



HAL
open science

Microscopie de Photoïonisation : une étude classique, semi-classique et quantique

Antoine Ollagnier

► **To cite this version:**

Antoine Ollagnier. Microscopie de Photoïonisation : une étude classique, semi-classique et quantique. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT : . tel-00250373

HAL Id: tel-00250373

<https://theses.hal.science/tel-00250373>

Submitted on 11 Feb 2008

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.

THÈSE
présentée
devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1
pour l'obtention
du DIPLÔME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le
vendredi 28 septembre 2007

par

M. OLLAGNIER Antoine

TITRE :

**Microscopie de Photoionisation :
une étude classique, semi-classique et quantique**

JURY :

M. JUNGEN Christian,	Rapporteur
M. VIGUÉ Jacques,	Rapporteur
M. MERKT Frédéric	
M. LÉPINE Franck	
M. BORDAS Christian,	Directeur de thèse
M. VIALLE Jean-Louis,	Président

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur J. LIETO

M. le Professeur D. SIMON

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. COCHAT

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme. le Professeur S. FLECK

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur G. CLERC

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM), unité associée entre l'Université Lyon 1 et le CNRS dans le cadre d'une allocation de recherche du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie.

Je tiens à remercier en tout premier lieu mon directeur de thèse Christian Bordas de m'avoir accueilli au sein de son équipe, de la confiance qu'il m'a accordé et d'avoir su diriger mes travaux de recherche grâce à ses indéniables qualités scientifiques et humaines.

Mes plus sincères remerciements vont à Franck Lépine pour sa patience, sa disponibilité et ses nombreuses relectures de manuscrit. Les discussions scientifiques que nous avons eues ces deux dernières années, toujours agréables et souvent profondes, m'ont beaucoup aidé. Je remercie également Francis Robicheaux de l'Université d'Auburn (Alabama) qui nous a apporté à distance toute son expertise en modélisation numérique.

Je suis infiniment reconnaissant envers les membres du jury, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en s'intéressant à mon travail : Christian Jungen et Jacques Vigué qui ont accepté d'être rapporteurs, Jean-Louis Vialle qui a présidé le jury, et Frédéric Merkt.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres du groupe « Dynamique des Etats Excités » : à Marie-Ange Lebeault et à Bruno Baguenard, aux « anciens » Bruno et Francesca ainsi qu'à Mahdi.

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel administratif et technique en particulier Aurélie et Jacques. Je suis très reconnaissant envers Sad et Francisco car mon travail n'aurait pas pu se faire sans leur maintenance efficace et rigoureuse du parc informatique ; je remercie de même M. Allouche et Moussab qui m'ont aidé indirectement pour mes calculs sur le cluster. Enfin j'aimerais remercier Estelle qui m'a apporté une aide précieuse de dernière minute : un soutien morale et technique vingt minutes avant ma soutenance de thèse.

J'ai une pensée particulière pour les nombreuses personnes qui ont dû me souffrir pendant ces quelques années : je pense bien sûr aux personnes qui ont partagé mon bureau Jonathan Wills, Rola, Pierre dont on entend souvent la bonne humeur à un kilomètre à la ronde, Alain, toujours sérieux, travailleur et souriant et bien sûr Maya. Je salue également l'ensemble des doctorants et post-doctorants du LASIM, ainsi que mes camarades de D.E.A. en particulier Philippe, Houssam, Jean et Hackim.

Enfin je voudrais terminer en remerciant ma famille, mes amis ainsi que mon épouse Chaza.

**Microscopie de Photoionisation :
une étude classique, semi-classique et
quantique**

Table des matières

Table des matières	3
Unités	7
Introduction	9
Chapitre 1 De l'imagerie de photoélectrons à la microscopie de photoïonisation.....	11
1.1 L'effet Stark	11
1.2 La spectroscopie	12
1.3 L'imagerie de photoélectrons	14
1.4 Les effets coulombiens en imagerie	17
1.5 La microscopie de photoïonisation	19
Chapitre 2 L'atome en champ électrique. Spectres de photoïonisation	23
2.1 Description semi-classique de l'atome de Rydberg	24
2.2 L'atome d'hydrogène	25
2.3 Les atomes non-hydrogénéoïdes	32
2.3.1 Le cœur ionique.....	32
2.3.2 La théorie du défaut quantique.....	33
2.4 Effet Stark	36
2.4.1 Effet Stark linéaire	37
2.4.2 Effet Stark au second ordre	39
2.5 Ionisation par champ électrique	41
2.5.1 Potentiels effectifs	41
2.5.2 Atome non hydrogénéoïde	43
2.6 Photoïonisation.....	46
2.6.1 Section efficace de photoïonisation de l'hydrogène	46
2.6.2 Section efficace de photoïonisation du rubidium.....	48
Chapitre 3 Simulations classiques et semi-classiques.....	51
3.1 Trajectoires classiques de l'électron.....	53
3.1.1 La spectroscopie d'imagerie de photoélectrons	53
3.1.2 Potentiels Coulombien et Stark	54
3.1.3 Les équations du mouvement de l'électron.....	55
3.1.4 Topologie des trajectoires électroniques classiques.....	60
3.1.5 Effet coulombien sur les trajectoires des photoélectrons lents	61
3.1.6 Energie seuil des trajectoires directes	64
3.1.7 Rayon d'impact sur le détecteur.....	64
3.2 Fonction d'onde semi-classique de l'électron	70
3.2.1 Développement de la fonction d'onde en somme de contributions partielles.....	70
3.2.2 Phase accumulée le long de la trajectoire.....	71

3.2.3 Procédure de calcul de la probabilité radiale de distribution des photoélectrons ...	73
3.3 Evolution du photocourant radial	76
3.4 Comparaison entre le photocourant radial expérimental et simulé	85
Chapitre 4 Simulations de propagation de paquet d'ondes	91
Introduction	91
4.1 La méthode du Split Operator	93
4.1.1 Equation de Schrödinger	93
4.1.2 Evolution de la fonction d'onde	93
4.2 Développement théorique	95
4.3 Paramètres d'entrée et de sortie.....	101
4.3.1 Energie initiale du paquet d'ondes et champ électrique extérieur	101
4.3.2 Paramètres temporels et spatiaux du paquet d'ondes initial	102
4.3.3 Rayon et nombre de points de la grille.....	102
4.3.4 Le pas temporel	104
4.3.5 Moment cinétique orbital maximal	105
4.3.6 Densité et courant électroniques	106
4.3.7 Potentiel absorbant	107
4.3.8 Distance et durée de propagation	108
4.4 Description de la dynamique électronique	111
4.4.1 Dynamique électronique dans l'hydrogène.....	112
4.4.2 Dynamique dans un atome non hydrogénoïde avec un pulse court	120
4.4.3 Conclusion sur la dynamique électronique	123
4.5 Construction des interférences électroniques	125
4.5.1 Cas du photodétachement.....	125
4.5.2 Dynamique et interférences avec un pulse laser long	126
4.5.3 Apparition des franges d'interférence au-dessus du point selle	129
4.6 Comparaison avec l'expérience	133
4.6.1 Données expérimentales initiales	133
4.6.2 Comparaison entre simulation et expérience.....	134
4.7 Effet de résonance en microscopie de photoïonisation	137
4.7.1 Effet de résonance dans l'atome d'hydrogène	137
4.7.2 Etude du spectre de l'atome d'hydrogène	144
4.8 Cas d'un atome non-hydrogénoïde	151
4.8.1 Effet de la diffusion sur le cœur électronique (hors résonance).....	151
4.8.2 Perte de l'effet de résonance dans les atomes non-hydrogénoïdes	153
Conclusion et perspectives	157
Bibliographie	159
Annexes	163

1 Fonctions spéciales ⁷¹	163
1.1 Intégrale elliptique complète du premier type.....	163
1.2 Fonction amplitude de Jacobi.....	163
1.3 Sinus et cosinus elliptique de Jacobi	163
1.4 Séries hypergéométriques	164
2 Potentiel modèle ⁶¹⁻⁶⁵	166

Unités

Il est souvent commode d'utiliser en physique atomique le système d'unités atomiques introduit en 1928 par D. R. Hartree ¹. Dans ce système d'unités, les grandeurs sont explicitées en fonction des constantes du système atome d'hydrogène pris dans son état fondamental. Ainsi la charge électrique élémentaire e , la masse de l'électron m_e et l'action de Planck \hbar valent 1 u.a. Les tableaux [t1] et [t2] résument les principales unités que nous utiliserons dans cette thèse et leur conversion dans le système international d'unités.

t1 Unités atomiques ².

Charge	Charge électrique élémentaire	e	$1,602\ 176\ 53 \times 10^{-19}$ C
Masse	Masse de l'électron au repos	m_e	$9,109\ 308\ 26 \times 10^{-31}$ Kg
Action	Constante de Planck réduite	\hbar	$1,054\ 571\ 68 \times 10^{-34}$ J.s
Longueur	Rayon de Bohr	a_0	$0,529\ 177\ 211 \times 10^{-10}$ m
Energie	Energie de Hartree	E_h	$4,359\ 744\ 17 \times 10^{-18}$ J
Temps	u.a. de temps	\hbar/E_h	$2,418\ 884\ 326 \times 10^{-17}$ s

t2 Table de conversion des unités utilisées ².

Champ électrique	1 u.a.	$5,142\ 26 \times 10^9$ V/cm
Champ électrique	1 V/cm	$1,944\ 67 \times 10^{-10}$ u.a.
Energie	1 u.a.	27,2114 eV
Energie	1 eV	$8\ 065,44$ cm ⁻¹

Introduction

Le mot « Microscopie » évoque en général deux grandes classes d'appareils. La première regroupe les microscopes en champ lointain, optiques ou électroniques, qui utilisent le rayonnement réfléchi, réfracté ou diffracté par l'objet étudié. Il s'agit des microscopes optiques classiques ainsi que des microscopes électroniques qu'ils soient à balayage (*SEM* pour Scanning Electron Microscopy) ou en transmission (*TEM* pour Transmission Electron Microscopy). La seconde classe d'appareil est celle des microscopes en champ proche, tels que le microscope optique en champ proche (*SNOM* pour Scanning Near-field Optical Microscope), le microscope à effet tunnel (*STM* pour Scanning Tunneling Microscope) et le microscope à force atomique (*AFM* pour Atomic Force Microscope). Les microscopes en champ proche se sont fortement développés ces trente dernières années et permettent de visualiser la topologie de la surface d'un échantillon avec des résolutions spatiales de l'ordre de l'Angström. Si ces microscopes permettent de visualiser l'enveloppe de fonctions d'ondes atomiques, aucun ne permet cependant d'avoir accès à la structure de la fonction d'onde d'un objet quantique simple comme un atome, un petit agrégat ou une petite molécule, seul et isolé de son environnement.

Le type de microscopie dont nous allons vous entretenir, à savoir la microscopie de fonction d'onde, est radicalement différent des autres types de microscopies que nous venons de décrire. Elle est basée sur l'éjection d'un électron du petit système physique étudié (atome, agrégat ou molécule). Cet électron est ensuite projeté grâce à un champ électrique statique sur un détecteur sensible en position. Ceci correspond d'un point de vue quantique à l'extension macroscopique et à la projection de la fonction d'onde électronique sur un détecteur. On obtient une image macroscopique de la fonction d'onde électronique originellement confinée dans l'atome, et on parle alors de microscopie. Ce nouvel outil pour sonder la matière est apparu ces dix dernières années en physique atomique et sa réalisation expérimentale a déjà été mise en œuvre durant la thèse de F. Lépine en collaboration avec l'équipe de M.J.J. Vrakking au FOM à Amsterdam.

Cette thèse propose une étude théorique de la microscopie de photoïonisation. Pour ce faire, nous avons développé ces dernières années au Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire (LASIM) des simulations classiques, semi-classiques et quantiques. L'essentiel de la nouveauté de ce travail de thèse porte sur la description en terme de propagation de paquets d'ondes de la formation de la figure interférentielle sur le détecteur suite à l'éjection d'un électron lent d'un atome. Il permet aussi de retrouver les résultats d'expériences déjà réalisées et de prédire les résultats pour l'hydrogène.

Dans le premier chapitre nous reviendrons sur les aspects historiques du développement de la spectroscopie à imagerie de photoélectrons et de la microscopie de fonction d'onde. Dans le second chapitre, nous traiterons l'atome d'hydrogène en coordonnées paraboliques, hors champ puis en présence d'un champ électrique extérieur. Nous reviendrons dans ce chapitre sur les potentiels effectifs vus par l'électron, sur l'ionisation d'un atome en champ électrique et sur les grands résultats expérimentaux de la photoionisation d'atomes en champ électrique statique. Dans le troisième chapitre nous présenterons les calculs classiques de trajectoires électroniques. Nous présenterons le modèle semi-classique de la microscopie de photoionisation, en particulier nous reviendrons sur l'évolution des interférogrammes à partir de l'énergie de point selle jusqu'à des énergies bien au-delà de l'énergie d'ionisation en champ nul. Nous décrirons les différents domaines - en fonction du champ électrique et de l'énergie du système - correspondant à des dominations entre différents types d'électrons que nous appelons électrons directs et indirects. Enfin dans le dernier chapitre nous présenterons les résultats de nos simulations quantiques par propagations de paquets d'ondes. Ce modèle permet d'introduire l'effet du cœur atomique via les défauts quantiques et permet de simuler la structure du spectre Stark dans le continuum.

Chapitre 1 De l'imagerie de photoélectrons à la microscopie de photoionisation

1.1 L'effet Stark

Un des problèmes fondamentaux de la physique quantique, depuis son apparition au début du siècle dernier, est l'étude de l'action d'un champ électrique sur la structure électronique d'un atome, en particulier le plus simple d'entre eux, celui qui ne possède qu'un seul proton et qu'un seul électron, l'hydrogène. Le phénomène en question porte le nom de son découvreur Johannes Stark ³, prix Nobel de physique en 1919, et se traduit par la séparation en plusieurs composantes des raies spectrales des atomes placés dans un champ électrique ⁴⁻⁶.

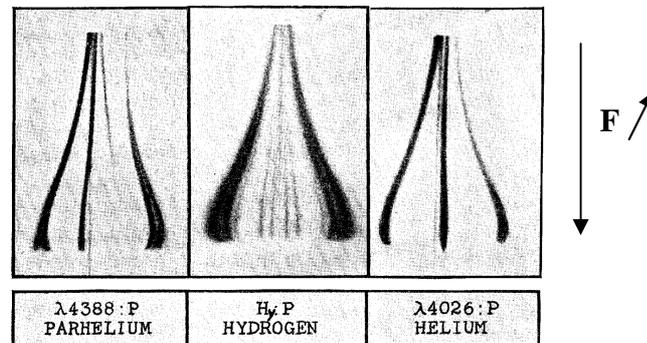


Fig. 1 Une des premières images expérimentales du dédoublement des raies spectrales de l'hydrogène et de l'hélium sous l'effet d'un champ électrique. Ces images ont été publiées par John Stuart Foster en juin 1924 ⁷.

