspond à $g = d$. En effet, si on continue à augmenter R_{L1}, R_{21} diminue, la distance focale g augmente et par suite la distance-objet $a = d - g$ de la lentille électrostatique diminue. Le point de coupure est atteint lorsque la distance-objet a devient zéro c'est-à-dire lorsque l'objet vient de traverser la lentille. Si on augmente encore le rapport R_{L1}, l'objet traverse la lentille et devient un objet virtuel, on entre donc de nouveau dans un régime où on ne peut plus former des images sur le détecteur parce que l'objet virtuel dans ce cas se situe entre la lentille et le détecteur.

V. Limite de validité du modèle semi-analytique

Le modèle semi-analytique repose sur une série d'approximations qui ne sont valables que sous des conditions bien définies. La limite essentielle est l'approximation paraxiale qui détermine l'applicabilité des méthodes matricielles. Cette approximation est valable si l'angle θ entre la trajectoire des électrons et l'axe des z est assez petit pour qu'on puisse considérer que $\sin\theta \approx \tan\theta \approx \theta$. Sauf dans la région balistique où la trajectoire des électrons est calculée en utilisant les équations standards du mouvement, le spectromètre doit être réalisé afin de garder tous les angles aussi petits que possible. Ceci est généralement le cas dans la mesure où la longueur D du spectromètre est beaucoup plus grande que le rayon R_{MAX} de la surface effective du détecteur. Par exemple, dans le cas de notre système, D = 368 mm est beaucoup plus grand que R_{MAX} = 21 mm, le rayon effectif du détecteur MCP. Dans la condition la plus défavorable (pour un électron frappant le détecteur à une distance R_{MAX} du centre de l'imagerie standard), le plus grand angle correspondant est de l'ordre de 0.05 radian (~ 3°) et la différence relative entre θ et $\tan\theta$ reste inférieur à 0,1%. Lors de l'utilisation de la lentille d'agrandissement, cet angle est plus faible dans les électrodes du VMI et sa valeur maximale est atteinte à la sortie de la lentille électrostatique où $\tan\theta$ reste toujours inférieure à R_{MAX} / D < 0.1 dans notre cas. Par conséquent, dans le pire des cas, on a $\tan\theta = 0.1$ et la différence

relative entre θ et tanθ est inférieur à 0,3 %. Dans la plupart des cas, l'écart à l'approximation paraxiale est encore plus faible si l'on ne tient pas compte des trajectoires extrêmes.

Une autre approximation importante consiste à considérer que le champ électrique est quasiment constant dans certaines régions du dispositif (zone d'extraction, matrices B, F, H). Lorsque l'ouverture des électrodes est faible par rapport à l'espacement entre les électrodes, cette approximation est excellente et la dérivation des différents éléments de matrice est assez précise. Ce n'est pas vraiment le cas dans la situation actuelle et dans un spectromètre VMI standard où le diamètre des trous des électrodes est du même ordre que l'espacement séparant les différentes électrodes. Par conséquent, la qualité de l'approximation repose sur l'estimation correcte du champ effectif dans la région d'intérêt et sa validité peut être assurée par la qualité de l'accord entre la simulation et les expériences. En effet, la plupart des expressions ne sont valables que si le champ radial est nul, donc nous avons utilisé les valeurs de champ ou de potentiel correspondant à l'endroit où la courbure du champ est plate. La qualité de l'accord dans les comparaisons présentées ci-dessus montre clairement que cette approximation est correcte.

Enfin, une autre approximation est en quelque sorte liée à la précédente. Elle consiste à utiliser une estimation numérique obtenue à partir d'une simulation Simion afin de calculer le potentiel sur l'axe dans le plan des électrodes. Les deux approximations sont en fait étroitement liées et un écart hypothétique entre les mesures expérimentales et la simulation pourrait être corrigé en ajustant les coefficients donnant les potentiels axiaux en fonction des tensions appliquées.

VI. Applications

Le spectromètre VMI équipé d'une lentille d'agrandissement est particulièrement approprié pour des mesures de haute résolution en spectroscopie de photoélectrons. L'utilisation la plus triviale de ce dispositif est évidement dans la spectroscopie à haute résolution spectrale. En effet, une résolution meilleure que 1 cm^{-1} (0.12 meV) peut être atteinte au seuil. Bien que cette résolution spectrale élevée soit extrêmement compétitive par rapport aux autres spectromètres de photoélectrons, le VMI équipé d'une lentille

d'agrandissement est probablement encore plus original par sa haute résolution spatiale permettant de réaliser la microscopie de photoionisation [20].

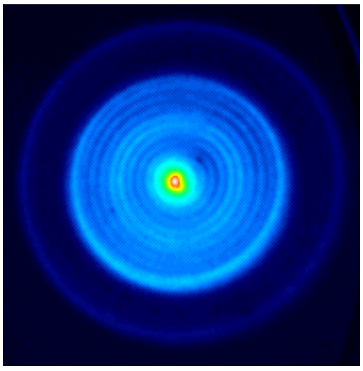


Figure 2.25: Image typique de la microscopie de photoionisation de l'atome de lithium obtenue avec notre spectromètre de VMI équipé d'une lentille électrostatique. Elle montre la modulation de la fonction d'onde électronique se manifestant par des franges sombres et brillantes clairement visibles.

La Figure 2.25 présente une image typique de la microscopie de photoionisation de l'atome de lithium obtenue avec le dispositif décrit dans ce chapitre. Sans entrer dans les détails qui seront présentés dans le chapitre 4, cette image permet de distinguer clairement les trajectoires directes et les trajectoires indirectes de l'électron. En outre, la haute résolution spatiale du spectromètre permet de résoudre la modulation de la fonction d'onde électronique qui se manifeste par des franges clairement visibles dans l'image agrandie.

VII. Généralisation

Le modèle semi-analytique présenté dans ce chapitre permet de déterminer quantitativement les conditions de fonctionnement d'un VMI standard ou d'un VMI équipé d'une lentille électrostatique d'agrandissement. Compte tenu de la simplicité de cette méthode et de la facilité de la mise en œuvre du calcul matriciel, le modèle semi-analytique peut facilement être appliqué à d'autres géométries de spectromètre électronique/ionique. En outre, il peut facilement être étendu dans deux directions complémentaires.

La première consisterait à insérer non seulement une lentille d'agrandissement, mais une série de lentilles. Comme en optique classique, une bonne combinaison de lentilles peut être utilisée afin de parvenir à une plus grande souplesse d'utilisation, soit dans le grandissement de l'image si le but est d'observer des photoélectrons très lents, ou au contraire dans la réduction de l'image si le but est d'observer des photoélectrons très rapides. Contrairement à l'optique classique, une telle combinaison de lentilles se limite essentiellement à une plus grande efficacité dans le taux de grandissement ou de réduction, mais elle n'est pas destinée à corriger les aberrations de toute nature, et en particulier celles résultantes de la dispersion des positions initiales.

La deuxième direction qui pourrait être exploitée est la compensation de la dispersion ou la correction des aberrations en utilisant des électrodes supplémentaires dans la partie VMI de l'appareil. En effet, on peut profiter de l'utilisation de plus de trois électrodes, et de la relation entre la dimension des trous, l'espacement et les tensions appliquées, afin de corriger la dispersion en position initiale le long de toutes les dimensions (pas seulement la dimension radiale r, mais également l'axe des z, l'axe longitudinal de coordonnée) ou de corriger à des plus élevés en r afin d'agrandir la zone d'interaction, au moins dans le plan perpendiculaire à l'axe du champ.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit un modèle semi-analytique simple et général, basé sur l'analogie entre la propagation des électrons et les rayons lumineux décrites quantitativement par les matrices de transfert. Par une combinaison de simulations numériques en nombre limité et d'une méthode purement analytique de matrice de transfert, notre modèle est capable de décrire quantitativement le fonctionnement d'un spectromètre standard VMI, éventuellement équipé d'une lentille électrostatique d'agrandissement.

Le modèle semi-analytique nous a permis de déduire les conditions de fonctionnement du spectromètre VMI standard ou équipé d'une lentille d'agrandissement. Une comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par photoionisation de l'atome de lithium montre un très bon accord avec les prédictions du modèle. La résolution du spectromètre, ainsi que les limitations du modèle semi-analytique ont été examinées. Les applications potentielles de la

spectroscopie à haute résolution ont été introduites et une généralisation possible du modèle aux évolutions du spectromètre VMI a été brièvement examinée.

Le dispositif expérimental décrit dans ce chapitre a été utilisé afin d'étudier la microscopie de photoionisation de l’atome de lithium. Les résultats originaux obtenus dans ce cas seront discuté en détail dans le chapitre 4.

Références

1. D. W. Chandler and P. L. Houston, Journal of Chemical Physics **87**, 1445 (1987)

2. H. Helm, N. Bjerre, M. J. Dyer, et al., Physical Review Letters **70**, 3221 (1993)

3. C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, et al., Review of scientific instruments **67**, 2257 (1996)

4. B. Whitaker, Imaging in molecular dynamics: technology and applications. Cambridge University Press, 2003

5. C. Bordas, Physical Review A **58,** 400 (1998)

6. A.T.J.B. Eppink and D.H.Parker, Review of scientific instruments **68**, 3477 (1997)

7. C. Nicole, I. Sluimer, F. Rosca-Pruna, M. Warntjes, M.J.J. Vrakking, C. Bordas, F. Texier and F. Robicheaux. Phys. Rev. Letters **85**, 4024 (2000).

8. A. Osterwalder, M.J. Ne, J. Zhou, and D.M. Neumark. J. Chem. Phys. **121**, 6317 (2004).

9. C. Blondel, C. Delsart, and F. Dulieu, Phys. Rev. Lett. **77**, 3755 (1996).

10. H.L. Offerhaus, C. Nicole, F. Lépine, C. Bordas, F. Rosca-Pruna and M.J.J. Vrakking. Rev. of Sci. Instr. **72,** 3245-3248 (2001).

11. C. Blondel, C. Delsart, and F. Goldfarb, J. Phys. B **34**, L281 (2001).

12. C. Valli, C. Blondel, C. Delsart. Phys. Rev. A 59, 3809 (1999).

13. Y.D. Demkov, V.D. Kondratovich, V.N. Ostrovskty, JETP Letter, **34**(8), 403 (1981)

14. H. Liebl. *Applied Charged Particle Optics*. Springer, Berlin, 2008.

15. D.A. Dahl, Int. J. Mass Spectrom. 200, 3 (2000).

16. A. Gerrard B. Burch. *Matrix methods in optics*. John Wiley & Sons, New York, 1975.

17. *Imaging in Molecular Dynamics, Technology and Applications*. Edited by B.J. Whitaker. Cambridge University Press, Cambridge UK, 2003.

18. M.J.J. Vrakking. Rev. of Sc. Instr. **72**, 4084 (2001).

19. T.F. Gallagher. *Rydberg Atoms*. Cambridge University Press, Cambridge UK, 1994.

20. C. Nicole, H.L. Offerhaus, M.J.J. Vrakking, F. Lépine and C. Bordas. Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 133001.

Chapitre 3

Simulations quantiques de propagation de paquet d'ondes

I. Introduction

Notre groupe développe depuis plusieurs années les outils théoriques qui nous donnent une compréhension de plus en plus détaillée des phénomènes en jeu en microscopie de photoionisation. Il existe bien évidemment différentes approches théoriques possibles pour décrire le problème d'un atome ionisé en champ électrique. Notre approche tente depuis plusieurs années de faire le lien entre les aspects classiques et quantiques.

Le premier travail qui a été développé dans notre groupe concernait l'étude de la topologie des trajectoires électroniques en présence d'un champ électrique statique et des signatures possibles de cette topologie complexe dans une expérience d'imagerie d'électrons. Le résultat essentiel montrait la possibilité de discriminer sur l'écran dans imageur, les trajectoires d'électrons ayant des trajectoires simples (quasi-paraboliques dites « directes »), des trajectoires plus complexes d'électrons ayant diffusés sur le potentiel coulombien (trajectoires indirectes). Les trajectoires des électrons en présence d'un champ électrique sont complexes mais à une distance macroscopique de l'atome, elles convergent en 2 structures géométriques simples. Cette approche mettait également en évidence le fait que, comme dans le cas d'un électron libre en champ électrique (microscopie de photodétachement), il existe au moins 2 trajectoires qui peuvent mener un électron à un point donné du détecteur. Comme dans une expérience de fentes d'Young, ces chemins multiples doivent mener à une figure d'interférence sur le détecteur. Restait à démontrer si l'interfrange correspondant ainsi que le contraste de cette structure était suffisant pour être mesuré dans une expérience d'imagerie. Le travail de notre groupe montra que c'était bien le cas. Du point de vue théorique, la description classique fût étendue à une approche semi-classique dans laquelle on calcule la

phase accumulée le long de chaque trajectoire électronique. En un point du détecteur, chaque trajectoire possible contribue avec une amplitude donnée liée à cette phase, le module carré de la somme de toutes ces amplitude détermine alors l'interférogramme. Ce travail montra une évolution simple de l'interférogramme dans une approche coulomb + champ électrique. Le nombre de franges d'interférences évolue de manière simple avec l'énergie de l'électron comme dans un interféromètre standard. Des structures interférentielles apparaissent à la fois au seuil d'ionisation et au-delà, dans la contribution indirecte et directe des trajectoires électroniques. Dans la première partie de ce document nous rappellerons les résultats essentiels de ces 2 approches qui furent développées avant ma thèse mais qui fournissent les concepts essentiels pour comprendre les résultats d'une expérience de microscopie de photoionisation.

Le cœur de mon travail de thèse était d'étudier les effets de résonnances Stark en microscopie de photoionisation, ce type d'effets ne peut pas facilement être pris en compte dans notre calcul semi-classique. De plus, de nombreux effets (tunnel, défaut quantique etc…) doivent également être traités pour aboutir à une description plus complète de la microscopie de photoionisation. Même si il est possible d'utiliser une approche statique (résolution numérique de l'équation de Schrödinger) nous avons préféré une approche de propagation temporelle de paquet d'onde. Ceci afin de garder un lien direct avec une vision en termes de trajectoires tout en pouvant inclure les effets quantiques spécifiques ainsi que ceux liés à un potentiel non-hydrogénoïde (défauts quantiques). Dans la deuxième partie, nous décrirons la méthode « split-Operator » sur laquelle est basé notre travail de simulation. Dans la troisième partie, nous traiterons quantiquement la dynamique des électrons lents en interaction avec un champ électrique et un potentiel lié au cœur ionique, nous parlerons ainsi de la création des interférences constructives et destructives lors de la propagation du paquet d'ondes. L'évolution de l'interférogramme en fonction de l'énergie des photoélectrons émis fera l'objet de la quatrième partie. Nous allons présenter, dans les deux dernières parties, une étude sur l'atome d'hydrogène (Z = 1) et 2 atomes non-hydrogénoïdes : le lithium (Z = 3) et le césium (Z = 55). Ceci nous servira de base pour discuter les résultats expérimentaux.

II. Trajectoires de photoélectron

De manière classique, les électrons émis à partir d'atomes neutres par photoionisation en champ électrique suivent des trajectoires complexes. Ce mouvement de l'électron en présence d'un champ électrique se décrit de manière analogue à un corps en mouvement dans un champ de gravitation (V.V. Beletsky [1, 2, 3]). Dans cette première partie nous décrivons brièvement ces trajectoires.

II.1 Trajectoires classiques

Le problème d'un électron se déplaçant dans un potentiel constitué de la somme d'un potentiel coulombien et d'un potentiel Stark (associé au champ électrique F) est décrit par les équations du mouvement suivant (en u. a.) [1]:

$$\begin{cases} \dfrac{d\xi}{d\tau} = 2\xi\left(\dfrac{E}{2} + \dfrac{Z_1}{\xi} - \dfrac{p_\varphi^2}{4\xi^2} - \dfrac{F\xi}{4}\right)^{1/2} \\ \dfrac{d\eta}{d\tau} = 2\eta\left(\dfrac{E}{2} + \dfrac{Z_2}{\eta} - \dfrac{p_\varphi^2}{4\eta^2} + \dfrac{F\eta}{4}\right)^{1/2} \end{cases} \tag{3.1}$$

où l'énergie totale est E. (ξ,η,φ) sont les coordonnées paraboliques généralisées, $(p_\xi, p_\eta, p_\varphi)$ les moments conjugués et τ est une variable de temps réduit, telle que $d\tau = dt/r = 2dt/(\xi+\eta)$. Z_1 et Z_2 sont les constantes de séparations.

Les solutions analytiques du système d'équations différentielles (3.1) sont connues et on peut montrer que [1, 2]:

- Quelle que soit l'énergie *E*, selon la coordonnée ξ, la trajectoire de l'électron est périodique en τ et lié en ξ. Le mouvement est confiné entre 0 et une constante ξ_{max}.

- Selon la coordonnée η, la nature du mouvement dépend de l'énergie de l'électron. Si $E < E_{ps} = -2\sqrt{Z_2 F}$ u.a., le mouvement de l'électron est lié. Un électron lancé avec un angle β inférieur à l'angle critique $\beta_c = 2\arcsin\left(-E/2\sqrt{F}\right)$ ne peut pas s'échapper du potentiel. Si

$E \geq -2\sqrt{Z_2 F}$ u.a., le mouvement de l'électron est ouvert dans la direction η, et l'électron peut s'échapper.

Une classification des trajectoires d'électrons a été proposée par Kondratovich et Ostrovsky [2]. Nous retiendrons en particulier la distinction entre les trajectoires électroniques en trajectoires directes « quasi-balistiques » et trajectoires indirectes « complexes ». Les trajectoires directes concernent des électrons se dirigeant quasi-paraboliquement vers le détecteur après l'éjection. Les trajectoires indirectes concernent les électrons qui coupent au moins une fois l'axe du champ (axe des z) avant d'être détecté.

En définissant un angle $\beta_0(\varepsilon)$ tel qu'un électron lancé avec cet angle croise l'axe des z au niveau du détecteur, on peut distinguer trois types de trajectoires pour $E > E_{ps}$. Lorsque $\beta < \beta_c$, le mouvement est lié. Lorsque $\beta_c < \beta < \beta_0$, le mouvement est complexe (trajectoires indirectes) et l'électron fait plus qu'un rebondissement avec le potentiel (coupe l'axe des *z* au moins une fois) avant de s'échapper. Lorsque $\beta > \beta_0$, le mouvement de l'électron est simple (trajectoires directes), il s'agit d'une simple parabole. Puisque les angles $\beta_0(\varepsilon)$ et $\beta_c(\varepsilon)$ dépendent de l'énergie réduite $\varepsilon = E/|E_{ps}|$, les trajectoires directes et indirectes dépendent donc de l'énergie du photoélectron et du champ électrique extérieur. Alors que les trajectoires indirectes apparaissent dès la limite classique d'ionisation, les trajectoires directes apparaissent à partir d'un seuil représenté ci-dessus par l'angle $\beta_0(\varepsilon)$ et donné énergétiquement par $E_{dir} = 0.775 E_{ps}$ [3].

Pour un champ électrique donné, lorsque $E < E_{ps}$, toutes les trajectoires électroniques sont fermées. Juste au dessus du point-selle, l'image obtenue par imagerie, sur un détecteur placé à une distance macroscopique de l'atome ionisé, est constituée principalement d'un anneau de rayon d'impact maximal $R^c_{\max}$ où s'accumulent préférentiellement les électrons indirects. Lorsqu'on augmente progressivement l'énergie, le rayon de cette structure augmente, ensuite à partir de $E = E_{dir}$, un deuxième anneau de rayon d'impact maximal R_I apparait et correspond aux électrons directs. Dans cette gamme d'énergie ($E_{dir} \leq E \leq 0$), il y a donc une coexistence entre les trajectoires directes et les trajectoires indirectes et, R_I est plus petit que $R^c_{\max}$. Pour des énergies plus élevés $E \geq 0$, ces R_I et $R^c_{\max}$ convergent asymptotiquement et le comportement de l'image tend vers le cas du photodétachement où le

potentiel coulombien est négligeable. L'évolution des rayons d'impact maximaux R_I et $R^c_{\max}$ en fonction de l'énergie réduite est présentée dans la figure 3.1 [4]. Sur cette figure, est indiqué également le rayon classique maximal $R^0_{\max}$ dans le cas du photodétachement.

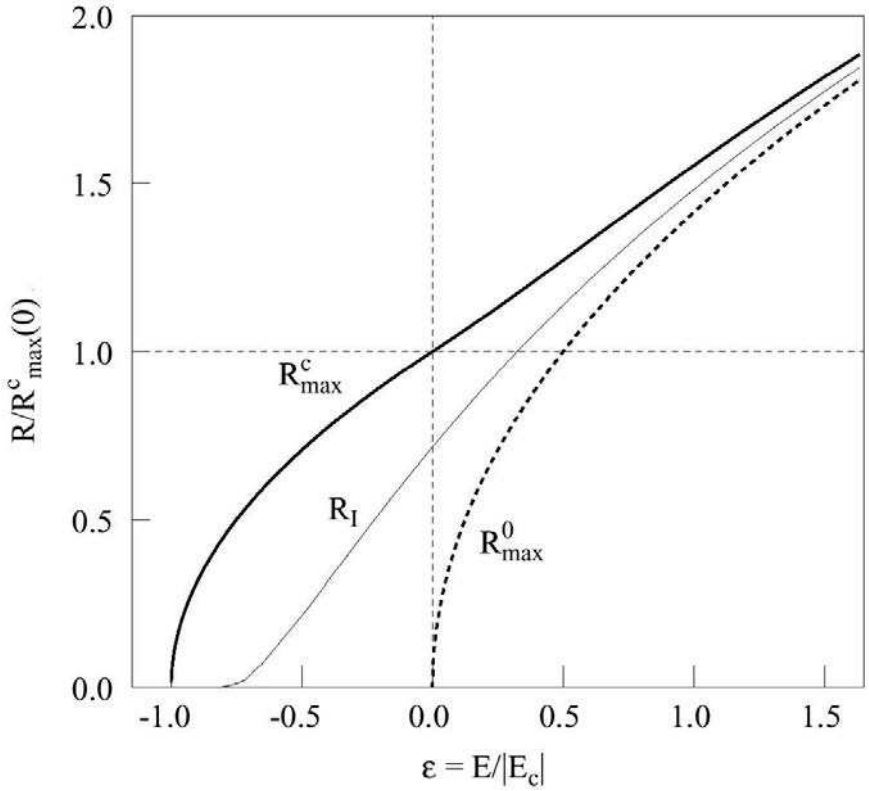


Figure 3.1 : Evolution des rayons en fonction de l'énergie réduite ε . R^c_{max} et R_I sont respectivement les rayons des trajectoires indirectes et directes et, R^0_{max} correspond au cas du photodétachement.

Une image simulée est présentée sur la figure 3.2 [4]. Cette image montre les deux contributions directes et indirectes mais aussi un pic central très intense correspondant aux électrons émis directement vers le détecteur. Ces structures ont été observées expérimentalement [5]. Les trajectoires que nous avons décrites peuvent être complexes, dans la suite nous discutons des interférences qui se forment au niveau du détecteur.

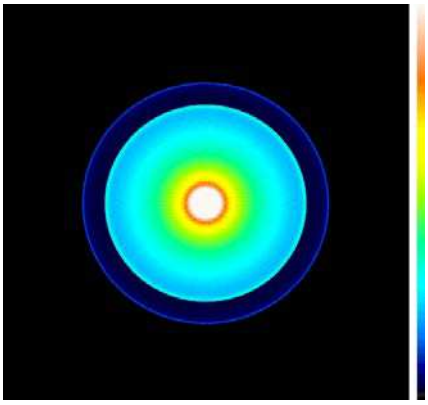


Figure 3.2 : Exemple d'image simulée à partir des équations du mouvement classique de l'électron. Cette image montre les contributions directes (interne) et indirectes (externe) d'intensité faible.

II.2 Modèle semi-classique

Sans rentrer dans les détails, nous allons présenter dans cette partie le principe, les approximations et la limite de validité de l'approche semi-classique que nous utilisons. Le modèle semi-classique interprète la structure des images d'électrons observées lors d'expériences de microscopie de photoionisation comme un phénomène d'interférence résultant de la différence de marche entre les différentes trajectoires que peut suivre l'électron entre l'atome ionisé et le détecteur. La fonction d'onde du photoélectron peut s'écrire comme étant la somme des contributions de toutes les trajectoires allant de l'origine jusqu'au point $M(\xi_0,\eta_0)$ [7]:

$$\psi(M)=\sum_{N=0}^{\infty}\chi_{N^+}\exp(iS_{N^+})+\sum_{N=1}^{\infty}\chi_{N^-}\exp(iS_{N^-}) \qquad (3.2)$$

S_{N^+} et S_{N^-} sont les actions le long des trajectoires classiques $N^{\pm}$. $\chi_{N\pm}$ sont les fonctions qui décrivent le poids relatif des trajectoires selon l'angle d'éjection β dont l'expression est donnée par la décomposition en une somme d'ondes partielles ℓ [7] :

$$\chi_{N\pm} = \sum_{\ell m} C_{N\pm}^{\ell m} Y_{\ell}^{m}(\theta,\varphi) \tag{3.3}$$

En supposant que la distribution initiale des électrons émis est isotrope, cette somme garde seulement le premier terme correspondant à une onde s $(\ell = 0)$ et donc toutes les trajectoires ont le même poids.

Sur le détecteur, la fonction d'onde au point M (R,θ) peut être donnée par [3] :

$$\psi(M(R,\theta)) = \sum_{i} \left[\chi(\beta_i,\theta)(\sin\beta_i.d\beta_i)/(R.dR)\right]^{1/2} \mathbf{e}^{i\left[S_{\xi}(\beta_i)+S_{\eta}(\beta_i)\right]} \tag{3.4}$$

Où $\chi(\beta_i,\theta)$ est la densité de trajectoires correspondant à l'angle d'éjection β_i.

Enfin, la distribution de probabilité radiale peut être facilement obtenue en intégrant le module carré de cette fonction d'onde en coordonnées polaires:

$$P_{calc}(R) = R\int |\psi(M(R,\theta))|^2 \, d\theta \tag{3.5}$$

Ce modèle a pu reproduire, de manière générale, les résultats expérimentaux obtenus par photoionisation du xénon [8]. Cependant, l'accord est global et qualitatif (la largeur des franges et leurs intensités relatives, la distribution angulaire des images n'a pas pu être simulée.)

Plusieurs approximations ont été utilisées dans ce modèle semi-classique. Ce dernier ne tient aucun compte du processus d'excitation et il suppose que les électrons sont éjectés de manière isotrope dans toutes les directions classiquement accessibles. Il ne prend pas en compte la structure du continuum Stark. Il néglige les effets de cœur ionique dans les atomes non-hydrogénoïdes (défauts quantiques). Il ne considère pas l'effet tunnel.

III. Propagation de paquet d'ondes

III.1 Principe

La méthode de calcul que nous utilisons est une méthode de propagation de paquet d'onde. Elle repose sur la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Le Hamiltonien est celui d'un électron en champ électrique qui interagit avec un noyau via un potentiel coulombien. Pour des atomes non-hydrogénoïdes nous utilisons des potentiels modèles qui prennent en compte le défaut quantique des différents états ℓ. La résolution numérique se fait sur une grille spatiale et temporelle. Elle utilise la méthode dite du « split-operator » qui permet la transformation du Hamiltonien en produits d'opérateurs qui sont appliqués successivement à la fonction d'onde électronique.

III.2 Evolution temporelle de la fonction d'onde

À un temps t et pour une position $\vec{r}$, la fonction d'onde $\psi(\vec{r},t)$ du système vérifie l'équation de Schrödinger (en u.a.)

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t)=H\psi(\vec{r},t) \tag{3.6}$$

et peut être donnée par :

$$\psi(\vec{r},t)=U(t,t_0)\psi(\vec{r},t_0) \tag{3.7}$$

où $\psi(\vec{r},t_0)$ est la fonction d'onde initiale, au temps initial t_0, et $U(t,t_0)$ est l'opérateur d'évolution au cours du temps donné par:

$$U(t,t_0)=1-i\int_{t_0}^{t}HU(t',t_0)dt' \tag{3.8}$$

Comme le Hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps dans notre cas, $U(t,t_0)$ peut alors s'écrire :

$$U(t,t_0) = e^{-iH(t-t_0)} \tag{3.9}$$

Un paquet d'onde initial $\psi(\vec{r},t_0)$ à l'instant initial t_0 est propagé ensuite jusqu'à un temps ultérieur t en appliquant à chaque pas temporel Δt l'opérateur d'évolution $U(t,t+\Delta t)$.

III.3 Résolution de l'équation de Schrödinger

Pour résoudre l'équation de Schrödinger non-stationnaire

$$i\frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = H\ \Psi(\vec{r},t) \tag{3.10}$$

On considère la Hamiltonien suivant

$$H = H_{at} + H_F + H_{\text{int}} \tag{3.11}$$

Où H_{at} est la partie atomique donnée par :

$$H_{at} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L^2}{2r^2} + V(r) \tag{3.12}$$

avec L l'opérateur moment cinétique orbital et $V(r)$ le potentiel d'interaction entre l'électron de valence et le reste de l'atome.

H_F est la partie qui correspond au potentiel Stark Fz et est donnée par :

$$H_F = F\ z = F\ r\cos\theta \tag{3.13}$$

avec F le champ électrique extérieur et θ l'angle entre le vecteur position $\vec{r}$ et l'axe des z.

H_{int} est l'opérateur définissant l'interaction avec l'impulsion laser.

Ainsi la fonction d'onde $\Psi(\vec{r},t)$ qui décrit l'état de l'électron excité à l'énergie E peut être donnée, en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre, par:

$$\Psi(\vec{r},t)=\Phi(\vec{r})e^{-iE_0t}+\psi(\vec{r},t)e^{-iEt} \tag{3.14}$$

Où Φ représente la fonction d'onde de l'état lié initial, au temps t_0 et une énergie E_0, et vérifie l'équation suivante :

$$H_{at}\Phi=E_0\Phi \tag{3.15}$$

En combinant les équations (3.10) et (3.14), on obtient :

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t}-\left(H_{at}-E+Fz\right)\psi=S(\vec{r},t) \tag{3.16}$$

Le paquet d'onde initial est défini par le terme source suivant:

$$S(\vec{r},t)=e^{-\frac{t^2}{\Delta t_{pulse}^2}}S(r)Y_\ell^m \tag{3.17}$$

Où $S(r)$ est la dépendance radiale pour la fonction d'onde initiale prise proche de la dépendance radiale des fonctions d'ondes associées aux niveaux de l'hydrogène :

$$S(r)=r^2e^{-2r} \tag{3.18}$$

L'impulsion laser est modélisée par une enveloppe temporelle de gaussienne de largueur Δt_{pulse}. L'harmonique sphérique (ℓ, m) peut être directement reliée à la transition électromagnétique puisqu'elle fixe la symétrie de l'état excité (état initial de la propagation).

La résolution de l'équation (3.16) via (3.7 et 3.9) donne, en première approximation, le propagateur [9]:

$$\psi(t+\Delta t)=\frac{\left[1+i\frac{\Delta t}{2}\left(H_{at}+Fz-E\right)\right]}{\left[1-i\frac{\Delta t}{2}\left(H_{at}+Fz-E\right)\right]}\psi(t)+\left[-i\Delta t+\frac{\Delta t^{2}}{2}(H_{at}+Fz-E)\right]S(\vec{r},t+\frac{\Delta t}{2}) \qquad (3.19)$$

Le premier terme correspond à l'approximant de Padé au premier ordre de l'opérateur $\exp\left(-i(H_{at}+Fz-E)\Delta t\right)$ et peut être séparé par la méthode du split-operator de la manière suivante [9] :

$$\frac{\left[1+i\frac{\Delta t}{2}\left(H_{at}+Fz-E\right)\right]}{\left[1-i\frac{\Delta t}{2}\left(H_{at}+Fz-E\right)\right]}\psi(t)=e^{-i\left(H_{at}-E+Fz\right)\Delta t}\psi(t)=e^{-iFz\frac{\Delta t}{2}}e^{-i\left(H_{at}-E\right)\Delta t}e^{-iFz\frac{\Delta t}{2}}\psi(t) \qquad (3.20)$$

Le premier opérateur agit uniquement sur la partie angulaire de la fonction d'onde, et la seconde partie uniquement sur la partie radiale. Afin d'appliquer les termes exponentiels séparés à la fonction d'onde, ils doivent être linéarisées. En utilisant la forme d'un approximant de Padé de l'ordre [2,2], et la linéarisation canonique, l'opérateur champ électrique peut être donné par [9]:

$$e_{[2,2]}^{-iFz\frac{\Delta t}{2}}=\left[\frac{1-iFza\frac{\Delta t}{2}}{1+iFza\frac{\Delta t}{2}}\right]\left[\frac{1-iFzb\frac{\Delta t}{2}}{1+iFzb\frac{\Delta t}{2}}\right]+o\left(\Delta t^{4}\right) \qquad (3.21)$$

avec $a=\left(1/2+i\sqrt{3}/6\right)$ et $b=\left(1/2-i\sqrt{3}/6\right)$

Ainsi le terme exponentielle de la partie radiale de l'opérateur peut être donné par l'approximant de Padé de l'ordre [1, 1] suivant :

$$e_{[1,1]}^{-i\left(H-E\right)\Delta t}=\frac{\left(1-i\left(H_{at}-E\right)\frac{\Delta t}{2}\right)}{\left(1+i\left(H_{at}-E\right)\frac{\Delta t}{2}\right)}+o\left(\Delta t^{2}\right) \qquad (3.22)$$

En injectant les équations (3.20), (3.21) et (3.22) dans l'équation (3.19), on obtient le propagateur:

$$\psi(t+dt)=\left[\frac{1-iFza\frac{\Delta t}{2}}{1+iFza\frac{\Delta t}{2}}\right]\left[\frac{1-iFzb\frac{\Delta t}{2}}{1+iFzb\frac{\Delta t}{2}}\right]\left[\frac{\left(1-i(H_{at}-E)\frac{\Delta t}{2}\right)}{\left(1+i(H_{at}-E)\frac{\Delta t}{2}\right)}\right]$$

$$.\left[\frac{1-iFza\frac{\Delta t}{2}}{1+iFzb\frac{\Delta t}{2}}\right]\left[\frac{1-iFzb\frac{\Delta t}{2}}{1+iFzb\frac{\Delta t}{2}}\right]\psi(t)+ \tag{3.23}$$

$$\left[i\Delta t+\frac{\Delta t^2}{2}(H_{at}+Fz-E)\right]S\left(\vec{r},t+\frac{\Delta t}{2}\right)$$

En raison de la symétrie du problème, l'angle φ autour de l'axe des z n'intervient pas dans le calcul qui se déroule sur une grille à deux dimensions (k,ℓ). k est la coordonnée radiale et ℓ définit la dépendance angulaire de ψ en sommant sur les moments orbitaux de ses harmoniques sphériques $\psi(t)\equiv\sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}}\psi_{k\ell}Y_{\ell}^{m}$. Ainsi c'est la partie champ électrique $Fz = Fr\cos(\theta)$ de l'opérateur d'évolution qui agit sur la dépendance angulaire de ψ où à chaque pas de temps, on a [10]:

$$\cos(\theta)Y_{\ell}^{m}=\sqrt{\frac{(\ell+m+1)(\ell-m+1)}{(2\ell+3)(2\ell+1)}}Y_{\ell+1}^{m}+\sqrt{\frac{(\ell+m)(\ell-m)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}}Y_{\ell-1}^{m} \tag{3.24}$$

Tandis que les autres termes de l'opérateur d'évolution (termes cinétique, centrifuge, coulombien ainsi que le potentiel modèle du cœur électronique proposé par M. Aymar [11]) agissent sur la dépendance radiale de ψ:

$$-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}+\left[-\frac{Z_{\ell}(r)}{r}-\frac{\alpha_d}{2r^4}\left(1-e^{-(r/r_c)^3}\right)^2\right] \tag{3.25}$$

Où α_d est la polarisabilité dipolaire du cœur électronique et r_c est le rayon tel que pour $r \leq r_c$ le potentiel vu par l'électron de valence n'est plus en $-1/r$. La charge effective $Z_\ell(r)$ s'écrit ainsi [12, 13] :

$$Z_\ell = 1 + (Z-1)e^{-\alpha_\ell^{(1)} r} + \alpha_\ell^{(2)} r e^{-\alpha_\ell^{(3)} r} \tag{3.26}$$

III.4 Le photocourant électronique

A une position $\vec{r}$, le courant de densité de probabilité électronique est défini par :

$$J(\vec{r},t) = \frac{1}{2i}\left[\psi(\vec{r},t)^* \frac{d\psi(\vec{r},t)}{dr} + \psi(\vec{r},t)\frac{d\psi^*(\vec{r},t)}{dr}\right] \tag{3.27}$$

Ainsi à un instant *t*, le paquet d'ondes « instantané » peut être obtenu en traçant l'image correspondant à la matrice à deux dimensions (ρ, z) du module carré de la fonction d'onde à cet instant t :

$$\Psi(\rho,z) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \psi(k,\ell) Y_\ell^m(\cos\theta) \tag{3.28}$$

tel que $\cos\theta = z/r$, k soit la partie entière de $n\sqrt{r/r_0}$ et $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$.