Si l'on considère la structure électronique de l'atome d'hydrogène, nous sommes en présence d'une charge électrique négative située dans un potentiel à symétrie sphérique, le potentiel coulombien, créé par la charge positive du noyau. L'interaction entre ces deux charges est uniquement radiale, le problème est isotrope (c'est-à-dire que les propriétés physiques sont les mêmes dans toutes les directions) et induit une dégénérescence essentielle selon le nombre quantique ℓ . Fondamentalement, le fait d'établir un champ électrique, brise cette symétrie sphérique. Le champ électrique étant dirigé selon un axe particulier, noté (Oz), la symétrie du potentiel électrique est une symétrie de rotation d'un angle φ autour de cet axe (symétrie cylindrique). Les coordonnées paraboliques (ξ, η, φ) permettent d'exploiter la symétrie de rotation autour de l'angle φ , et le problème est séparable dans ces coordonnées. (ξ, η) s'exprime en fonction des coordonnées r et z , dont dépendent respectivement les potentiels coulombien et Stark [Cf. chapitre 2].

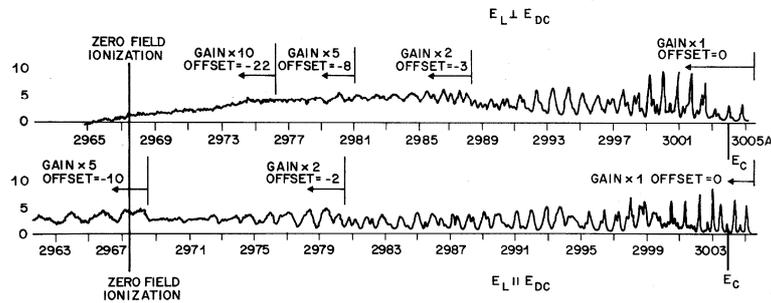
Cette brisure de symétrie a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux de l'atome. Le nombre quantique ℓ n'est plus un bon nombre quantique et les nouveaux états d'énergie sont des mélanges d'états de nombres quantiques ℓ différents. Lorsque les atomes sont dans leur état fondamental ou dans un état peu excité, l'effet Stark n'apporte qu'une correction aux niveaux d'énergie hors champ et le traitement de l'action du champ électrique se fait par la méthode des perturbations. Plus l'atome est excité, plus l'énergie de liaison entre l'électron de valence et le noyau est faible vis-à-vis de l'action du champ électrique, jusqu'à ce que celle-ci ne puisse plus du tout être considérée comme une perturbation. C'est le cas des atomes de Rydberg⁸ qui sont des systèmes excités dans des états très proches de l'énergie d'ionisation. Leur nombre quantique principal n est très grand et le rayon caractéristique de l'orbite de leur électron de valence est $a_0 n^2$. Il s'agit donc d'orbitales électroniques très éloignées du noyau. Proche du seuil d'ionisation, les potentiels Coulomb et Stark sont du même ordre de grandeur et l'effet du champ électrique n'est plus perturbatif. Le caractère spécifique du potentiel Coulomb + Stark est la présence d'un point selle. Il est possible d'ioniser un atome juste au-dessus de ce seuil, l'électron étant alors éjecté avec très peu d'énergie, tandis que juste au-dessous de l'énergie de point selle, l'atome ne peut s'ioniser qu'en émettant un électron par effet tunnel.

1.2 La spectroscopie

Il existe des types de spectroscopie où justement l'électron est éjecté à très faible vitesse comme la spectroscopie d'électrons d'énergie cinétique nulle (*ZEKE spectroscopy*). Elle consiste généralement à introduire un long délai (de l'ordre de quelques microsecondes) entre l'excitation au seuil par REMPI (*Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*) et l'extraction des électrons par l'application d'un faible champ électrique pulsé (*Pulsed Field Ionization*)⁹. La très grande durée de vie des états de Rydberg est nécessaire pour ce type de spectroscopie. En effet l'idée est que pendant le long délai entre l'excitation et l'application du champ électrique, les électrons formés avec de l'énergie cinétique s'échappent de la zone d'interaction laissant seuls les électrons d'énergie cinétique nulle pour les étapes d'extraction et de détection.

Il est aussi possible d'exciter avec un laser un atome déjà plongé dans un champ électrique statique. Un photon exciteur vient alors amener l'électron de valence au-dessus du point selle. En 1978, R.R. Freeman et al.^{10, 11} ont ionisé des atomes de rubidium sur toute une gamme d'énergie dans le continuum. Ils ont constaté la présence d'oscillations dans la section efficace totale de photoionisation en fonction de la longueur d'onde du laser. Ces résonances pouvaient être fines ou larges et dépendaient de la polarisation du laser. Les

résonances fines indiquent l'existence d'états quasi-discrets couplés avec le continuum. Elles ont été observées dans plusieurs atomes tels que le sodium, l'ytterbium ou l'hydrogène.



*f2 Section efficace de photoionisation du rubidium au-dessus du seuil d'ionisation dans un champ électrique extérieur de 4335 V/cm.*¹⁰

Un des théoriciens ayant étudié le plus en détail ce problème est D.A. Harmin¹²⁻¹⁶. Il a expliqué cette présence d'états quasi-discrets avec une durée de vie finie par le fait que les nombres quantiques des états de Rydberg sont partiellement conservés dans le continuum en présence d'un champ électrique. Les états Stark se développent en effet à partir des états de Rydberg de l'atome hors champ car une partie de la symétrie du système est conservée.

Le problème de l'atome en champ électrique est un problème complexe, car bien que séparable il n'est pas soluble. Pour des atomes autres que l'hydrogène, il faut en plus tenir compte de la pénétration du nuage électronique du cœur par la fonction d'onde de l'électron de valence (collision électron - électron) et/ou de son interaction avec le moment dipolaire de ce nuage. Il s'agit alors d'un problème particulièrement riche où il faut prendre en compte les défauts quantiques.

Plusieurs méthodes spectroscopiques existent pour étudier ce problème. L'une d'entre elles consiste à mesurer l'intensité du signal de photoélectrons ionisés en faisant varier la longueur d'onde du laser excitateur. On a alors accès à la section efficace totale de photoionisation. Les évolutions expérimentales ont ensuite permis le développement de la spectroscopie de photoélectrons. Elle permet d'avoir accès à la vitesse initiale des électrons, comme en spectroscopie par temps de vol (avec ou sans champ électrique), où l'on détecte le nombre d'électrons arrivant sur le détecteur en fonction du temps. On peut ainsi remonter à la section efficace différentielle de photoionisation. Un autre moyen de faire de la spectroscopie de photoélectrons est d'utiliser une bouteille magnétique¹⁷. Cela consiste à utiliser un miroir magnétique qui guide les photoélectrons issus de l'interaction d'une particule avec un laser jusqu'au détecteur, sans changer leur énergie cinétique. Le temps de vol de l'électron entre la zone d'interaction et le détecteur est mesuré, ce qui permet d'en déduire la vitesse initiale du

photoélectron. Cependant dans ces expériences de temps de vol simple, l'efficacité de collection des électrons reste faible, et les mesures avec des bouteilles magnétiques restent peu efficaces pour les mesures au seuil, c'est-à-dire pour des électrons très lents.

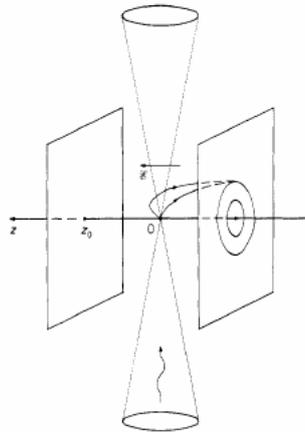
1.3 L'imagerie de photoélectrons

En 1987, D.W. Chandler ¹⁸ a eu 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 et a obtenu ses premières images d'ions. Six années plus tard, H. Helm et ses collaborateurs ^{19, 20} ont adapté cette technique afin de réaliser des images de photoélectrons. Cette technique expérimentale a connu et connaît jusqu'à aujourd'hui un vif succès. Elle consiste à projeter les électrons grâce à un champ électrique statique sur un détecteur sensible en position. Ce détecteur est composé de galettes à microcanaux accolées à un écran phosphorescent. L'image est ensuite enregistrée sur une caméra CCD. Le succès de cette technique vient du fait que l'information est obtenue en temps réel sur une image en deux dimensions. Celle-ci fournit simultanément la distribution d'énergie cinétique des photoélectrons et leur distribution angulaire dans le plan de l'écran. Cette technique s'est avérée très sensible aux électrons lents donc très pertinente pour l'étude de processus au seuil de photodétachement (et de photoionisation). Le « *Velocity Map Imaging* » ²¹ consiste à améliorer la résolution des images grâce à une configuration particulière des électrodes qui fait que les lignes de champ électrique dans le temps de vol compensent la dispersion initiale de la zone d'interaction émettrice d'électrons. Des méthodes d'inversion des images ont été développées (telles que l'« Onion peeling » et la méthode d'inversion d'Abel) ; celles-ci permettent de remonter à la distribution en trois dimensions des vitesses (on a ainsi accès au module et à l'angle). Le fait que cette méthode utilise un champ électrique statique et qu'elle nous donne accès à un grand nombre d'informations est donc particulièrement attrayant, et est parfaitement adapté à l'étude de la photoionisation d'atome dans des états de Rydberg soumis à l'effet Stark.

Dans une fameuse série d'articles pionniers publiés dans les années 80, I.I. Fabrikant ²², Y.D. Demkov ²³, V.D. Kondratovitch et V.N. Ostrovsky ²⁴⁻²⁷, ont proposé une étude théorique de l'ionisation d'atomes en présence d'un champ électrique statique. En particulier, ils ont calculé qu'à une énergie donnée, la section efficace différentielle de photoionisation oscille spatialement et ils ont décrit de manière classique le mouvement des électrons suite à la photoionisation d'un système hydrogénoïde en champ électrique statique. En calculant la phase accumulée le long des trajectoires électroniques, ils ont montré que la différence de marche entre les différents chemins possibles allant du noyau en un point de l'espace donné fait qu'elles interfèrent. Ils ont alors proposé une expérience de pensée qui permet d'observer

cette oscillation spatiale de la fonction d'onde : il s'agit de placer un détecteur sensible en position perpendiculairement à la direction du champ électrique et de visualiser ces interférences. Ils ont ensuite calculé qu'à une distance macroscopique de l'atome ionisé, origine des trajectoires, le courant d'électrons est directement proportionnel au module carré de la fonction d'onde dans la direction ξ , coordonnée selon laquelle l'électron est lié. L'expérience proposée est une expérience d'interférométrie où les franges claires et sombres correspondent aux ventres et aux nœuds de la fonction d'onde du photoélectron selon ξ , et sont donc directement reliées au nombre quantique parabolique n_ξ . Cette découverte est fondamentale car il s'agit d'une situation rare où les échelles quantiques deviennent macroscopiques, d'où le terme « Microscopie ».

Fabrikant, Demkov, Kondratovich et Ostrovsky ont donc posé les bases théoriques et proposé une expérience qui laisse entrevoir que les techniques d'imagerie pourront s'avérer devenir une véritable sonde du monde quantique. Ces articles sont directement à l'origine du développement de ce que l'on appelle la microscopie de photodétachement ²⁸ et la microscopie de photoionisation ²⁹.

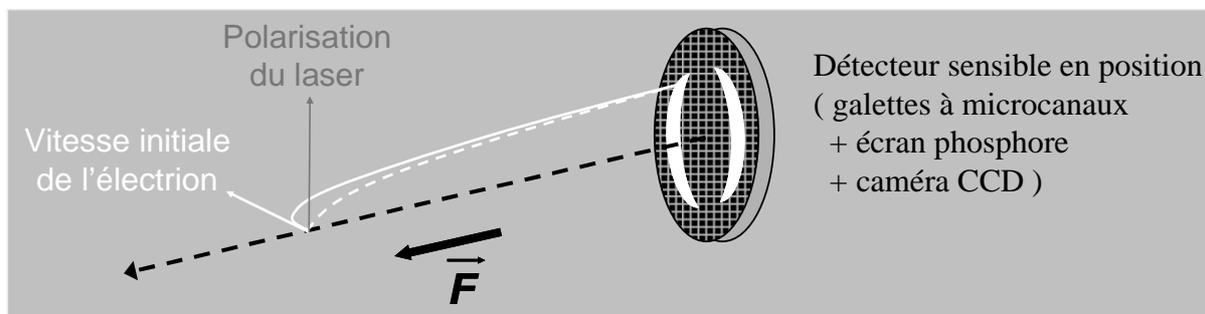


f3 Schéma de l'expérience de microscopie de fonction d'onde proposée par Demkov, Kondratovich et Ostrovsky ²⁷.

La première expérience qui ait mis en évidence, à une énergie donnée, des oscillations spatiales dans la section efficace différentielle, a été réalisée par l'équipe de C. Blondel. Cette expérience a été nommée « microscope de photodétachement » et est née en 1996 au laboratoire Aimé Cotton. L'expérience consiste à effectuer du photodétachement sur des ions négatifs en présence d'un champ électrique. Les électrons sont projetés par le champ sur un détecteur à haute résolution spatiale et des anneaux d'interférence sont alors visualisés. On observe en fait directement la structure en nœuds et ventres de la fonction d'onde électronique. Le microscope de photodétachement se révèle être un excellent outil pour

déterminer la probabilité d'arracher un électron à un ion négatif mais aussi la distribution spatiale de l'électron éjecté. Cette expérience a été réalisée au laboratoire Aimé-Cotton avec des ions tels que Br^- , O^- , S^- , F^- et Si^- ³⁰⁻³², mais aussi sur de petits anions moléculaires tels que OH^- . En mesurant les seuils de détachement des électrons, l'équipe de C. Blondel a ainsi pu proposer des valeurs plus précises des affinités électroniques de ces éléments, mais aussi des écarts en énergie des niveaux de structures fines ou hyperfines de O^- et S^- ³³. Ils ont aussi pu déterminer les différents seuils de détachement correspondant aux transitions des états rotationnels de OH^- vers les états rotationnels de OH ³⁴.

L'interprétation des résultats en spectroscopie à imagerie de photoélectrons se fait de manière assez simple. On considère que les électrons sont des particules libres émises en un point O (l'atome, l'ion, l'agrégat ou la molécule étudié) avec une énergie cinétique initiale W_i donnée et soumises à un champ électrique homogène \vec{F} . Un traitement analytique simple permet de montrer que leur trajectoire du point O jusqu'au détecteur est parabolique et que dans le plan du détecteur leur impact se fait dans un disque de rayon $R_i \approx 2L\sqrt{W_i/qFL}$. Seules deux trajectoires paraboliques mènent en un point du détecteur. L'interprétation des images est simple : à un canal énergétique donné W_i , correspond un anneau de rayon R_i sur le détecteur. La figure formée par les différents anneaux concentriques permet de remonter à la distribution angulaire initiale des électrons

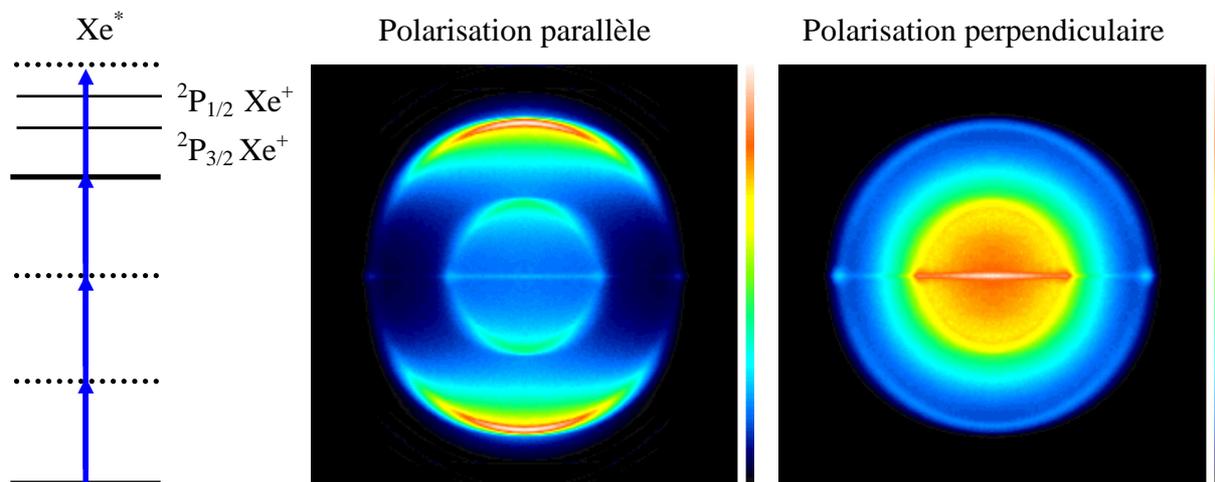


f4 Les trajectoires des électrons dans un champ électrique homogène \vec{F} sont des paraboles. A une énergie cinétique initiale W_i correspond un anneau de rayon R_i sur le détecteur.

Ce modèle est exact en photodétachement puisqu'il n'y a pas d'interaction coulombienne entre l'électron éjecté et le cœur qui est neutre. De plus les images données par de petits anions moléculaires OH^- ont été étudiées en microscopie de photodétachement³⁵ et aucun effet de potentiel dipolaire sur les interférences n'a été observé. Cependant cette approximation balistique n'est pas toujours valable en photoionisation. Dans certains cas l'attraction coulombienne entre l'électron éjecté et le système ionisé a une influence notable sur les trajectoires électroniques au point de rendre les images beaucoup plus délicates à analyser.

1.4 Les effets coulombiens en imagerie

Le premier effet coulombien mis en évidence dans des expériences d'imagerie de photoélectrons a été l'effet de lentille microscopique. En 1998, C. Bordas et al. ont en effet exploré l'ionisation résonante multiphotonique du xénon ³⁶. Cette expérience de *REMPI* (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) consiste à exciter à trois photons l'atome de xénon dans l'état $5d[3/2](J=1)$. L'absorption d'un quatrième photon éjecte l'électron de l'atome avec une énergie cinétique initiale de 1.74 et 0.43 eV laissant l'ion Xe^+ respectivement dans les deux états $^2P_{3/2}$ (état fondamental) et $^2P_{1/2}$ (état excité). Il y a donc deux canaux énergétiques possibles avec des électrons d'énergie intermédiaire. L'expérience d'imagerie permet donc d'observer deux disques où s'accumulent les électrons, respectivement de deux rayons différents correspondant à ses deux canaux énergétiques.



f5 Effet, en imagerie de photoélectron, de l'interaction coulombienne entre les électrons éjectés puis projetés sur le détecteur et le nuage d'ions résiduels ³⁶. L'anneau intérieur est formé par les électrons de 0.43 eV, tandis que l'anneau extérieur est formé par les électrons de 1.74 eV. A gauche : schéma d'excitation REMPI à (3+1) photons de l'atome de xénon.

Or Bordas et al. ont remarqué que dans certaines conditions expérimentales, et ceci indépendamment de la polarisation du laser, des figures non attendues apparaissent dans les images de photoélectrons. Une augmentation de la pression en xénon dans l'enceinte de $2 \cdot 10^{-6}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ Torr a pour effet la formation d'une fine ligne équatoriale sur les images, c'est-à-dire d'une accumulation d'électrons particulière et non attendue. Ils ont montré que ces structures dans les images viennent en fait d'une interaction coulombienne entre les ions résiduels et les électrons projetés sur le détecteur. Des simulations numériques ont montré que l'effet peut être interprété de la façon suivante : l'intersection du laser et du gaz de xénon dans l'enceinte est un petit cylindre. Suite à l'ionisation du xénon par le laser, la distribution des charges Xe^+

est donc cylindrique. Or les électrons émis en direction opposée du détecteur vont être réfléchis par le champ électrique et repasser près du nuage résiduel formé par ces ions Xe^+ , si ceux-ci sont en quantité suffisante, ils dévient alors la trajectoire de ces électrons le long du plan formé par l'axe du cylindre et le champ électrique. L'effet de l'interaction coulombienne entre ces ions résiduels et des électrons est orienté et sa signature est la présence d'une fine ligne équatoriale sur les images. La conclusion est que dans certaines conditions particulières en spectroscopie de photoélectrons on doit prendre en compte d'autres éléments que le champ électrique, par exemple les interactions coulombiennes à l'intérieur du « plasma » électrons - ions.

Si l'on reprend les calculs de trajectoires électroniques en prenant en compte l'interaction de l'électron avec son propre cœur électronique³⁷, on remarque que si la force de Coulomb n'affecte pas les électrons rapides, leurs trajectoires sont par contre complètement différentes du cas balistique pour les électrons très lents. Les conséquences en imagerie peuvent être très importantes pour des électrons lents, donc pour des atomes ionisés juste au-dessus du seuil. Il reste à déterminer quelle va être la signature expérimentale de cet effet coulombien.

L'influence du potentiel coulombien donne lieu à une dynamique des électrons en champ électrique très complexe. On peut distinguer trois types de trajectoires selon la vitesse initiale et l'angle d'éjection des électrons : des trajectoires qui restent liées à l'atome, des trajectoires simples proches d'une forme parabolique, et enfin des trajectoires complexes qui peuvent dans certains cas osciller plusieurs fois autour du noyau avant d'être définitivement projetées en direction du détecteur. Nous verrons dans la suite de cette thèse que l'attraction en $-1/r$ fournit une grande richesse à la topologie des trajectoires [Cf. chapitre 3].

La conséquence en imagerie est que l'interprétation des images est beaucoup plus délicate à effectuer pour les photoélectrons lents. A une énergie cinétique donnée, les électrons s'accumulent en effet préférentiellement à la périphérie de deux structures concentriques. Contrairement au « Velocity Map Imaging » standard où une énergie cinétique donne une structure concentrique d'un rayon donné, l'effet du potentiel coulombien fait qu'au moins deux anneaux sont visibles. L'anneau intérieur est dû aux trajectoires dites « directes » qui partent en direction du détecteur, tandis que l'anneau extérieur est dû aux trajectoires dites « indirectes » qui croisent au moins une fois l'axe (Oz).

En 2000, M.J.J. Vrakking, C. Nicole et al. ont réalisé une expérience d'imagerie d'électrons lents pour des atomes de xénon préparés dans un état métastable³⁸. L'expérience consiste en l'excitation à deux photons du xénon dans l'état $6s[3/2]_2$ dans un champ de

170 V/cm, la polarisation du laser étant imposée successivement dans les directions perpendiculaire et parallèle au détecteur. La principale difficulté expérimentale vient du fait que ces électrons ont une très faible énergie cinétique et que par conséquent le rayon des images est de l'ordre du millimètre, ce qui fait que l'on est à la limite de résolution du détecteur. En ionisant les atomes juste au dessus du seuil dans un champ électrique statique, on observe un premier anneau. Lorsque que l'on ionise à plus haute énergie, l'image grandit, jusqu'à l'apparition d'un second anneau plus petit. Les rayons de ces deux structures concentriques augmentent continûment avec l'énergie, la structure extérieure s'estompant progressivement tandis que le rayon de la structure intérieure rejoint le rayon extérieur. A plus haute énergie, lorsque les électrons sont plus rapides, le rayon de l'image converge vers le cas du « Velocity Map Imaging » standard où l'interaction coulombienne est négligeable. Deux contributions distinctes sont donc clairement identifiables. L'anneau intérieur est dû à la contribution des trajectoires directes, tandis que l'anneau extérieur est dû à la contribution des trajectoires indirectes. Ces dernières sont la signature de l'influence du potentiel coulombien. Ainsi, le modèle classique prédit bien que l'interaction coulombienne donne lieu à deux types de trajectoires électroniques très différentes, qui contribuent chacune à un anneau d'interférence, et l'accord quantitatif avec les expériences est excellent. Il s'agit de la première vérification expérimentale prouvant que l'interaction coulombienne altère la distribution asymptotique des photoélectrons.

1.5 La microscopie de photoïonisation

Si lors de la photoïonisation d'un système neutre, la signature de l'effet du potentiel coulombien avec les deux types de trajectoires directes et indirectes avait pu être observée en imagerie de photoélectrons lents, l'objectif était toujours de revenir à l'idée originale de Demkov, Kondratovich et Ostrovsky, c'est-à-dire obtenir une image expérimentale mettant en évidence les oscillations spatiales dans la section efficace différentielle de photoïonisation. C'est en 2002, que la collaboration entre les groupes M.J.J. Vrakking et de C. Bordas a réalisé la première expérience qui a été nommée « Microscopie de photoïonisation » au laboratoire FOM/AMOLF ²⁹. Les images de photoélectrons lents obtenues étant très petites, la mise en place d'une lentille électrostatique a été nécessaire ³⁹. En effet si un imageur standard permet de mettre en évidence l'influence du potentiel coulombien, il faut cependant une résolution bien plus élevée pour mettre en évidence les aspects quantiques, l'interfrange des interférences attendues étant de quelques dizaines de micromètres. Cette lentille électrostatique a permis d'agrandir les images d'un facteur 20, la faisant passer de quelques millimètres à quelques centimètres, sans destruction de la figure d'interférence. En ionisant les atomes de xénon juste au-dessus du seuil, on observe une première structure concentrique constituée de plusieurs anneaux. En ionisant le système à des énergies plus élevées, à partir

d'un certain seuil E_{dir} une seconde structure concentrique constituée elle aussi de son propre système d'anneaux apparaît. Elle vient se superposer à la précédente. Le rayon de ces deux structures s'accroît continûment avec l'énergie, et le nombre d'anneaux augmente. Ces anneaux concentriques sont bien, comme l'avaient prédit les théoriciens russes, des anneaux d'interférence. Tout comme le « microscope de photodétachement », cette expérience permet de visualiser les oscillations dans la distribution spatiale des électrons. Le modèle semi-classique de C. Bordas a aussi pu être validé par le fait que l'on observe bien deux contributions distinctes, ainsi qu'en comparant les spectres de photocourants radiaux expérimentaux avec ceux simulés. Le nombre et la position des franges et leur évolution avec l'énergie est bien reproduit par des simulations semi-classiques, même si l'accord n'est parfois que qualitatif. L'agrandissement des images par une lentille électrostatique a été possible car suite à l'ionisation, les interférences se construisent autour des atomes à une distance microscopique. Aussi la lentille électrostatique qui est située à une distance macroscopique de la source (une quinzaine de centimètre) n'affecte pas la figure d'interférence.

Il ressort de cette première expérience sur l'atome de Xénon, que l'évolution du nombre de franges d'interférence et de la taille de l'image est continue en fonction de l'énergie, bien que le continuum d'ionisation de l'atome de xénon en champ électrique soit structuré par la présence d'états quasi-discrets. Or aucune relation entre le nombre de franges d'interférence et le fait de se placer hors ou sur une résonance n'a été établie. C'est donc le continuum non structuré du xénon qui gouverne les trajectoires des électrons et donc leur distribution radiale sur le détecteur. L'étude systématique hors et sur résonance de l'asymétrie radiale des images, donc du rapport entre le nombre d'électrons directs et indirects, semble indiquer qu'il existe éventuellement un lien entre l'ionisation d'un état résonant bien défini du continuum et les trajectoires classiques indirectes⁴⁰. Cependant jusqu'à présent, il n'a pas été possible de visualiser un état quantique bien défini en microscopie de photoionisation.

Le modèle semi-classique [chapitre 3] ne prend pas en compte l'effet tunnel et utilise un potentiel purement coulombien. Or les électrons qui partent dans la direction opposée au détecteur peuvent osciller plusieurs fois autour du noyau avant d'être éjectés de l'atome. Dans le cas d'un atome comportant un cœur électronique, les électrons de faible moment orbital diffusant dans le potentiel coulombien peuvent pénétrer le nuage électronique du cœur de l'atome ou subir une interaction due à sa polarisabilité. Aussi nous avons développé des simulations quantiques [chapitre 4] par propagation de paquet d'ondes qui prennent en compte l'effet tunnel et les effets du défaut quantique. Ces simulations constituent la partie originale de cette thèse, l'objectif étant de pouvoir reproduire dans une certaine mesure le spectre Stark et de simuler l'évolution des interférogrammes que ce soit pour l'atome

d'hydrogène ou un atome non-hydrogénoïde. Le modèle doit interpréter les expériences déjà réalisées ainsi qu'être prédictif quant à la possibilité de visualiser en microscopie de photoionisation des états quasi-discrets du continuum.

Chapitre 2 L'atome en champ électrique. Spectres de photoionisation

Dans ce chapitre nous allons exposer les bases théoriques du problème de l'atome en champ électrique ainsi que quelques résultats expérimentaux sur la photoionisation afin de pouvoir dans les deux chapitres suivants traiter de la dynamique des électrons en champ électrique. Après une présentation des atomes de Rydberg, nous traiterons donc l'atome d'hydrogène hors champ puis en champ électrique en coordonnées paraboliques, qui sont les coordonnées adaptées à la symétrie du problème. Nous nous intéresserons aux propriétés de sa fonction d'onde et aux bons nombres quantiques du système. Nous traiterons l'effet d'un champ électrique sur les niveaux d'énergie de l'atome, puis nous discuterons de la forme des potentiels effectifs en coordonnées paraboliques, et de la dynamique d'ionisation par champ.

En fait le système « hydrogène » est aisément généralisable à l'ensemble des atomes hydrogénoïdes et aux atomes de Rydberg ⁴¹⁻⁴³. En effet la caractéristique principale d'un atome de Rydberg est d'avoir un électron de valence très excité avec un nombre quantique principal élevé ainsi que d'être la plupart du temps très éloigné du cœur. La charge du noyau $+Z e$ est écrantée par la charge $-(Z-1)e$ du cœur électronique et peut en première approximation être considérée comme équivalent à une charge ponctuelle pour l'électron de valence tant sa trajectoire est grande par rapport à la taille de l'atome. 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.