La densité électronique en deux dimensions dans le plan (ρ, z) est obtenue en intégrant le module carré da la fonction d'onde $|\Psi(\rho,z)|^2$ sur l'angle φ (on multiple $|\Psi(\rho,z)|^2$ par $2\pi\rho$).

Dans une expérience de microscopie de photoionisation, le détecteur est placé perpendiculairement à l'axe des z à quelques centimètres de la source. Cette expérience consiste à visualiser le photocourant électronique asymptotique qui représente le module carré de la fonction d'onde selon la coordonnée parabolique ξ. Afin de pouvoir comparer le photocourant électronique radial simulé $\rho|\Psi_{sim}(\rho)|^2$ avec le photocourant radial expérimental $R\,P_{\exp}(R)$, il faut donc propager les paquets d'ondes jusqu'à une distance z macroscopique

(plus que 20 000 u.a. ~ 1 μm de la source) jusqu'à ce que l'influence du potentiel coulombien soit négligeable et les interférences dans les paquets d'ondes n'évoluent plus en fonction de la distance de propagation.

III.5 Paramètres initiaux de fonctionnement

Les paramètres qui doivent être fixés pour effectuer une propagation sont détaillés dans la thèse d'Antoine Ollagnier [9] et nous pouvons les classer en deux catégories : paramètres spatiaux et paramètres temporels.

III.5.1 Paramètres spatiaux

La grille sur laquelle nous propageons le paquet d'ondes est définie par un rayon maximal r_0, un pas spatial du calcul et un nombre n de points radiaux. En général, r_0 doit être typiquement plus grand que $2\,r_{ps}$ (r_{ps} est le rayon du point-selle) puisque nous nous intéressons à l'éjection de l'électron de l'atome. Dans le cas de la comparaison avec les résultats expérimentaux, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, r_0 doit être suffisamment grand (plus que 20 000 u.a.) pour atteindre la situation asymptotique. Le pas spatial est en racine carré de la coordonnée radiale. Il doit être petit entre r_c (le rayon classique r_c que peut parcourir l'électron dans le sens $z > 0$) et r_{ps} où se concentre le plus grand nombre de ventres et de nœuds du paquet d'ondes, et plus grand sur le bord de la grille. Les valeurs minimums et maximums du pas spatial peuvent être données par $\mathrm{r}_0/\mathrm{n}^2$ et $2\mathrm{r}_0/\mathrm{n}$ respectivement [9].

Pour que le calcul converge, le nombre de points radiaux nécessaires pour la discrétisation de la grille doit être suffisamment grand. Sa valeur minimum est donnée par $4\mathrm{r}_0\sqrt{2\mathrm{r}_\mathrm{o}\mathrm{F}}$ [9]. Pour arrêter la propagation du paquet d'ondes avant le bord de la grille afin d'éviter sa réflexion et donc l'interférence avec les ondes incidents, la méthode consiste à rajouter dans l'opérateur d'évolution un potentiel « absorbant » qui agit entre $r_{coupure} = 0{,}8\,r_0$

et r_0. Ce dernier ne dépend que de r et donc ne se rajoute que dans la partie radiale de l'opérateur d'évolution.

III.5.2 Paramètres temporels

La méthode consiste à lancer un paquet d'ondes initial pendant un intervalle de temps Δt_{pulse} correspondant à la largeur à mi-hauteur du pulse d'excitation et créer ensuite une onde à chaque pas temporel entre $-2\Delta t_{pulse}$ et $2\Delta t_{pulse}$. La durée de propagation doit être suffisamment longue, plus grand que $4\Delta t_{pulse}$, pour qu'on puisse observer la totalité du paquet d'ondes. Les différents paramètres sont liés entre eux, plus le champ électrique est grand, plus l'électron sera accéléré et donc plus le pas temporel devra être petit. La valeur maximale du pas temporel est proche de $1/4r_0F$ [9].

Le moment cinétique maximal de l'électron doit ainsi être bien défini dans nos simulations. En effet, le paquet d'ondes défini initialement (à t_0) par son harmonique sphérique initiale est calculé, à chaque Δt, en sommant sur les valeurs du moment cinétique orbital (de 0 à ℓ_{max}) des différents harmoniques sphériques. Le moment cinétique est directement proportionnel à l'énergie cinétique initiale et à r_0. Plus ces deux paramètres sont importants, plus il faut augmenter la valeur de ℓ_{max}. Au bord de la grille, ℓ_{max} peut être approché par $2r_0\sqrt{E-E_{ps}}$ [9].

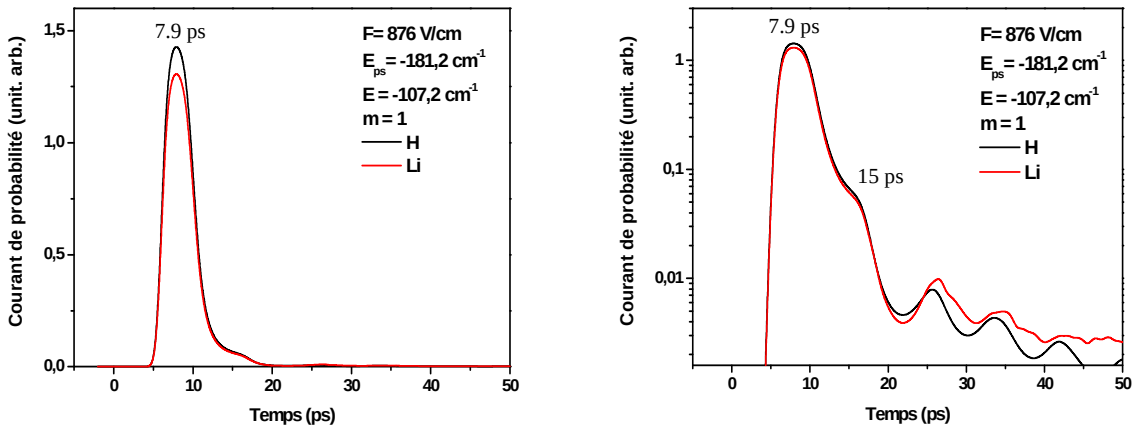
IV. Dynamique électronique

IV.1 Contributions temporelles avec un pulse court

Dans ce paragraphe, nous allons présenter une simulation typique de la propagation, dans le continuum pur (hors résonances), d'une impulsion électronique courte de 1 ps dans le cas de l'hydrogène (Z =1) et du lithium (Z =3). Nous avons réalisé cette simulation dans un champ électrique extérieur F = 876 V/cm, ce qui correspond à une énergie du point-selle E_{ps} = -181.2 cm^{-1}. L'onde initiale est p (ℓ = 1, m = 1) d'énergie -107.2 cm^{-1} et donc, l'énergie

cinétique moyenne donnée initialement au paquet d'ondes est 88 cm^{-1}. Les paramètres spatiaux et temporels initiaux utilisés dans ce calcul sont: r_0 = 8000 u.a., n = 3000 points, Δr_{min} = 0.0009 u.a., Δr_{max} = 5.33 u.a., Δt_{pulse} = 1 ps, t_{final}= 50 ps, Δt = 0.427 fs et ℓ_{max}= 300.

La figure 3.3 représente le flux du courant électronique sortant au cours du temps en échelle linéaire (a) et logarithmique (b). Le flux présente un pic principal à 7.9 ps et une asymétrie temporelle (15 ps) avec une queue jusqu'à plus de 20 ps après le début de la propagation. Ce pic principal correspond classiquement à la partie essentielle du paquet d'onde s'échappant de l'atome. En échelle logarithmique, nous observons trois pics secondaires.



(a) **(b)**

***Figure 3.3: Flux d'électron sortant au cours du temps pour l'atome d'hydrogène et une impulsion initiale de 1 picoseconde* [*échelle des ordonnées linéaire (a) et logarithmique (b)*].**

Dans l'atome d'hydrogène (Z = 1), la symétrie parabolique est bien conservée et le seul mécanisme qui permet à l'électron de s'échapper de manière « retardée » (les pics secondaires) est l'effet tunnel [9, 14]. La probabilité de ces derniers est bien moindre que celles qui s'échappent directement au-dessus de la barrière de potentiel.

Dans l'atome de lithium (Z = 3), comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, la présence du cœur électronique de taille finie brise la symétrie parabolique en donnant naissance à une nouvelle forme d'ionisation (autoionisation) [14, 15]. En effet, après avoir diffusé sur le noyau, une partie du paquet d'ondes piégée initialement dans le potentiel

pourra transiter d'orbites fermées à des orbites ouvertes et s'échapper ainsi de l'atome par-dessus de la barrière de potentiel. Ces ondes rediffusées par le cœur électronique se manifestent par des pics secondaires retardés dans le flux d'électrons. Dans le cas non-hydrogénoïde, l'échappement des ondes piégées par la rediffusion sur le cœur électronique est plus important que par l'effet tunnel.

Quelque soit l'atome étudié (hydrogénoïdes ou non-hydrogénoïdes), le flux d'électrons contient donc un premier pic principal dominant. Nous nous intéressons dans ce paragraphe à la partie essentielle du paquet d'ondes s'échappant le long de ce pic. Les images de paquets d'ondes instantanés sont présentées dans la figure 3.4. Ces paquets d'ondes représentent, à un instant t donné, la densité de probabilité électronique $\rho|\psi|^2$ dans le plan (ρ, z).

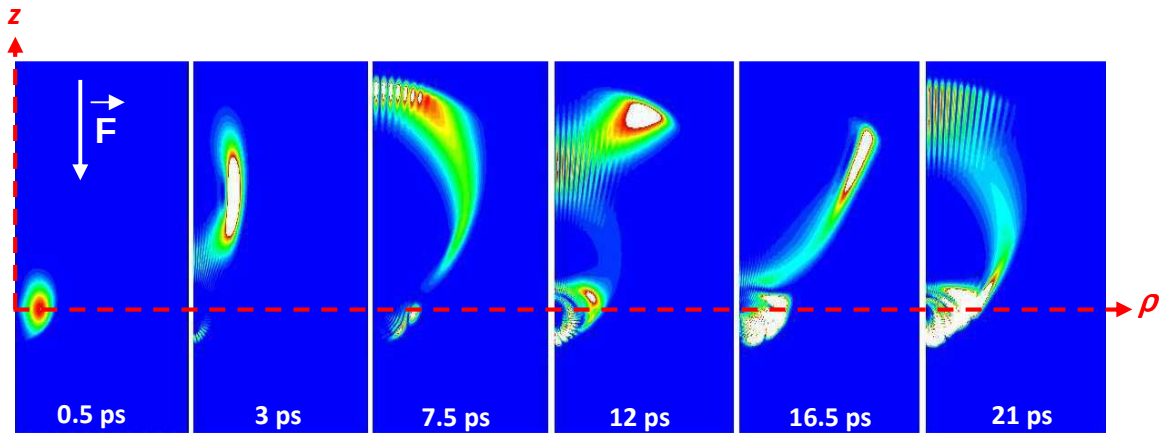


Figure 3.4 : Densité de probabilité électronique $\rho|\psi|^2$ dans le plan (ρ, z) au cours du temps pour l'atome d'hydrogène et l'atome de lithium. L'impulsion électronique initiale est courte de 1 ps.

La figure ci-dessus montre que le paquet d'ondes est initialement (à t_0) sphérique et se propage, de façon isotrope, dans toutes les directions. À t = 3 ps, il s'ouvre et s'échappe en un lobe large et intense en direction du point-selle (z < 0). Il ne rencontre donc pas la barrière de potentiel infinie qui, au contraire, reflète la partie propagée dans la direction opposée (z > 0). À t = 7.5 ps, il dépasse le point-selle et s'échappe de l'atome. Cette contribution correspond au sommet du pic principal du flux électronique sortant. À t = 12 ps, une seconde contribution due aux électrons réfléchis par le potentiel infini commence à s'échapper de l'atome. Ainsi une partie du paquet d'ondes ayant été réfléchie par la barrière de potentiel finie au niveau du

point-selle reste piégée dans le potentiel. Elle se manifeste sur cette image par la présence d'un anneau de rayon ~ 2000 u.a. À t > 12 ps, plusieurs contributions faibles s'échappent successivement de l'atome. Elles se situent soit sur l'extérieur (t = 16.5 ps) soit vers l'intérieur (t = 21 ps) le long de l'axe des z. Ces contributions sont dues aux électrons indirects qui sont responsables de l'asymétrie temporelle du pic principal du flux électronique. Puisque $E > E_{dir} = -135\text{cm}^{-1}$, il y a donc classiquement trois types de trajectoires comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre: trajectoires directes, trajectoires indirects et des trajectoires fermées ($\beta < \beta_c$).

IV.2 Construction des lobes d'interférences

Expérimentalement, notre laser a une résolution spectrale qui correspond au mieux à un temps de cohérence de quelques dizaines de ps. La série d'images présentée dans le paragraphe précédent, prise avec une impulsion très courte de 1 ps, présente un délai entre les différents types de trajectoires de quelques dizaines de ps au maximum et ne correspond donc pas à la situation dans laquelle sont réalisées les expériences de microscopie de photoionisation. L'effet d'une impulsion plus longue est d'exciter de manière cohérente l'ensemble des structures dont nous avons discuté précédemment.

La figure 3.5 montre la propagation d'un paquet d'ondes intégré (au cours du temps) de l'atome d'hydrogène, créé pour une énergie de -120 cm^{-1} et dans un champ F = 600V/cm. L'onde initiale est s (ℓ = 0, m = 0) et son énergie cinétique initiale est de 30 cm^{-1}. L'impulsion initiale est 100 ps et les autres paramètres sont identiques à ceux de la figure 3.4.

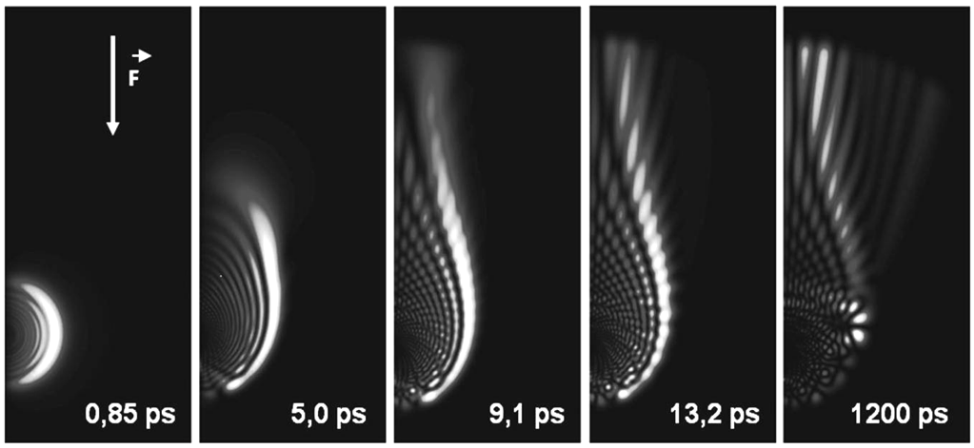


Figure 3.5 : Densité de probabilité $\rho\left|\psi(\rho,z)\right|^2$ ***intégrée au cours du temps pour l'atome d'hydrogène. Le paquet d'ondes est créé avec une impulsion électronique de 100 ps et une énergie initiale de -120 cm^{-1}. Les temps sont indiqués par rapport au début de la propagation.***

Au début de la propagation, le paquet d'ondes est constitué d'une onde sphérique *s* créées pendant la durée de l'impulsion initiale Δt_{pulse} = 100 ps et se propage dans toutes les directions jusqu'à qu'il rencontre les barrières (finie et infinie) du potentiel. La différence de phase entre les ondes incidentes et les ondes réfléchies par le potentiel crée une figure d'interférence donnant la naissance de nœuds radiaux dans le paquet d'ondes. L'interférogramme du paquet d'ondes se structure essentiellement entre r_c ($z > 0$) et r_{ps} ($z < 0$) (image à t = 5.0 ps). Sous l'influence du champ électrique, le paquet d'ondes structuré radialement se propage du côté du point-selle ($z < 0$) et présente ainsi une large frange brillante extérieure correspondant au rayon classique d'accumulation des points de rebroussements des trajectoires (image t = 9,1 ps).

Après avoir dépassé le point-selle, la partie du paquet d'ondes réfléchie toujours par la barrière infinie du potentiel rediffuse dans le potentiel coulombien en formant un second système d'interférence. Ce dernier se manifeste par la naissance d'une nouvelle série de franges qui apparaissent comme des nœuds angulaires (image à t = 13,2 ps). Le paquet d'ondes se propage ensuite vers le détecteur en formant des franges centrales intenses correspondant aux ondes échappées directement du potentiel et des franges de faible intensité correspondant aux ondes rediffusées par la barrière potentiel infinie (image à t = 1200 ps).

V. Evolution du paquet d'ondes avec l'énergie

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'évolution de l'interférogramme en fonction de l'énergie de l'onde initiale. Les nombreuses simulations que nous avons réalisées dans les conditions expérimentales (impulsion initiale longue et grande distance de propagation), montrent que la propagation du paquet d'ondes dans le continuum pur (hors résonances) est identique quel que soit l'atome étudié. Le paquet d'ondes propagé sonde en énergie le continuum composé d'états instables de durée de vie quasi-nulle. La figure 3.6 montre une série de propagations de paquet d'ondes dans le continuum (hors résonances). Cette série correspond à l'atome de lithium (Z = 3). Elle est simulée pour différentes énergies allant du point-selle jusqu'à la limite d'ionisation en champ nul. Le champ électrique utilisé est F = 876 V/cm, ce qui correspond à une énergie de point-selle E_{ps} = -182 cm^{-1} et une énergie seuil de trajectoires directes E_{dir} = -143 cm^{-1}. L'onde initiale est l'onde p (ℓ = 1, m = 1), r_0 = 25 000 u.a., Δt_{pulse} = 20 ps et t_{final} = 200 ps.

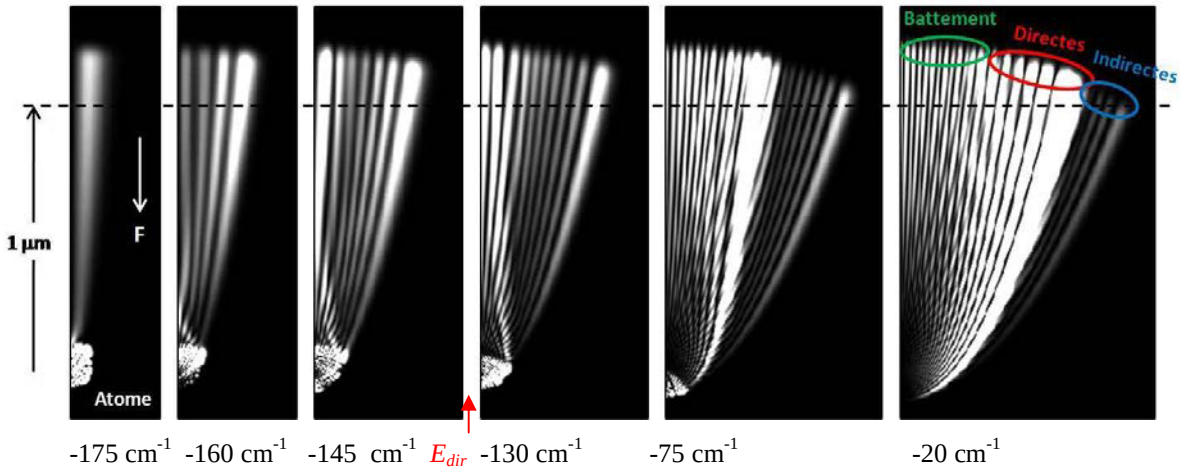


Figure 3.6 : Propagation d'un paquet d'ondes de Li (F=876 V/cm, m=1) dans le continuum pour différentes énergies allant de E_{ps} jusqu'à E_0. Les franges apparaissent continûment avec l'énergie.

La série de la figure 3.6 montre que juste au-dessus de E_{ps}, le lobe d'interférence radial extérieur crée entre r_c et r_{ps} (voir figure 3.5) se prolonge en une frange brillante s'échappant, du coté du point-selle, au-dessus de la barrière finie de potentiel. En augmentant

l'énergie, de nouvelles franges apparaissent à l'extérieur de cette frange brillante à partir des autres lobes d'interférence angulaires. Ces franges apparaissent après la frange centrale, leur intensité est plus faible, leur nombre augmente avec l'énergie entre E_{ps} et E_{dir}, et sont dues aux trajectoires indirectes correspondant à la partie du paquet d'ondes réfléchie par la barrière infinie du potentiel $V(\xi)$. Il s'agit aussi d'une partie du paquet d'ondes échappé par la rediffusion sur le cœur électronique de Li. A une distance de propagation supérieure à 1 μm l'interférogramme est stable et correspondra à l'image observé expérimentalement sur un détecteur sensible en position.

Juste au-dessous de l'énergie du seuil d'apparition des trajectoires directes E_{dir}, la frange centrale brillante s'écarte de l'axe des z. Une frange brillante se forme à l'intérieur de la frange centrale (de coté de l'axe des z) à partir du second lobe radial situé initialement, entre - r_c et r_{ps}, à coté intérieur du lobe formant la frange centrale (voir figure 3.5). En augmentant encore l'énergie, les autres lobes radiaux se prolongent en aval du point-selle en formant un second système de franges à l'intérieur de la frange centrale brillante représentant désormais la limite de deux systèmes de franges différentes. Les franges intérieures apparaissent continument avec l'énergie, sont dues aux trajectoires directes correspondant à la partie du paquet d'ondes échappé directement du potentiel, et sont plus intenses que les franges extérieures correspondant aux trajectoires indirectes. Ainsi, au centre, du côté de l'axe des z, nous observons une figure de battement d'interférences entre les trajectoires directes et indirectes. Il est à noter aussi qu'à partir de E_{dir}, le nombre de franges extérieures indirectes diminue progressivement jusqu'à disparaître au-dessus de l'énergie d'ionisation en champ nul.

Le comportement décrit ci-dessus est complètement générale et en parfait accord avec les expériences réalisées sur le Xe ainsi qu'avec les calculs semi-classiques.

VI. Atome d'Hydrogène

VI.1 Onde initiale *s*

VI.1.1 Section efficace totale d'ionisation

Dans le cas général, le paquet d'ondes peut être défini, en chaque instant, comme une superposition d'états instables du continuum pur de durée de vie quasi-nulle et d'états Stark quasi-discrets de durée de vie plus ou moins longue. Pour des énergies et des champs électriques bien déterminés, nos simulations nous permettent de détecter certains états Stark quasi-discrets dans le continuum d'ionisation, sur lesquels l'interférogramme du paquet d'onde est prépondérant. En effet, si on passe par une énergie très proche d'un état quasi-discret, le paquet d'ondes peuple cet état dont le déclin est en $e^{-t/\tau}$ et donc le flux d'électron sortant sera le produit de convolution entre ce déclin et la gaussienne e^{-t^2/t_{pulse}^2} correspondant à l'impulsion initiale. En intégrant le flux d'électron au cours du temps, on obtient alors l'équivalent d'une section efficace totale d'ionisation.

La figure 3.7 représente la section efficace total d'ionisation simulée pour l'atome d'hydrogène dans un champ électrique F = 876 V/cm (E_{ps} = -182 cm^{-1}) en propageant une onde initiale s (ℓ = 0, m = 0). L'impulsion initiale utilisée est Δt_{pulse} = 250 ps ainsi que le temps et la distance de propagation sont t_{final} = 2000 ps et r_0 = 8000 u.a. respectivement. Cette section efficace totale montre le couplage des états Stark quasi-discrets avec le continuum d'ionisation. On remarque ainsi que ces résonances Stark sont équidistantes à intervalles énergétiques ΔE réguliers espacés d'environ 3.5 cm^{-1}. Sur la résonance, le paquet d'ondes est la superposition du fond d'ionisation avec un état parabolique discret que l'on peut labeliser $\left|n, n_1, n_2\right\rangle$ à l'aide d'un calcul perturbatif au second ordre (cf. chapitre 1).

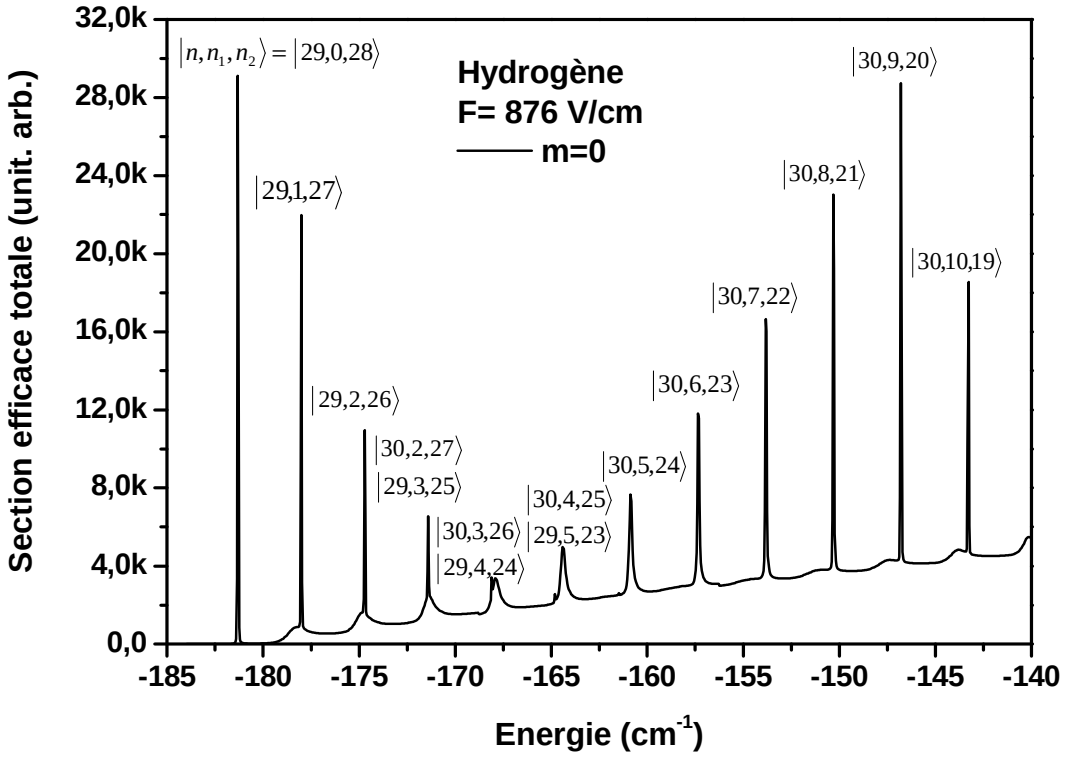


Figure 3.7 : Section efficace totale d'ionisation de l'hydrogène calculée pour une onde initiale *s* (ℓ = 0, *m* = 0) ***dans un champ électrique de 876 V/cm. Les unités en ordonnées n'ont pas d'importance (valeurs relatives). Au-dessus de chaque résonance, nous nommons les états paraboliques*** $|n,n_1,n_2\rangle$ ***correspondants.***

VI.1.2 Effet de résonance

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'effet des résonances. Nous allons étudier, comme exemple, la résonance $|30,6,23\rangle$ correspondant à l'énergie -157,36 cm^{-1}. Cette résonance correspond à un état rouge, il provient de l'état quantique *n* = 30 dont la fonction d'onde possède 6 nœuds selon la coordonnée parabolique confinée ξ. La figure 3.8 montre que les courants de photoélectrons s'échappant de l'atome, en fonction du temps, sur la résonance -157.36 cm^{-1} et autour de la résonance (juste avant -157,84 cm-1 et juste après -156,76 cm-1) sont radicalement différents.

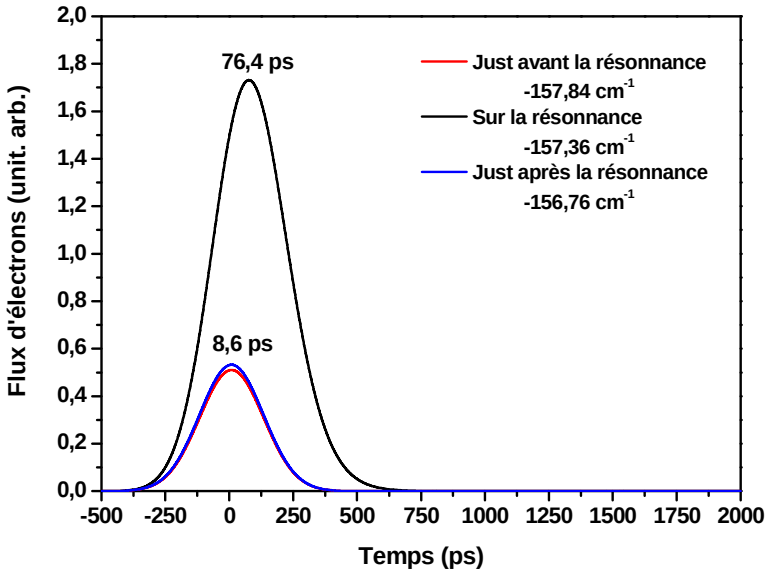


Figure 3.8 : Sur la résonance à -133,38 cm^{-1}, le pic du maximum de courant d'électrons sortant est retardé de 67,8 ps, et des électrons continuent de s'échapper plusieurs centaines de picosecondes après l'excitation.

Hors résonance, le maximum du flux électronique sortant est situé 8.6 ps après l'excitation. En revanche sur la résonance à -157.36 cm^{-1}, le flux est un peu dissymétrique, son maximum est situé 76.4 ps après l'excitation soit 67,8 ps de plus que hors résonance. La résonance se caractérise par la présence d'électrons très retardés et par une intensité du flux électronique beaucoup plus forte. Il s'agit de la convolution entre l'impulsion électronique initiale et d'une courbe de déclin exponentielle de temps caractéristique environ 250 ps, qui manifeste la présence d'un état résonnant.

Dans le continuum pur (hors résonances), le nombre de lobes d'interférence dans la gamme d'énergie correspondant à cette résonance est cinq. Il s'agit de la partie du paquet d'ondes qui s'échappe directement du potentiel et qui correspond à une superposition d'état de durée de vie quasi-nulle. Rappelons que la contribution du fond d'ionisation est déterminée uniquement par l'énergie en excès au-dessus du seuil et le champ électrique. L'aspect du paquet d'ondes hors et sur la résonance est représenté dans la figure 3.9.