Enfin nous reviendrons sur la photoionisation des atomes en champ électrique, en particulier sur les expériences marquantes qui ont montré des oscillations dans la section efficace de photoionisation d'atomes en champ électrique. Ces expériences sont en effet à l'origine des travaux théoriques et expérimentaux en microscopie de photoionisation.

2.1 Description semi-classique de l'atome de Rydberg

Le théorème d'Ehrenfest ⁴⁴ indique que le mouvement du centre d'un paquet d'ondes se comporte selon les équations de la mécanique classique. Ainsi à la limite des grands nombres quantiques, les observables de la physique quantique tendent vers les grandeurs classiques. On peut décrire en première approximation un atome de Rydberg selon le modèle semi-classique de Bohr et Sommerfeld. Il s'agit du modèle planétaire, où l'électron de valence décrit une orbite de Kepler dans le potentiel en $-1/r$ du noyau. En tenant compte de la quantification des niveaux d'énergie et du moment orbital, le modèle de Bohr Sommerfeld donne une image classique intuitive et pertinente de l'atome de Rydberg.

L'équation du mouvement classique d'un électron autour du cœur de l'atome est l'équation de Kepler suivante (en unités atomiques) :

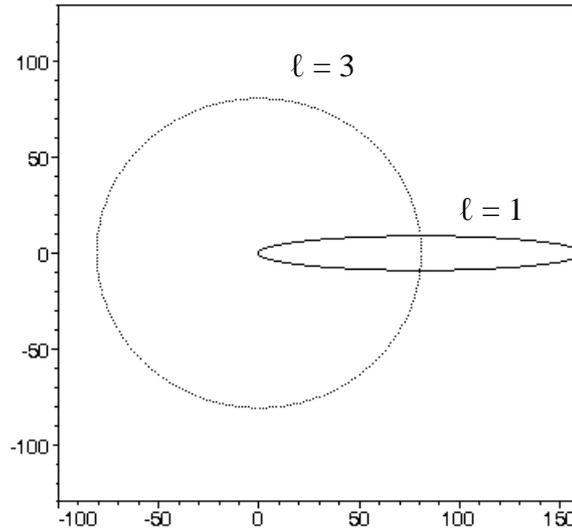
$$\ddot{\vec{r}} = -\frac{\vec{r}}{r^2} \quad \text{e1}$$

Les solutions de l'équation [e1] sont des ellipses dont l'un des foyers est le noyau atomique (si l'on néglige la masse de l'électron). L'énergie de l'état de Rydberg $E_n = -1/2n^2$ détermine la valeur du demi grand axe a , tandis que son moment angulaire ℓ détermine la valeur du demi petit axe b .

$$a = n^2$$

$$b = \frac{a}{n} \left(\ell + \frac{1}{2} \right), \quad \ell = 0, \dots, n-1 \quad \text{e2}$$

Les états circulaires de grands moments orbitaux ne s'approchent jamais du cœur électronique tandis que les états de bas moments orbitaux ont des orbites beaucoup plus excentrées. Ainsi, si l'électron est la plupart du temps à grande distance du noyau où sa vitesse est la plus faible (passage à l'aphélie dans l'analogie planétaire), elle s'approche beaucoup plus près du noyau que dans le cas d'une orbite circulaire (passage au périhélie où sa vitesse est la plus élevée) [f6].



f6 Schéma classique d'un atome de Rydberg (exemple : $n = 9$, $\ell = 1$ et 3).

On peut déduire de ce modèle classique des propriétés simples sur les atomes de Rydberg. La troisième loi de Kepler impose la relation $T_K^2/a^3 = \text{constante}$. Il s'ensuit immédiatement une loi d'échelle entre la période de révolution et le nombre quantique principal d'un atome de Rydberg : $T_K \propto n^3$.

Les atomes de Rydberg ont une longue durée de vie. L'écart en énergie entre deux niveaux successifs de nombres quantiques principaux n et $(n+1)$ est, en unités atomiques, $1/n^3$. Enfin, les orbites de faible moment orbital ℓ s'approchent suffisamment du noyau pour pénétrer les couches électroniques internes dans les atomes non-hydrogénoïdes.

2.2 L'atome d'hydrogène

Pour la présentation de l'atome d'hydrogène et sans réduire la généralité de l'exposé, nous ne tiendrons pas compte des corrections dues aux effets relativistes, et nous ne considérerons que l'interaction coulombienne entre deux particules, un proton et un électron respectivement considérés comme des charges ponctuelles $+e$ et $-e$ distante de r . Nous avons donc un système à deux particules respectivement de masse M pour le noyau et m pour l'électron interagissant par un potentiel indépendant du temps et ne dépendant que de leurs coordonnées relatives. Nous pouvons donc séparer dans le traitement de ce système à deux corps le mouvement du centre de masse. En notant \vec{P} le moment total associé au centre de masse, \vec{p} le moment relatif 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 ; ce dernier est gouverné par le Hamiltonien suivant ⁴⁴:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad \text{e3}$$

Dans le repère du centre de masse, l'évolution du système est donnée par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante ⁴⁵ :

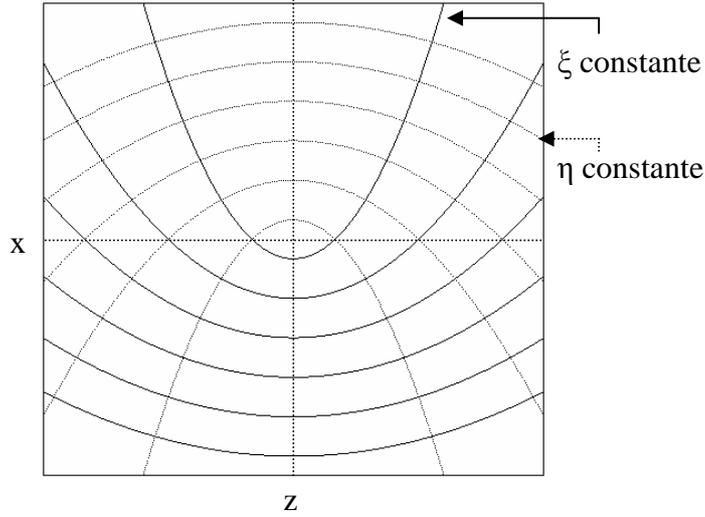
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad \text{e4}$$

Parce que le potentiel d'interaction $V(r)$ est central ^{44, 46}, l'équation d'onde [e4] est séparable en coordonnées sphériques. Nous allons traiter ce problème en coordonnées paraboliques, dans lesquelles il est aussi séparable, car elles sont utiles lorsque une direction de l'espace est privilégiée (symétrie cylindrique), par exemple lorsque l'atome est plongé dans un champ électrique extérieur comme dans l'effet Stark.

Les coordonnées paraboliques (ξ, η, φ) sont reliées aux coordonnées cartésiennes (x, y, z) par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \xi = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} + z = r + z \\ \eta = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} - z = r - z \\ \varphi = \arctan(y/x) \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 0 \leq \xi \leq \infty \\ 0 \leq \eta \leq \infty \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{cases} \quad \text{e5}$$

Les surfaces définies par $\xi = \text{constante}$ et $\eta = \text{constante}$ sont dans l'espace cartésien des paraboloides de révolution ayant comme axe de rotation l'axe (Oz) .



f7 Paraboles définies par $\xi = \text{constante}$ et $\eta = \text{constante}$ en coordonnées cartésiennes.

L'expression du Laplacien dans ces coordonnées est :

$$\nabla^2 = \frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad \text{e6}$$

L'équation [e4] se réécrit donc ⁴⁶ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial}{\partial \varphi^2} \right\} \psi - \frac{2e^2}{(4\pi\epsilon_0)(\xi + \eta)} \psi = E\psi \quad \text{e7}$$

Nous allons chercher des solutions de cette équation de la forme :

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = g(\xi)h(\eta)\Phi(\varphi) \quad \text{e8}$$

Ce qui nous donne après avoir divisé l'équation [e7] par ψ :

$$\frac{4\xi\eta}{\xi + \eta} \left[\frac{1}{g} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dg}{d\xi} \right) + \frac{1}{h} \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{dh}{d\eta} \right) \right] + \frac{4\mu e^2 \xi \eta}{\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)(\xi + \eta)} + \frac{2\mu E \xi \eta}{\hbar^2} = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \quad \text{e9}$$

Nous pouvons constater que la partie en φ de cette équation se sépare immédiatement. Comme la partie gauche de l'équation ne dépend que des variables ξ et η , et que celle de droite ne dépend que de φ , les deux parties sont donc égales à une constante près que l'on va nommer m^2 . Ce qui donne pour la partie droite :

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \quad \text{e10}$$

Cette équation peut être résolue immédiatement, les seules solutions normalisées physiquement acceptables étant :

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad \text{e11}$$

où m est le nombre quantique magnétique, avec $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. La partie gauche de l'équation [e9] peut être séparée en deux suivant les coordonnées ξ et η . Introduisons les constantes de séparation ν_1 et ν_2 telles que :

$$\nu_1 + \nu_2 = \frac{\mu e^2}{\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)} = \frac{1}{a_\mu} \quad \text{e12}$$

ν_1 et ν_2 sont des réels positifs et a_μ est le rayon de Bohr lorsque l'on tient compte de la masse de l'électron. $a_\mu = \mu a_0 / m$ avec $a_0 = 1$ u.a. Multiplions l'équation [e7] par la quantité $(\xi + \eta)/(4\xi\eta)$, nous obtenons deux équations différentielles indépendantes l'une de l'autre et qui ne diffèrent que par leur constante de séparation :

$$\begin{cases} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dg}{d\xi} \right) + \left(\frac{\mu E \xi}{2\hbar^2} - \frac{m^2}{4\xi} + \nu_1 \right) g = 0 \\ \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{dh}{d\eta} \right) + \left(\frac{\mu E \eta}{2\hbar^2} - \frac{m^2}{4\eta} + \nu_2 \right) h = 0 \end{cases} \quad \text{e13}$$

En introduisant les constantes suivantes :

$$\beta = \left(-\frac{2\mu E}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad \rho_1 = \beta \xi \quad \lambda_1 = \frac{\nu_1}{\beta} \quad \rho_2 = \beta \eta \quad \lambda_2 = \frac{\nu_2}{\beta} \quad \text{e14}$$

les équations [e13] deviennent :

$$\begin{cases} \frac{d^2 g}{d\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{dg}{d\rho_1} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\lambda_1}{\rho_1} - \frac{m^2}{4\rho_1^2} \right) g = 0 \\ \frac{d^2 h}{d\rho_2^2} + \frac{1}{\rho_2} \frac{dh}{d\rho_2} + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\lambda_2}{\rho_2} - \frac{m^2}{4\rho_2^2} \right) h = 0 \end{cases} \quad \text{e15}$$

On peut simplifier par exemple la première de ces deux équations en cherchant des solutions pour de très grandes valeurs de ρ_1 ($\rho_1 \rightarrow \infty$) ainsi que pour de petites valeurs de ρ_1 ($\rho_1 \rightarrow 0$). On trouve facilement que la seule solution physique, qui ne doit pas diverger mais tendre vers zéro en l'infini, est telle que g ait un comportement asymptotique en $e^{-\rho_1/2}$ lorsque $\rho_1 \rightarrow \infty$, et que g se comporte comme $\rho_1^{|m|/2}$ lorsque $\rho_1 \rightarrow 0$. Nous allons donc chercher des solutions pour g de la forme :

$$g(\rho_1) = e^{-\rho_1/2} \rho_1^{|m|/2} v(\rho_1) \quad \text{e16}$$

et nous obtenons l'équation simplifiée suivante :

$$\rho_1 \frac{d^2 v}{d\rho_1^2} + (|m| + 1 - \rho_1) \frac{dv}{d\rho_1} + \left[\lambda_1 - \frac{1}{2} (|m| + 1) \right] v = 0 \quad \text{e17}$$

qui est une équation différentielle de Kummer - Laplace dont les solutions physiquement acceptables s'écrivent sous la forme de polynômes de Laguerre [Cf. annexe] ou de fonctions hypergéométriques ⁴⁶ :

$$v = CL_{n_1+|m|}^{|m|}(\rho_1) = \tilde{C}_1 F_1(-n_1, |m| + 1, \rho_1) \quad \text{e18}$$

avec C et \tilde{C}_1 des constantes, et le nombre :

$$n_1 = \lambda_1 - \frac{1}{2} (|m| + 1) \quad \text{e19}$$

un entier positif. De même, en traitant de la même façon la seconde équation différentielle, on trouve :

$$n_2 = \lambda_2 - \frac{1}{2}(|m| + 1) \quad \text{e20}$$

Des deux précédentes équations, il s'ensuit :

$$n = \lambda_1 + \lambda_2 = n_1 + n_2 + |m| + 1 \quad \text{e21}$$

où n est un entier strictement positif ($n = 1, 2, \dots$). En combinant les équations [e14] et [e12] on obtient :

$$\beta = \frac{v_1 + v_2}{n} = \frac{1}{na_\mu} \quad \text{e22}$$

et nous pouvons ainsi donner les valeurs propres en énergie :

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu} = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)a_\mu} \frac{1}{2n^2} \quad \text{e23}$$

Hors champ électrique, les niveaux d'énergie E_n sont dégénérés puisqu'ils ne dépendent que du nombre quantique principal n . En observant l'équation [e21], on en déduit qu'il y a plusieurs façons de combiner les nombres quantiques paraboliques n_1 et n_2 ainsi que le nombre quantique magnétique m pour obtenir un nombre n donné.

En coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) , les états propres de l'hydrogène sont définis par les nombres quantiques (n, ℓ, m) , appelés respectivement nombres quantiques principal, azimutal et magnétique.

La donnée de ces nombres équivaut à donner respectivement les valeurs propres d'opérateurs qui commutent avec le Hamiltonien du système, c'est-à-dire des quantités qui sont conservées. Ces quantités ne peuvent prendre que des valeurs discrètes. Pour l'atome d'hydrogène, il y a deux symétries : une temporelle et une due au potentiel central. Les quantités conservées sont respectivement l'énergie et le moment cinétique (donc le module du moment cinétique et sa projection sur n'importe quel axe (par exemple (Oz)). Ainsi (n, ℓ, m) équivaut à donner respectivement les valeurs propres de H , \vec{L}^2 et L_z , et donc détermine sans ambiguïté la fonction propre $\varphi_{n\ell m}(\vec{r})$ de l'électron.

En coordonnées paraboliques, la particule se trouve dans des potentiels effectifs selon ξ et η . Dans ces potentiels, l'électron prend des états d'énergie discrets quantifiés par les nombres quantiques paraboliques (n_1, n_2) . Ces deux nombres quantiques correspondent à des valeurs propres que peuvent prendre les opérateurs qui sont conservés dans ces coordonnées. Il s'agit des opérateurs agissant sur les fonctions propres $g(\xi)$ et $h(\eta)$ dans l'équation [e13].

Pour un n donné, le nombre $|m|$ peut prendre n valeurs différentes $|m| = 0, 1, \dots, n-1$. Si $m = 0$, il y a n façons de choisir la paire (n_1, n_2) . Si $|m| > 0$, il y a $(n - |m|)$ façons de choisir la paire (n_1, n_2) , et 2 façons de choisir m : $m = \pm|m|$. La dégénérescence totale d'un niveau d'énergie E_n est donc :

$$n + 2 \sum_{|m|=1}^{n-1} (n - |m|) = n + 2 \left[n(n-1) - \frac{n(n-1)}{2} \right] = n^2 \quad \text{e24}$$

La fonction d'onde non perturbée de l'hydrogène solution de l'équation [e9] se met donc sous la forme :

$$\Psi_{n_1 n_2 |m|}(\xi, \eta, \phi) = g_{n_1 |m|}(\xi) h_{n_2 |m|}(\eta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{e25}$$

En utilisant les relations [e17] et [e18], les fonctions $g_{n_1 |m|}$ et $h_{n_2 |m|}$ peuvent être exprimées à l'aide de polynômes de Laguerre. Les valeurs des constantes C et \tilde{C} peuvent alors être déterminées en normalisant la fonction propre $\Psi_{n_1 n_2 |m|}$. Les fonctions propres des états liés de l'atome à un électron en coordonnées paraboliques s'écrivent alors ⁴⁶ :

$$\Psi_{n_1 n_2 m}(\xi, \eta, \phi) \propto e^{-(\rho_1 + \rho_2)/2} (\rho_1 \rho_2)^{|m|/2} L_{n_1 + |m|}^{|m|}(\rho_1) L_{n_2 + |m|}^{|m|}(\rho_2) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad \text{e26}$$

avec $\rho_1 = \beta\xi$ $\rho_2 = \beta\eta$

A une énergie E_n donnée, et pour des valeurs fixées de n et de m , il est possible de déterminer $(n - |m|)$ couples de (n_1, n_2) tel que :

$$n_1 + n_2 = n - |m| - 1 \quad \text{e27}$$

De même pour des valeurs de n et m fixées, il est possible de choisir ℓ de $(n - |m|)$ façons telles que $|m| \leq \ell \leq n - 1$.

Le produit des fonctions $g_{n_1|m|}(\xi)h_{n_2|m|}(\eta)$ est composé de $(n - |m|)$ termes. Il est égal à une combinaison linéaire de $(n - |m|)$ termes de produits de fonctions $R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)$ qui sont les fonctions radiales et angulaires solutions en coordonnées sphériques. Ainsi pour des valeurs fixées de n et m $\Psi_{n_1 n_2 m}(\xi, \eta, \phi)$ est une combinaison linéaire de $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$. Autrement dit, un état parabolique est une combinaison linéaire d'états sphériques, le contraire étant bien évidemment vrai.

2.3 Les atomes non-hydrogénoïdes

2.3.1 Le cœur ionique

Nous allons nous intéresser dans cette partie au système physique constitué d'un atome non-hydrogénoïde dans un état excité placé dans un champ extérieur faible. La première approximation que l'on peut faire découle du fait que l'électron périphérique est très excité avec une énergie proche de la limite d'ionisation de l'atome. Cet électron est alors fortement différencié des autres électrons non excités qui constituent le cœur ionique.

Dans le cas d'un atome alcalin – *nous envisageons effectuer des expériences de microscopie sur le Lithium à l'issue de cette thèse* – le cœur ionique a la structure d'un gaz rare. Dans ce cas, le potentiel dû au cœur est alors à symétrie sphérique et les énergies d'excitation du cœur sont beaucoup plus importantes que l'énergie nécessaire pour amener l'électron périphérique vers un état de Rydberg. Ceci signifie que l'on peut considérer que le cœur électronique est dans son état fondamental et traiter les effets du cœur en termes de polarisation ou d'effet de contact.

Nous pouvons, sans connaître précisément le potentiel $V(r)$ vu par l'électron excité, donner ses caractéristiques essentielles. Les comportements à la limite des grands et des petits r sont connus : pour r très grand (supérieur à un rayon que nous noterons r_0), l'électron excité voit un noyau atomique dont la charge est écrantée par les électrons périphériques, le tout produisant un potentiel $-1/r$, identique à celui d'un atome hydrogénoïde. Pour r proche de zéro, l'électron voit essentiellement le noyau de charge Z et V doit donc se comporter comme $-Z/r$ pour $r \rightarrow 0$.

Entre les deux comportements limites (r très grand et r proche de zéro), on peut distinguer deux zones aux propriétés distinctes. Si l'on note r_c la taille du cœur, pour $r \leq r_c$, l'électron voit un potentiel complexe dû au noyau et aux électrons du cœur. Par contre pour

$r > r_c$, l'électron voit un potentiel proche de $-1/r$ et dont les corrections sont principalement dues aux effets de polarisation du cœur. Le cœur étant à symétrie sphérique, il ne possède pas de moments multipolaires permanents, mais la présence de l'électron excité polarise le cœur, et les moments induits modifient le potentiel vu par l'électron.

On peut faire une seconde approximation lorsque le champ extérieur près du cœur ionique est petit devant le champ dû au cœur. En effet, le champ électrique d'un proton à un rayon de Bohr de distance est de $5,14 \times 10^9$ V/cm, ce qui est bien supérieur aux champs habituellement utilisés, de l'ordre de quelques centaines de V/cm en microscopie de photoionisation. Le champ extérieur est donc très petit devant le champ dû au cœur typiquement sur une distance de quelques centaines d'unités atomiques.

Ceci implique que le cœur ionique n'est pas modifié par la présence du champ extérieur. Ceci n'est pas tout à fait vrai car la présence d'un champ électrique par exemple polarise le cœur ionique, ce qui modifie le potentiel vu par l'électron et donc ses niveaux d'énergie. Mais comme le cœur est équivalent à un gaz rare, sa polarisabilité α est faible, et comme les champs appliqués sont tels que $F \ll 1$ (u.a.), le dipôle induit $d = \alpha F$ sera aussi très petit devant 1, et la variation des niveaux d'énergie de l'électron excité sera négligeable.

2.3.2 La théorie du défaut quantique

Historiquement les défauts quantiques ont été introduits de façon empirique pour reproduire les spectres expérimentaux. La théorie du défaut quantique permet de décrire simplement la fonction d'onde et les niveaux d'énergie d'un électron excité dans le champ d'un cœur ionique^{47, 48}.

Le potentiel dû au cœur est simplement $-1/r$ au-delà d'une sphère de rayon r_0 . Dans ce cas, la fonction d'onde de l'électron excité pour $r > r_0$ est solution de l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène. En décomposant la fonction d'onde $\psi(r)$ sur les harmoniques sphériques^{46 47}, nous obtenons :

$$\psi(r) = \sum_{\ell, m} Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \psi_{\ell}(r) \tag{e28}$$

et en posant $f_{\ell}(r) = r \psi_{\ell}(r)$, la fonction $f_{\ell}(r)$ obéit pour $r > r_0$ à l'équation (en unités atomiques) :

$$\left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{r} + \frac{E}{2} \right) f_\ell(r; E) = 0 \quad \text{e29}$$

Introduisons le paramètre $\nu = 1/\sqrt{-E}$ qui généralise le nombre quantique principal de l'hydrogène. Nous avons ici $\nu \gg 1$, car nous nous intéressons aux niveaux d'un électron très excité pour lequel $|E| \ll 1$. La fonction $f_\ell(r; E)$ est une combinaison linéaire des deux solutions indépendantes de l'équation [e29] que l'on note $s_\ell(r; E)$ et $c_\ell(r; E)$. Ce sont des fonctions lentement variables en fonction de l'énergie E , dont le comportement sur $[0, \infty[$ dépend du rayon et de l'énergie de la façon suivante⁴⁷ : lorsque $r \rightarrow 0$, les fonctions s_ℓ et c_ℓ sont respectivement équivalentes à $r^{\ell+1}$ et $r^{-\ell}$ indépendamment de l'énergie. Lorsque $E < 0$, entre $r_{\min} \approx \ell(\ell+1)/2$ et $r_{\max} \approx 2/|E|$, s_ℓ et c_ℓ sont des fonctions oscillantes, déphasées approximativement de $\pi/2$ alors que pour $E > 0$, s_ℓ et c_ℓ sont des fonctions oscillantes jusqu'à l'infini. Enfin lorsque $E < 0$, s_ℓ et c_ℓ divergent exponentiellement pour $r \rightarrow \infty$, sauf aux valeurs entières de ν (pour s_ℓ) et demi-entières de ν (pour c_ℓ). Pour $r < r_0$, l'équation [e29] n'est pas applicable, et la fonction d'onde véritable est non-divergente pour $r \rightarrow 0$. Pour obtenir une fonction qui tend vers 0 en l'infini, il faut prendre la combinaison linéaire suivante :

$$-\cos(\pi\nu)s_\ell(r; E) + \sin(\pi\nu)c_\ell(r; E) \quad \text{e30}$$

Cette fonction reste la même lorsque l'on modifie l'énergie E de manière à passer de ν à $\nu + 1$. Les valeurs propres E_i du système sont obtenues en imposant l'égalité, en $r = r_0$, de la dérivée logarithmique de cette fonction et de celle de la solution pour $r \leq r_0$. Cette solution n'est pas connue, mais on sait qu'elle varie très lentement avec l'énergie E , car dans l'équation dont elle est solution, l'énergie est en valeur absolue très petite devant le potentiel. Ceci signifie que, si l'on a une valeur propre de E_i avec la fonction propre [e30], on a alors également la valeur propre E_{i+1} telle que :

$$\nu_{i+1} \approx \nu_i + 1 \quad \text{e31}$$

puisque la dérivée logarithmique que l'on impose en r_0 ne varie quasiment pas entre $E = E_i$ et $E = E_{i+1}$. On peut donc repérer les niveaux d'énergie par $\nu_{n\ell} = n - \mu_{n\ell}$, où n est un entier, et $\mu_{n\ell}$ est le défaut quantique pour la composante ℓ du moment angulaire. Le défaut quantique est donc une fonction variant lentement avec l'énergie et la fonction propre associée s'écrit alors :

$$f_\ell(r; E_{n\ell}) = \cos(\pi\mu_\ell)s_\ell(r; E_{n\ell}) + \sin(\pi\mu_\ell)c_\ell(r; E_{n\ell}) \quad \text{e32}$$

et les niveaux d'énergie s'écrivent alors :

$$E_{n\ell} = -\frac{1}{2} \frac{1}{v_{n\ell}^2} = -\frac{1}{2} \frac{1}{(n - \mu_{n\ell})^2} \quad \text{e33}$$

Pour les états excités la dépendance en énergie des $\mu_{n\ell}$ est faible, on utilise simplement μ_ℓ en prenant $\mu_\ell = \lim_{n \rightarrow \infty} \mu_{n\ell}$.

Le cas $E > 0$, où l'électron n'est pas lié, correspond à la diffusion de cet électron par le potentiel dû au cœur ionique. Puisque ce potentiel est à symétrie sphérique, on peut caractériser la diffusion par un ensemble de déphasages ϕ_ℓ qui rendent compte du déphasage entre l'onde incidente et l'onde réfléchie pour les différentes composantes de ℓ du moment angulaire. Le lien entre le défaut quantique (qui est défini pour les énergies négatives) et le déphasage (qui est défini pour les énergies positives) s'obtient à partir de la forme asymptotique des fonctions s_ℓ et c_ℓ . On en déduit que la fonction d'onde pour $r \rightarrow \infty$ peut s'écrire comme ⁴⁷ :

$$f_\ell(r; E_{n\ell}) = \frac{C}{\sqrt{\pi k}} (\cos(\pi\mu_\ell) \sin(\zeta) + \sin(\pi\mu_\ell) \cos(\zeta)) = \frac{C}{\sqrt{\pi k}} \sin(\zeta + \pi\mu_\ell) \quad \text{e34}$$

avec C une constante, $k^2 = E$ et :

$$\zeta = kr - \frac{1}{2} \ell \pi + \frac{1}{k} \ln(2kr) + \arg \Gamma\left(\ell + 1 - \frac{i}{k}\right) \quad \text{e35}$$

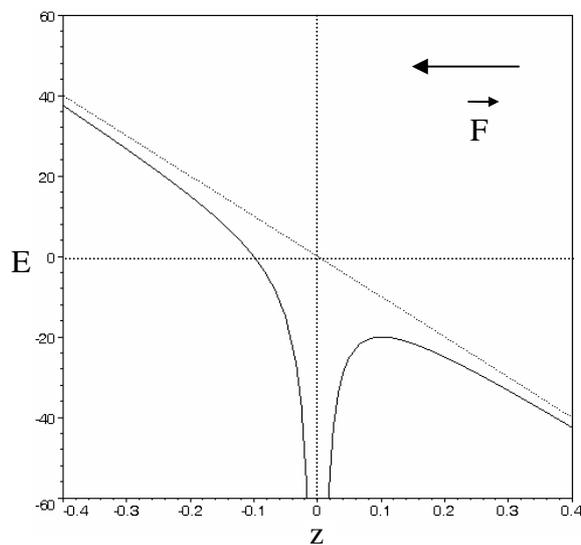
et puisque $s_\ell(r; E) \approx \sin(\zeta)$ est la fonction propre en l'absence de déphasage on en déduit que le déphasage est donné par $\phi_\ell = \pi\mu_\ell$. Il n'y a donc pas de différence entre la caractérisation du cœur ionique en termes de défauts quantiques et celle en termes de déphasages.

2.4 Effet Stark

Un champ électrique externe a pour effet sur un atome de séparer ses raies spectrales en plusieurs composantes (multiplets Stark). Nous allons nous intéresser à cet effet, connu sous le nom d'effet Stark, pour le cas de l'atome à un électron. Nous supposons que le champ électrique extérieur est uniforme sur une région de la taille de l'atome. Le Hamiltonien d'interaction, que nous appellerons Hamiltonien Stark W , décrit l'interaction entre le moment dipolaire électrique $q\vec{R}$ de l'atome avec le champ électrique \vec{F} dirigé selon (Oz) .

$$W = e\vec{F}\vec{R} = eFz$$

e36



f8 Potentiel Coulomb + Stark en coordonnées cartésiennes en u.a. ($F = 100$ u.a.). Sont indiquées l'énergie de point selle ainsi que l'abscisse correspondante à ce point.

En représentant le potentiel Coulomb + Stark en coordonnées cartésiennes (selon (Oz)), on remarque [f8] que l'application d'un champ électrique abaisse la limite d'ionisation. Ainsi en $z_0 = 1/\sqrt{F}$, $V(z_0) = -2\sqrt{F}$. Il est possible d'ioniser le système à partir de l'énergie $E_{ps} = -2\sqrt{F}$ que nous appellerons énergie de point selle.