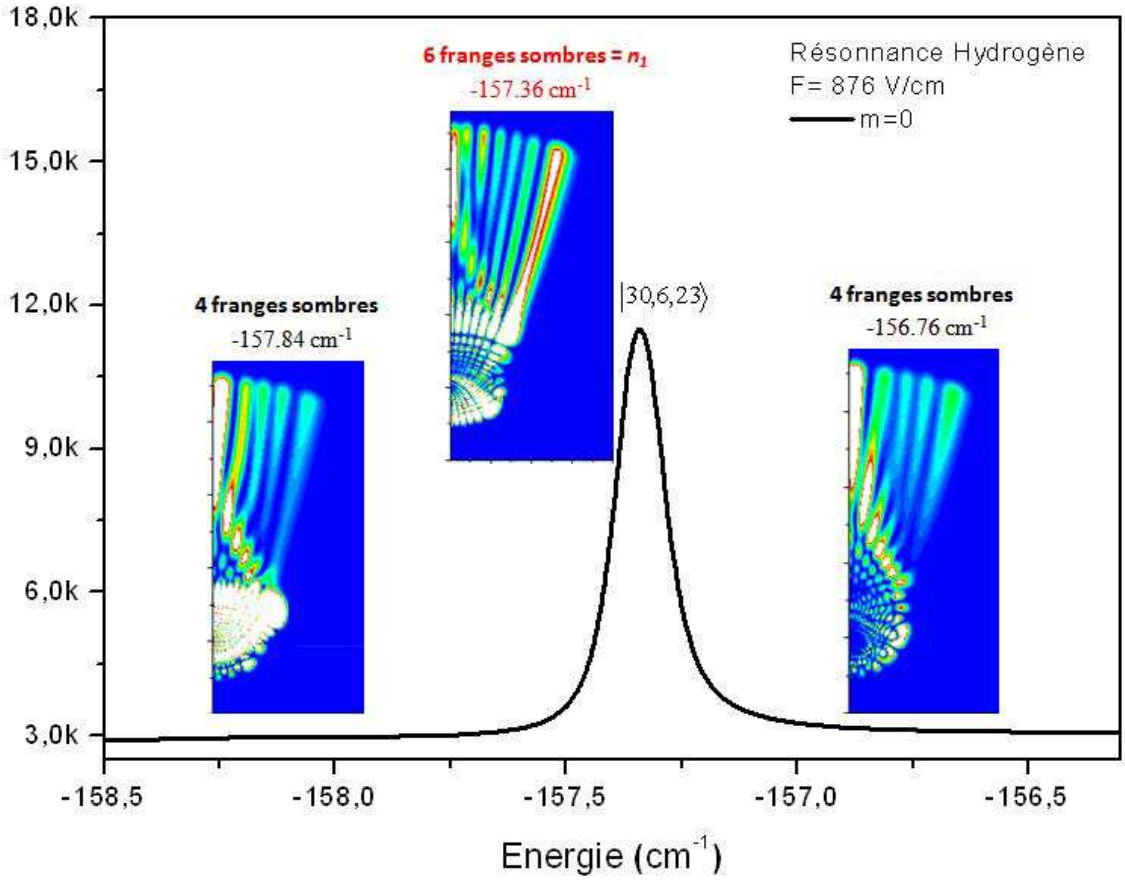


Figure 3.9 : paquet d'ondes sur la résonance et autour de la résonance. L'état résonnant $|30,6,23\rangle$ ***domine la formation de l'interférogramme en E = -157,36 cm^{-1} avec une contribution de sept franges au lieu des quatre données par le fond d'ionisation à cette énergie.***

La figure ci-dessus montre que le nombre de franges brillantes de paquet d'onde autour (juste avant et juste après) de la résonance est en bon accord avec le nombre de lobes d'interférence du fond d'ionisation à cette gamme d'énergie. En revanche, ce n'est absolument pas le cas sur la résonance où le paquet d'ondes possède sept (et pas cinq) franges brillantes. Ainsi le nombre de franges sombres sur la résonance est égale au nombre quantique parabolique n_1 selon la coordonnée confinée ξ. La contribution de l'état résonnant est en effet donnée par la partie du paquet d'ondes correspondant à des électrons retardés ayant une durée de vie plus ou moins longue. Lorsque cette dernière contribution est dominante, il est possible en microscopie de photoionisation, en se plaçant sur une résonance fine, d'obtenir une image correspondant à l'état parabolique résonnant et dont le nombre de franges dépend directement du nombre quantique parabolique n_1.

La figure 3.9 montre ainsi que la résonance à -157.36 cm^{-1} est, plus de la contribution du fond d'ionisation, une superposition de deux états Stark quasi-discrets : l'état rouge $|30,6,23\rangle$ et l'état bleu $|25,19,5\rangle$. Proche de cette énergie (-157.36 cm^{-1}), correspond l'énergie de la limite d'ionisation E_{ps} (n_1 = 6) [chapitre1], l'état bleu ayant n_1 = 19 reste donc piégé, ne contribue pas aux lobes d'interférences et c'est seulement l'état rouge ayant n_1 = 6 s'échappe et domine l'interférogramme du paquet d'ondes en formant six franges sombres égales au nombre de nœuds n_1 = 6 de la fonction d'onde à cet état. Il est à noter que le paquet d'ondes juste avant la résonance à -157,84 se superpose aussi avec l'état Stark bleu $|29,8,20\rangle$ mais cet état reste piégé et ne contribue pas aux franges d'interférences.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1, pour un nombre quantique n_1 donné, le nombre quantique n_2 selon η acquiert une valeur maximale avant de perdre tout son sens quand la condition $E > -2[Z_2(n_1)F]^{1/2} = 2[(1-Z_1(n_1))F]^{1/2}$ sera remplie. Tandis que le spectre correspondant au nombre quantique n_1 continue à évoluer dans le continuum d'ionisation où les états instables de continuum et les états Stark quasi-discrets, correspondants aux différentes valeurs de n_1, coexistent. Le photocourant radial peut être expliqué par la contribution de l'onde de nombre quantique n_1 que Kondratovich et Ostrovsky mettent sous la forme suivante [2, 6, 16, 17] :

$$\psi_{n_1} \propto \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi\eta}} e^{im\phi} \chi_{1n_1m}(\xi)\chi_2(\eta) \tag{3.29}$$

Pour l'atome d'hydrogène, lorsque m est fixe et en absence de résonances, la densité de photocourant $j_{\eta=ct}(\xi)$ à une distance macroscopique peut s'écrire :

$$j_{\eta=ct,BG}(\xi) \propto \left| \sum_{n_1=0}^{n_1^o} c_{n_1} \chi_{1,n_1}(\xi) \right|^2 \tag{3.30}$$

où la condition $E > -2[Z_2(n_1)F]^{1/2}$ est remplie pour tous les n_1 dans l'intervalle $0 \le n_1 \le n_1^o$. Il s'avère que $j_{\eta=ct,BG}(\xi)$, ayant la forme d'un interférogramme, est dominé par $\chi_{1,n_1^o}(\xi)$. Par conséquent, la densité du fond donnée par l'équation (3.30) présente un certain nombre n_1^o de franges qui augmente lentement avec l'énergie.

La présence d'un état quasi-discret avec un nombre quantique parabolique $n_1 = N_1 > n_1^{o}$, pour laquelle n_2 est également significatif, modifie la densité de photocourant en :

$$j_{\eta=ct,BG+RES}(\xi) \propto \left| \sum_{n_1=0}^{n_1^o} c_{n_1} \chi_{n_1}(\xi) + a_{N_1,n_2} \mathrm{X}_{N_1>n_1^o}(\xi) \right|^2 \tag{3.31}$$

La théorie Hydrogénoïde prédit que pour une résonance assez fine, si l'état résonnant a une durée de vie longue par rapport à la dynamique du paquet d'ondes dans ce potentiel, sa fonction d'onde domine l'interférogramme en aval du point-selle. Par conséquent, sur la résonance, la densité de photocourant $j_{\eta=ct,BG+RES}$ expose N_1 franges dont leur nombre diminue à n_1^{o} pour des énergies juste avant et juste après la résonance. La superposition cohérente des contributions résonnantes et non-résonnantes dans l'équation (3.31) implique que les effets d'interférence, comme la forte modulation des franges, sont également à prévoir. Le nombre de franges brillantes sur les résonances fines, qui correspond au nombre de nœuds $n_1 = N_1$ de la fonction d'onde suivant ξ, évolue d'une manière monotone avec l'énergie. Les figures 3.10 et 3.11 montrent l'effet de résonance et l'évolution monotone avec l'énergie des franges brillantes sur les résonances. La figure 3.10 correspond à des énergies faibles juste au-dessus du point-selle tandis que la figure 3.11 correspond à des énergies assez loin du point-selle. Chacune de ces résonances est due à l'ionisation d'un état quasi-discret en particulier.

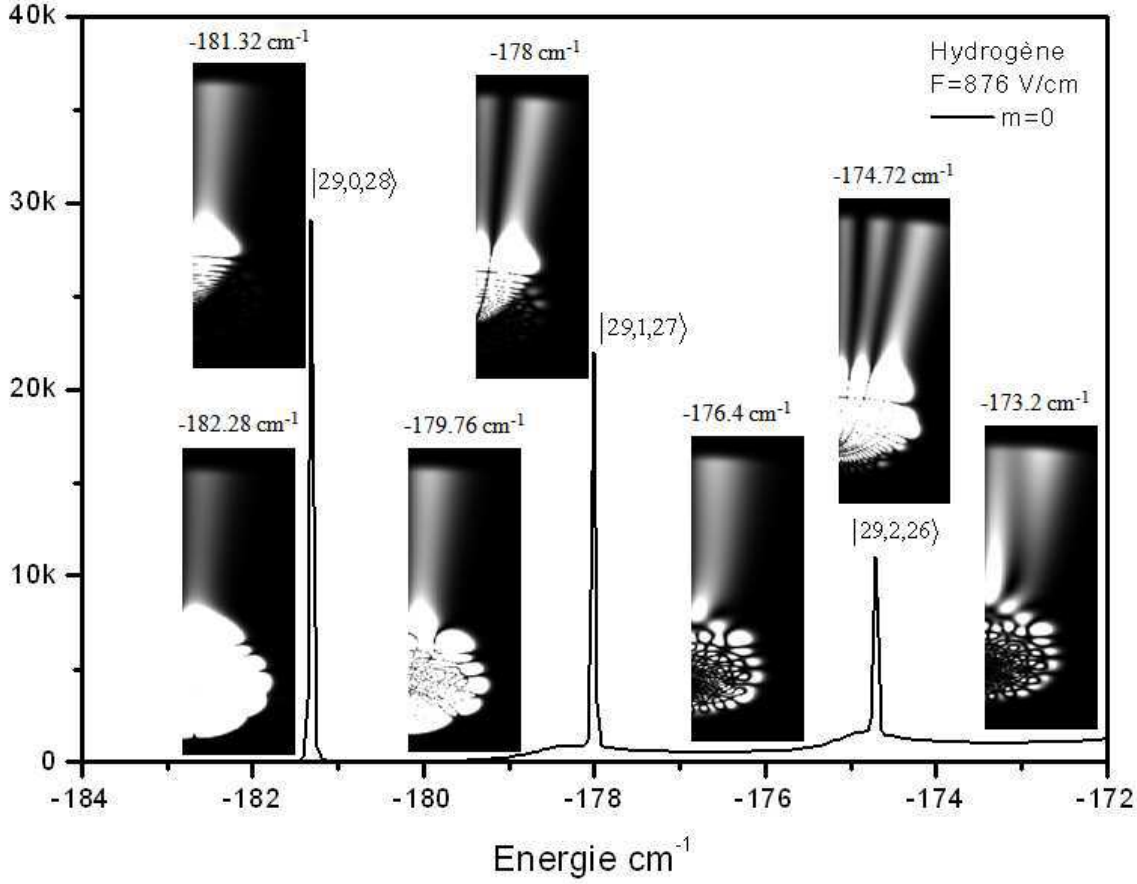


Figure 3.10 : Images du paquet d'ondes sur et autour de trois premières résonances d'hydrogène (m=0). Le nombre de franges brillantes n'est pas le même sur et hors résonances. Sur les résonances, il correspond au nombre n_1 de nœud de la fonction d'onde selon la coordonné confiné ξ, et évolue d'une manière monotone avec l'énergie.

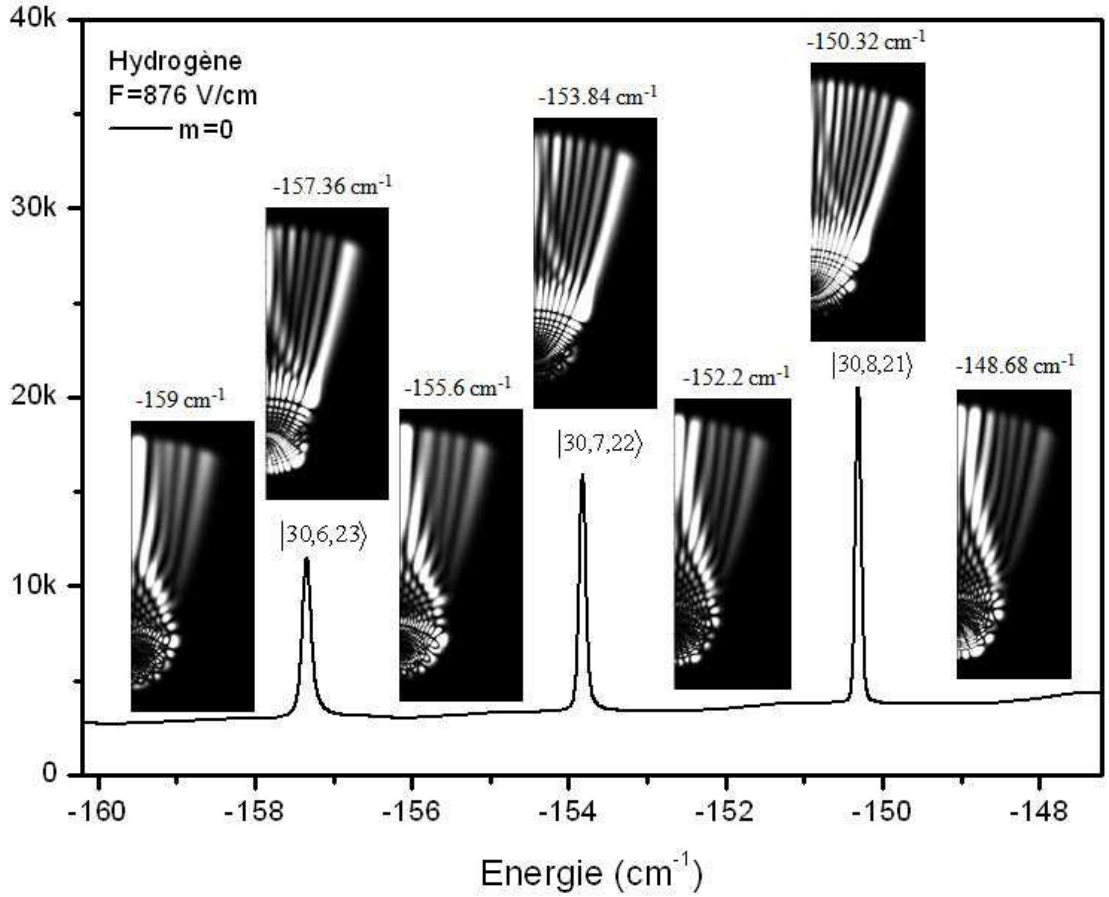


Figure 3.11 : Images du paquet d'ondes sur et autour de trois résonances d'hydrogène (m=0) un peu loin du point-selle. Le nombre de franges brillantes n'est pas le même sur et hors résonances. Sur les résonances, il correspond au nombre n_1 de nœud de la fonction d'onde selon la coordonné confiné ξ, et évolue d'une manière monotone avec l'énergie.

La section efficace totale d'ionisation montre ainsi un couplage entre plusieurs multiplets Stark provenant de nombres quantiques principaux différents. En particulier entre -149 cm^{-1} et -135 cm^{-1}, la section efficace présentée sur la figure 3.12 montre des résonances fines couplées à des résonances larges. Les résonances fines correspondent aux états rouges provenant du multiplet Stark de nombre quantique principal n = 30 tandis que les résonances larges correspondent à la superposition de plusieurs états Stark provenant de nombres quantiques principaux différents. Si on trace les images des paquets d'ondes sur toutes ces résonances, on constate clairement que les résonances fines dominent largement la construction des franges d'interférence.

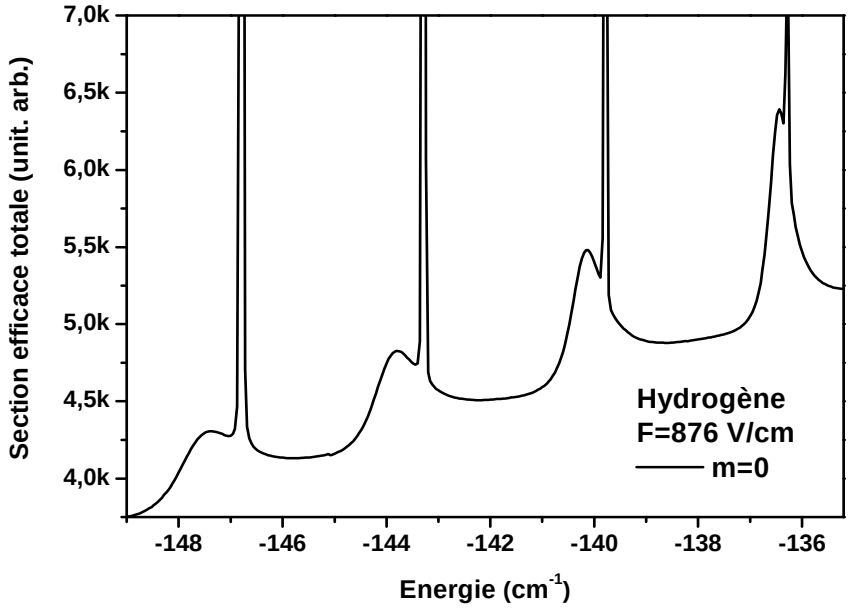


Figure 3.12 : Section efficace totale d'ionisation montre un couplage entre plusieurs multiplets Stark de nombres quantiques principaux différents. Les résonances très fines dominent largement la construction des franges d'interférence.

VI.2 Ondes initiales *p* et *d*

Nous avons effectué des simulations quantiques en propageant différentes ondes initiales *s, p, d*. Le type de l'onde initiale est défini par le moment cinétique ℓ et son projection *m*. Il s'agit expérimentalement de l'état vers lequel l'atome est excité à partir de l'état fondamental $1s^1$. La figure 3.13 représente la section efficace totale de l'hydrogène calculée pour les ondes initiales *s, p* et *d* dans un champ électrique F = 876 V/cm. Les ondes initiales *s, p et d* sont définies respectivement par (ℓ = 0 et m = 0), (ℓ = 1 et m = 1) et (ℓ = 2 et m = 2).

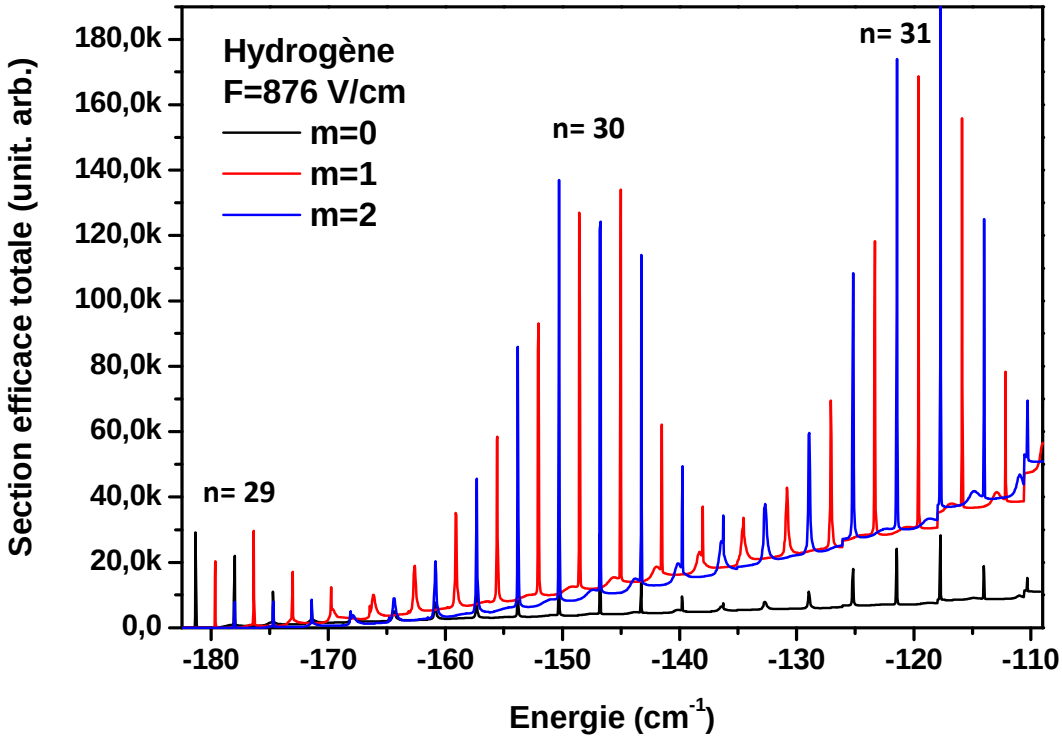


Figure 3.13 : Section efficace totale d'ionisation de l'hydrogène calculée pour les ondes initiales s ***(en couleur noir), p(en couleur rouge) et d(en couleur bleu). Le champ électrique utilisé est de 876 V/cm.***

La section efficace ci-dessus présente trois paquets de résonances fines dans la région énergétique allant du point-selle (~ -182 cm^{-1}) jusqu'à -110 cm^{-1}. Ces trois séries de résonances fines correspondent aux trois multiplets Stark provenant de trois nombres quantiques principaux $n = 29$, $n = 30$ et $n = 31$. Cette gamme d'énergie fait ainsi l'objet de couplage et de superposition des plusieurs états rouges et bleus provenant des nombres quantiques principaux différents mais la plupart de ces états restent piégés et seules les résonances fines dominantes apparaissent. Pour les ondes initiales *p* et *d*, nous avons retrouvé les mêmes résultats que l'onde initiale *s* étudiée dans le paragraphe précédent sauf que la contribution du fond d'ionisation est plus forte et le spectre Stark est décalé de ΔE /2 pour *m* = 1 et de ΔE pour *m* = 2 (voir la figure 3.13). Rappelons que ΔE est l'intervalle énergétique régulier entre les résonances Stark. Les résonances Stark pour *m* = 2 coïncident donc avec

celles du $m = 0$ sauf que le nombre de franges du paquet d'ondes sur les résonances $m = 2$ est, comme le montre la figure 3.14, de moins une par rapport à celui sur les résonances $m = 0$.

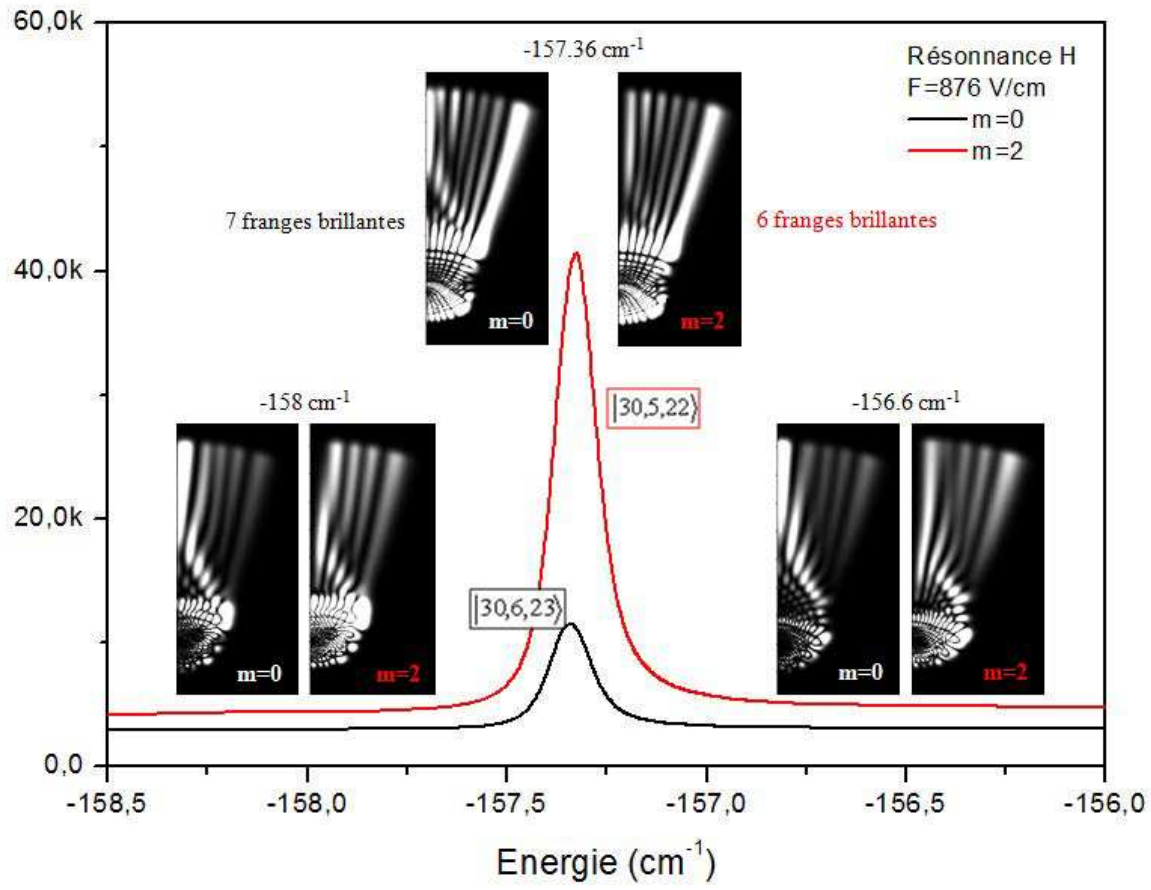


Figure 3.14 : Résonances Stark pour m = 2 et m = 0 coïncident. Effet de résonance existe. Sur la résonance, le nombre de franges du paquet d'ondes pour m = 2 est de moins une par rapport à celui pour m = 0.

VII. Atome non-hydrogénoïde

VII.1 Effet du cœur ionique

Contrairement à ce que nous attendions pour l'hydrogène, l'analyse des résultats expérimentaux obtenus sur l'atome de xénon Xe a montré que le nombre de franges dans les images varie doucement avec l'énergie et indépendamment de la présence ou non des

résonances Stark quasi-discrètes [8]. Ceci n'a essentiellement affecté que le rendement global d'électrons et l'intensité relative des contributions directes et indirectes. Il n'y a donc pas une corrélation directe entre les états Stark et l'interférogramme. L'absence des effets de résonance peut résulter des interactions électrons/électrons à courte portée qui surviennent lorsque l'électron excité pénètre le cœur ionique. En effet, les ondes n'ayant pas assez d'énergie dans la direction η diffusent sur le cœur ionique et créent donc des contributions retardées se manifestant par des pics secondaires dans le flux d'électron.

Dans l'atome d'hydrogène, toutes ces interactions sont absentes. Un pas décisif vers la distinction entre contribution résonante et non-résonante serait donc une expérience de microscopie de photoionisation sur l'atome d'hydrogène. Cependant, réaliser une telle expérience est très délicat : le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène est très élevé, soit 13.6 eV et l'ionisation à 1 ou 2 photons à partir de l'état fondamental n'est pas possible dans notre laboratoire à cause de la limitation de notre système lasers. La préparation dans un état métastable est également difficile en raison de l'effondrement de la durée de vie de ces états métastables en présence d'un champ électrique.

Nous avons donc choisi d'étudier un atome simple, le lithium Li afin de minimiser les effets de cœur. Le lithium a l'avantage d'être un atome léger avec un potentiel d'ionisation faible accessible à nos sources de lumières.

VII.2 Atome de Lithium

Notre but était alors de trouver un modèle atomique proche du modèle hydrogénoïde (ayant le plus petit cœur ionique possible) mais qu'il ait en même temps un potentiel d'ionisation typiquement faible pour qu'on puisse l'ioniser avec notre système lasers. Le meilleur choix était donc l'atome alcalin de lithium Li qui a un petit nombre atomique Z = 3. Le potentiel d'ionisation de son électron externe $2s^1$ est faible, soit 5.39 eV, et cet atome possède un cœur ionique simple ($1s^2$). Le degré de la pénétration dans le cœur ionique peut être évalué par la valeur des défauts quantiques μ_ℓ des séries de Rydberg. Une comparaison entre les défauts quantiques de l'atome de xénon Xe et celles de l'atome de lithium Li est tout à fait indicative. Pour le xénon Xe, $\mu_s \approx 4.0$, $\mu_p \approx 3.5$ et $\mu_d \approx 2.4$ pour *ns*, *np* et *nd* respectivement, tandis que pour le lithium Li les données pertinentes sont $\mu_s \approx 0.4$, $\mu_p \approx 0.05$

et $\mu_d \approx 0.002$ [12, 13]. Afin de bien pouvoir comprendre les résultats expérimentaux obtenus, nous avons fait des simulations quantiques de propagation du paquet d'ondes de lithium dans lequel l'interaction électron/électron est présente quoique limitée. Cette étude va mettre en évidence l'influence de la pénétration de l'électron dans le cœur ionique pour différentes ondes initiales *s, p et d*. Elle présentera ainsi une comparaison entre l'atome de lithium et l'atome l'hydrogène pour chacune des ondes initiales.

VII.2.1 Onde initiale *s*

Nous avons refait le même calcul de l'hydrogène (partie V) mais sur l'atome de lithium en propageant une onde initiale *s* ($\ell = 0$, $m = 0$) dans un champ électrique $F = 876$ V/cm ($E_{ps} = -182$ cm^{-1}). Pour l'atome de lithium, le moment angulaire $\ell = 0$ (onde *s*) possède le défaut quantique le plus important ($\mu_s \approx 0.4$) et donc l'écart le plus grand de l'atome d'hydrogène. La figure 3.15 montre une comparaison entre la section efficace total d'ionisation de lithium et celle de l'hydrogène. La section efficace totale de lithium montre un fort couplage des états quasi-discrets avec le continuum d'ionisation. On observe qu'elle contient un grand nombre de résonances dont la plupart sont plus intenses que celles vues dans le cas de l'hydrogène. Nous allons classer ces résonances en deux catégories : des résonances « hydrogénoïdes » déjà apparues dans le cas de l'hydrogène (à un shift près d'énergie) et des résonances « supplémentaires » qui n'étaient pas vues dans le cas hydrogénoïde.

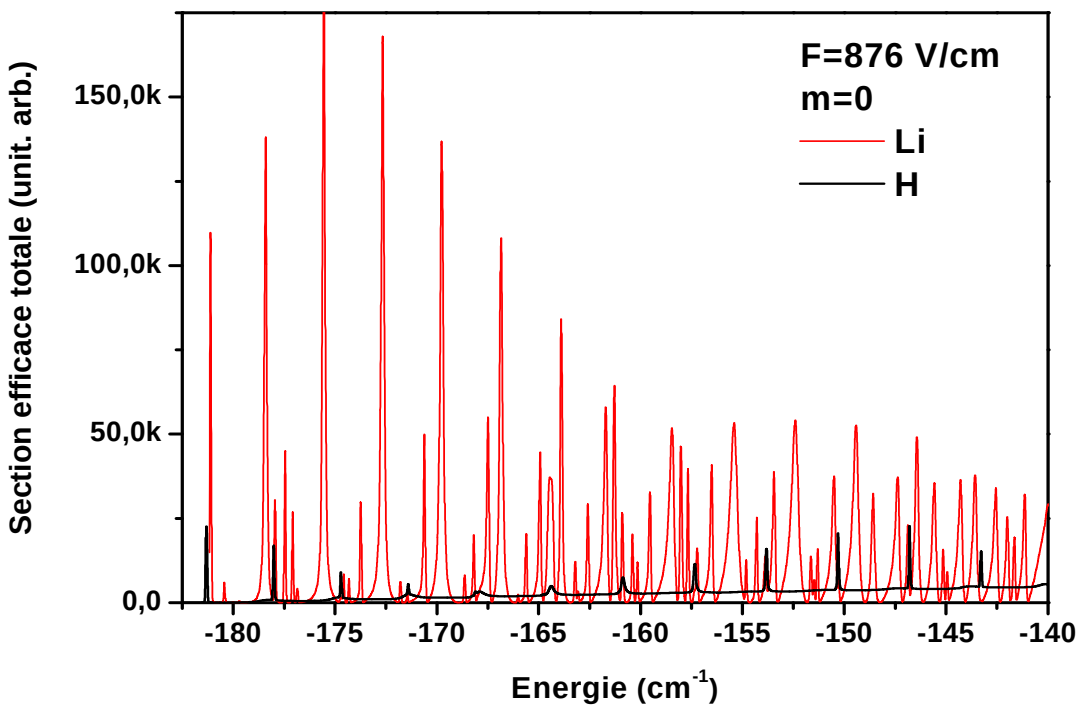


Figure 3.15 : Section efficace totale d'ionisation de Li (en couleur rouge) calculée pour une onde initiale s dans un champ électrique de 876 V/cm. Elle est comparée avec celle de l'hydrogène (en couleur noir) calculée dans le même champ électrique.

VII.2.1.1

Les états « supplémentaires » correspondent aux états bleus de grand nombre quantique n_1 autoionisés par leur couplage avec le continuum Stark des états rouges libres (de faible n_1) à cause de la présence d'un cœur électronique de taille finie de Li [chapitre 1]. Ces états existent dans le cas de l'hydrogène mais sont liées, se situent énergétiquement au-dessous de la limite d'ionisation en $V(\eta)$ et n'apparaissent donc pas dans la section efficace d'ionisation. Le paquet d'ondes correspondant aux résonances « supplémentaires » ayant initialement une longue durée de vie rediffuse sur le cœur électronique de Li, change son orbite initiale fermée et s'échappe ensuite de l'atome dans tous les canaux paraboliques ouverts. En d'autres termes, comme le défaut quantique μ_ℓ de l'atome de Li est non nul (surtout pour m = 0), la rediffusion sur le cœur électronique induit un déphasage $\pi\mu_\ell$ de la fonction d'onde en coordonnées sphériques dans un rayon r_0 autour du noyau [12], ce qui conduit à un couplage entre les différents canaux paraboliques. Dans la suite, nous allons

étudier l'influence du cœur électronique sur la visualisation du paquet d'ondes pour les deux catégories de résonances.

La figure 3.16 montre les images de paquet d'ondes sur et autour des résonances « supplémentaires » des largeurs et des intensités différentes.

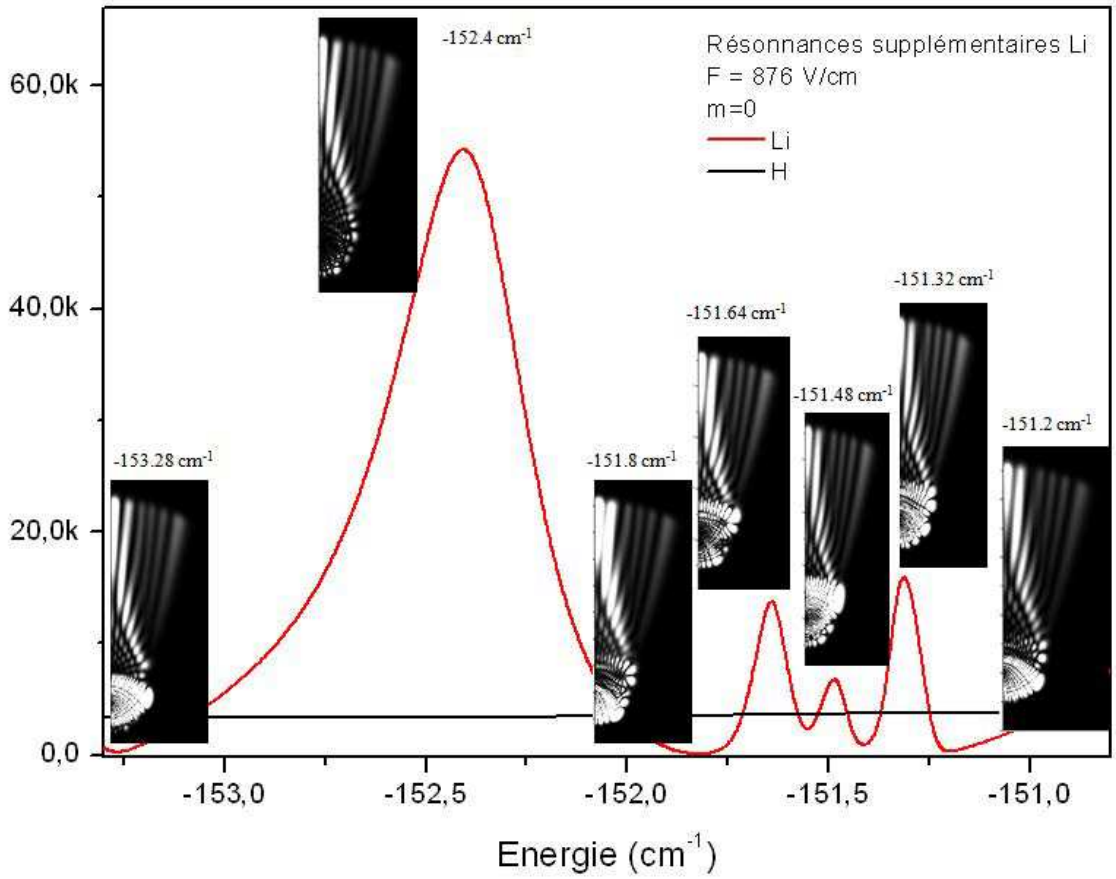


Figure 3-16: Images de paquet d'ondes sur et autour des résonances supplémentaires de Li. Le nombre de lobes d'interférences est le même sur et autour de toutes ces résonances. L'état résonnant n'est donc pas visible.

Nous remarquons que le nombre de lobes d'interférences est le même sur et autour de ces résonances supplémentaires. Dans le continuum (hors résonances), il se forme à cette énergie six lobes d'interférences. Sur la résonance supplémentaire, l'état résonnant n'a pas un effet distinctif et c'est donc la contribution du fond d'ionisation qui domine la formation de l'interférogramme du paquet d'ondes s'échappant de l'atome. En effet, le paquet d'ondes de l'état résonnant « supplémentaire » rediffusé par le cœur électronique, de façon isotrope, dans

tous les canaux paraboliques ouverts accessibles s'échappe de l'atome comme étant une superposition d'états équivalente au cas hors résonance. L'effet de résonance vu dans le cas de l'hydrogène est donc perdu et le photocourant radial est expliqué uniquement par la contribution du fond d'ionisation. En microscopie de photoionisation, il est donc difficile de visualiser la fonction d'onde liée à l'atome pour ces états résonnants supplémentaires.

Les résonances « hydrogénoïdes » sont, en général, moins intenses que les résonances « supplémentaires ». Pour étudier ces résonances, nous avons repris les mêmes simulations de propagation du paquet d'ondes des figures 3.10 et 3.11 mais pour l'atome de Li (Z = 3). Les images du paquet d'ondes sur et autour de ces résonances sont présentées sur les figures 3.17 et 3.18.

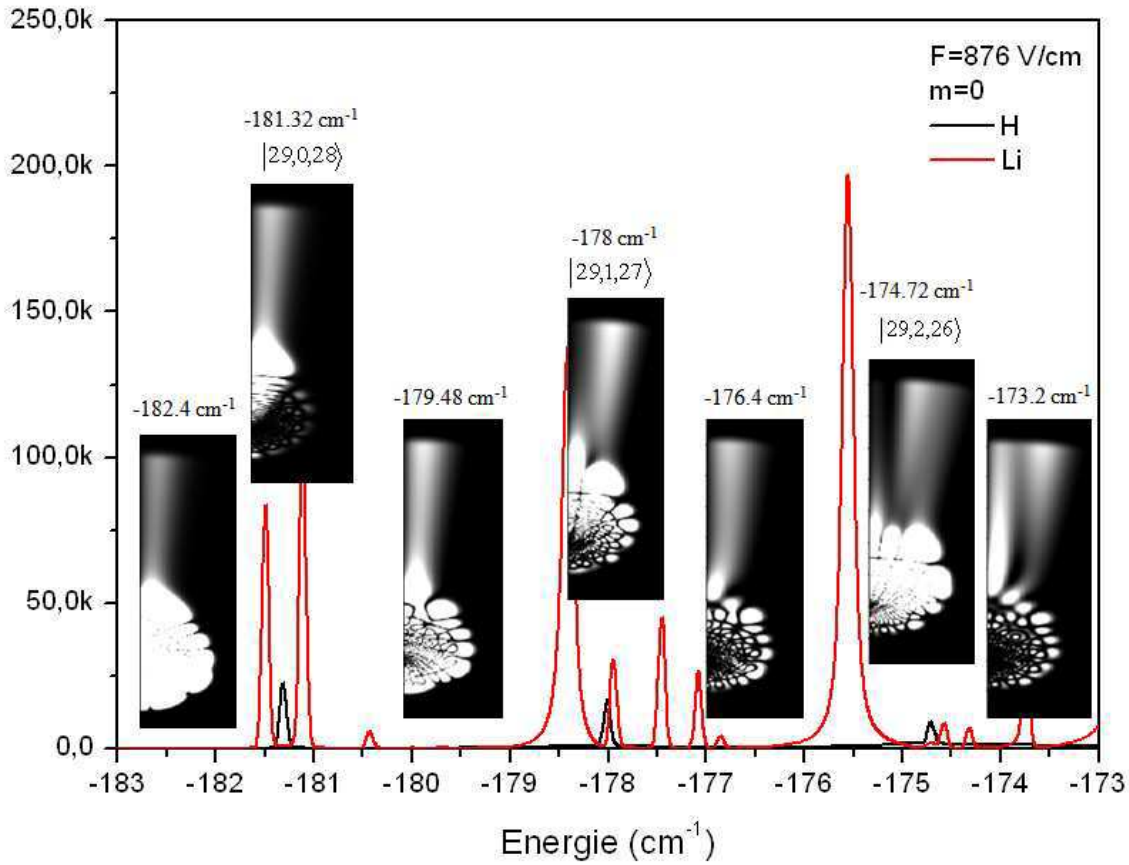


Figure 3.17 : Images du paquet d'ondes sur et autour de trois premières résonances « hydrogénoïdes » de Li (m=0). Le nombre de franges brillantes n'est pas le même sur et hors résonances. Sur les résonances, il ne correspond pas tout à fait au nombre quantique parabolique n_1.

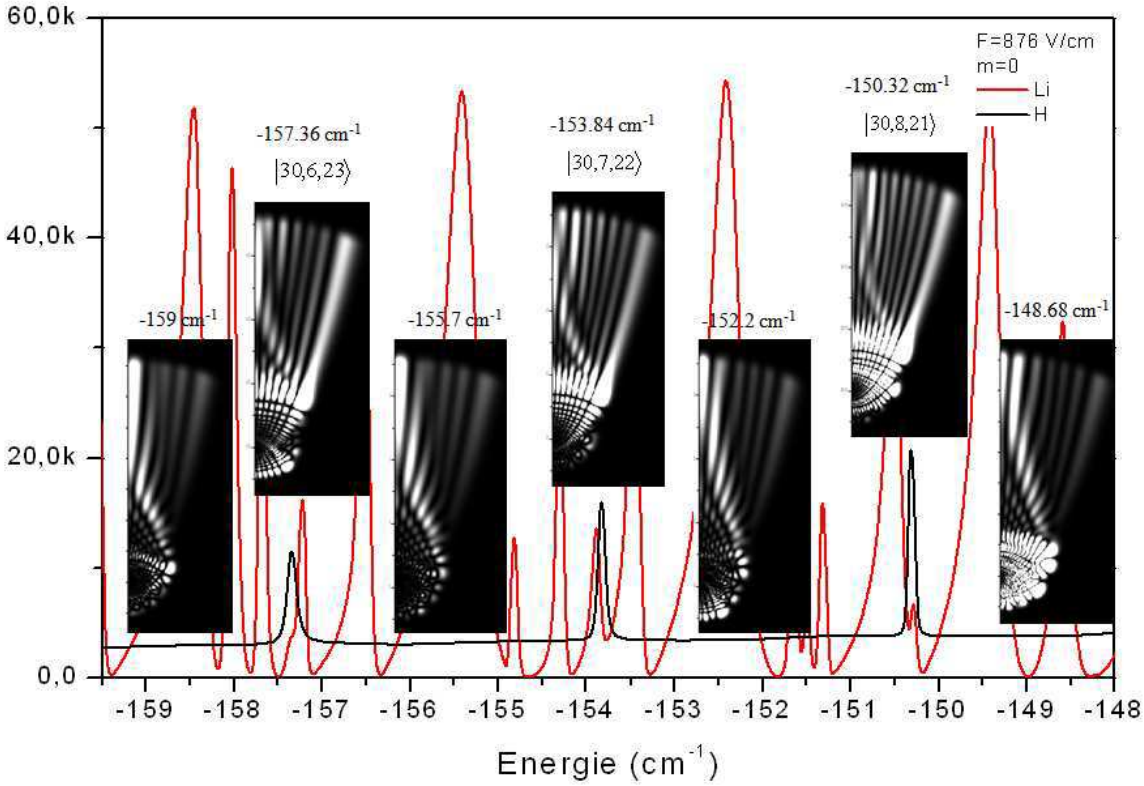


Figure 3.18: Images du paquet d'ondes sur trois résonances « hydrogénoïdes » de Li (m=0) (coexistant avec celles de H) un peu loin du point-selle. Effet de résonance existe. Le nombre de franges brillantes n'est pas le même sur et hors résonances. Sur les résonances, comme dans le cas de H, il correspond au nombre n_1 de nœud de la fonction d'onde selon la coordonné confiné ξ.

Pour des énergies un peu loin du point-selle (~20 cm^{-1} au dessus du point-selle), la figure 3.18 montre que l'effet du cœur ionique de Li sur les résonances « hydrogénoïdes » est négligeable et nous retrouvons donc exactement le cas de l'atome d'hydrogène. Le nombre de lobes d'interférences n'est pas le même sur et autour les résonances Stark « hydrogénoïdes » provenant du nombre quantique principal n = 30. Ainsi l'interférogramme du paquet d'ondes, sur la résonance, est dominé par la contribution de l'état parabolique résonnant. La contribution du fond d'ionisation est négligeable et il est donc possible en microscopie de photoionisation, en se plaçant sur ces résonances, d'obtenir une image correspondant à l'état parabolique résonnant dont le nombre de franges dépend directement du nombre quantique parabolique n_1.

Cependant juste au-dessus du point-selle, une comparaison entre la figure 3.17 de Li et la figure 3.10 de H montre que l'effet de résonance présent dans le cas hydrogénoïde est partiellement diminué dans le cas de Li (deuxième et troisième résonances). Les résonances de ces deux figures correspondent aux états Stark quasi-discrets provenant du nombre quantique principal n = 29. Dans le cas de lithium, le paquet d'ondes correspondant à l'état résonnant dominant est perturbé par les ondes rediffusées par le cœur électronique dans tous les canaux paraboliques possibles. Nous sommes donc dans une situation moyenne entre les résonances « hydrogénoïdes » dominées par l'état résonnant et les résonances « supplémentaires » dominées par la contribution du fond d'ionisation. En d'autres termes, le paquet d'ondes correspondant à l'état résonnant se forme et s'échappe en aval du point-selle (voir figure 3.17 : structure de résonance à l'instant de l'échappement en aval du point-selle) mais rapidement il « se pollue » par les ondes correspondant aux états autoionisés. Les effets de résonances se manifestent donc sur les résonances « hydrogénoïdes », juste au-dessus du point-selle, mais le nombre de franges sombres ne correspond pas forcément au nombre de nœud n_1 de la fonction d'onde des états résonnants, selon ξ.

La forte influence du cœur ionique juste au dessus du point-selle, est manifestée sur la figure 3.19 par les récurrences, dans le flux d'électrons, dues aux contributions retardées. Ce flux d'électrons correspond à l'état résonnant $|29,2,26\rangle$ (-174,68 cm^{-1}) de l'atome de lithium.

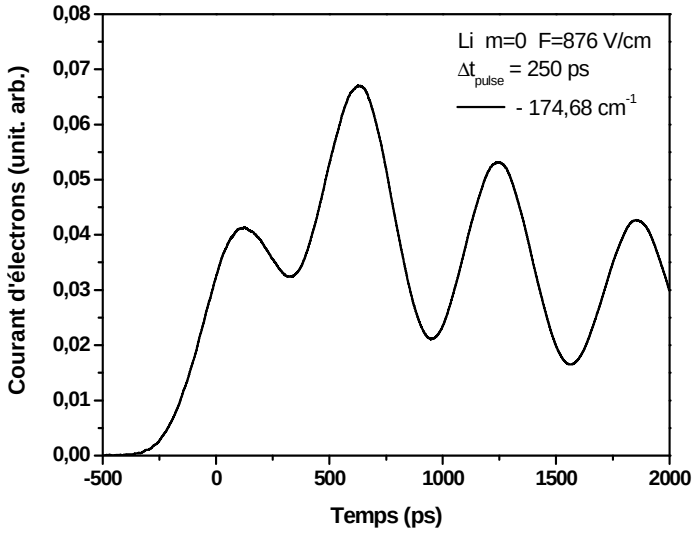


Figure 3.19 : Flux d'électrons correspondant à la troisième résonance « hydrogénoïde » de Li. L'impulsion initiale est 250 ps. Les récurrences dues aux contributions retardées montrent la forte influence du cœur ionique de Li juste au dessus du point-selle.

L'influence du cœur électronique sur l'interférogramme du paquet d'onde s'échappant de l'atome dépend donc de l'énergie initiale de ce dernier. Afin de mettre en évidence cette influence, nous avons complété le travail ci-dessus par une étude de la dynamique électronique pour une courte impulsion de 1ps. Cette étude est résumée par les deux figures 3.20 et 3.21. La figure 3.20 montre que l'influence du cœur ionique de Li (m = 0) diminue avec l'énergie initiale du paquet d'ondes. Lorsque l'électron est ionisé juste au dessus du point-selle (-179.4 cm^{-1}, courbe noire), les pics secondaires dus à la diffusion du cœur ionique ont une importance (intensité) supérieur ou égale à celle du pic principal dû à la partie du paquet d'onde s'échappant directement du potentiel. Le rapport d'intensité de pics secondaires sur le pic principal diminue ensuite avec l'énergie pour qu'il soit négligeable à partir d'une énergie E suffisamment loin du point-selle ($E < E_{dir}$). Nous remarquons ainsi que les récurrences dans le flux d'électrons s'échappent à des périodes régulières de l'atome. Cette période correspond au temps que met l'électron pour effectuer une précession complète de son moment orbital.

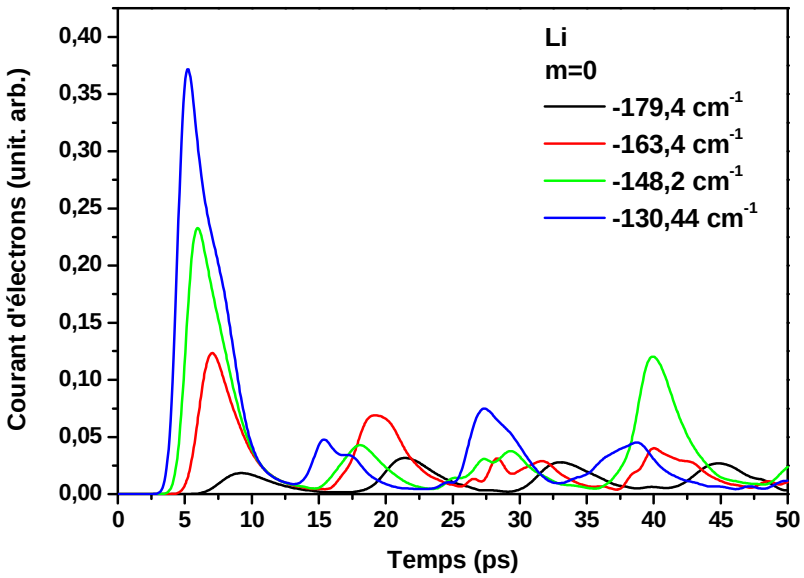


Figure 3.20 : Variation de l'influence du cœur ionique de Li avec l'énergie initiale de l'électron émis. Le rapport d'intensité de pics secondaires dus aux contributions retardées provenant du cœur ionique sur le pic principal est important juste au-dessus du point-selle puis diminue avec l'énergie de l'électron jusqu'à devenir négligeable à partir d'une énergie loin du point-selle.

Une comparaison entre la dynamique électronique de Li et celle de H est présentée sur la figure 3.21. Cette figure montre, comme nous avons vu ci-dessus, que l'influence de l'interaction électron/électron dans l'atome de lithium diminue avec l'énergie initiale du paquet d'ondes jusqu'à se converger vers le cas hydrogénoïde à partir d'une énergie donnée ($E < E_{dir}$). Ceci explique pourquoi nous avons pu, pour l'atome de lithium, visualiser la fonction d'onde liée à l'atome sur les résonances « hydrogénoïdes » suffisamment loin du point-selle tandis que ça n'a pas été tout à fait possible juste au dessus du point-selle (cf. figure 3.17).

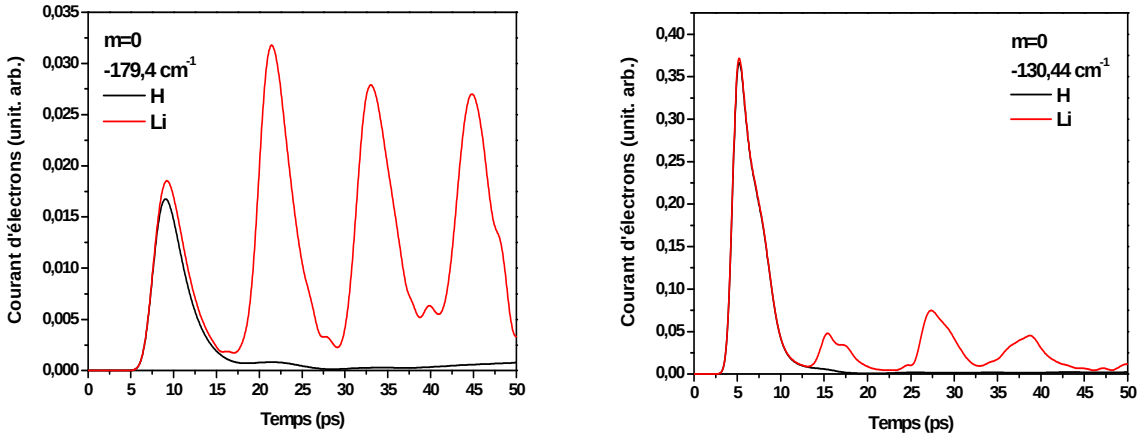


Figure 3.21 : Comparaison entre la dynamique électronique de Li (Z = 3) et celle de H (Z = 1) pour une onde initiale s. La figure de gauche montre la grande influence du cœur ionique de Li juste au dessus du point-selle tandis que la figure de droite montre qu'on se converge vers le cas hydrogénoïde pour une énergie un loin du point-selle.

VII.2.2 Onde initiale *p*

La figure 3.22 montre une comparaison entre la section efficace totale simulée de Li et celle de H. Nous avons réalisé ce calcul dans un champ électrique F = 876 V/cm en propageant une onde initiale p ($\ell = 1$, $m = 1$). Le moment angulaire $\ell = 1$ (onde p) possède un défaut quantique ($\mu_p \approx 0.05$) moins important que celui de l'onde initiale s ($\mu_s \approx 0.4$) et nous nous rapprochons alors d'une situation hydrogénoïde. La section efficace totale de lithium

montre, comme le cas de l'onde initiale *s*, le couplage des résonances « hydrogénoïdes » (vues dans la section efficace de l'hydrogène) et « supplémentaires » (non-vues dans la section efficace de l'hydrogène) avec le continuum d'ionisation. Nous observons clairement que les résonances supplémentaires sont asymétriques et ont le profil de Fano. Cette asymétrie est due, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1, à la superposition de l'amplitude de flux d'électrons ionisés directement au-dessus du point-selle et l'amplitude de flux d'électrons autoionisés par le couplage des états quantiques d'énergies voisines à cause de la présence du cœur ionique de taille finie de Li.

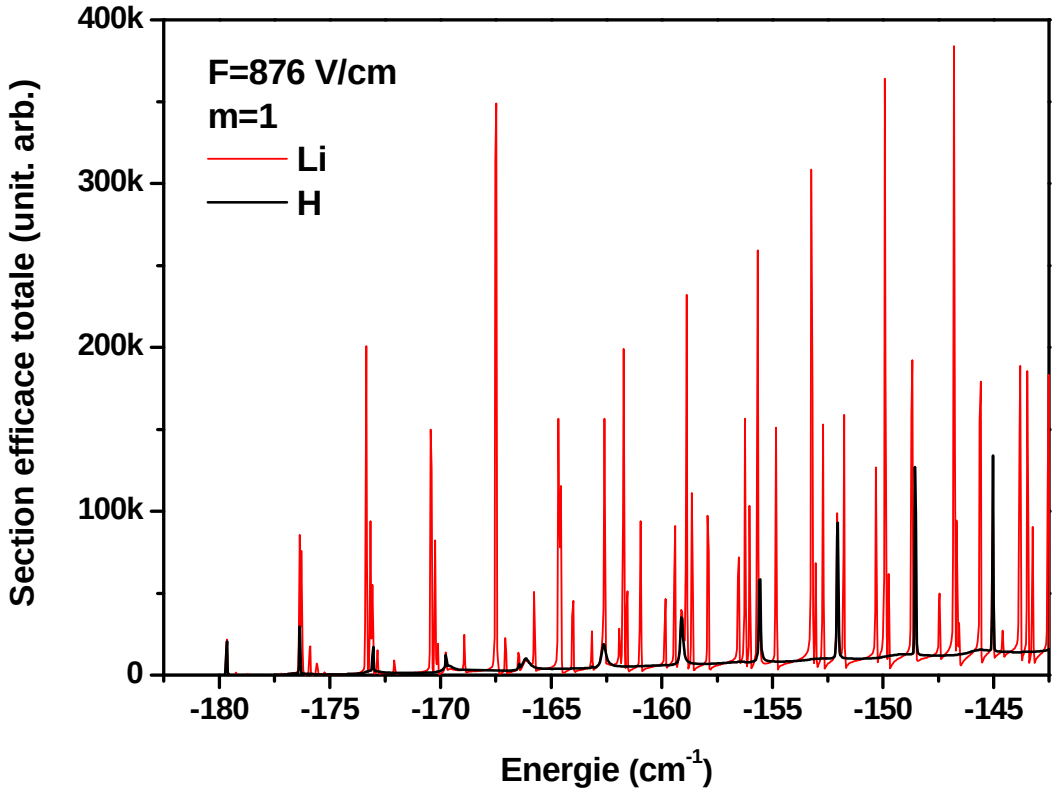


Figure 3.22 : Section efficace totale d'ionisation de Li (en couleur rouge) calculée pour une onde initiale p dans un champ électrique de 876 V/cm. Elle est comparée avec celle de H (en couleur noir) calculée dans le même champ électrique.

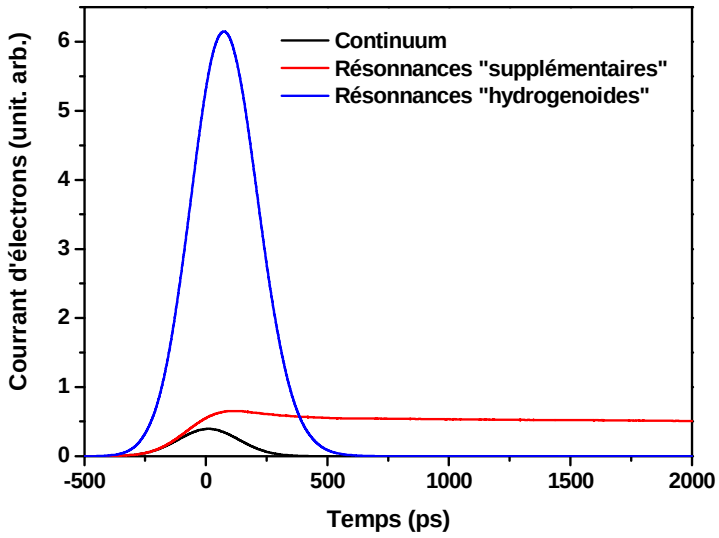


Figure 3.23 : Flux d'électrons typique montrant la longue durée de vie des résonances « supplémentaires » de Li pour une onde initiale p (ℓ = 1, m = 1).

Nous remarquons ainsi que les résonances « supplémentaires » de Li dans le cas de $m = 1$ sont plus fines et moins nombreuses que celles dans le cas de $m = 0$. En effet, le défaut quantique (i.e. cœur ionique) correspondant à $\ell = 1$ est moins important que celui correspondant à $\ell = 0$ et donc la probabilité de l'autoionisation des états bleus, initialement stables dans le cas d'hydrogène, à cause de la perturbation du cœur ionique de Li est plus faible. Un autre point distinctif est que pour $m = 0$, les résonances de Li sont très intenses juste au dessus du point-selle puis diminuent en intensité en augmentant l'énergie de photoionisation, tandis que pour $m = 1$, nous observons l'inverse : les résonances sont peu intenses près du point-selle et augmentent en intensité lorsqu'on s'éloigne. Cet effet est dû en effet à la transition dipolaire d'excitation, le flux d'électrons excités dépend, comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre, du module carré de coefficients de transformation $\left|\langle nn_1n_2m|nlm\rangle\right|^2$ et donc de la projection m du moment angulaire (i.e. polarisation).

Pour la même raison que l'onde initiale s ($m = 0$), nous avons trouvé, comme le montre la figure 3.24, que l'effet de résonance est toujours absent sur les résonances « supplémentaires » pour l'onde initiale p ($m = 1$). L'état résonnant n'est pas dominant et l'interférogramme du paquet d'ondes est expliqué par la contribution du fond d'ionisation.

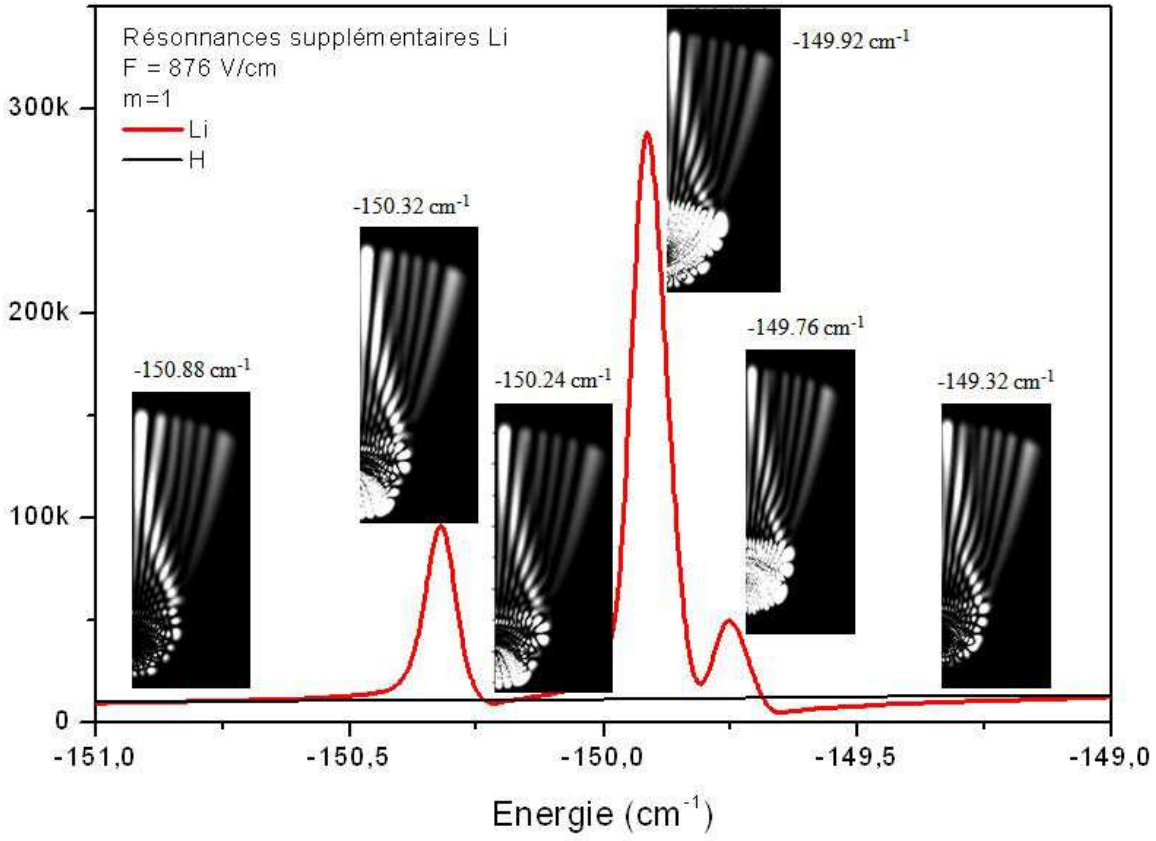


Figure 3-24: Images de paquet d'ondes sur et autour des résonances supplémentaires de Li pour m = 1 et F = 876 V/cm. Le nombre de lobes d'interférences est le même sur et autour toutes ces résonances. L'étant résonnant n'est pas dominant.

Pour étudier les résonances « hydrogénoïdes » de Li pour m = 1, nous avons repris les mêmes simulations du paquet d'ondes des figures 3.10 et 3.11 mais pour l'atome de lithium (Z = 1) et pour une onde initiale p (m = 1). Les images du paquet d'ondes sur et autours ces résonances sont présentées sur les figures 3.25 et 3.26.

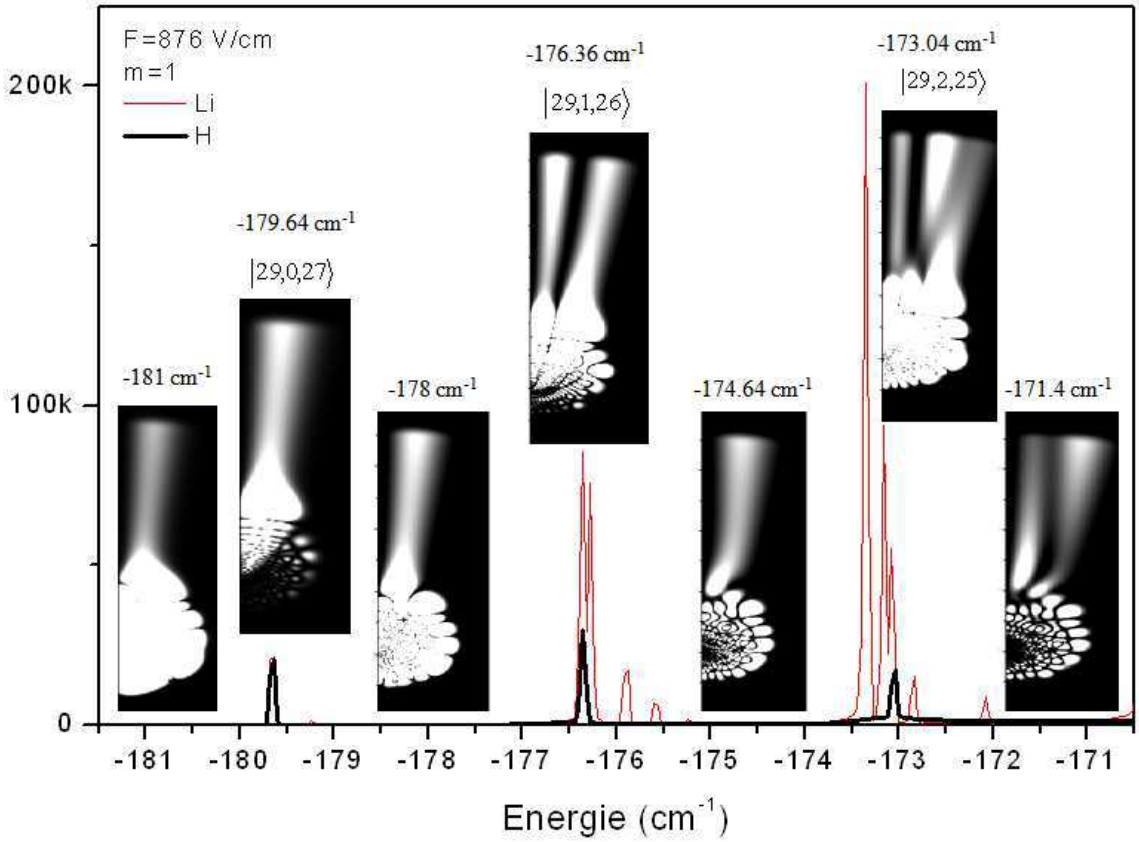


Figure 3.25 : Images du paquet d'ondes sur les trois premières résonances « hydrogénoïdes » de Li (m=1). Effet de résonances existe. Le nombre de franges brillantes n'est pas le même sur et hors résonances. Sur les résonances, il correspond au nombre quantique parabolique n_1. La troisième résonance est « polluée » par la diffusion sur le cœur ionique de Li.