Nous supposons aussi que les champs électriques appliqués sont suffisamment forts pour que les Hamiltoniens de structures fine et hyperfine soient négligeables par rapport à l'effet Stark. Nous ignorons donc les nombres quantiques m_s et m_l .

Nous traiterons l'effet Stark en coordonnées paraboliques (ξ, η, φ) et l'axe (Oz) sera l'axe du champ électrique \vec{F} appliqué.

En unités atomiques, la perturbation due au champ électrique extérieur est :

$$W = \frac{1}{2}F(\xi - \eta) \quad \text{e37}$$

Cette perturbation W vient s'ajouter au Hamiltonien [e3]. L'équation de Schrödinger indépendante du temps tenant compte de cette perturbation W est séparable en coordonnées paraboliques tout comme l'expression [e7] et admet des solutions de la forme [e8]. La fonction angulaire $\Phi_m(\varphi)$ est de même immédiatement intégrable, et est de la forme [e11], tandis que les fonctions $g(\xi)$ et $h(\eta)$ satisfont les équations différentielles suivantes :

$$\begin{cases} \left[\frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{d}{d\xi} \right) + \left(\frac{1}{2}E\xi - \frac{m^2}{4\xi} - \frac{1}{4}F\xi^2 + \nu_1 \right) \right] g = 0 \\ \left[\frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{d}{d\eta} \right) + \left(\frac{1}{2}E\eta - \frac{m^2}{4\eta} + \frac{1}{4}F\eta^2 + \nu_2 \right) \right] h = 0 \end{cases} \quad \text{e38}$$

Les constantes de séparation satisfont à l'équation [e12], soit en unités atomiques :

$$\nu_1 + \nu_2 = 1 \quad \text{e39}$$

On peut voir les constantes de séparation ν_1 et ν_2 comme des charges positives liant l'électron le long des coordonnées ξ et η . On peut remarquer que le système d'équations [e38] est indépendant du signe de m , et que par conséquent, les fonctions d'ondes solutions seront dégénérées en $\pm m$. Ces solutions se mettent sous la forme :

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = u_1(\xi)u_2(\eta)e^{im\varphi} \quad \text{e40}$$

2.4.1 Effet Stark linéaire

Lorsque le champ électrique est faible, on peut appliquer la théorie des perturbations au premier ordre sur les fonctions d'ondes non perturbées de l'hydrogène, et on obtient les états d'énergie perturbés^{44, 46, 50} :

$$E_{m_1 n_2} = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2} + \frac{3}{2} F n (n_1 - n_2) \quad \text{e41}$$

où n_1 et n_2 sont les nombres quantiques paraboliques. Les énergies $E_{m_1 n_2}$ dépendent donc du nombre quantique principal n ainsi que de la différence $(n_1 - n_2)$. Elles dépendent aussi indirectement du nombre quantique magnétique m à travers leur dépendance en n . Pour une valeur donnée de n , la composante Stark de plus haute énergie est obtenue pour $n_1 = n - 1$ et $n_2 = 0$, ce qui implique que $m = 0$. La composante Stark de plus basse énergie correspond à $n_1 = 0$ et $n_2 = n - 1$, ce qui implique de même que $m = 0$. Le champ électrique a donc levé partiellement la dégénérescence en ℓ , ou en (n_1, n_2) .

En champ électrique l'électron a un mouvement de précession orbitale et ℓ n'est plus un bon nombre quantique. Au premier ordre, la correction en énergie est linéaire en fonction du champ. On peut remarquer que ceci correspond classiquement à l'interaction entre un moment dipolaire $\vec{\mu} = e\vec{R}$ de l'atome et le champ électrique \vec{F} est $W = -\vec{\mu} \cdot \vec{F}$. Cet opérateur dipolaire ne peut prendre que des valeurs discrètes en énergie $3/2 nkF$.

Ceci augmente l'énergie d'un état pour un moment dipolaire anti-parallèle au champ électrique (dits états bleus) et abaisse l'énergie de l'état pour un moment dipolaire parallèle (dits états rouges). Les plus forts moments dipolaires correspondent à des valeurs extrêmes de k . Chaque niveau d'énergie est donc caractérisé par un moment dipolaire particulier relié au nombre quantique $k = n_1 - n_2$, et correspond à une délocalisation particulière de l'électron.

Les états tels que $(n_1 > n_2)$ voient leur énergie augmenter par rapport à l'état non perturbé, ce sont des états bleus. Les états tels que $(n_2 > n_1)$ voient leur énergie baisser, ce sont des états rouges.

Les fonctions d'ondes [e40], peuvent être données en termes de polynômes de Laguerre généralisés (cf. fonction d'onde hors champ [e26]). n_1 correspond au nombre de nœuds de la fonction d'onde suivant la coordonnée ξ . n_2 au nombre de nœuds de la fonction d'onde selon η . Pour de grands ξ et η (devant la taille de l'atome), on peut donner une approximation de cette fonction d'onde :

$$\psi_{m_1 n_2 m} = e^{im\phi} \xi^{n_1 + |m|/2} \eta^{n_2 + |m|/2} e^{-(\xi + \eta)/2n} \quad \text{e42}$$

En réécrivant le module carré de cette fonction d'onde en coordonnées sphériques on obtient l'expression de la densité de probabilité de l'électron :

$$|\psi_{m_1, n_2, m}|^2 = r^{2n-2} (1 + \cos \theta)^{2n_1 + |m|} (1 - \cos \theta)^{2n_2 + |m|} e^{-2r/n} \quad \text{e43}$$

Les fonctions d'ondes telles que $(n_1 - n_2) \approx n$ sont localisées dans les angles $\theta \approx 0$ c'est-à-dire le long des ordonnées z positives, tandis que les fonctions d'ondes telles que $(n_2 - n_1) \approx n$ sont localisées dans les angles $\theta \approx \pi$ c'est-à-dire le long des ordonnées z négatives. Les fonctions d'ondes associées aux états bleus sont donc localisées du côté des potentiels croissants, tandis que les fonctions d'ondes associées aux états rouges sont localisées plutôt du côté du point selle. Un électron se trouvant dans un état rouge se ionise donc plus facilement que dans un état bleu.

2.4.2 Effet Stark au second ordre

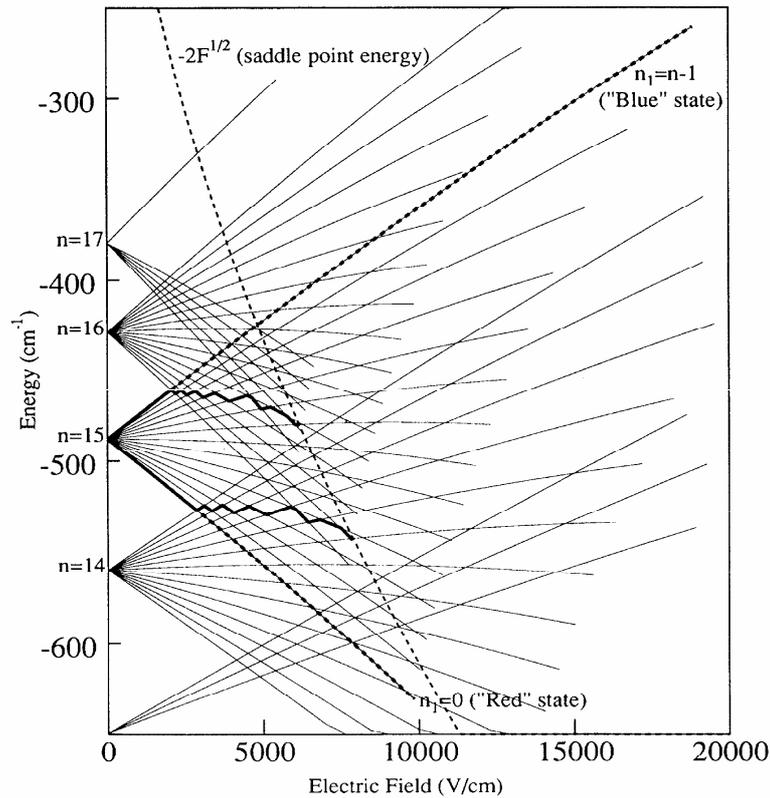
La théorie des perturbations nous donne pour un état (n, n_1, n_2, m) la correction au second ordre suivante (en u.a.)^{46, 50} :

$$E_{m, n_2} = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2} + \frac{3}{2} F n (n_1 - n_2) - \frac{1}{16} F^2 n^4 [17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19] \quad \text{e44}$$

L'effet Stark au second ordre abaisse toujours l'énergie des niveaux. La dégénérescence en m est levée, et E_{n_1, n_2} reste le même sous l'échange de n_1 et n_2 en ce qui concerne le terme quadratique.

Un exemple de multiplets Stark est présenté sur la figure suivante [f9]. Cette figure montre comment l'état quantique $n = 15$ de l'atome d'hydrogène se sépare en plusieurs états (multiplets) sous l'influence du champ électrique. Plusieurs points importants peuvent être dégagés à partir de cette figure. On remarque que pour des champs « faibles » (ici en dessous de 5 kV/cm), l'effet Stark est linéaire, puis pour des champs forts les courbes s'incurvent et on voit apparaître l'effet Stark au second ordre.

La limite d'ionisation est représentée sur la figure ci-dessous en pointillés [f9]. Elle représente l'énergie du point selle dont nous reparlerons et qui vaut $-2\sqrt{F}$ en unités atomiques.



f9 énergie des états de Rydberg en fonction du champ électrique pour l'atome d'hydrogène. La figure met en évidence la levée de dégénérescence d'un état de nombre quantique principal $n=14, 15$ et 16 (trait plein) et l'apparition des multiplets. La courbe en pointillés représente la limite d'ionisation.

Au-dessus de l'énergie de point selle, les multiplets s'élargissent. Les états discrets sont alors couplés au continuum et leur durée de vie diminue. A partir d'une certaine énergie, la résonance disparaît et l'état en question contribue alors au continuum.

Enfin au-dessus de la limite dite de Inglis-Teller définie par le champ $F = 1/(3n^5)$, les raies d'une même série se recouvrent et ne sont plus spectralement résolues. Cette limite se calcule facilement en évaluant le champ pour lequel l'état bleu de nombre quantique n de plus haute énergie et de l'état rouge de nombre quantique $(n + 1)$ de plus basse énergie se croisent :

$$-\frac{1}{2(n+1)^2} - \frac{3}{2}F(n+1)n = -\frac{1}{2n^2} - \frac{3}{2}Fn(n-1) \quad \text{e45}$$

Ce qui nous donne $F = 1/(3n^5)$ lorsque $n \gg 1$. Ainsi lorsque $F = 1/(3n^5)$, les deux états extrêmes se recouvrent. Au-dessus de cette limite, se trouve donc une zone correspondant à

un quasi-continuum d'états discrets et le nombre quantique principal n n'est plus défini pour les atomes non-hydrogénoïdes.

2.5 Ionisation par champ électrique

2.5.1 Potentiels effectifs

Nous allons discuter de l'ionisation d'un atome par champ électrique. Nous verrons comment l'application d'un champ électrique crée une dissymétrie entre les coordonnées paraboliques ξ et η . Nous devons donc tracer les potentiels effectifs que voit l'électron dans ces deux coordonnées. Repartons des équations [e38] et faisons les substitutions suivantes :

$$g = \xi^{-1/2} G \quad h = \eta^{-1/2} H \quad \text{e46}$$

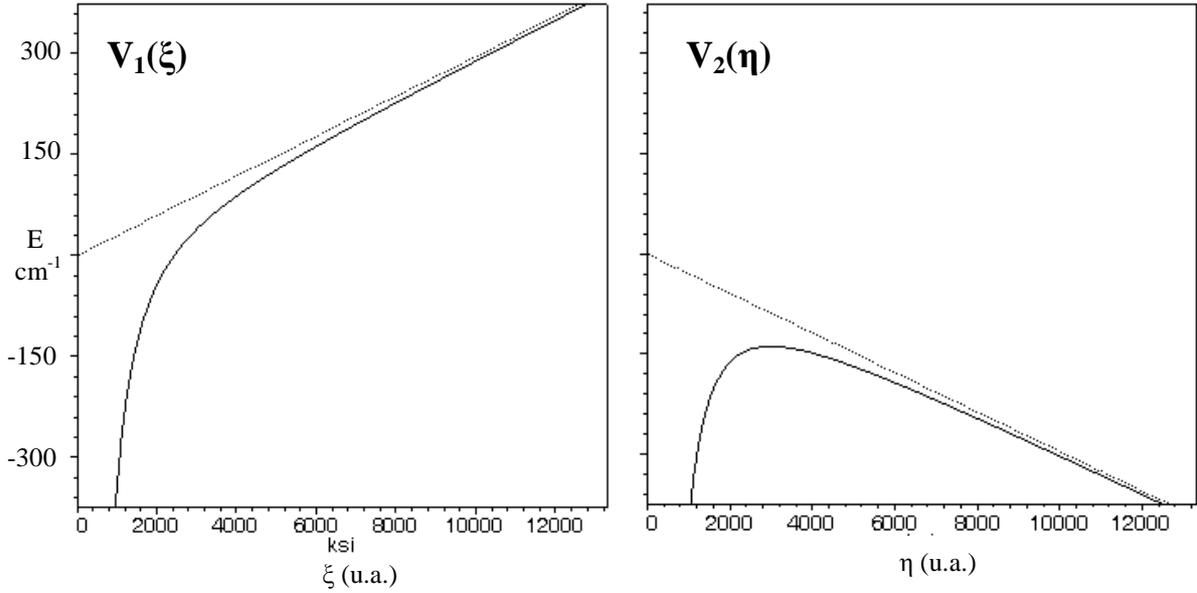
Nous obtenons les équations différentielles suivantes :

$$\begin{cases} -\frac{1}{2} \frac{d^2 G}{d\xi^2} + V_1(\xi)G = \frac{E}{4} G \\ -\frac{1}{2} \frac{d^2 H}{d\eta^2} + V_2(\eta)H = \frac{E}{4} H \end{cases} \quad \text{e47}$$

avec pour les potentiels effectifs $V_1(\xi)$ et $V_2(\eta)$ les définitions suivantes :

$$\begin{cases} V_1(\xi) = \frac{m^2 - 1}{8\xi^2} - \frac{v_1}{2\xi} + \frac{F\xi}{8} \\ V_2(\eta) = \frac{m^2 - 1}{8\eta^2} - \frac{v_2}{2\eta} - \frac{F\eta}{8} \end{cases} \quad \text{e48}$$

On voit clairement que les équations précédentes sont deux équations de Schrödinger à une dimension pour une particule d'énergie $E/4$ respectivement placée dans les potentiels V_1 et V_2 [f10].



f10 Potentiel effectif $V_1(\xi)$ et $V_2(\eta)$. $F = 600$ V/cm et $m = 0$.