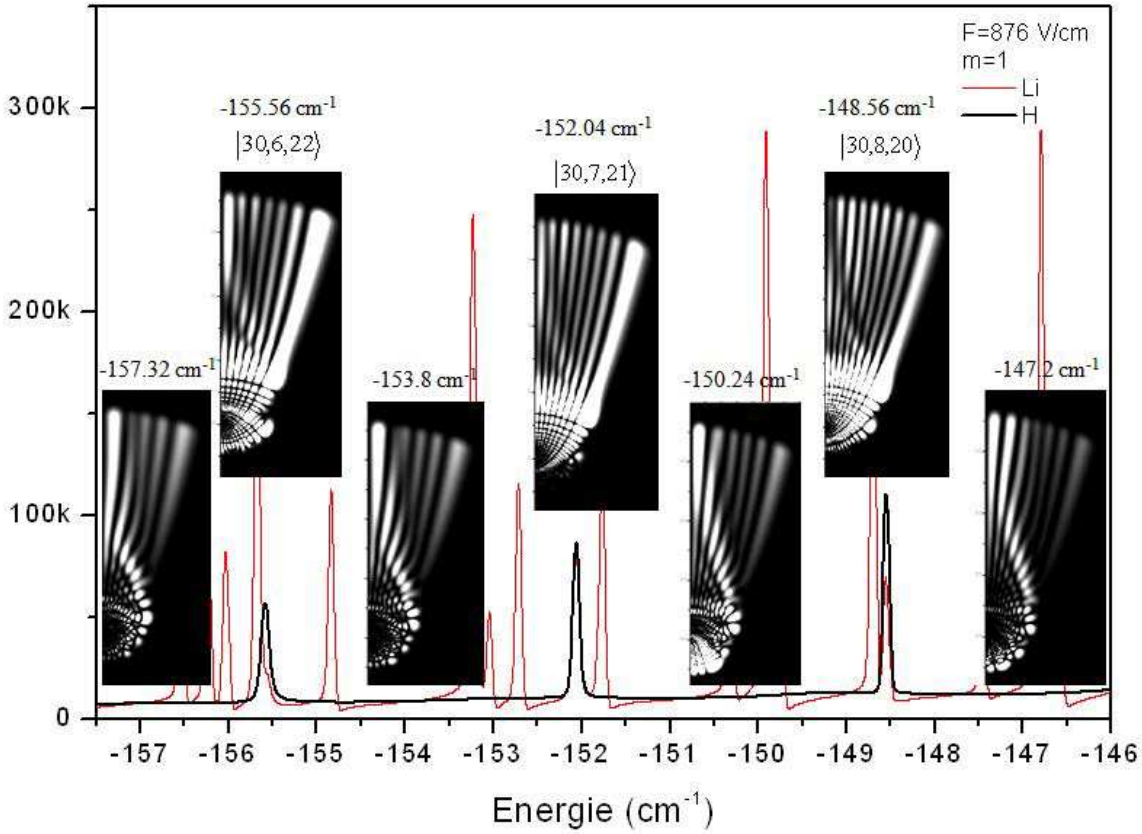


Figure 3.26 : Images du paquet d'ondes sur trois résonances « hydrogénoïdes » de Li (m=1) un peu loin du point-selle. Effet de résonance existe. Le nombre de franges brillantes n'est pas le même sur et hors résonances. Sur les résonances, comme dans le cas de H, il correspond au nombre n_1 de nœud de la fonction d'onde selon la coordonné confiné ξ.

Le résultat obtenu n'est pas très différent de celui de l'onde initiale *s* (*m* = 0). Un peu loin du point-selle, la figure 3.26 montre que l'effet de résonance trouvé dans le cas d'hydrogène est toujours présent dans le cas de lithium (*m* = 1). L'effet du cœur ionique de Li est négligeable comme le montre la figure 3.27(b). La contribution de l'état résonnant domine à la contribution du fond d'ionisation et il est donc possible en microscopie de photoionisation de détecter ces états résonnants caractérisés directement par leur nombre quantique parabolique n_1.

Juste au dessus du point-selle, la figure 3.25 montre que l'interférogramme du paquet d'onde de la troisième résonance (n_1 = 2) est perturbé par les ondes rediffusées par le cœur ionique à cause de la forte interaction électron/électron dans cette gamme d'énergie (voir la figure 3.27 (a)). Tandis que cette « pollution » est moins importante que celle dans le cas de

l'onde initiale *s* (m = 0) car le défaut quantique de l'état *s* est beaucoup plus important que celui de l'état *p*. Il est aussi à noter que, dans le cas de m = 1, la première frange brillante d'interférence est un peu écartée de l'axe de propagation (axe des *z*).

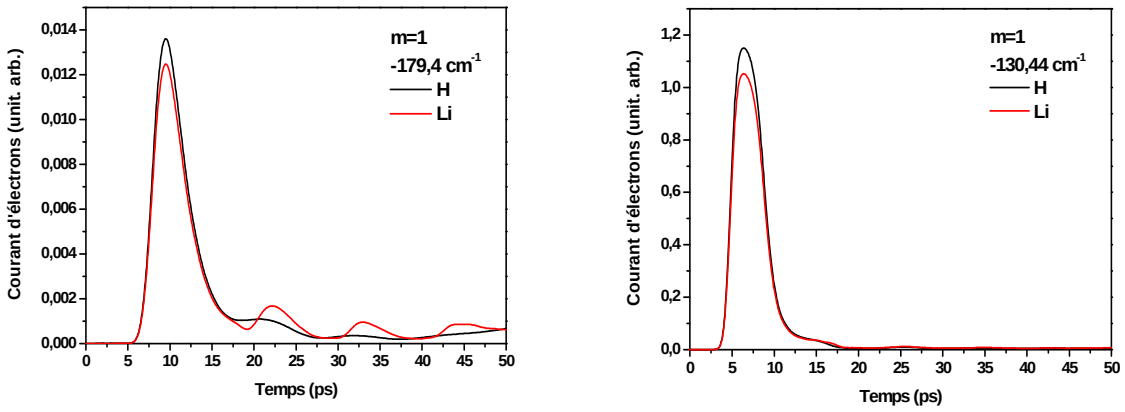


Figure 3.27 : Comparaison entre la dynamique électronique de Li (Z = 3) et celle de H (Z = 1) pour une onde initiale p. La figure de droite montre qu'on se converge vers le cas hydrogénoïde pour une énergie un peu loin du point-selle.

VII.2.3 Onde initiale *d*

Le moment angulaire ℓ = 2 (onde *d*) possède le défaut quantique ($\mu_d \approx 0.002$) le moins important et donc l'écart le plus petit de l'atome d'hydrogène. Nous sommes alors suffisamment proches d'une situation hydrogénoïde. Une comparaison entre la section efficace total d'ionisation de lithium et celle de l'hydrogène, pour une onde initiale d (ℓ = 2, m = 2), est montrée sur la figure 3.28. Nous avons calculé ces deux sections efficaces dans un champ électrique de F = 876 V/cm.

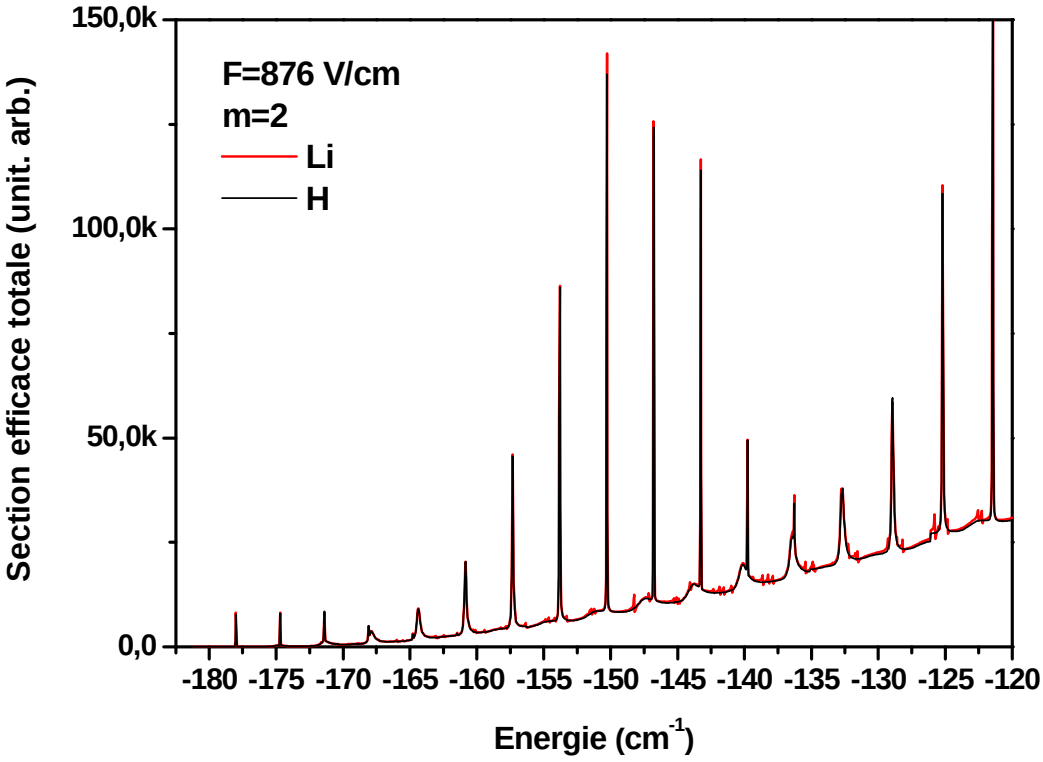


Figure 3.28 : Section efficace totale d'ionisation de Li (en couleur rouge) calculée pour une onde initiale d dans un champ électrique de 876 V/cm. Elle est comparée avec celle de l'hydrogène (en couleur noir) calculée dans le même champ électrique.

La figure ci-dessus montre que, pour une onde initiale d (ℓ = 2, m = 2), la section efficace totale de Li est la même que celle de H. Nous retrouvons quasiment la situation hydrogénoïde : des états Stark quasi-discrets équidistants couplés au continuum d'ionisation. Sur la résonance, le paquet d'ondes de l'état parabolique résonnant domine à la contribution du fond d'ionisation. Le nombre de franges sombres n'est pas le même sur et hors résonance et, il est égale, sur la résonance, à la valeur propre n_1 de la fonction d'onde selon la coordonnée parabolique confinée ξ.

Le défaut quantique pour le moment angulaire ℓ = 2 est négligeable et donc l'effet du cœur ionique est très faible comme la montre la figure 3.30. Cette figure montre une comparaison entre la dynamique électronique de Li et celle de H pour une onde initiale d (ℓ = 2, m = 2).

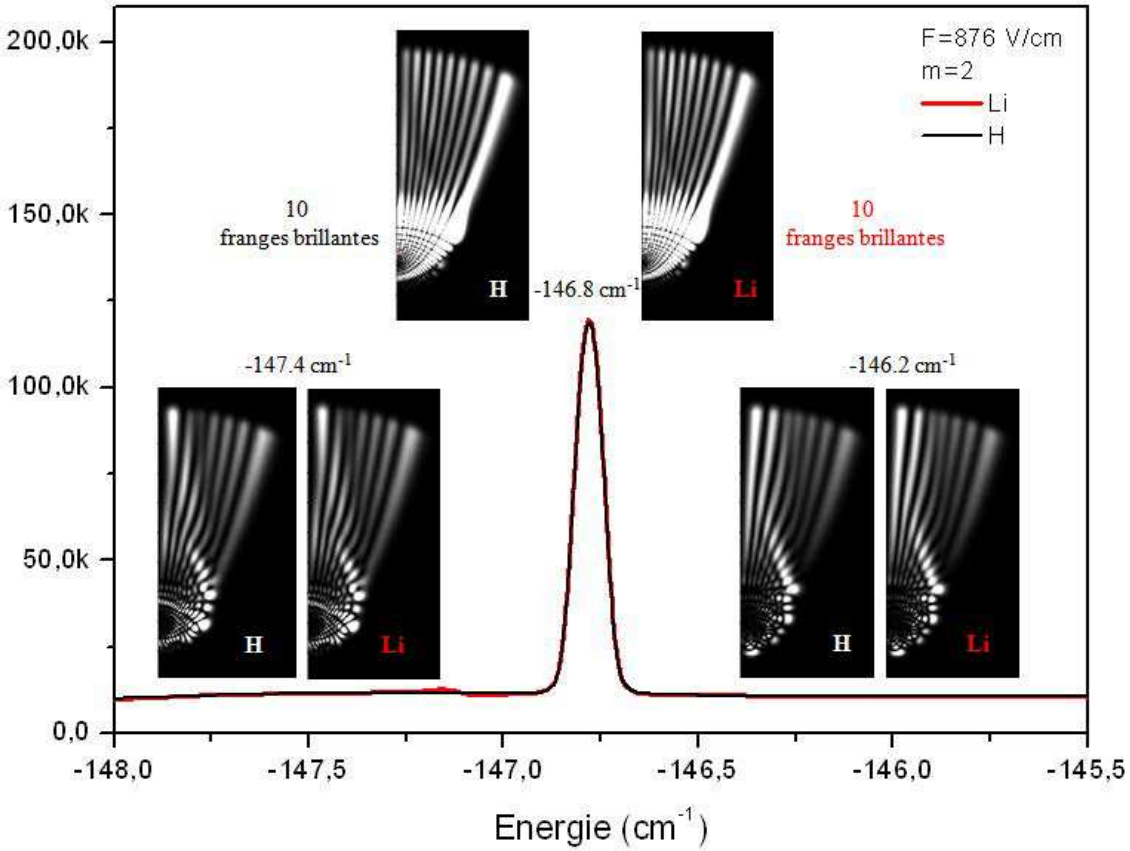


Figure 3.29 : Résonances Stark de H et Li coïncident pour m = 2. Effet de résonance existe et le nombre de franges du paquet d'ondes pour H et Li est le même pour n'importe quelle énergie.

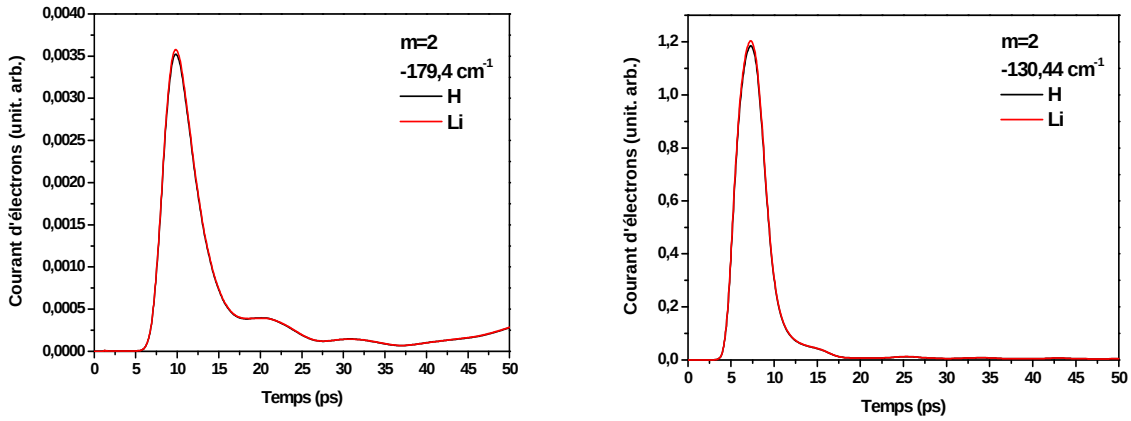


Figure 3.30 : Comparaison entre la dynamique électronique de Li (Z = 3) et celle de H (Z = 1) pour une onde initiale d. Cette figure montre que l'effet du cœur ionique de Li est négligeable pour m = 2.

Une expérience de microscopie de photoionisation de l'atome d'hydrogène pour m = 2 peut être donc remplacée par une expérience semblable sur l'atome de lithium. Il s'agit d'une photoionisation à 2-photons en utilisant un polariseur circulaire (m = 2). Ainsi nous avons démontré dans la partie (VI.2) que les spectres Stark d'hydrogène pour m = 0 et m =1 sont les mêmes que celui pour m = 2 avec un shift d'énergie de -ΔE (et une contribution de fond d'ionisation moins faible) pour m = 0 et -ΔE/2 pour m =1 (voir la figure 3.12). Ceci signifie qu'une expérience à 2-photons (m = 2) sur l'atome de lithium peut également remplacer des expériences sur l'atome d'hydrogène pour une polarisation linéaire perpendiculaire (m = 1) ou parallèle à l'axe du champ électrique (m = 0).

VII.3 Atome de Césium

Afin de mettre en évidence l'influence de la pénétration de l'électron dans un grand cœur ionique sur l'interférogramme du paquet d'ondes surtout sur les résonances, nous avons fait des simulations quantiques de propagation du paquet d'ondes de l'atome de césium Cs (Z = 55). Ce dernier possède un grand cœur ionique (Z - 1 = 54) et donc dans lequel l'interaction électron/électron est forte. Nous avons refait le même calcul que pour l'étude de l'hydrogène et de lithium (F = 876 V/cm) en se concentrant sur l'onde initiale s (ℓ = 0, m = 0) dont le moment angulaire ℓ = 0 possède le défaut quantique le plus important.

Dans une gamme d'énergie allant de E_{ps} = -182 cm^{-1} à E = -140 cm^{-1}, la comparaison entre la section efficace totale d'ionisation de Cs et celle de H, présentée dans la figure 3.31, n'est pas très différente de celle entre Li et H (cf. figure 3.15). Dans les deux cas, on observe un fort couplage des états quasi-discrets de Cs avec le continuum d'ionisation, ces états sont divisés en deux catégories : des résonances « hydrogénoïdes » et des résonances « supplémentaires ». Tandis que dans le cas de Cs, on observe clairement des résonances larges formées de la superposition de plusieurs résonances fines.

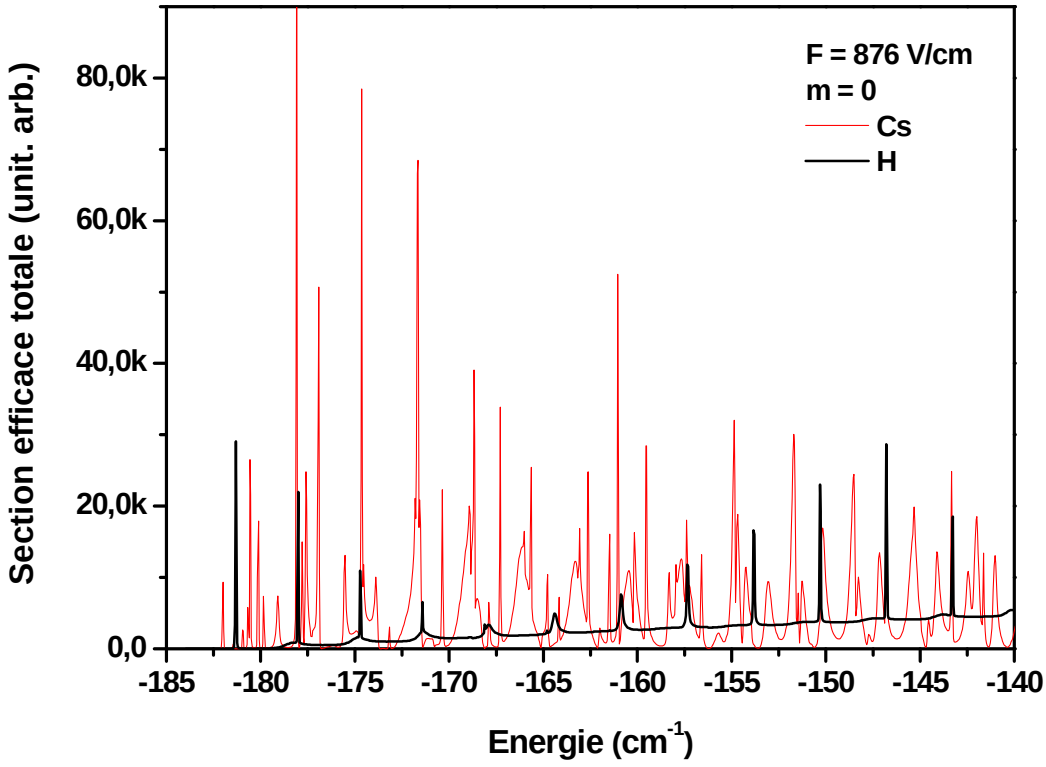


Figure 3.31: Section efficace totale d'ionisation de Cs (en couleur rouge) calculée pour une onde initiale s dans un champ électrique de 876 V/cm. Elle est comparée avec celle de H (en couleur noir) calculée dans le même champ électrique.

La figure 3.32 montre les images de paquet d'ondes sur et autour des résonances « supplémentaires » de Cs. Comme dans le cas de Li, le nombre de lobes d'interférences est le même sur et autour de ces résonances, l'état résonnant ne domine pas la contribution du fond à cause de la rediffusion sur le cœur électronique et donc l'effet de résonance est absent.

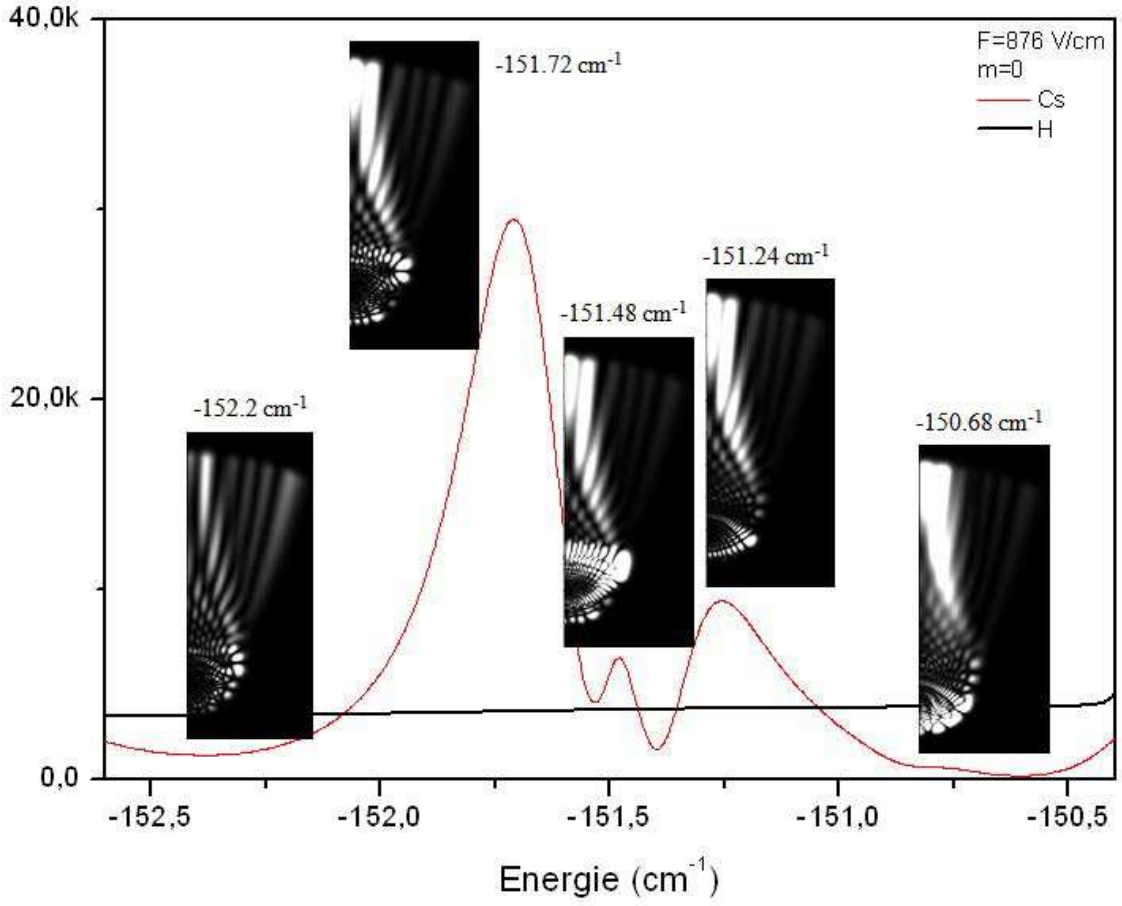


Figure 3.32: Images de paquet d'ondes sur et autour des résonances supplémentaires de Cs. Le nombre de lobes d'interférences est le même sur et autour de toutes ces résonances. L'état résonnant ne domine pas et n'est donc pas visible.

La figure 3.33 montre les images de paquet d'ondes sur et autour des résonances « hydrogénoïdes » de Cs juste au-dessus du point-selle. Cette figure montre que l'effet de résonance présent dans le cas de l'hydrogène est quasiment absent dans le cas de Cs. L'état résonnant s'échappe en aval du point-selle mais il est rapidement envahi par les ondes diffusées par le cœur électronique dans tous les canaux paraboliques accessibles. Ces ondes diffusées dominent donc l'interférogramme du paquet d'ondes. La forte influence du cœur ionique juste au dessus du point-selle, est manifestée par les récurrences dans le flux d'électrons (cf. figure 3.34).

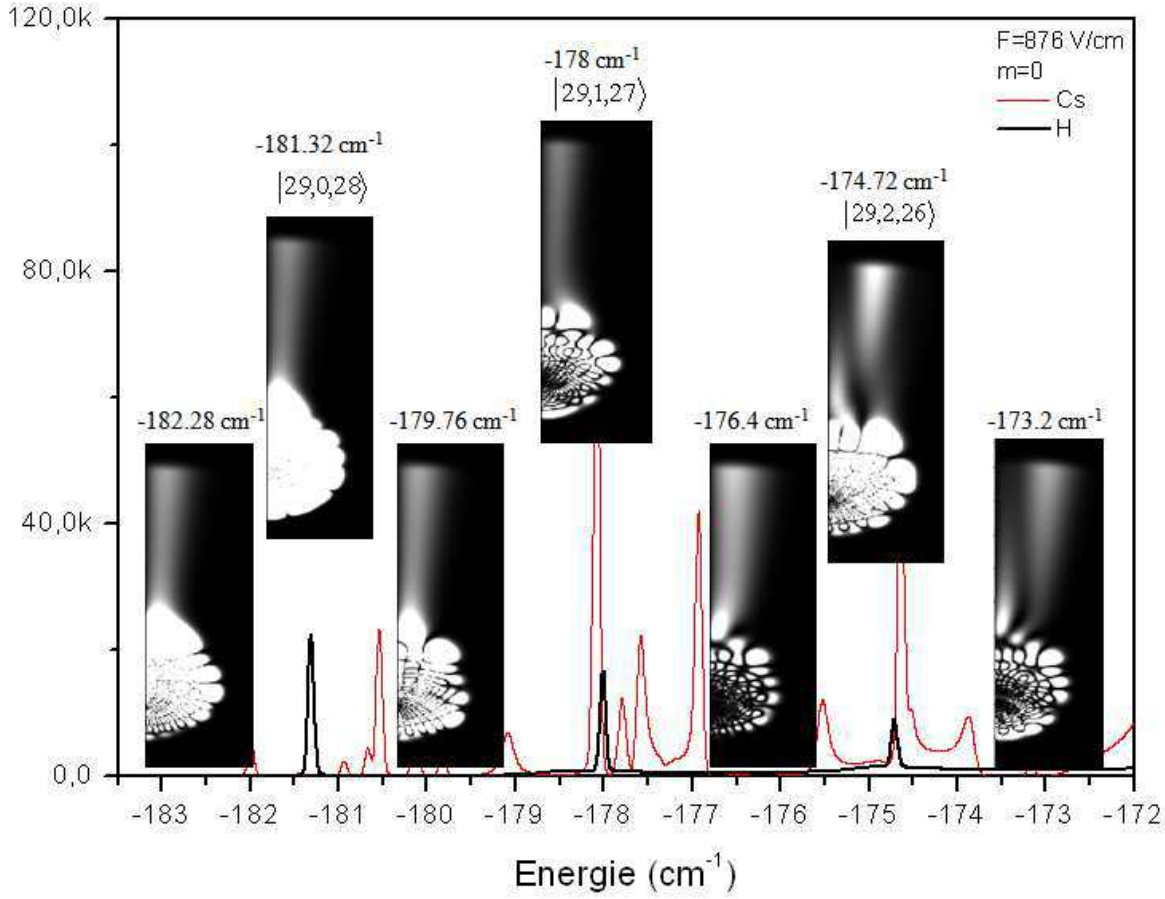


Figure 3.33 : Images du paquet d'ondes sur et autour de trois premières résonances « hydrogénoïdes » de Cs (m=0 (juste au-dessus du point-selle). Le nombre de franges brillantes n'est pas différent sur et hors résonances. L'effet de résonance est absent.

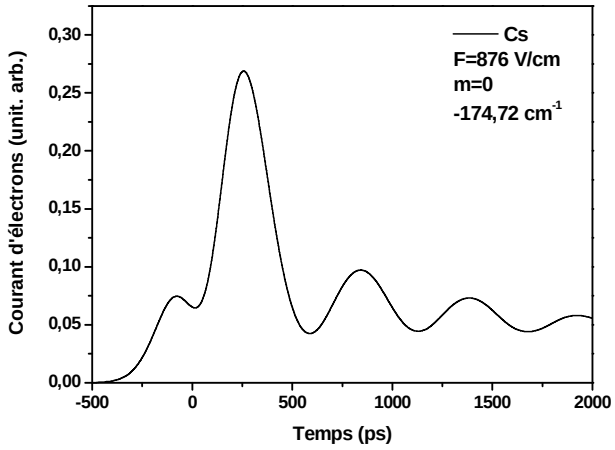


Figure 3.34 : Flux d'électrons correspondant à la troisième résonance « hydrogénoïde »* (-174,68 cm^{-1}) *de Cs (m=0). L'impulsion initiale est 250 ps. Les récurrences dues aux contributions retardées montrent la forte influence du cœur ionique de Cs juste au dessus du point-selle.

Loin du point-selle, la figure 3.35 montre que l'effet de résonance existe (le nombre de lobes d'interférences n'est pas le même sur et autour des résonances) mais on ne retrouve pas tout à fait le cas hydrogénoïde. En effet le nombre de franges du paquet d'ondes sur les résonances n'est pas toujours égale au nombre quantique parabolique n_1 selon la coordonnée parabolique ξ. C'est le cas de deuxième et troisième résonance da la figure ci-dessous. En microscopie de photoionisation, on peut alors détecter ces états résonnants tandis que le nombre de franges des images ne correspond pas forcément an nombre quantique parabolique n_1.

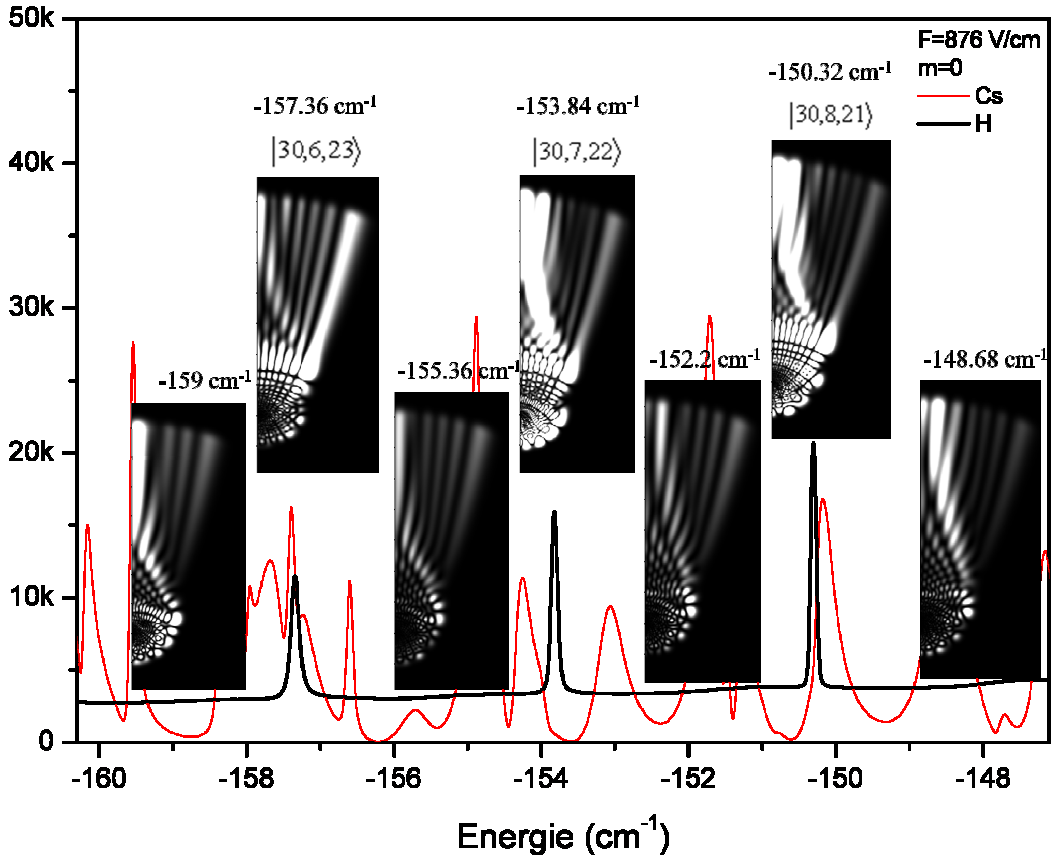


Figure 3.35 : Images du paquet d'ondes sur trois résonances « hydrogénoïdes » de Cs (m=0) un peu loin du point-selle. Effet de résonance existe : le nombre de lobes d'interférences n'est pas le même sur et autour des résonances. Contrairement au cas de H, le nombre de franges du paquet d'ondes sur les résonances n'est pas toujours égal au nombre quantique parabolique n_1 (deuxième et troisième résonances de cette figure).

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les processus présents dans une expérience de microscopie de photoionisation à l'aide d'une approche de propagation de paquet d'ondes. Ces simulations basées sur la méthode « split operator » permettent d'étudier la dynamique électronique et de mettre en évidence l'influence du cœur ionique dans les systèmes non-hydrogénoïdes. Elles permettent de distinguer plusieurs contributions au flux électronique sortant de l'atome : une contribution essentielle qui correspond à l'onde s'échappant directement au-dessus de la barrière de potentiel et des contributions retardées qui correspondent à l'effet tunnel pour les systèmes hydrogénoïdes et à la diffusion sur le cœur électronique pour les systèmes non-hydrogénoïdes.

Ce calcul quantique permet d'interpréter la structure interférentielle des images. Il décrit la construction des lobes d'interférences et ses conséquences sur le photocourant asymptotique. Une propagation à une distance macroscopique du paquet d'ondes est tout à fait possible avec ce modèle quantique, ce qui permet de comparer les résultats simulés aux résultats expérimentaux. Nous avons étudié l'évolution de l'interférogramme du paquet d'ondes en fonction de l'énergie de l'onde initiale tout en montrant les différentes contributions directes et indirectes. Ce modèle a permis aussi de produire les sections efficaces totales d'ionisation des systèmes hydrogénoïdes (H) et non-hydrogénoïdes (Li et Cs) en montrant le couplage des états Stark quasi discrets au continuum d'ionisation et leurs caractéristiques essentielles décrites dans le premier chapitre.

Nous avons réalisé une étude détaillée sur l'atome d'hydrogène, l'atome de lithium et l'atome de césium. Nous avons fait une comparaison entre l'atome d'hydrogène et l'atome de lithium pour différentes ondes initiales (*s, p, d*), et entre l'atome d'hydrogène et l'atome de césium pour une onde initiale *s*. Nous avons mis en évidence l'influence du cœur ionique sur la dynamique électronique, la construction des lobes d'interférence et le photocourant radial asymptotique. Nous avons montré que pour des ondes initiales *s* et *p*, la section efficace totale de Li et de Cs est constituée des résonances « hydrogénoïdes » déjà vues dans le cas de l'hydrogène et des résonances « supplémentaires » correspondant aux états autoionisés par le couplage que crée la présence d'un cœur électronique de taille finie. Ces résonances supplémentaires, liées dans le cas de l'hydrogène, s'autoionisent et apparaissent dans la

section efficace d'ionisation de Li et de Cs mais elles ne présentent pas l'effet de résonance. L'interférogramme du paquet d'ondes est dominé par la contribution du fond d'ionisation (continuum) et il est donc difficile, en microscopie de photoionisation, de visualiser la fonction d'onde correspondant à ces états résonnants.

Au contraire, nous avons montré que la microscopie de photoionisation est susceptible de permettre l'observation des effets des résonances et la visualisation de la fonction d'onde correspondant aux états Stark de l'atome d'hydrogène et aux états « hydrogénoïdes » (un peu loin du point-selle: non-influencées par le cœur électronique) de l'atome de lithium. L'effet de résonance existe sur les états « hydrogénoïdes » de l'atome de césium suffisamment loin du point-selle mais le nombre de franges du paquet d'ondes sur ces états ne correspond pas toujours au nombre quantique parabolique n_1 de la fonction d'onde selon la coordonnée parabolique ξ.

Pour l'onde initiale *d*, nous avons trouvé un très bon accord entre l'atome d'hydrogène et l'atome de lithium. Le défaut quantique de $\ell = 2$ de Li est négligeable, les ondes ne subissent pas un déphasage par la diffusion sur le cœur ionique faible. Elles gardent leurs canaux initiaux fermés, ne peuvent pas s'autoioniser et n'apparaissent donc pas dans la section efficace d'ionisation. On retrouve donc la situation hydrogénoïde. Nous pouvons en déduire qu'une expérience de microscopie de photoionisation de l'atome d'hydrogène peut être donc remplacée par une expérience semblable mais à 2-photons sur l'atome de lithium.

Références

1. V.V. Beletzky, *Essays on the motion of celestial bodies*. Mir ed. 1977, Moscow.
2. V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **17**, 2011 (1984).
3. F. Lépine, Thèse de doctorat « Université Claude-Bernard Lyon 1 » (2003).
4. C. Bordas, Physical Review A **58**, 400 (1998).
5. C. Nicole, I. Sluimer, F. Rosca-Pruna, M. Warnjes, M. Vrakking, and C. Bordas, Physical Review Letters **85**, 4024 (2000).
6. V. Kondratovich and V.N. Ostrovsky, Journal of physics B. **23**, 3785 (1990).
7. C. Bordas, F. Lépine, C. Nicole and M. J. J. Vrakking, Physical Review A **68,** 012709 (2003).
8. F. Lépine, C. Nicole, M. J. J. Vrakking and Ch. Bordas, Physical Review A **70**, 033417 (2004).
9. Thèse Antoine Ollagnier « Université Claude Bernard », 2007.
10. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, "Mécanique Quantique, Tome1" Hermann.
11. M. Aymar, S. Feneuille, and M. Klapicsch, Nuclear Instrument and Methods **90**, 137 (1970).
12. F. Robicheaux and J. Shaw, Physical Review A **56**, 278 (1997).
13. F. D. Feiock and W. R. Johnson, Physical Review **187**, 39 (1969).
14. F. Robicheaux and J. Shaw, Physical Review Letters **77**, 4154 (1996).
15. G. G. Lankhuijzen and L. D. Noordam, Physical Review Letters **76**, 1784 (1996).
16. V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **23**, 21 (1990).
17. V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **17**, 1981 (1984).

Chapitre 4
Microscopie de photoionisation
Imagerie des électrons lents

I. Introduction

Le principe de la microscopie de photoionisation à été introduit, dans les années 80, par les physiciens russes I.I. Fabrikant [9], Y.D. Demkov [1], V.D. Kondratovitch et V.N. Ostrovsky [2, 3, 4, 5]. Ces derniers ont montré que, suite à la photoionisation d'un atome en présence d'un champ électrique, les trajectoires des électrons émis interférent en un point donné de l'espace à cause de la différence de marche entre les différents chemins possibles. Ainsi, ils ont démontré que la figure d'interférence (du flux d'électrons sortant) formée à une distance macroscopique de l'atome ionisé est directement proportionnel au module carré de la fonction d'onde électronique selon la coordonnée confinée ξ, où l'électron reste toujours lié. Afin d'observer ces interférences traduisant l'oscillation spatiale de la fonction d'onde électronique, ils ont proposé une expérience de pensée qui consiste à placer, à quelques centimètres de l'atome ionisé, un détecteur sensible en position perpendiculairement à la direction du champ électrique. Ils s'attendaient à observer sur le détecteur des franges sombres et franges brillantes qui correspondent respectivement aux nœuds et aux ventres de la fonction d'onde électronique, dont le nombre de franges sombres est égale au nombre quantique parabolique n_ξ. Ce type de travail fondamental consistant à relever les deux dimensions du flux électronique sortant sert donc à observer plusieurs mécanismes quantiques se déroulant quelques micromètres autour du noyau.

Après l'apparition des techniques d'imagerie de photoélectrons [7, 8], seule l'enveloppe classique de la fonction d'onde électronique avait été observée jusqu'au début des années 90. En 1996, C. Blondel et al. furent les premiers [6] à observer une structure d'interférences dans les images expérimentales de photoélectrons lors d'une expérience

de microscopie de photodétachement des ions et des petits anions moléculaires négatifs [10, 11, 12] au laboratoire Aimé Cotton à Paris. Cette expérience consistait à projeter les électrons photodétachés, sous l'influence d'un champ électrique extérieur, sur un détecteur à haute résolution spatiale. La distribution spatiale des électrons photodétachés représentant l'oscillation spatiale de la fonction d'onde électronique a été directement observée et s'est manifestée par des anneaux d'interférence sombres et brillants correspondant respectivement aux nœuds et ventres de la fonction d'onde électronique.

Après la découverte du premier effet coulombien dans des expériences d'imagerie de photoélectrons en 1998 [15], M.J.J. Vrakking et al. ont réalisé en 2000 une expérience d'imagerie d'électrons lents émis par photoionisation de l'atome de xénon [16]. Les résultats obtenus ont montré des images millimétriques manifestant toutes les caractéristiques classiques de photoélectrons décrites dans le chapitre précédent. En détails, juste au dessus du point-selle E_{ps} crée par le champ électrique extérieur, un premier anneau dû à la contribution des trajectoires indirectes apparait et grandit avec l'énergie. À partir d'une énergie égale à 0.775 E_{ps}, un second anneau plus petit apparait au centre de l'image et correspond à la contribution des trajectoires directes. Cette expérience a pu donc mettre en évidence l'influence du champ coulombien sur la dynamique des photoélectrons. Cependant l'oscillation spatiale de la fonction d'onde n'a pas pu être observée à cause de la petite taille des images (de l'ordre de 1 mm).

En 2002, l'insertion d'une lentille électrostatique d'agrandissement [18] dans le spectromètre du VMI a permis la réalisation de la première expérience de microscopie de photoionisation de l'atome de xénon au laboratoire FOM/AMOLF [17]. Cette technique a permis la visualisation des oscillations dans la distribution spatiale des électrons et donc de mettre en évidence les aspects quantiques. La même structure globale des images observée en 2000 (avec M.J.J. Vrakking) a été retrouvée sauf que chaque anneau de contribution (directe/indirecte) est composé lui-même de plusieurs anneaux concentriques d'interférences, comme l'avaient prédit les théoriciens russes. Cependant bien que le continuum d'ionisation de l'atome de xénon soit structuré par les états Stark quasi-discrets (en présence du champ électrique), le nombre de franges d'interférence ainsi que la taille des images de photoélectrons évoluaient d'une manière continue et monotone avec l'énergie. Aucun changement structural de l'image n'a été détecté lors d'un passage par une résonance Stark. Le continuum structuré de xénon n'a donc joué aucun rôle et le comportement des images

sont déterminées uniquement par le champ électrique et l'énergie cinétique des photoélectrons.

Jusqu'à cette expérience, il n'a pas été possible de visualiser en microscopie de photoionisation un état quantique lié et bien défini. Cette problématique sera résolue dans ce chapitre qui montrera, expérimentalement et pour la première fois, la visualisation de la fonction d'onde associée à un état Stark bien défini lors des expériences de microscopie de photoionisation de l'atome de lithium. Les résonances « hydrogénoïdes » se manifestent par plusieurs effets et l'interférogramme du paquet d'ondes n'est pas le même sur et hors résonances. Ce chapitre est divisé en deux parties essentielles. Dans la première partie, nous exposerons notre dispositif expérimental utilisé dans les expériences de microscopie de photoionisation, en décrivant brièvement le fonctionnement de chaque étape. La deuxième partie est consacrée aux résultats expérimentaux obtenus par microscopie de photoionisation de Li pour différentes polarisations. Un bon accord, sur et hors résonances, entre les images expérimentales et les paquets d'ondes simulés à une grande distance macroscopique sera montré dans cette partie.

II. Dispositif expérimental

Dans cette partie nous allons détailler les caractéristiques du dispositif expérimental que nous avons utilisé lors des expériences de microscopie de photoionisation de Li en champ électrique. Une vue d'ensemble de notre montage expérimental est montrée dans la figure 4.1. Ce montage permet l'imagerie d'ions et d'électrons mais aussi l'étude de la dynamique des états excités des atomes et des agrégats initiés par un laser. Notre dispositif est formé de quatre parties essentielles dont chacune correspond à une étape spécifique dans laquelle se déroule un phénomène physique bien précis. La première partie est la chambre de vaporisation dans laquelle se réalise la production du jet atomique ou moléculaire. La deuxième est la chambre d'ionisation du jet. La troisième est le spectromètre de masse à temps de vol (TOF) qui permet notamment de savoir l'origine des électrons à imagerie. La quatrième est le spectromètre d'imagerie décrit brièvement dans le deuxième chapitre.

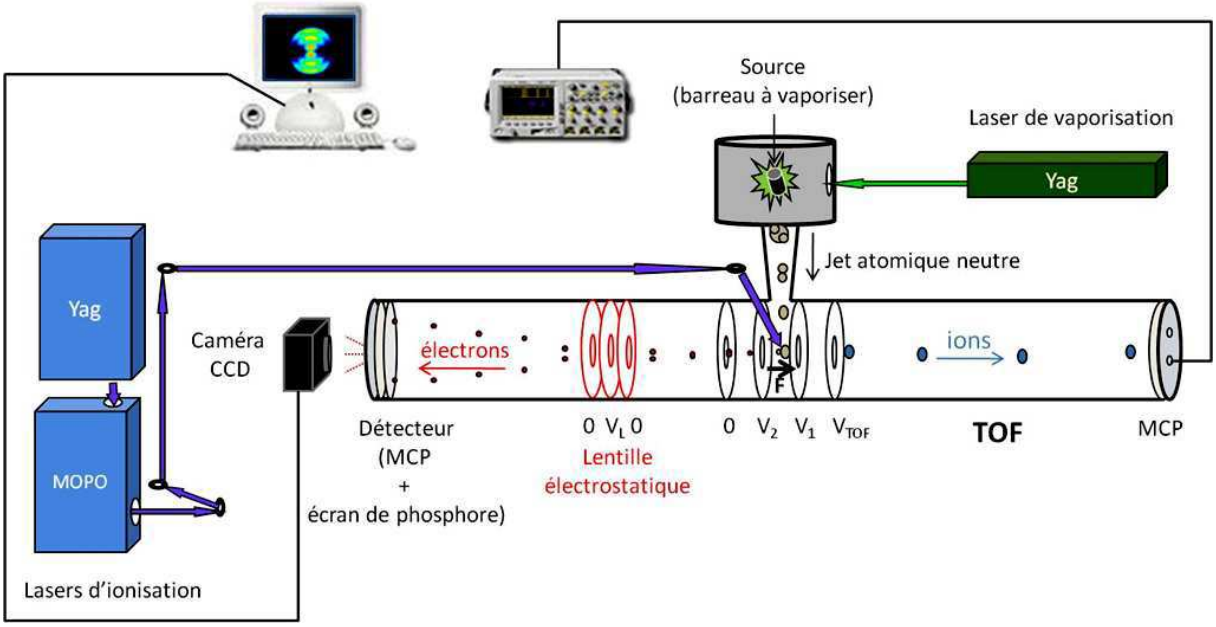


Figure 4.1 : Schéma du montage expérimental

II.1 Production du jet et Ionisation

La première étape de l'expérience est la production du jet atomique ou moléculaire. Cette étape est réalisée, comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre, par une vaporisation laser. En plus de détails, un laser YAG pulsé de longueur d'onde 532 nm vient fragmenter un barreau de Li qui tourne dans la chambre de vaporisation maintenue sous vide secondaire (~10^{-5} Torr). Le jet atomique produit est refroidi et entraîné par des bouffées de gaz inerte hélium produites par une vanne pulsée (cristal piézoélectrique cadencé à 10 Hz). Le jet neutre traverse ensuite un skimmer et pénètre dans la chambre d'ionisation située au centre de la zone d'extraction (entre V_1 et V_2) d'un spectromètre de type velocity map imaging (voir la figure 4.1). Dans cette deuxième étape, les atomes du jet sont ionisés au moyen d'un OPO seconde harmonique pompé par un laser Nd:YAG troisième harmonique (longueur d'onde 230 nm, durée d'impulsion de 10 ns, largeur spectrale de 0,05 cm^{-1}, taux de répétition de 10 Hz, fraction d'un mJ). Le MOPO sert à balayer la longueur d'onde afin de changer l'énergie

cinétique initiale des photoélectrons émis. La chambre d'ionisation est maintenue sous vide secondaire (~10^{-7} Torr). Les ions et les électrons produits se déplacent vers la troisième et la quatrième partie sous l'effet d'un champ électrique crée par les tensions V_1 et V_2 appliquées sur les électrodes de la zone d'extraction.

II.2 Spectrométrie de masse TOF

La troisième étape de l'expérience est la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF). Elle consiste à savoir l'origine des électrons émis dans les expériences d'imagerie. Notre spectromètre de masse, maintenu sous vide secondaire (~10^{-7} Torr), a la forme d'un cylindre d'environ 10 centimètres de rayon et un mètre de longueur. Il contient trois électrodes annulaires (voir la figure 4.1) branchées à trois tensions différentes V_{TOF}, V_1 et V_2. L'électrode soumis à la tension V_2 est creuse tandis que les autres comportent une grille afin de garder un champ électrique homogène. Le spectromètre de masse est formé de trois zones : la zone d'extraction située entre les électrodes V_2 et V_1, la zone d'accélération située entre les électrodes V_1 et V_{TOF} et la zone de vol libre située entre l'électrode V_{TOF} et le détecteur.

Les ions sont extraits dans la zone d'extraction et accélérés dans la zone d'accélération où on applique un champ électrique environ dix fois plus grand que celui dans la zone d'extraction. Après l'accélération, les ions pénètrent dans la zone de vol libre et se dirigent directement vers le détecteur constitué de deux galettes de microcanaux MCP. La distance entre la zone d'accélération et le détecteur est constante et donc le temps d'arrivée des ions au détecteur ne dépend que du rapport de leurs masses m sur leurs charges q. Le signal d'ions reçu par les MCPs sera converti en signal électrique et traité par un oscilloscope numérique. Le résultat obtenu sur l'oscilloscope se présente sous forme d'un spectre constitué de plusieurs pics dont l'amplitude est proportionnelle au nombre d'ions détectés. Finalement, il est facile de déduire la nature de l'espèce détecté en calculant sa masse.

II.3 Spectromètre à Imagerie

C'est effectivement l'étape la plus importante de notre travail. Elle est détaillée dans le chapitre 2. Le spectromètre d'imagerie utilisé dans nos expériences est de type Velocity Map

Imaging qui permet la mesure de la distribution spatiale des électrons sur un détecteur plan 2D. En imagerie standard, ceci nous donne accès à la distribution angulaire des vitesses des particules. En microscopie de photoionisation au seuil, nous y ajoutons une lentille d'agrandissement pour parvenir à une résolution suffisante permettant l'observation des oscillations spatiales des électrons lents. Ces oscillations traduisent les modulations de la fonction d'onde électronique et expriment entièrement la nature quantique du problème.

Au niveau technique, il est nécessaire de noter que les MCPs et l'écran de phosphore (F2226 Hamamatsu-21P) formant le détecteur sont couplés par un condensateur afin de garder une différence de tension (~ 3000V) suffisante pour transformer le signal électronique en signal photonique. Ainsi pour ne détecter que des espèces précises émises durant une fenêtre de temps bien déterminée, on applique aux galettes un saut de tension HT d'une durée de 100 ns au moyen d'un Switch. Ce dernier fait passer la tension de U_{min} = 1000 V à U_{max} = 1800 V afin de ne rendre la détection efficace que pendant un court laps de temps.

III. Résultats expérimentaux et comparaisons avec les simulations quantiques

Dans le cas où les électrons ont une énergie faible (qlq. meV), le potentiel coulombien a une grande influence sur les trajectoires électroniques et donc l'imagerie permet de projeter à une distance macroscopique la dynamique électronique autour du noyau et d'accéder aux informations sur les états Stark quasi-discrets couplés au continuum d'ionisation. Les résultats expérimentaux présentés dans la suite sont obtenus par microscopie de photoionisation de l'atome de Li à partir de l'état fondamental ($2s^1$). Ces résultats sont obtenus dans des conditions expérimentales nous permettant simultanément une résolution spatiale et la détection des états Stark dans le continuum.

III.1 Caractéristiques de l'image de photoélectrons

Une image typique de photoélectrons lents de Li obtenue par photoionisation à 1-photon est présentée dans la figure 4.2. Nous avons enregistré cette image dans un champ

électrique constant F = 1000 V/cm, au dessous de la limite d'ionisation en champ nul ($E \approx$ -11.7 cm^{-1}, $E_c \approx$ 1.45 meV) et pour une polarisation laser parallèle au champ électrique.
Toutes les caractéristiques classiques et quantiques des trajectoires électroniques décrites dans le chapitre précédent apparaissent clairement dans cette image. Outre l'enveloppe classique, l'aspect quantique dû à l'oscillation de la fonction d'onde électronique est clairement observé.

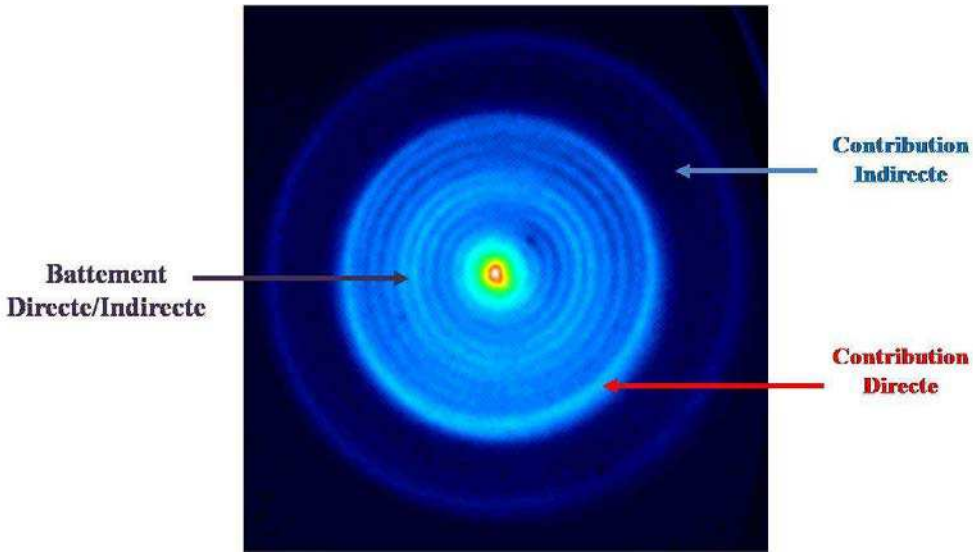


Figure 4.2 : Image de photoélectrons de Li obtenue juste au dessous de limite d'ionisation en champ nul ($E \approx$ -11.7 cm^{-1}, $E_c \approx$ 1.45 meV) par ionisation à un photon (en polarisation parallèle) dans un champ électrique F=1000 V/cm. Cette image montre clairement les trajectoires directes et indirectes ainsi que le battement entre les ondes directes et les ondes indirectes.

L'image ci-dessus montre deux contributions : une contribution externe due aux trajectoires électroniques indirectes et une contribution interne due aux trajectoires électroniques directes. Lorsque l'énergie de photoélectrons est plus petite que l'énergie du point selle E_{ps} créé par la présence du champ électrique extérieur ($E_{ps} \approx$ -193.57 cm^{-1}), les électrons ne peuvent pas s'échapper par-dessus de la barrière du potentiel et ils restent confinés selon les deux coordonnées paraboliques ξ et η. La probabilité de ces électrons de s'échapper par effet tunnel est faible. Juste au-dessus du point selle, une première frange d'interférence apparaît au centre de l'image et correspond à la partie du paquet d'ondes s'échappant directement du potentiel. En augmentant progressivement l'énergie de photoionisation, d'autres anneaux d'interférence apparaissent progressivement. Cette première structure en anneaux forme la contribution externe et correspond aux électrons

fortement perturbés par l'interaction coulombienne. Ces électrons effectuent des trajectoires indirectes et font un ou plusieurs rebroussements avec le potentiel avant de s'échapper.

En continuant à augmenter l'énergie de photoélectrons, nous observons à partir de l'énergie $E_{dir} \approx 0.775\ E_{ps}$, seuil caractéristique d'apparition des trajectoires directes, un point très intense au centre de l'image. Ce point grandit avec l'énergie pour créer un second système de franges d'interférence au centre de l'image. Ce deuxième système forme la contribution interne et correspond aux électrons peu ou non perturbés par l'interaction coulombienne. Ces électrons s'échappent de l'atome sans faire aucun rebroussement avec le potentiel et se dirigent quasi-paraboliquement vers le détecteur.

Pour des énergies élevées, comme dans l'exemple figure 4.2, les deux systèmes de contributions se superposent, leurs nombres de franges augmentent, leurs rayons classiques augmentent, la contribution indirecte diminue en intensité relative et donc l'interférogramme devient très complexe. Nous remarquons dans les deux systèmes d'interférences que la frange extérieure est plus large et plus intense que les franges intérieures, et elle correspond en effet au rayon classique de l'accumulation électronique. Une figure de battement entre les ondes initialement échappées (trajectoires directes) et les ondes rediffusées par le potentiel (trajectoires indirectes) est également observée dans l'image et se manifeste par une modulation au niveau de l'intensité des franges centrales.

Une caractéristique distinctive de l'image ci-dessus, et qui était vue dans toutes nos expériences d'imagerie de photoélectrons lents, est l'apparition d'un point très intense au centre de l'image. D'un point de vue classique, en absence du champ Coulombien, seules les trajectoires des électrons lancées parallèlement ($\beta = 0$) ou antiparallèlement ($\beta = \pi$) à l'axe du champ contribuent au centre de l'image. Au contraire, lorsque le champ Coulombien est pris en compte, il existe plusieurs autres angles d'éjection qui conduisent à un rayon nul [19]. Comme le nombre de trajectoires classiques est proportionnelle à l'angle solide (à $\sin\beta$), la contribution au centre de l'image augmente alors considérablement lorsque les trajectoires avec $\beta \neq 0$ ou π atteignent le centre de l'image. Cette caractéristique apparaît juste au-dessous de l'énergie E_{dir}, et persiste jusqu'à une énergie positive bien au-dessus de E_{ps}. Dans le cas de photodétachement, cette caractéristique qui est une manifestation de l'interaction à longue portée est évidement absente.

III.2 Résonances Stark

III.2.1 Effets significatifs des résonances hydrogénoïdes

D'après l'étude réalisée dans le chapitre précédent à l'aide des simulations quantiques de propagation du paquet d'ondes, nous pouvons distinguer quatre effets significatifs des résonances Stark :

1- Variation du nombre de franges
2- Redistribution de l'intensité de l'interférogramme
3- Augmentation du rayon maximal de l'image et élargissement de la frange externe
4- Changement du contraste de l'interférogramme

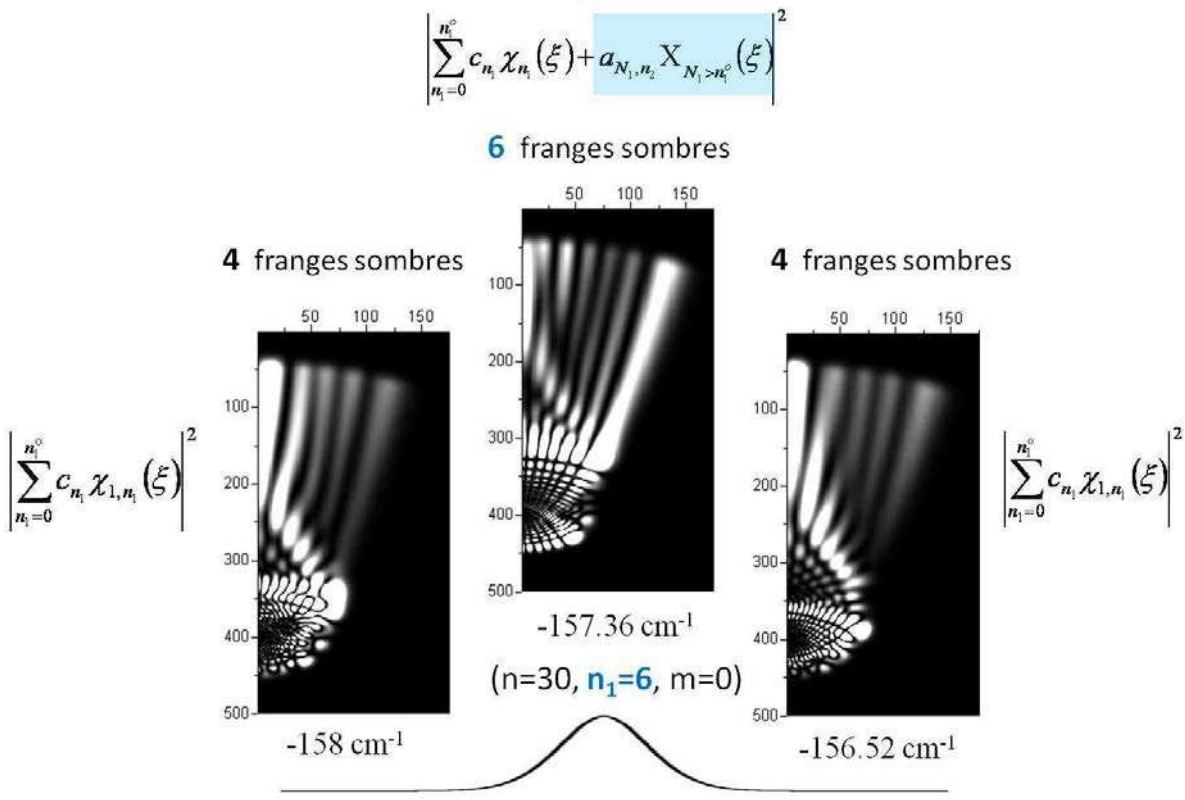
Hors résonances « hydrogénoïdes », l'interférogramme de l'image est dominé par la contribution du fond d'ionisation (introduite par Kondratovich et Ostrovsky) et évolue d'une manière régulière, monotone et douce avec l'énergie. Cependant sur les résonances « hydrogénoïdes », il y a une forte compétition entre le fond d'ionisation et la contribution de l'état résonnant.

Lorsque le fond d'ionisation l'emporte, l'interférogramme du paquet d'ondes sur la résonance sera équivalent au cas hors résonance dans le continuum et aucun effet de résonance ne se manifeste. C'est le cas des atomes non-hydrogénoïdes possédant un grand cœur électronique. En effet, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, la présence d'un grand cœur électronique a pour effet de rediffuser dans toutes les directions la partie du paquet d'ondes pénétrant dans le nuage électronique. Cette rediffusion perturbe le paquet d'ondes associé à l'état résonant et permet au fond d'ionisation de dominer la formation de l'interférogramme.

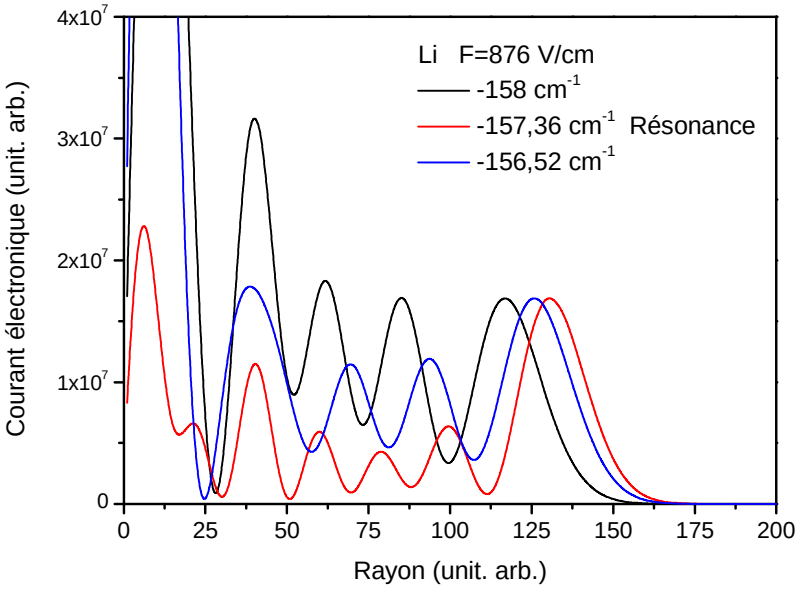
Lorsque l'état résonnant domine, la fonction d'onde associée à cet état domine complètement la formation de l'interférogramme sur la résonance. Cet interférogramme sera différent au cas hors résonance et se manifeste essentiellement par les trois premiers effets des résonances cités ci-dessus. Le troisième effet de résonance qui est l'augmentation du rayon

maximal de l'image est dû à la partie du paquet d'onde qui s'échappe par effet tunnel [20]. Ces électrons initialement piégés tournent pendant un certain temps autour du noyau puis s'échappent de l'atome par effet tunnel en rajoutant une nouvelle contribution externe à l'interférogramme du paquet d'ondes. Ainsi le nombre de franges sombres sur la résonance correspond au nombre quantique parabolique n_1 de l'état résonnant dominant et donc au nombre de nœuds de la fonction d'onde selon la coordonnée parabolique ξ. C'est en général le cas de toutes les résonances d'hydrogène et les résonances « hydrogénoïdes » un peu loin du point selle. Ce cas est illustré par un exemple d'une résonance « hydrogénoïde » de Li dans la figure 4.3.

Lorsqu'il n'y a pas un gagnant dans la compétition entre l'état résonant et le fond d'ionisation, les résonances se manifestent par le deuxième et le quatrième effet des résonances qui sont la redistribution de l'intensité et le changement du contraste de l'interférogramme. Le changement du contraste de l'interférogramme vient en général du déphasage entre les deux structures interférentielles correspondant au fond d'ionisation et à l'état résonnant. Plus l'énergie des photoélectrons augmente plus le nombre des lobes d'interférences augmente et donc plus le contraste de l'interférogramme résultant diminue.



(i)



(ii)

Figure 4.3 : paquet d'ondes sur (-157.6 cm-1) et autour (-158cm-1 & -156.52 cm-1) de la résonance Stark (n=30, n1=6, m=0) de Li. (i) montre les deux premiers effets de résonance : la variation du nombre de franges et la redistribution de l'intensité de l'interférogramme. (ii) montre le troisième effet de résonance qui est l'augmentation du rayon maximal de l'image.

Dans la suite, nous allons extraire les différents effets de résonances observés dans les séries d'images enregistrées avec des différentes polarisations laser.