Lorsque $F = 0$, les potentiels $V_1(\xi)$ et $V_2(\eta)$ sont identiques à la constante de séparation près. Une faible valeur de la constante de séparation donne un puits de potentiel étroit en $z = 0$. Or les expressions de v_1 et v_2 , sont linéaires en fonction de n_1 et n_2 , donc à une même énergie, le nombre de nœuds respectivement dans les directions ξ et η augmente en fonction de la constante de séparation.

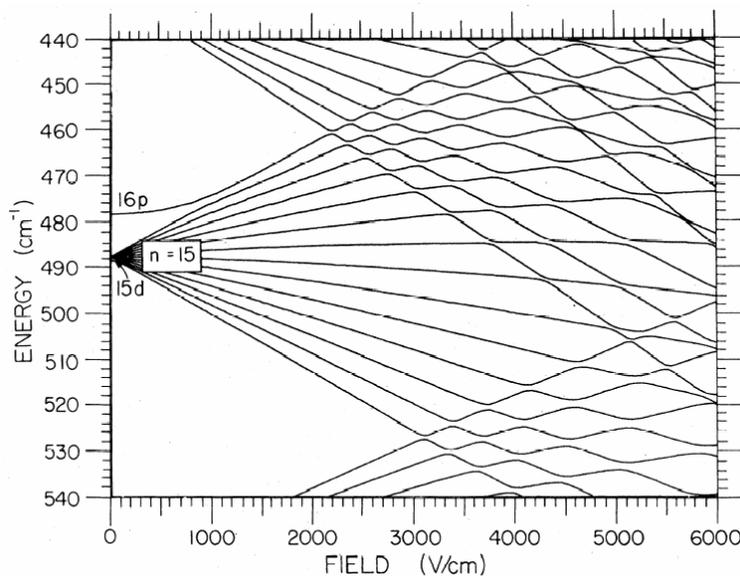
$$\begin{cases} v_1 = \frac{1}{n} \left(n_1 + \frac{|m|+1}{2} \right) \\ v_2 = \frac{1}{n} \left(n_2 + \frac{|m|+1}{2} \right) \end{cases} \quad \text{e49}$$

Lorsque $F \neq 0$, on remarque que le potentiel n'est plus symétrique dans les directions ξ et η . L'application du champ a pour effet de créer une barrière de potentiel infinie dans la direction ξ ($V_1(\xi) \rightarrow F\xi$ lorsque $\xi \rightarrow \infty$). Quelle que soit l'énergie de l'électron dans ce potentiel, sa fonction d'onde sera toujours liée dans la direction ξ . Le nombre quantique parabolique n_1 sera toujours un bon nombre quantique et correspond au nombre de nœuds de la fonction $u_1(\xi)$. Par contre $V_2(\eta)$ tend asymptotiquement vers $-\infty$ ($V_2(\eta) \rightarrow -F\eta$ lorsque $\eta \rightarrow \infty$), le mouvement dans cette direction est donc libre. L'électron va pouvoir s'échapper de l'atome si le champ est suffisamment fort. Pour des énergies bien en dessous du point selle le nombre quantique n_2 est un bon nombre quantique, l'électron est lié à l'atome et n_2 est le nombre de nœuds de la fonction $u_2(\eta)$. Pour des énergies plus proches du point selle, l'électron a une probabilité non nulle de s'échapper par effet tunnel, et enfin au-dessus du point selle, on a un

continuum d'ionisation structuré par des résonances, où le nombre quantique n_2 n'est plus un bon nombre quantique.

2.5.2 Atome non hydrogénoïde

Nous allons maintenant considérer un atome à Z électrons avec un cœur électronique de $(Z - 1)$ électrons. La présence d'un cœur ionique de taille finie lève la dégénérescence en ℓ . On peut représenter l'effet du cœur par un potentiel $V_c(r)$ qui vient perturber le potentiel coulombien $V(r) = -1/r$. On peut remarquer que le problème ne conserve alors plus tout à fait la symétrie parabolique, et donc que les nombres quantiques paraboliques n_1 et n_2 , qui étaient de bons nombres quantiques dans l'hydrogène, ne le sont plus tout à fait. Cet aspect est fondamental puisqu'il change radicalement l'effet Stark non-hydrogénoïde par rapport à l'effet Stark dans l'hydrogène. C'est la perte de la symétrie plus haute du potentiel purement coulombien qui en est responsable et la dynamique d'ionisation en champ en est qualitativement différente. On connaît l'effet de cœur sur les niveaux d'énergie de l'électron de valence dans les alcalins (lithium, sodium, potassium, rubidium) où un électron s orbite autour d'un cœur composé de une ou plusieurs sous-couches fermées et l'on peut déterminer les niveaux d'énergie selon la formule [e34].



f11 Levée de la dégénérescence du niveau $n = 15$ du sodium en appliquant un champ électrique. On observe des figures d'anti-croisement entre les niveaux d'énergie des états bleus et les états rouges.

La première conséquence du fait que n_1 et n_2 ne soient plus tout à fait de bons nombres quantiques, est que les états bleus et rouges ne sont plus purs. On observe que sur la

figure Stark d'un atome tel que le sodium [f11] est différente de celle de l'hydrogène [f9], et présente des figures d'anti-croisement.

On observe sur la figure [f9] la levée de dégénérescence des états de nombres quantiques principaux $n = 14, 15$ et 16 . L'application progressive d'un champ électrique sur un atome sépare les états en multiplets Stark en abaissant (états rouges) ou en augmentant leurs énergies (états bleus). Pour des champs plus forts, on remarque que les énergies d'états de nombres quantiques principaux voisins se rejoignent, formant des figures de croisement (cf. figure [f9] de l'hydrogène) ou d'anti-croisement (cf. figure [f11] du sodium). Les figures d'anti-croisements se forment lorsque deux états ont des énergies voisines. Nous sommes alors dans le cas d'un système à deux niveaux soumis à une perturbation. Contrairement à l'hydrogène où les nombres (n_1, n_2, m) sont bien déterminés, dans les atomes possédant un cœur électronique, le potentiel V_c du cœur est une perturbation du potentiel coulombien. Cette perturbation sera d'autant plus forte que le cœur électronique est important. Si le champ électrique rapproche deux niveaux d'énergie différents du système, cette perturbation va les coupler. En effet, les énergies propres de deux niveaux stationnaires (en l'absence de perturbation), ne sont plus des énergies possibles du système, et il existe une certaine probabilité de passer d'un état à l'autre. On dit qu'il y a un couplage entre les deux niveaux, c'est-à-dire que chacun des deux niveaux va être « contaminé » par l'autre. Ce couplage va abaisser l'énergie du niveau inférieur et augmenter l'énergie du niveau supérieur. L'énergie de séparation entre deux niveaux (n, n_1, n_2, m) et (n', n'_1, n'_2, m) soumis à une perturbation $V_c(r)$ par le cœur électronique de l'atome sera au point d'anti-croisement :

$$\Delta E = 2 \left| \langle n n_1 n_2 m | V_c(r) | n' n'_1 n'_2 m \rangle \right| \quad \text{e50}$$

Lorsqu'on applique une rampe de champ électrique à des atomes de Rydberg, deux chemins sont alors possibles. Une partie de la population va suivre le chemin adiabatique (c'est-à-dire rester sur son niveau d'origine), tandis qu'une autre partie va changer d'état en suivant le chemin diabatique. La proportion des états suivant des chemins diabatiques et adiabatiques dépend de la vitesse de la rampe de champ électrique. Pour des rampes lentes, les états suivent des chemins adiabatiques, tandis que pour des rampes rapides une partie non négligeable de la population va passer d'un état à l'autre (chemin diabatique). Ceci dépend du temps caractéristique de la rampe de champ électrique par rapport à l'inverse de la différence d'énergie entre les deux niveaux, c'est-à-dire $1/\Delta E$. La probabilité de passage est donc beaucoup plus importante pour deux niveaux très proches l'un de l'autre. Par exemple dans un atome avec des défauts quantiques dont les états (n, ℓ, m) sont séparés par $-\delta_\ell/n^3$, une rampe rapide devant le temps caractéristique d'une orbite électronique du champ nul à un champ intermédiaire projetera l'état (n, ℓ, m) sur plusieurs états Stark (passage diabatique).

Nous serons alors dans un cas similaire à l'hydrogène. Par contre si ce temps est faible devant le temps caractéristique d'une orbite électronique, l'état a le temps de ressentir le couplage. L'électron reste alors sur le même niveau d'énergie et le passage est donc adiabatique.

Lorsque le champ électrique appliqué est suffisamment fort, c'est-à-dire pour une énergie du système supérieure à $E_{ps} = -2\sqrt{F}$, l'énergie de liaison entre l'atome et son électron de valence n'est alors plus suffisante pour retenir l'électron et l'atome va s'ioniser. Néanmoins les états Stark ne disparaissent pas, ils sont couplés au continuum d'ionisation et ont une certaine durée de vie. Cette durée de vie dépend de la localisation de l'état dans le potentiel. On a vu que les états rouges et les bleus correspondaient à des orbitales électroniques fortement délocalisées respectivement vers les $z \leq 0$ (potentiels décroissants) et les $z \geq 0$ (potentiels croissants). La densité de charge électronique correspondante n'est plus symétrique autour du noyau, ce qui correspond classiquement à un moment dipolaire. On comprend bien que les états rouges situés du côté du point selle vont s'ioniser beaucoup plus facilement que les états bleus qui en sont éloignés. La durée de vie des états rouges sera donc beaucoup plus courte.

En appliquant une rampe de champ électrique plus ou moins rapidement, on modifie la répartition des états qui vont suivre des chemins diabatiques et adiabatiques, et on peut donc sélectionner des états Stark différents. Au dessus du point selle, les états Stark ne sont plus bien déterminés car nous sommes dans une partie continue du spectre. Il existe une densité d'états, néanmoins la symétrie du problème est conservée, et les niveaux d'énergie correspondant aux états Stark restent stables même s'ils sont couplés au continuum. Ce sont des états quasi-discrets ; plus le champ est fort, plus le couplage au continuum est fort et plus leur durée de vie sera courte.

2.6 Photoionisation

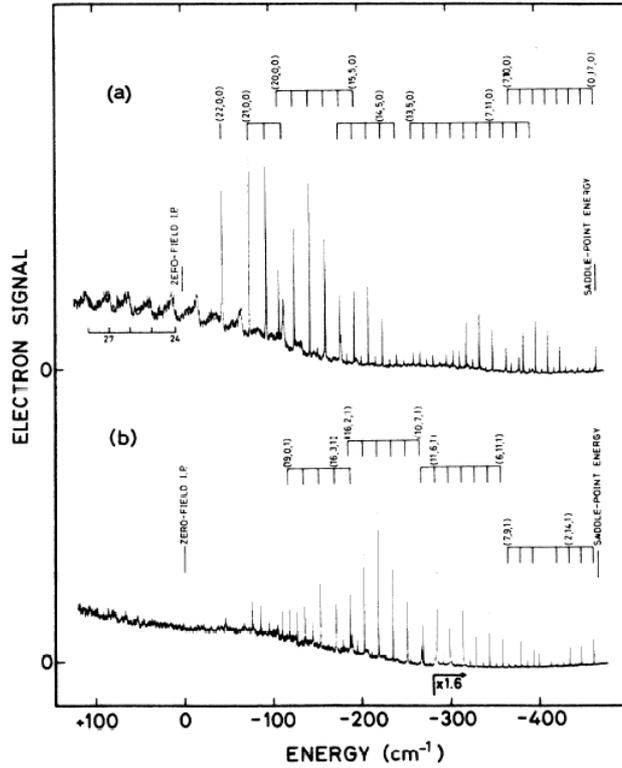
Nous allons décrire succinctement deux expériences de mesure de section efficace totale de photoionisation, respectivement de l'atome d'hydrogène et d'un atome alcalin, le rubidium. Le but de la microscopie de photoionisation étant d'observer des états discrets, ces résultats mettant en évidence la structure du continuum nous intéressent pleinement.

2.6.1 Section efficace de photoionisation de l'hydrogène

Rottke et Welge ont étudié en 1985⁵¹ la photoionisation de l'atome d'hydrogène en champ fort (de 1 à 8 kV/cm) par une excitation à deux photons. Dans un premier temps, ils ont excité les atomes d'hydrogène dans quatre états Stark différents de nombre quantique $n = 2$ grâce à un laser de fréquence 121.6 nm. Puis, dans un deuxième temps, les atomes sont ionisés grâce à un laser accordable en fréquence.

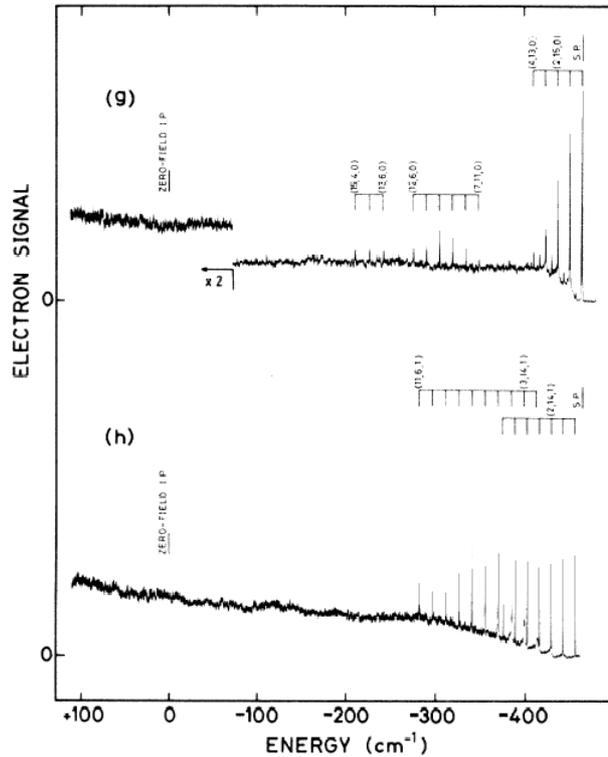
Sur la figure [f12] est présentée la section efficace totale d'ionisation en fonction de l'énergie d'un état intermédiaire bleu, la polarisation du laser d'excitation étant respectivement π [a] et σ [b]. Sur la figure [f13] l'état intermédiaire est un état rouge, la polarisation du laser étant respectivement π [g] et σ [h].

Sur ces spectres, nous observons au-dessus du point selle, des résonances fines. Chacune de ces résonances correspond à un état Stark quasi-discret. Il est possible de nommer ces résonances $(n_1, n_2, |m_l\rangle)$ grâce à un calcul perturbatif.



f12 Ce spectre de photoionisation a été obtenu en ionisant un état Stark bleu $n = 2$, $n_1 = 1$ et $m = 0$ dans un champ électrique $F = 5714$ V/cm. La polarisation du laser d'excitation est respectivement π (a) et σ (b) ⁵¹.