III.2.2 Polarisation parallèle au champ électrique

Nous présentons dans la figure 4.4 une série d'images de Li obtenues par photoionisation à 1-photon avec une polarisation laser parallèle au champ électrique. Nous avons enregistré cette série dans un champ électrique constant F = 1000 V/cm ($E_{ps} \approx$ -193.57 cm^{-1}, $\lambda_{ps} \approx$ 230.915 nm dans l'air). L'utilisation d'un champ électrique élevé est importante pour collecter tous les électrons émis par photoionisation mais aussi pour diminuer le point selle d'ionisation et donc la densité d'états Stark. La série d'images a été enregistrée à différentes énergies d'ionisation avec un pas énergétique de 0.1 A° (≈1.88 cm^{-1}). Nous commençons l'enregistrement à partir du point-selle, puis nous augmentons progressivement l'énergie (diminuer la longueur d'onde) et nous balayons le continuum Stark en passant successivement sur et hors résonances.

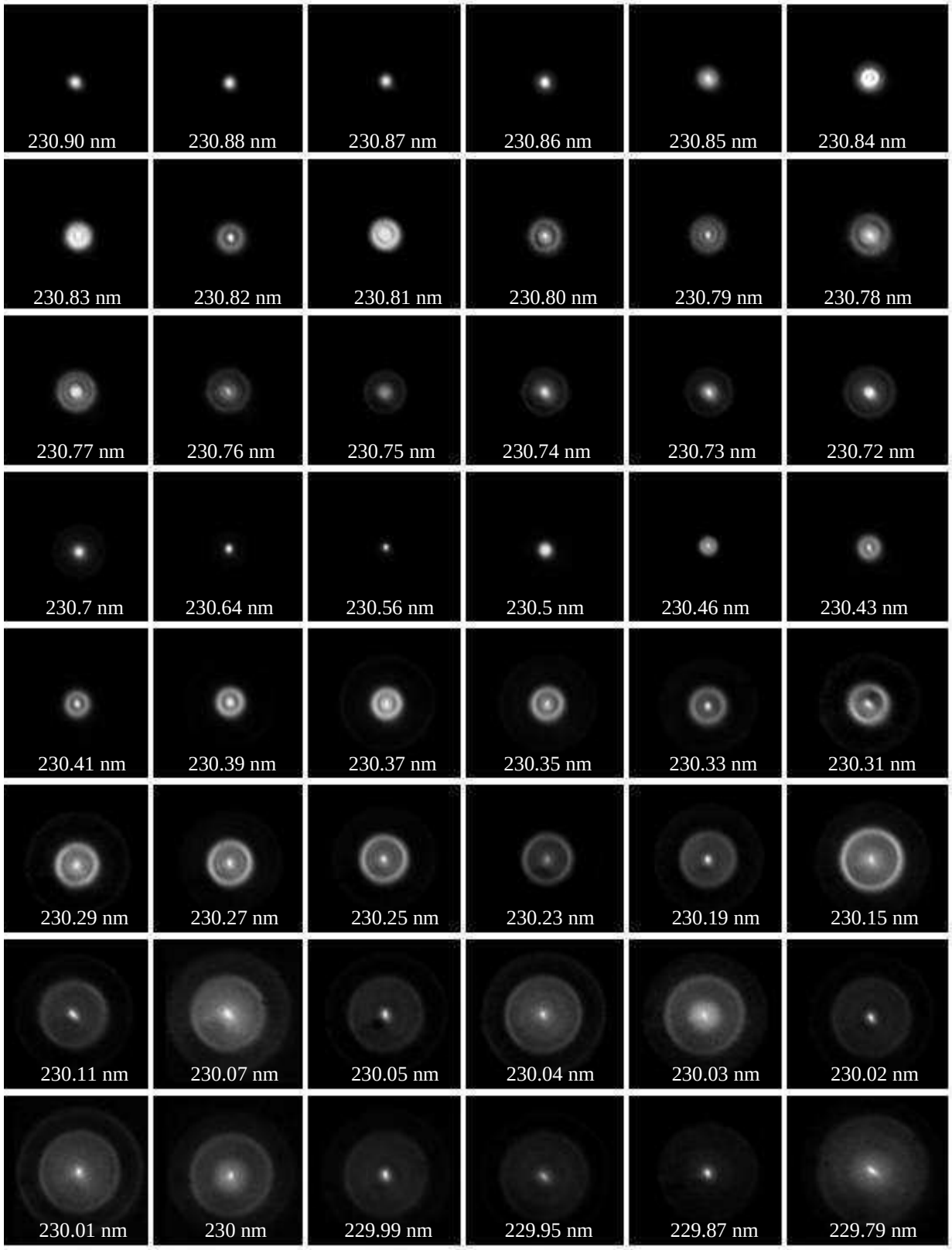


Figure 4.4 : Série d'images enregistrées en microscopie de photoionisation de Li par ionisation à un photon. La polarisation est parallèle au champ F= 1000 V/cm. Le continuum Stark est balayé en augmentant la longueur d'onde. Des résonances Stark sont détectées dans cette série.

La structure interférentielle de l'image de photoélectrons lents et l'évolution de deux contributions directes et indirectes sont manifestées dans cette série. Tandis que la caractéristique la plus importante est que, contrairement à ce qui a été vu dans les expériences de microscopie de photoionisation de xénon, le comportement global de l'image n'évolue pas d'une manière parfaitement monotone avec l'énergie. Ceci signifie que les trajectoires des électrons et donc leur distribution spatiale ne sont pas gouvernées uniquement par la valeur du champ et l'excès d'énergie cinétique mais aussi par la structure du continuum Stark. En d'autres termes, lorsque l'on augmente l'énergie d'ionisation, le fait de passer sur une résonance affecte la progression du comportement de l'image. Les effets des résonances se manifestent, comme attendu, par une irrégularité au niveau du nombre de franges, du rayon classique de l'image, de la distribution d'intensité et du contraste de l'interférogramme. Dans la série ci-dessus, nous observons cette irrégularité en particulier juste au-dessus du point selle E_{ps} et juste au-dessous de la limite d'ionisation en champ nul $E = 0$.

III.2.2.1 Résonances juste en-dessous de la limite d'ionisation en champ nul

Lorsque l'énergie cinétique des photoélectrons est élevée, la description qualitative classique des images peut être suffisante. Un exemple de cette situation est montré dans la figure 4.5 où les images (tirées de la série ci-dessus) sont enregistrées juste au-dessous de la limite d'ionisation en champ nul (~20 meV au-dessus de E_{ps}). Ces images présentent clairement les contributions indirecte (anneaux externes) et directe (anneaux internes). L'image centrale est enregistré sur une résonance Stark ($\lambda \approx 230{,}03$ nm) tandis que les deux autres images correspondent à ses cotés rouge ($\approx$ 230,04 nm) et bleu ($\approx$ 230,02 nm) respectivement.

Les trois images montrent le point central intense expliqué ci-dessus. En négligeant cette caractéristique commune triviale, la présence de l'état Stark quasi-discret se manifeste ici par le deuxième « redistribution de l'intensité » et le quatrième «changement du contraste de l'interférogramme » effet de résonance résultant de la forte compétition entre la contribution du fond d'ionisation et la contribution de l'état résonnant.

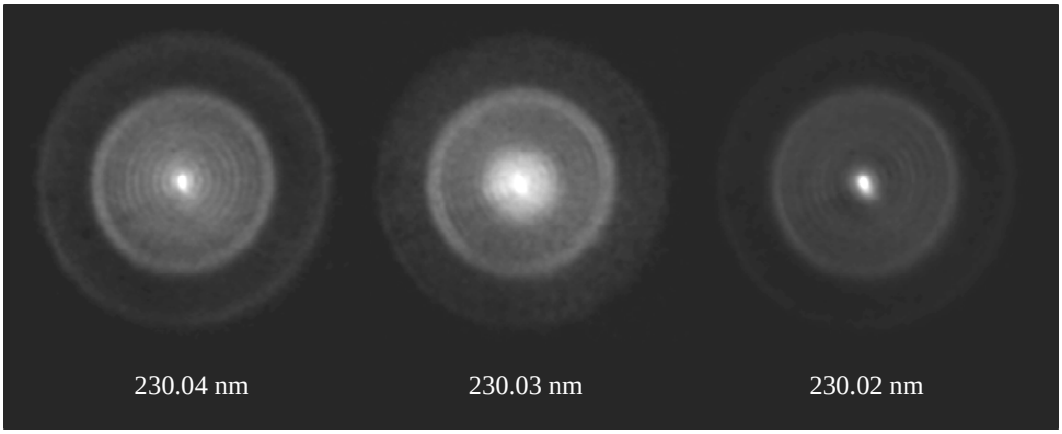


Figure 4.5 : L'image centrale est enregistré sur une résonance Stark (λ ≈ 230,03 nm) tandis que les deux autres images correspondent à ses cotés rouge (≈ 230,04 nm) et bleu (≈ 230,02 nm) respectivement. la présence de l'état Stark quasi-discret se manifeste ici par l'intensité du paquet de franges correspondant à la contribution directe.

Sur la résonance, les franges centrales correspondant aux trajectoires directes sont beaucoup plus brillantes que celles à coté. Autour de la résonance, l'image de coté rouge ne montre aucune caractéristique spécifique tandis que le centre de l'image de côté bleu est tout à fait sombre. Cet aspect suggère que sur la résonance les contributions majeures de l'interférogramme viennent des trajectoires électroniques étroitement alignées le long de l'axe du champ. Ainsi pour une énergie élevée l'angle critique classique β_c est très petit et les fonctions d'ondes associées aux états Stark « bleus», localisées du coté de z > 0, peuvent s'échapper et donc contribuer à la formation de l'interférogramme du paquet d'ondes. Les fonctions d'ondes correspondant aux états Stark « rouges», localisées du coté du point-selle (z < 0), peuvent également s'échapper mais comme le nombre de franges sombres correspondant au nombre quantique n_1 de l'état résonnant est élevé nous pouvons constater que ces résonances correspondent aux états Stark « bleus ». En outre, la superposition entre le grand nombre de franges de l'état résonnant « bleu » et le grand nombre de franges du fond d'ionisation dans cette gamme d'énergie crée une sorte de déphasage dans l'interférométrie du paquet d'ondes et donc réduit le contraste de l'image.

La séquence d'images ci-dessus est observée sur quelques résonances Stark successives (λ ≈ 230,07 nm, λ ≈ 230 nm) et peut être considérée comme l'aspect le plus caractéristique des résonances Stark proches de la limite d'ionisation en champ nul. Il convient ici de souligner que pour observer dans cette gamme d'énergie les deux autres effets

des résonances, surtout le premier qui est le changement de nombre de franges, il faut une très haute résolution spatiale.

III.2.2.2 Résonances juste au-dessus du point-selle classique d'ionisation

La microscopie de photoionisation est plus facilement démontrée dans cette gamme d'énergie, allant de E_{ps} jusqu'à E_{dir}, où il n'y a pas une compétition entre la contribution indirecte et la contribution directe. Nous n'avons dans cette gamme d'énergie que la contribution indirecte et donc le nombre de franges d'interférence est faible. C'est le cas des images enregistrées quelques dizaines de cm^{-1} au-dessus du point selle dans la série présentée sur la figure 4.4.

Afin de comprendre le problème d'une manière quantique, nous avons réalisé des simulations quantiques de la propagation du paquet d'ondes de Li en utilisant la méthode de split-operator. Ces simulations sont réalisées dans un champ électrique égal au champ électrique effectif utilisé en expérience (F = 1000 V/cm), pour m = 0 et une grande distance de propagation (30 000 u.a. = 1.5 μm). En raison des règles de sélection dipolaires électriques, pour la polarisation laser parallèle au champ électrique, les états Stark finals sont atteints avec m = 0.

La section efficace totale d'ionisation calculée de Li est comparée avec celle de l'hydrogène dans la figure 4.6. Elle montre, comme attendu, des résonances « hydrogénoïdes » présentant des effets et des résonances « supplémentaires » sur lesquelles le paquet d'ondes est dominé par la contribution du fond d'ionisation. Au-dessus de chaque résonance « hydrogénoïde », nous notons à l'aide du calcul perturbatif au second ordre les nombres quantiques paraboliques (n, n_1, n_2) des états Stark correspondants.

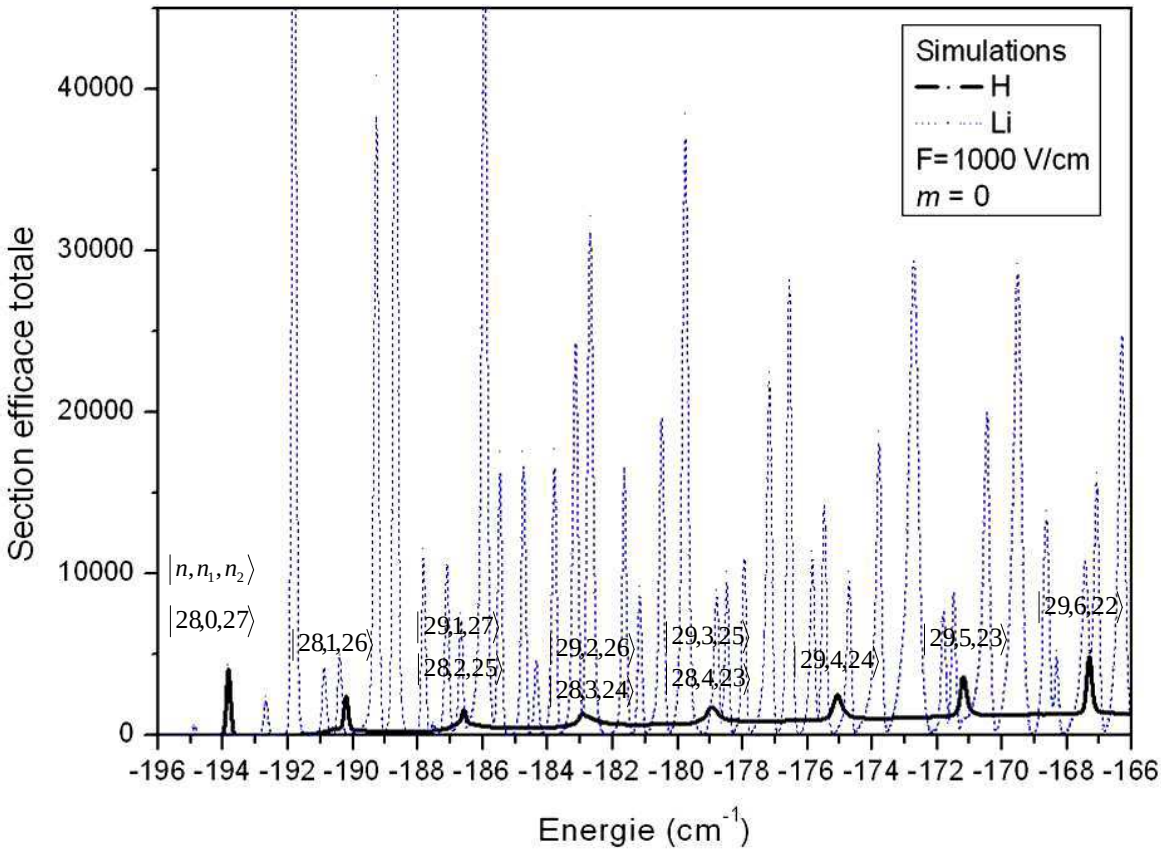


Figure 4.6 : Section efficace totale d'ionisation de Li (en couleur bleu) calculée pour m = 0 et dans un champ électrique de 1000 V/cm. Elle est comparée avec celle de l'hydrogène (en couleur noir) calculée dans le même champ électrique.

Les images expérimentales enregistrées proche du point-selle sont reproduites d'une manière satisfaisante par nos simulations quantiques. A plus haute énergie, la résolution du détecteur est trop faible pour pouvoir séparer les franges d'interférence et la comparaison avec les simulations devient très difficile. Une série de comparaisons entre les images expérimentales et les paquets d'ondes simulés proche du point-selle est présentée dans la figure 4.7. Cette comparaison montre un très bon accord, sur et hors résonances, entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques.

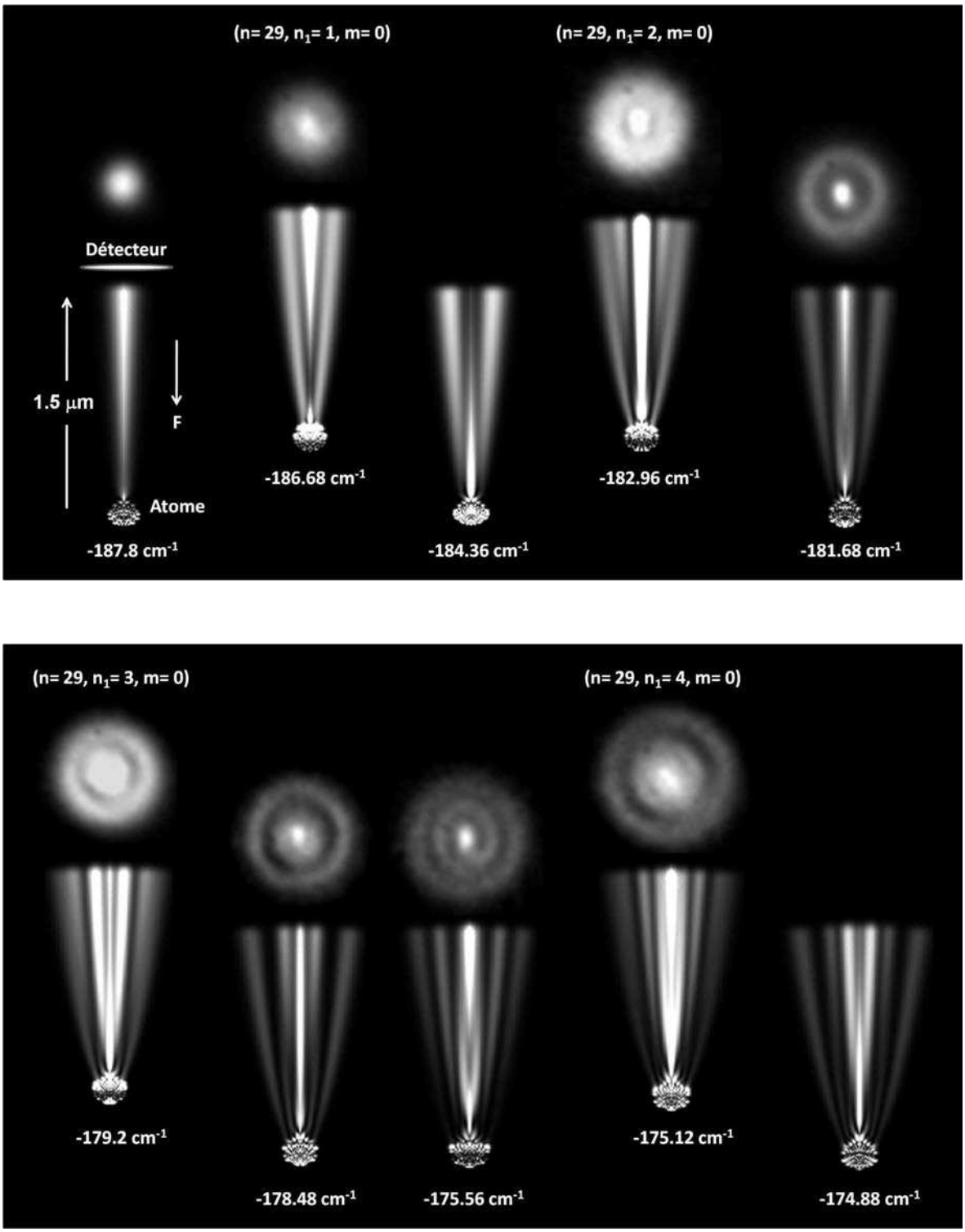


Figure 4.7 : série de comparaisons entre les images expérimentales de Li (F = 1000 V/cm, m = 0) et les simulations quantiques de la propagation du paquet d'ondes (à une distance macroscopique 1.5 μm). Un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés est montré dans cette figure.

Les résultats expérimentaux et théoriques obtenus montrent que l'interférogramme du paquet d'ondes n'est pas le même sur et hors résonances hydrogénoïdes. La pénétration la plus profonde des électrons dans le cœur Li^+ n'empêche donc pas la manifestation des effets de résonance en particulier les deux premières : le changement de nombre de franges et la redistribution de l'intensité de l'interférogramme.

Prenons par exemple la cinquième résonance (-182.96 cm^{-1}) de la section efficace totale. Cette résonance correspond selon le calcul perturbatif au second ordre à la superposition de deux états Stark (n= 28, n_1= 4) et (n= 29, n_1= 3) provenant de nombres quantiques principaux différents. Sur cette résonance, les résultats montrent quatre franges brillantes intenses (3 franges sombres). La large frange brillante externe correspond à la superposition de deux franges brillantes. Dans le continuum du coté rouge (-181.68 cm^{-1}) de la résonance nous avons deux franges brillantes (1 frange sombre), du coté bleu nous avons trois franges brillantes (2 franges sombres). Par ailleurs, la distribution de l'intensité est complètement différente. L'état résonnant se manifeste donc, dans cet exemple, par la redistribution de l'intensité et le changement du nombre de franges. Ainsi le nombre de franges sombres sur la résonance est égal au nombre quantique n_1 de l'état (n= 29, n_1= 3). Ceci signifie que l'état quantique (n= 29, n_1= 3) domine la résonance et l'image du paquet d'ondes observé représente une coupe transverse, selon la coordonnée parabolique confinée ξ, du module carré de la fonction d'onde électronique associée à cet état.

III.2.3 Polarisation perpendiculaire au champ électrique

Nous avons réalisé la même expérience de microscopie de photoionisation de Li mais avec une polarisation perpendiculaire au champ électrique. La série d'images obtenue est présentée dans la figure 4.8. Le champ électrique utilisé dans cette série est F = 1010 V/cm constant pour toutes les images. L'énergie du point-selle classique est $E_{ps} \approx$ -194.6 cm^{-1} ($\lambda_{ps} \approx$ 230.92 ± 0.05 nm dans l'air). Et le pas énergétique entre les images enregistrées est égal à 4.7 cm^{-1}. Les images de cette série sont des images brutes. Elles sont enregistrées sur et hors résonances en balayant le continuum Stark à partir du point selle jusqu'à une énergie positive. Les mêmes caractéristiques de la série précédente sont observées. Un premier système de franges d'interférence correspondant à la contribution indirecte apparait à partir du point selle. Un deuxième système de franges correspondant à la contribution directe nait au centre du

premier à partir de l'énergie seuil d'apparition des trajectoires directes ($E_{dir} \approx$ -150.8 cm^{-1} et $\lambda_{dir} \approx$ 230.69 ± 0.05 nm dans l'air). Seule la distribution angulaire reliée à la polarisation du laser est modifiée. En effet pour une polarisation parallèle au champ électrique, seulement l'excitation $|m| = 1$ est expérimentalement possible et donc seulement les composants $\ell \geq 1$ peuvent contribuer à un état Stark particulier. Les fonctions d'ondes de cet état sont autorisées à avoir un moment angulaire $\ell = 1$ et leur enveloppe classique correspond à l'onde *p*.

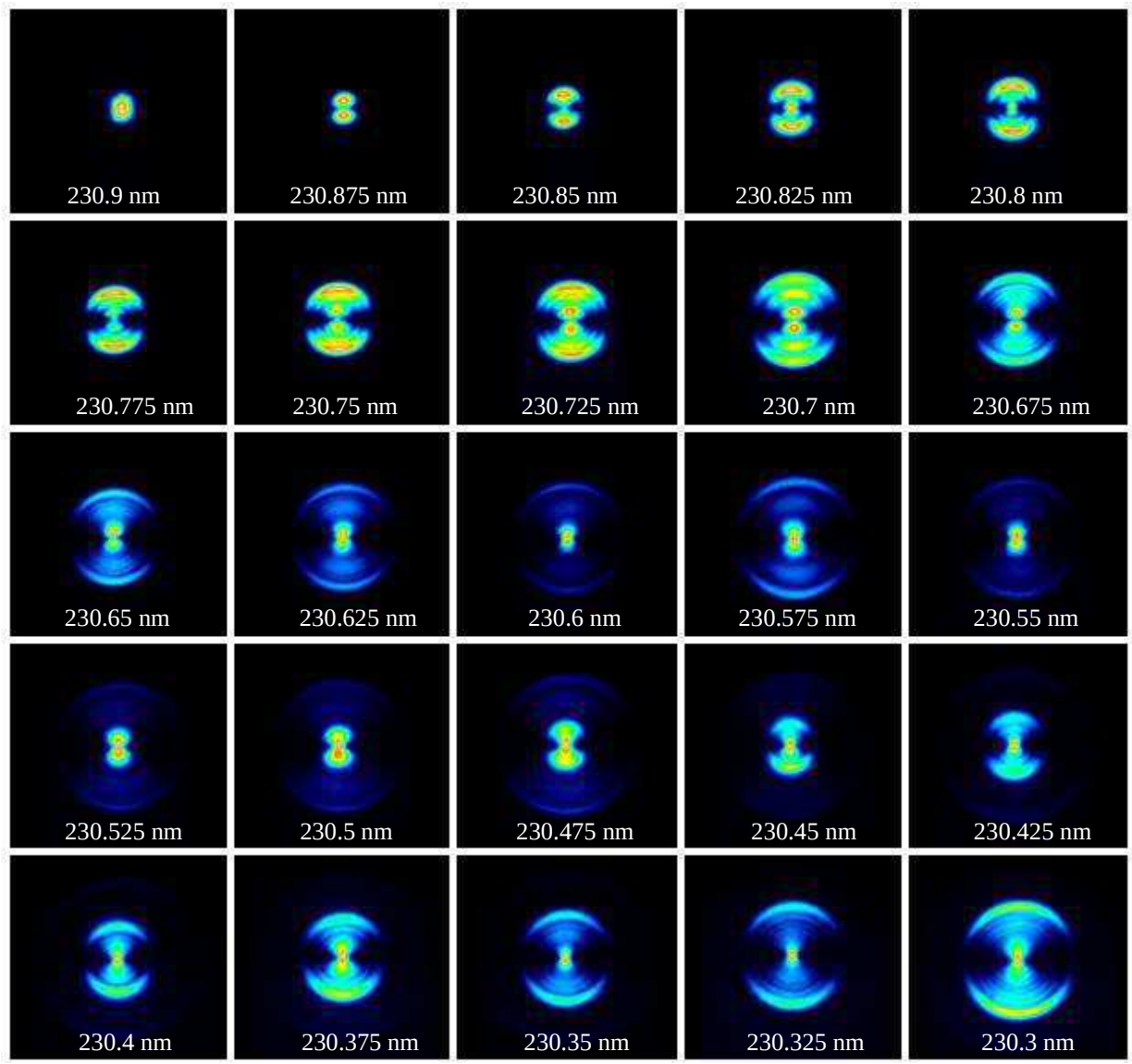


Figure 4.8 : Série d'images enregistrées en microscopie de photoionisation de Li par ionisation à un photon. La polarisation est perpendiculaire au champ électrique F = 1010 V/cm. Le continuum Stark est balayé en augmentant la longueur d'onde. Des résonances Stark sont détectées dans cette série.

III.2.3.1 Effets des résonances

Dans le but d'observer des résonances Stark et de mettre en évidence leurs effets, nous avons réenregistré une petite série d'images avec un pas énergétique plus petit en se concentrant proche du point-selle classique. Pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus, nous avons aussi réalisé des simulations quantiques de propagation du paquet d'ondes de Li dans un champ électrique F = 1010 V/cm en propageant une onde initiale p (m = 1). La section efficace totale d'ionisation calculée de Li est comparée avec celle de H dans la figure 4.9. La section efficace de Li montre des résonances « hydrogénoïdes » et des résonances « supplémentaires ». Les résonances sont, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, asymétriques et présentent un profil de Fano.

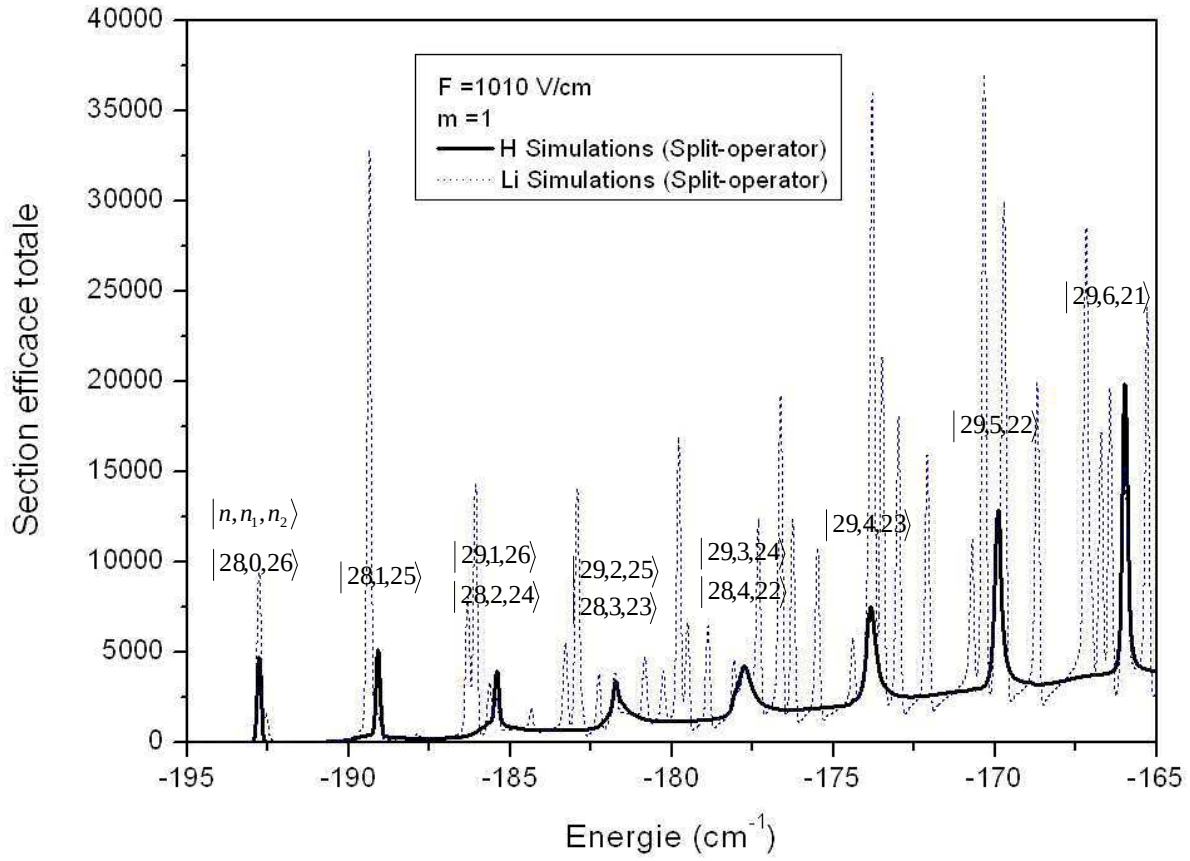


Figure 4.9 : Section efficace totale d'ionisation de Li (en couleur bleu) calculée pour une onde initiale p (ℓ = 1, m = 1) dans un champ électrique de 1010 V/cm. Elle est comparée avec celle de l'hydrogène (en couleur noir) calculée dans le même champ électrique.

Comme dans le cas de m = 0, nous avons obtenu un très bon accord entre les paquets d'ondes propagés à une distance macroscopique (1.5 μm) et les images expérimentales de Li (m = 1). Cet accord est clairement visible dans la figure 4.10 où deux résonances Stark sont identifiées et manifestées par la redistribution de l'intensité et le changement du nombre de franges de l'interférogramme.

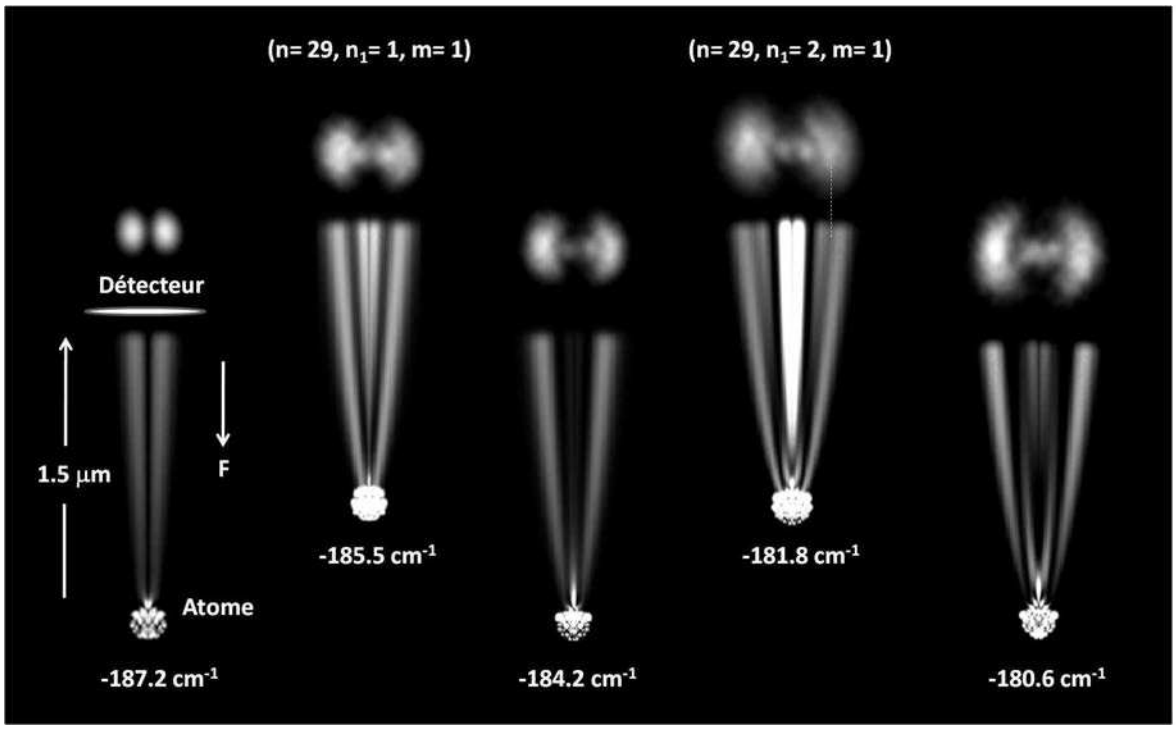


Figure 4.10 : série de comparaisons entre les images expérimentales de Li (F = 1010 V/cm, m = 1) et les simulations quantiques de la propagation du paquet d'ondes (à une distance macroscopique 1.5 μm). Un bon accord est obtenu, en particulier pour le changement brusque de nombre de franges lorsqu'on passe du continuum à une résonance Stark.

La figure ci-dessus montre les mêmes effets de résonance observés dans la série enregistrée pour m = 0. La résonance hydrogénoïde (-185.5 cm^{-1}) correspondant à la superposition de deux états Stark (n = 28, n_1 = 2) et (n = 29, n_1 = 1) se manifeste par une redistribution d'intensité de l'interférogramme. Sur la résonance, nous avons deux franges brillantes (1 frange sombre) de même intensité. Dans le continuum autour de la résonance, nous avons une frange brillante du coté rouge (-187.2 cm^{-1}) et deux du coté bleu (-184.2 cm^{-1}) : une frange extérieure intense et une frange centrale très fine et d'intensité très faible.

Outre la redistribution de l'intensité, la résonance hydrogénoïde (-181.8 cm^{-1}) correspondant à la superposition de deux états Stark (n = 28, n_1 = 3) et (n = 29, n_1= 2) se manifeste par un changement brusque du nombre des franges. Sur la résonance, nous avons 2 franges sombres tandis que dans le continuum autour de cette résonance nous avons 1 frange sombre. Ainsi le nombre de franges sombre sur la résonance est égal au nombre quantique parabolique n_1 de l'état (n = 29, n_1= 2, n_2= 25) ce qui signifie que cet état domine la formation de l'interférogramme du paquet d'ondes. L'image observée sur cette résonance visualise une projection de la fonction d'onde associée à l'état dominant (29, 2, 25) et possédant 2 nœuds selon la coordonnée parabolique ξ.

III.2.3.2 Changement de l'interférogramme du paquet d'ondes lors du passage par une résonance

La figure 4.11 montre le changement du comportement de l'interférogramme du paquet d'ondes lorsqu'on passe du continuum à une résonance Stark et l'inverse. Nous prenons comme exemple la résonance (-181.8 cm^{-1}) dominée par l'état (29, 2, 25). Afin de mettre en évidence l'influence du cœur électronique sur la manifestation de l'état résonnant, nous montrons également sur cette figure une comparaison avec l'atome d'hydrogène (Z^+ = 0) et l'atome de césium (Z^+ = 54).

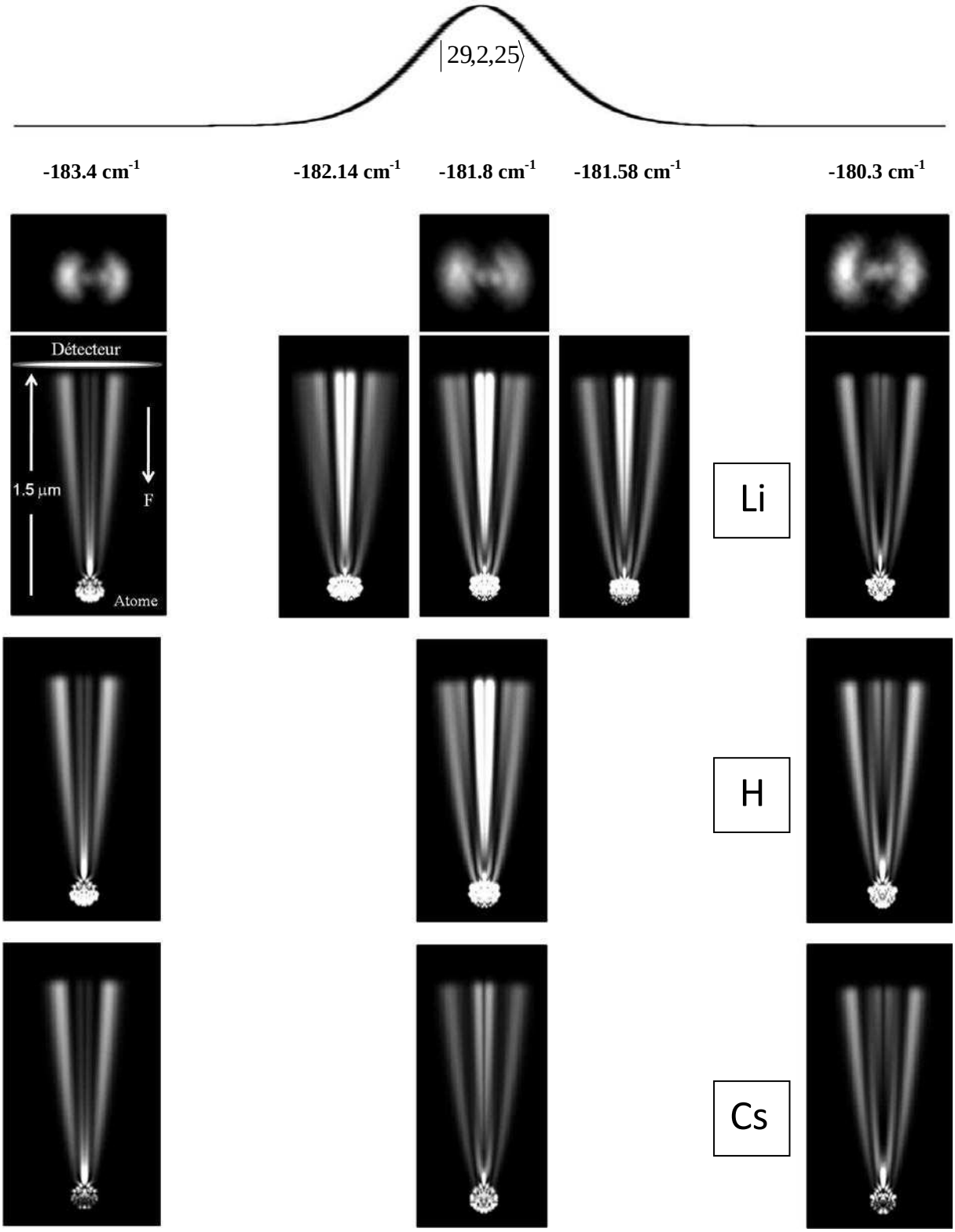


Figure 4.11 : Changement du comportement de l'interférogramme du paquet d'ondes lorsqu'on passe du continuum à une résonance hydrogénoïde. Il s'agit de la quatrième résonance hydrogénoïde (-181.8 cm^{-1}) dominée par l'état quantique (n= 29, n_1= 2, m= 1).

Dans le continuum du coté rouge de la résonance (-183.4 cm^{-1}), le paquet d'ondes est formé d'une frange brillante externe intense et une frange brillante centrale très fine et d'intensité très faible. Le paquet d'ondes a donc une seule frange sombre. En augmentant l'énergie, au début de la résonance (-182.14 cm^{-1}), la frange brillante centrale devient large et intense, et une nouvelle frange brillante nait juste à coté « extérieur » de la frange brillante externe. La nouvelle frange brillante est moins intense que la frange externe initiale. Au sommet de la résonance (181.8 cm^{-1}), la frange brillante centrale devient plus large et plus intense, et la nouvelle frange brillante devient autant intense que la frange brillante externe initiale. Le paquet d'onde a donc deux franges sombres correspondant au nombre quantique (n_1 = 2) de l'état résonnant dominant (29, 2, 25). A la fin de la résonance (-181.58 cm^{-1}), la frange brillante centrale reprend sa situation initiale au début de la résonance et les deux autres franges s'inversent : la nouvelle frange brillante reste intense mais la frange brillante externe initiale diminue en intensité et commence à disparaitre. Après la résonance du coté bleu (-180.3 cm^{-1}), la frange brillante centrale devient moins large et moins intense, et la frange extérieur initiale disparait en laissant une large zone sombre entre la frange brillante centrale et la frange brillante externe. Le paquet d'ondes a donc, comme le cas avant la résonance, une seule frange sombre. Cette séquence semble être une tendance générale observée pour toutes les résonances « hydrogénoïdes » enregistrées. Ainsi une légère augmentation du rayon maximal de l'image de l'état résonnant a été observée.

Un bon accord entre l'atome de lithium et l'atome d'hydrogène est montré dans la figure 4.8. Au contraire, pour l'atome de césium possédant un grand cœur électronique, le fait de passer du continuum à une résonance n'affecte pas le comportement du paquet d'ondes : le nombre de franges sombres sur et autour de la résonance est le même et est égal à 1. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, le grand cœur électronique de Cs rediffuse les ondes pénétrant dans le nuage électronique de façon isotrope dans toutes les directions accessibles. Cette rediffusion perturbe le paquet d'ondes associé à l'état résonant, le fond d'ionisation domine la formation de l'interférogramme du paquet d'ondes et donc les effets de résonance n'apparaissent pas.

L'augmentation de l'énergie de l'électron tout en restant entre E_{ps} et E_{dir} rend l'observation des changements du nombre de franges plus difficile dans nos conditions expérimentales. Par contre, les résonances se manifestent par des fortes modulations de l'intensité des franges brillantes. Un exemple de ce cas est présenté sur la figure 4.12, ces images sont enregistrées pour des énergies ~ 24 meV au-dessus de E_{ps}. Nous observons

clairement que le comportement de l'image centrale, qui correspond probablement à une résonance, est différent de celui de deux images à coté. Cette image distinctive présente une frange brillante externe très large correspondant au troisième effet significatif des résonances. Elle présente aussi proche du centre de l'image une frange brillante d'intensité très faible. De ses cotés rouge et bleu, les images ont un comportement classique et aucun effet distinctif n'est détecté.

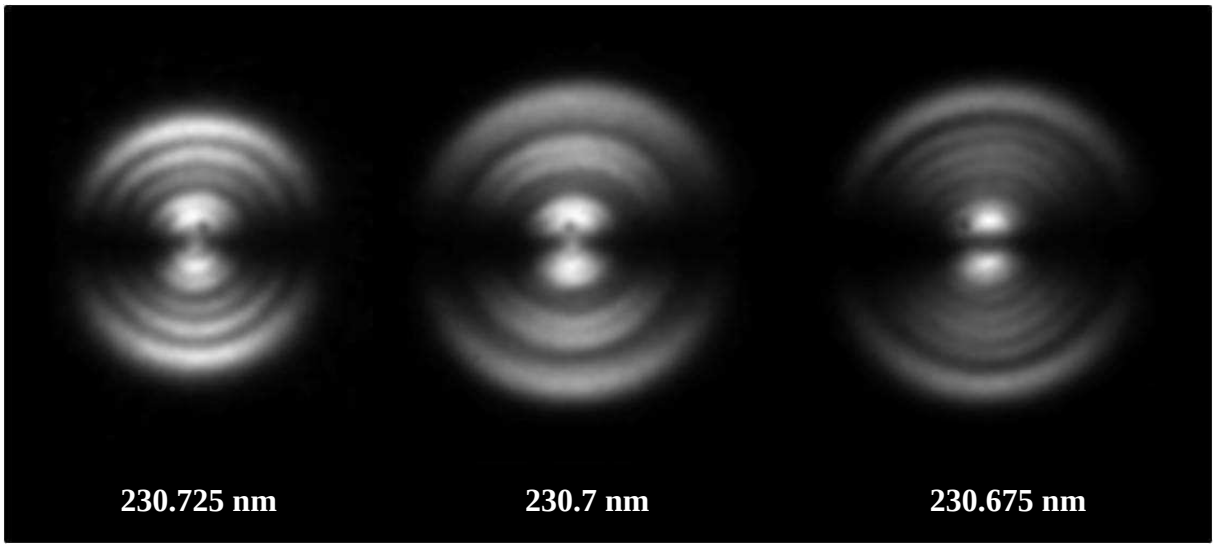


Figure 4.12 : Images de Li (m = 1, F = 1010 V/cm) enregistrées pour des énergies ~ 24 meV au-dessus de E_{ps}. L'image centrale correspond à une résonance dont l'effet se manifeste par des fortes modulations de l'intensité des franges brillantes et un élargissement de la frange externe.

III.2.4 Photoionisation à deux photons

Nous avons réalisé le même type d'expérience sur l'atome de lithium pour des transitions à deux photons et pour une polarisation linéaire perpendiculaire au champ électrique F = 1000 V/cm. Les images brutes obtenues proche du point selle ($E_{ps} \approx$ -193.57 cm^{-1}, $\lambda_{ps} \approx$ 461.83 ± 0.1 nm) où seule la contribution indirecte existe sont présentées sur la figure 4.13. Le même comportement global des séries précédentes est observé et seule la distribution angulaire est modifiée.

La transition à deux photons en polarisation linéaire perpendiculaire au champ électrique consiste à exciter l'atome de lithium de l'état fondamental *2s* vers un état final *ns* et/ou *nd*. Les états Stark finals sont donc atteints avec $m = 0$ et/ou $m = 2$ et les images expérimentales obtenues mélangent les distributions angulaires de deux états orbitaux *s* et *d*.

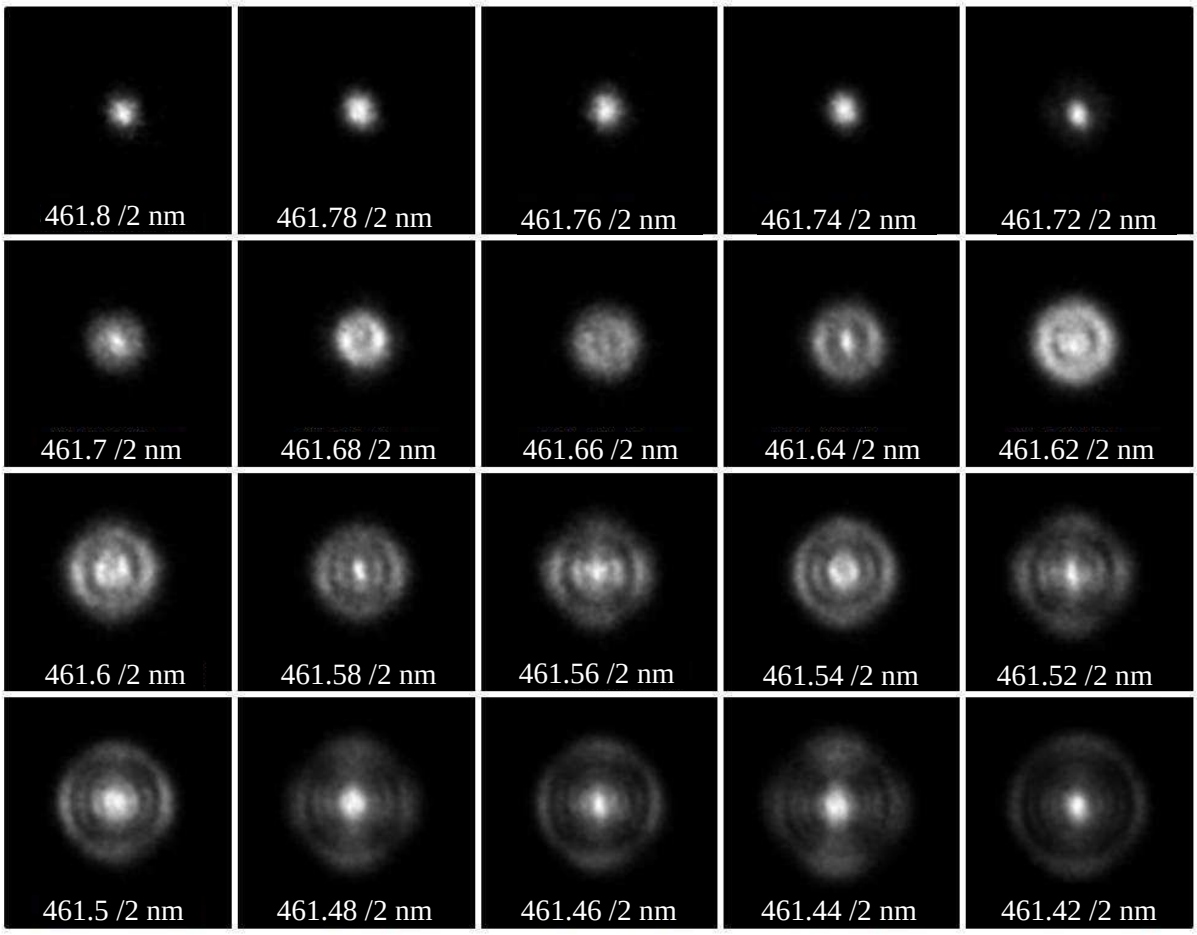


Figure 4.13 : Série d'images enregistrées en microscopie de photoionisation de Li par ionisation à deux photons. La polarisation est perpendiculaire (m = 0 + 2) au champ électrique F = 1000 V/cm. Des résonances Stark couplées au continuum d'ionisation sont observées.

Nous observons dans cette série les effets de résonance observés dans les séries précédentes. Lorsqu'on passe sur une résonance Stark, une irrégularité au niveau du nombre de franges, de l'intensité ou du rayon classique de l'image est observée. En particulier, les images (461.7 /2 nm), (461.66 /2 nm) et (461.62 /2 nm) correspondent respectivement aux états Stark dominants (29, 1, 27), (29, 2, 26) et (29, 3, 25). Elles ont le même comportement

que les images (230.85 nm), (230.83 nm) et (230.81 nm) présentées dans la série m = 0 (cf. figure 4.4) et comparées aux résultats simulés dans la figure 4.7.

Nous avons ainsi enregistré expérimentalement la section efficace totale d'ionisation de Li correspondant à cette gamme d'énergie. Cette section efficace présentée sur la figure 4.14 montre la superposition des résonances dans le continuum d'ionisation.

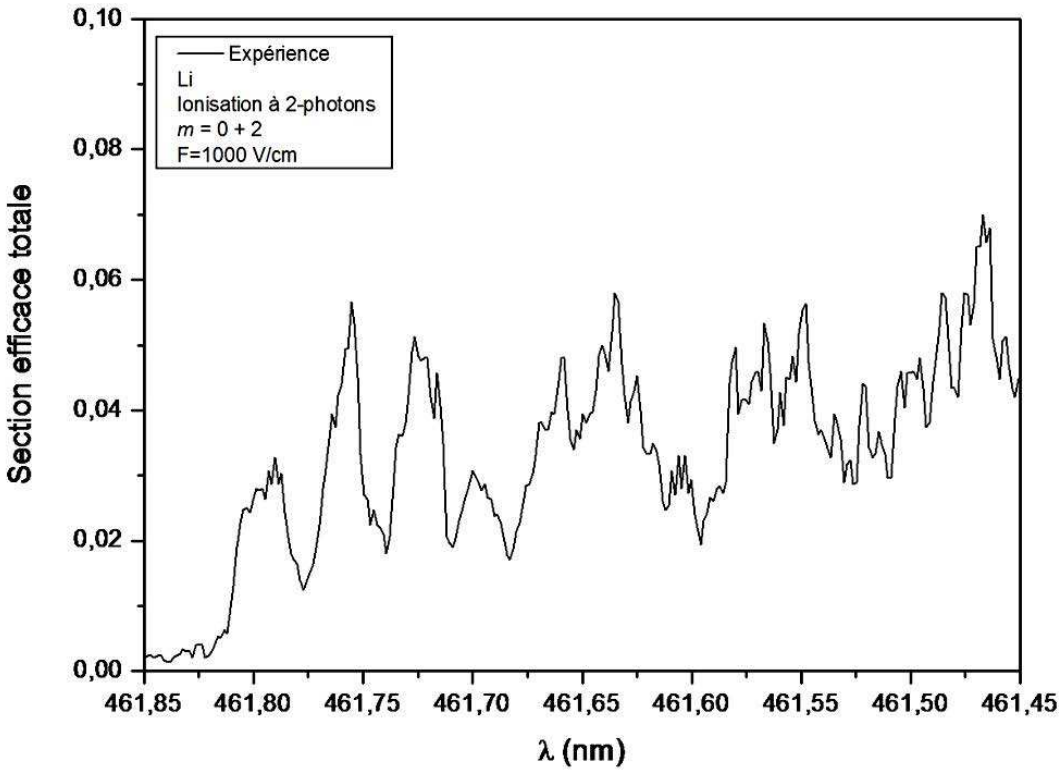


Figure 4.14 : Une portion de section efficace totale d'ionisation de Li obtenue expérimentalement par ionisation à deux photons dans un champ électrique de 1000 V/cm. La polarisation linéaire est perpendiculaire au champ électrique (m =0 +2). Des résonances superposées couplées au continuum sont visible dans cette section efficace.

En utilisant un polariseur circulaire, il est possible d'exciter l'atome de lithium de l'état fondamental *2s* vers un état *nd* pur. Dans ce cas, les états Stark finals sont atteints avec m = 2 et leurs fonctions d'ondes sont autorisées à avoir un moment angulaire ℓ = 2 qui possède le défaut quantique le moins important et donc l'écart le plus petit de l'atome d'hydrogène.

Nous retrouverons alors, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, suffisamment proches d'une situation hydrogénoïde.

IV. Conclusion

L'intégration d'une lentille électrostatique d'agrandissement dans le spectromètre de velocity map imaging s'est avérée très efficace pour observer à une distance macroscopique la trace de la dynamique de photoionisation des électrons quelques micromètres autour du noyau. Dans ce chapitre, nous avons présenté des images expérimentales de photoélectrons lents de Li obtenues pour la première fois en microscopie de photoionisation. Nous avons mis en évidence les contributions directe (électrons éjectés initialement du côté des potentiels décroissants) et indirecte (électrons éjectés initialement du côté des potentiels croissants) mais aussi pu observer la nature quantique du flux électronique en visualisant directement les oscillations de la fonction d'onde électronique. Ainsi, nous avons interprété les différentes caractéristiques des images à l'aide des simulations quantiques de la propagation du paquet d'ondes.

Plus important, nous avons pu, pour la première fois, visualiser la fonction d'onde électronique associée à un état quantique Stark bien défini et mettre en évidence les différents effets des résonances Stark. Malgré la présence d'un cœur électronique de taille finie de lithium, les images expérimentales obtenues ont montré que la présence des résonances peut être dévoilée. Lorsque les états Stark quasi-discrets dominent, la structure interférentielle de l'image est affectée (par rapport au continuum). Cette affectation se manifeste essentiellement par un changement du nombre de franges, une redistribution de l'intensité, une augmentation du rayon maximal, un élargissement de la frange externe ou/et une diminution du contraste de l'interférogramme. Un très bon accord entre les images expérimentales et les paquets d'ondes simulés quantiquement à une grande distance de propagation a été obtenu sur et hors résonances Stark. D'autres effets subtils des interférences comme le battement entre les contributions directe et indirecte ont été également observées.

Références

1- Y. D. Demkov, V. D. Kondratovich, and V. N. Ostrovsky, JETP Letters **34**, 403 (1981).

2- V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **17**, 1981 (1984).

3- V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **17**, 2011 (1984).

4- V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **23**, 21 (1990).

5- V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **23** (1990).

6- Ch. Blondel, Ch. Delsart, and F. Dulieu, Physical Review Letters **77**, 3755 (1996).

7- A. J. R. Heck and D.W. Chandler, Annu. Rev. Phys. Chem. **46**, 335 (1995)

8- Ch. Bordas, F. Paulig, H. Helm, and D. L. Huestis, Review of scientific instruments **67**, 2257 (1996).

9- I. I. Fabrikant, Soviet Physics JETP **52**, 1045 (1980).

10- C. Blondel, C. Delsart, and F. Goldfarb, Journal of physics B **34**, 281 (2001).

11- C. Blondel, C. Delsart, and C. Valli, Physical Review A **5**, 207 (1999).

12- C. Valli, C. Blondel, and C. Delsart, Physical Review A **52**, 3809 (1999).

13- C. Blondel, C. Delsart, C. Valli, S. Yiou, M.R. Godefroid, S. Van Eck, Physical Review A **64**, 052504 (2001).

14- C. Delsart, F. Goldfarb, and C. Blondel, Physical Review Letters **89** (2002).

15- C. Bordas and J.-C. Pinaré, Physical Review A **57**, 681 (1998).

16- C. Nicole, I. Sluimer, F. Rosca-Pruna, M. Warntjes, M. J. J. Vrakking, C. Bordas, F. Texier, F. Robicheaux, Physical Review Letters **85**, 4024 (2000).

17- C. Nicole, H. L. Offerhaus, M. J. J. Vrakking, F. Lépine, Ch. Bordas, Physical Review Letters **88,** 133001 (2002).

18- H. L. Offerhaus, C. Nicole, F. Lépine, C. Bordas, F. Rosca-Pruna, M. J. J. Vrakking, Review of scientific instruments **72**, 3245 (2001).

19- C. Bordas, Physical Review A **58**, 400 (1998).

20- L. B. Zhao and J. B. Delos, Phys. Rev. A 81, 053417 and 05341 (2010)

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse se caractérise par un triple aspect : Modélisation (calcul analytique), simulations et expérimentation. En modélisation, nous avons développé, pour la première fois, un modèle analytique capable de décrire analytiquement le fonctionnement d'un spectromètre standard VMI, éventuellement équipé d'une lentille électrostatique d'agrandissement et de déduire les bonnes conditions de fonctionnement. Ce modèle généralisable est basé sur l'analogie entre la propagation des électrons et les rayons lumineux décrits quantitativement par l'optique matricielle. L'excellent accord entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux obtenus par photoionisation de l'atome de lithium a montré l'efficacité du modèle et sa fiabilité dans l'optimisation du design et du mode d'emploi du spectromètre à imagerie. La résolution du spectromètre, les limitations et la généralisation possible du modèle analytique ont été brièvement examinées dans ce manuscrit.

Au niveau des simulations, nous avons étudié à l'aide de la méthode quantique de « split-operator » la dynamique électronique, les différentes contributions au flux d'électrons sortant de l'atome et la propagation du paquet d'ondes électroniques jusqu'à une distance macroscopique. Nous avons étudié l'évolution de l'interférogramme du paquet d'ondes avec l'énergie initiale en montrant les différentes contributions directes et indirectes. Nous avons réalisé une étude détaillée sur les atomes H, Li et Cs pour différentes ondes initiales (*s*, *p*, *d*). Nous avons mis en évidence l'influence du cœur électronique (dans les atomes non-hydrogénoïdes) sur la structure interférentielle de l'interférogramme du paquet d'ondes. Nous avons montré que pour des ondes initiales *s* et *p*, la section efficace totale de Li et de Cs est constituée des résonances « hydrogénoïdes » déjà vues dans le cas de l'hydrogène et des résonances « supplémentaires » correspondant aux états autoionisés par le couplage crée par la présence du cœur électronique de taille finie.

Nous avons ainsi montré qu'il est possible en microscopie de photoionisation d'observer des effets de résonance et donc de visualiser la fonction d'onde associée aux états Stark de H et aux états Stark « hydrogénoïdes » de Li. Suffisamment loin du point selle, les états « hydrogénoïdes » de Cs présentent des effets de résonance mais le nombre de franges du paquet d'ondes sur ces états ne correspond pas toujours au nombre quantique parabolique

$n_1 = n_{noeuds}(\xi)$ de la fonction d'onde. Par contre, les résonances « supplémentaires » de Li et Cs ne présentent aucun effet de résonance. L'interférogramme du paquet d'ondes est dominé par la contribution du fond d'ionisation (continuum) et il est donc difficile en microscopie de photoionisation de visualiser la fonction d'onde correspondant à ces états résonnants. Pour une propagation d'une onde initiale *d* dans le cas de Li, nous avons retrouvé quasiment la situation hydrogénoïde. Le défaut quantique de $\ell = 2$ de Li est négligeable, les ondes ne subissent pas un déphasage par la diffusion sur le cœur ionique et donc il n'y a pas des résonances « supplémentaires » dans la section efficace d'ionisation.

Expérimentalement nous avons présenté des images originales de photoélectrons lents de Li obtenues par microscopie de photoionisation. En insérant une lentille électrostatique d'agrandissement dans le spectromètre de velocity map imaging, nous avons pu observer l'influence du champ Coulombien sur les trajectoires électroniques et mettre en évidence les contributions directe et indirecte. Malgré l'existence d'un cœur électronique de taille finie de Li, les effets des résonances Stark ont pu, pour la première fois, être dévoilés. Nous avons pu observer ces effets et visualiser les oscillations de la fonction d'onde électronique associée à un état quantique Stark bien défini. Le comportement des images de photoélectrons (nombre de franges, intensité, rayon, contraste) a été affecté lorsqu'on passe du continuum à un état résonnant Stark quasi-discret. Les caractéristiques essentielles des images expérimentales ont pu être interprétées avec un excellent accord par les simulations quantiques de propagation du paquet d'ondes qui prennent en compte notamment les défauts quantiques.

Le travail présent a montré aussi que la microscopie de photoionisation peut être utilisée, comme la microscopie de photodétachement [1], pour mesurer les seuils d'ionisation. Elle peut également être utilisée comme une méthode interférométrique au niveau microscopique vue sa grande sensibilité aux différentes interactions que font les électrons quelques micromètres autour de l'atome.

Comme perspectives il est indispensable de réaliser des expériences de microscopie de photoionisation de Li avec un champ électrique plus fort pour diminuer la densité des états et un pas énergétique plus petit pour avoir une résolution spectrale (bien identifier les résonances). Avec la résolution spatiale actuelle, il faudra focaliser le travail entre E_{ps} et E_{dir} où il n'y a pas une compétition entre les contributions directes et indirectes. Dans ce cas, la

structure interférentielle des images est claire et les résultats expérimentaux peuvent être aisément comparables avec les simulations quantiques de propagation du paquet d'ondes.

Bien que l'idéal reste à réaliser des expériences de microscopie de photoionisation sur l'atome d'hydrogène où il n'y a pas un cœur électronique, l'étude théorique présentée dans le troisième chapitre à montré que pour $m = 2$ nous sommes très proches d'une situation hydrogénoïde. Nous pouvons en déduire qu'une expérience de microscopie de photoionisation sur H peut dans une certaine mesure être remplacée par une expérience semblable sur Li mais à 2 photons et en utilisant un polariseur circulaire ($m = 2$). Ainsi ce travail de thèse montre que sous certaines conditions il est possible d'effectuer des expériences de microscopie de photoionisation pour des atomes plus lourds que Li et ouvre donc la possibilité d'appliquer cette méthode à des systèmes plus complexes que les atomes.

Dynamiquement, nous avons montré que la partie du paquet d'ondes correspondant à la contribution directe arrive au détecteur quelques dizaines de picosecondes avant la partie correspondant aux contributions indirectes (réflexion sur la barrière du potentiel infinie) et retardées (effet tunnel, effet du cœur électronique). Lankhuijzen et Noordam [2] avaient observé cet effet expérimentalement en utilisant une caméra à balayage. Nous pouvons donc proposer une expérience de microscopie de photoionisation avec un détecteur à haute résolution en temps qui permet de sélectionner une seule contribution, d'éliminer la phénomène d'interférence entre les deux contributions et donc d'avoir une analyse complète de l'image.

Enfin, nous pouvons poser la question de l'addition d'un champ magnétique dans les expériences de microscopie de photoionisation. Ceci va compliquer le mode d'opération des expériences mais il va sans doute enrichir le problème par plusieurs phénomènes fondamentaux (étudiés par J. Delos et ses collaborateurs).

1- C. Blondel, C. Delsart, and F. Dulieu, Phys. Rev. Lett. **77**,3755 (1996).
2- G. M. Lankhuijzen and L. D. Noordam, Phys. Rev. Lett. **76**,1784 (1996).

Résumé : Ce travail de thèse consiste à visualiser sur un détecteur sensible en position les oscillations spatiales des électrons lents (~ meV) émis par photoionisation au seuil en présence d'un champ électrique extérieur. La figure d'interférence obtenue représente quantiquement le module carré de la fonction d'onde électronique. Ce travail fondamental nous permet d'avoir accès à la dynamique électronique quelques µm autour de l'atome et donc de mettre en évidence plusieurs mécanismes quantiques (champ coulombien, interaction électron/électron..) se déroulant à l'échelle atomique. Malgré la présence d'un cœur électronique quoique limité dans Li, nous avons réussi, expérimentalement et pour la première fois, à visualiser la fonction d'onde associée aux états Stark quasi-discrets couplés au continuum d'ionisation. En outre, à l'aide des simulations quantiques de propagation du paquet d'ondes, basées sur la méthode de « Split-operator », nous avons réalisé une étude complète sur les atomes H, Li et Cs tout en dévoilant les effets significatifs des résonances Stark. Un très bon accord, sur et hors résonances, a été obtenu entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux. Par ailleurs, nous avons développé un modèle analytique généralisable permettant de comprendre profondément le fonctionnement d'un spectromètre de VMI. Ce modèle repose sur l'approximation paraxiale, il est basé sur un calcul d'optique matricielle en faisant une analogie entre la trajectoire électronique et le rayon lumineux. Un excellent accord a été obtenu entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux.

Mots-clefs : VMI, Microscopie, Photoionisation, Fonction d'onde, Electrons lents, Interaction électrons/électrons, Interférence, Rydberg, Effet Stark, Résonances, Split-operator, optique matricielle.

****

Summary : This work of thesis aims to visualize, on a position sensitive detector, the spatial oscillations of slow electrons (~meV) emitted by a threshold photoionization in the presence of an external electric field. The interference figure obtained represents the square magnitude of electronic wavefunction. This fundamental work allows us to have access to the electronic dynamics and thus to highlight several quantum mechanisms that occur at the atomic scale (field Coulomb, electron/electron interaction..). Despite the presence an electronic core in Li atom, we have succeeded, experimentally and for the first time, to visualize the wave function associated with the quasi-discrete Stark states coupled to the ionization continuum. Besides, using simulations of wave packet propagation, based on the "Split-operator" method, we have conducted a comprehensive study of the H, Li and Cs atoms while revealing the significant effects of the Stark resonances. A very good agreement, on and off resonances, was obtained between simulated and experimental results. In addition, we have developed a generalized analytical model to understand deeply the function of VMI spectrometer. This model is based on the paraxial approximation; it is based on matrix optics calculation by making an analogy between the electronic trajectory and the light beam. An excellent agreement was obtained between the model predictions and the experimental results.

Keywords: VMI, Microscopy, photoionization, Wavefunction, Slow electrons, Electron/electron interaction, Interference, Rydberg, Stark effect, Resonances effects, Split-operator, Matrix optics.