En comparant les figures [f12] et [f13], on s'aperçoit que l'on excite de préférence des états bleus si l'état intermédiaire est un état bleu, de même que l'on excite plus facilement des états rouges si l'état intermédiaire est un état rouge ; ces états ont en effet des localisations opposées dans le potentiel. Il existe cependant une différence : en excitant un état intermédiaire rouge, on ionise pratiquement exclusivement des états rouges. C'est-à-dire que l'électron qui est déjà proche du point selle va aller dans un état de même localisation dans le potentiel et s'ioniser immédiatement. Ce n'est plus le cas en partant d'un état bleu localisé à l'opposé du point selle dans le potentiel. On observe en effet sur la figure [f12 a] beaucoup de pics correspondant à des états rouges, même si ses résonances sont moins importantes que celles correspondant à des états bleus. L'électron excité a donc dans ce cas une probabilité non négligeable de s'exciter dans un état proche du point selle avant de s'ioniser.



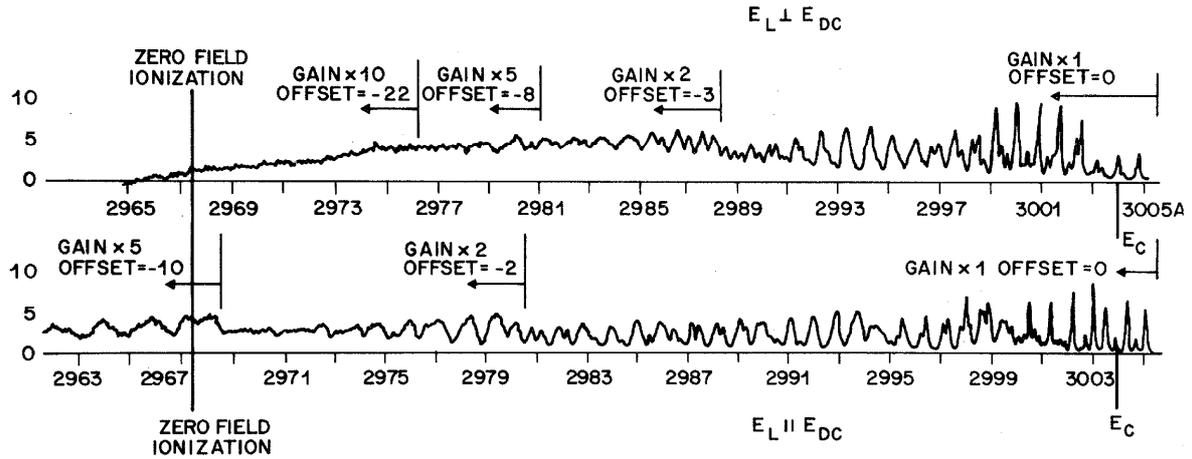
f13 Ce spectre de photoionisation a été obtenu en ionisant un état Stark rouge $n = 2$, $n_1 = 0$ et $m = 0$ dans un champ électrique $F = 5714 \text{ V/cm}$. La polarisation du laser d'excitation est respectivement π (g) et σ (h)⁵¹.

On remarque une plus forte concentration d'états rouges juste au-dessus du point selle. A l'opposé, pour des énergies plus élevées, en particulier proches de l'énergie d'ionisation en champ nul, il n'existe plus que des résonances fines correspondant à des états bleus. Les états rouges ont en effet une durée de vie beaucoup plus courte que les états bleus, ils vont contribuer au fond d'ionisation.

Enfin sur la figure [f12 (a)], on observe des résonances larges au-dessus du seuil d'ionisation en champ nul. Ces résonances larges s'expliquent comme étant le recouvrement de plusieurs états bleus.

2.6.2 Section efficace de photoionisation du rubidium

Freeman et Economou^{10, 11} ont étudié la photoionisation d'atomes de rubidium à partir de l'état fondamental. Ils ont excité à un photon un jet atomique de Rb avec un laser à colorant doublé en fréquence afin d'obtenir le spectre suivant :



f14 Section efficace de photoïonisation de l'état fondamental de l'atome de rubidium en présence d'un champ électrique de $F = 4335 \text{ V/cm}$ en fonction de la longueur d'onde du laser. Lorsque la lumière est polarisée parallèlement au champ électrique, de larges résonances existent bien au-dessus de la limite d'ionisation en champ nul^{10, 11}.

On observe au-dessus de l'énergie de point selle, des résonances fines dans le continuum signatures d'états Stark quasi-discrets. La plupart des résonances observées ici, correspondent à des électrons situés du côté des potentiels croissants. Ces états bleus ont des moments dipolaires orientés anti-parallèlement au champ électrique, avec un fort décalage Stark positif. Pour des énergies proches et même au-dessus du seuil d'ionisation en champ nul, on observe, de même que pour l'hydrogène, des oscillations larges dans la section efficace de photoïonisation. Il existe donc des orbites stables même à ces énergies. Ces résonances larges correspondent à un régime de forts couplages entre des états bleus. Une résonance ne correspond donc plus à un état (n_1, n_2, m) particulier. Malgré le mélange complet entre les niveaux, en particulier en champ fort ou pour des énergies très au-dessus du seuil, il reste des résonances plus ou moins large dans le continuum. La microscopie de photoïonisation est donc susceptible d'apporter des informations très différentes selon que l'énergie où l'on se place se situe hors résonance, sur une résonance fine (un état quasi-discret) ou sur une résonance large (mélanges d'états).

Chapitre 3 Simulations classiques et semi-classiques

Dans ce chapitre nous allons nous attacher à décrire les simulations classiques et semi-classiques qui ont été entreprises au LASIM à partir de 1998 sous l'impulsion de Christian Bordas, puis poursuivies par Franck Lépine et moi-même. Elles avaient pour but de donner une description approchée du phénomène physique qui fait l'objet de cette thèse, sous certaines hypothèses simplificatrices, et ainsi d'expliquer et d'interpréter les expériences de microscopie de photoïonisation qui ont eu lieu dans le groupe de M J. J. Vrakking au FOM à Amsterdam, expériences auxquelles notre groupe a collaboré. Ces simulations ont permis d'étudier de manière complète la topologie des trajectoires classiques des électrons et de reproduire de manière assez fidèle le photocourant radial d'électrons sur le détecteur obtenu expérimentalement. Ce travail a ensuite été poursuivi par des simulations quantiques par propagation de paquets d'ondes, afin de prendre en compte l'ensemble des aspects négligés dans l'approche semi-classique en particulier les interactions électron-électron dues à la présence du cœur électronique, et de détecter la signature des défauts quantiques dans la construction des interférences. Ces simulations quantiques seront décrites dans le chapitre 4.

En microscopie de photodétachement ²⁸, de petits systèmes possédant une charge négative excédentaire sont neutralisés. Ainsi, le problème physique est assez simple, puisque les photoélectrons ne sont soumis qu'à une seule force, celle du champ électrique extérieur. Il s'agit d'un problème de balistique classique et facile à résoudre analytiquement. Seules deux trajectoires balistiques mènent en un point donné de l'espace classiquement accessible en aval du potentiel électrique. La différence de phase entre ces deux trajectoires donne lieu à des interférences constructives ou destructives, et ainsi, sur le détecteur placé perpendiculairement au champ électrique, on obtient un système d'anneaux d'interférence.

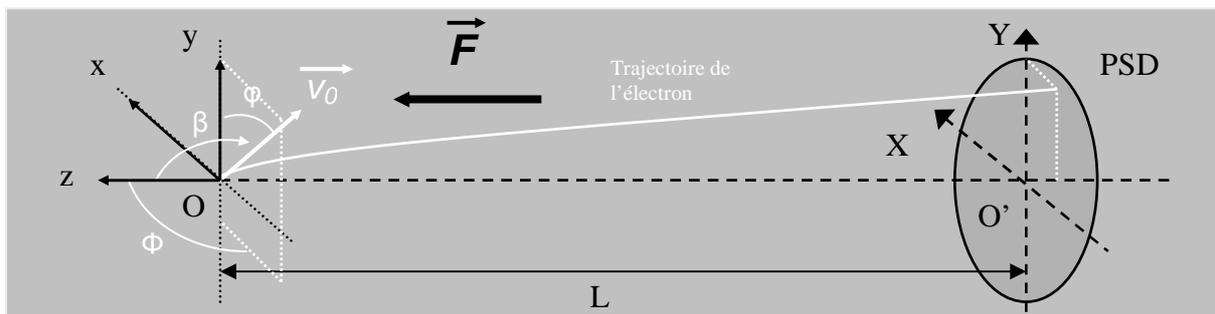
En microscopie de photoïonisation, le problème est beaucoup plus compliqué. En effet, les petits systèmes ionisés par laser sont initialement neutres. Nous nous plaçons dans des conditions où l'électron est ionisé juste au-dessus du seuil, c'est-à-dire qu'il est éjecté avec très peu d'énergie cinétique, et l'on parle alors de photoélectron lent. Après la photoïonisation, le système initial possède donc une charge positive excédentaire. Le photoélectron est alors soumis à deux forces : celle du champ électrique extérieur, et celle du système initial ionisé. A suffisamment grande distance, cette dernière peut-être représentée par l'attraction coulombienne. Aucun de ces deux potentiels (Stark et Coulomb) n'est négligeable dans le cas de photoélectrons lents. Juste au-dessus du seuil, l'électron est fortement influencé par le potentiel coulombien, ce qui se traduit par un problème analytique particulièrement riche et compliqué. Le mouvement de l'électron est strictement équivalent au

mouvement d'un satellite soumis à une force gravitationnelle et à une accélération constante. Les solutions exactes ont été données par V.V. Beletsky dans son *Essai sur le mouvement des Corps Cosmiques*⁵² et reprises ensuite dans le cas de la photoïonisation^{25, 37}. Nous verrons que selon l'énergie cinétique, le champ électrique et l'angle d'éjection, les trajectoires électroniques peuvent être de type parabolique ou quasi-parabolique comme dans le cas du photodétachement, ou être beaucoup plus complexes et correspondre à des électrons oscillant une ou plusieurs fois autour du noyau avant d'être éjectés de l'atome, ou encore à des électrons piégés. Nous verrons que puisque plusieurs trajectoires mènent en un point de l'espace classiquement accessible, on obtient des interférences constructives et destructives qui, à cause de cette grande variété topologique, sont très différentes du cas du photodétachement.

3.1 Trajectoires classiques de l'électron

3.1.1 La spectroscopie d'imagerie de photoélectrons

La spectroscopie à imagerie de photoélectrons ^{19-21, 53-55} permet de visualiser directement les vitesses initiales ainsi que la distribution angulaire des électrons éjectés après le processus de photoïonisation. Dans cette méthode les électrons éjectés avec une énergie cinétique W sont projetés par un champ électrique \vec{F} sur un détecteur sensible en position (Position Sensitive Detector PSD). Sur l'image, on obtient alors une superposition d'anneaux de rayons $R_i \approx 2L\sqrt{W_i/qFL}$ pour chaque énergie W_i . L'image formée par les différents anneaux concentriques permet de remonter à la distribution angulaire initiale des électrons après une inversion des images, par exemple en utilisant une inversion (Onion Peeling) ²⁰. Dans cette méthode standard d'imagerie, l'interaction du photoélectron avec le cœur ionique est négligée. Cette hypothèse est réaliste si l'énergie cinétique W des électrons est suffisamment grande pour que l'interaction coulombienne puisse être considérée comme faible. Les trajectoires électroniques sont alors des paraboles partant de l'origine O jusqu'au point d'impact sur le détecteur.



f15 Schéma du dispositif de microscopie de photoïonisation. L'atome se situe au point O origine du repère. Le champ électrique est orienté selon l'axe (Oz) perpendiculairement au détecteur. La polarisation du laser est orientée selon l'axe (Oy) . Sont indiqués l'angle Θ entre l'axe (Oy) (polarisation du laser) et le plan de la trajectoire, l'angle β entre la vitesse initiale \vec{v}_0 et le champ électrique.

Dans le système de coordonnées (O', X, Y) [f15] propres au détecteur, on trouve alors que :

$$\begin{cases} X = \frac{2L \cos \Phi \sin \varphi}{\rho} \left(\sqrt{\sin^2 \Phi \sin^2 \varphi + \rho} - \sin \Phi \sin \varphi \right) \\ Y = \frac{2L \cos \varphi}{\rho} \left(\sqrt{\sin^2 \Phi \sin^2 \varphi + \rho} - \sin \Phi \sin \varphi \right) \end{cases} \quad \text{e51}$$

avec $\rho = \frac{qFL}{W_0}$

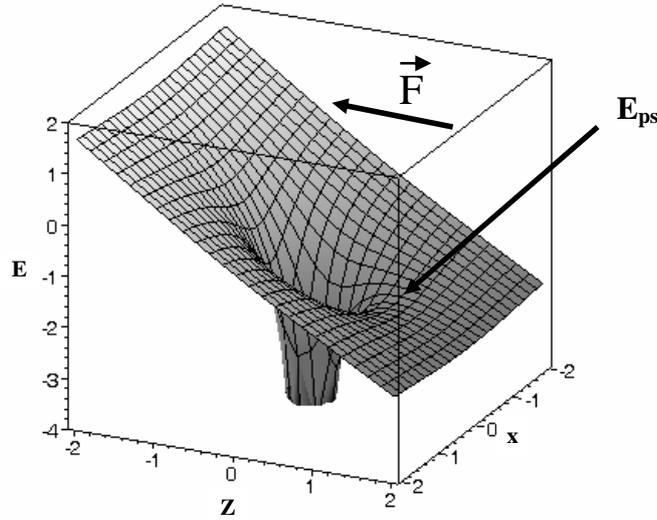
ρ étant le rapport entre l'énergie électrostatique accumulée par l'électron dans le champ extérieur le long de sa trajectoire, et l'énergie cinétique. Ainsi dans le cas balistique, le lien entre la direction de la vitesse initiale de l'électron et le point d'impact sur le détecteur est simple.

3.1.2 Potentiels Coulombien et Stark

Nous considérerons que le potentiel créé par l'ion chargé une fois positivement peut-être assimilé à une charge ponctuelle fixe pour l'électron placé en O origine des axes du repère. En effet nous nous intéressons au mouvement de l'électron à grande distance du cœur, cette simplification est vérifiée a posteriori par les résultats obtenus. Cette charge crée un potentiel purement coulombien. Ce potentiel en $-q/r$ est modifié par la présence du champ électrique extérieur (potentiel en $-qFz$) qui abaisse la barrière de potentiel vue par l'électron. Le potentiel total possède un point singulier (c'est-à-dire où sa différentielle s'annule), qui n'est pas en extremum. Ce point est appelé point selle ou point col, à cause de la forme géométrique de la fonction en ce point [f16]. En prenant comme origine des énergies, l'énergie d'ionisation en champ extérieur nul, l'énergie de ce point singulier et la distance entre l'origine et ce point (que nous appelons rayon de point selle) sont en unités atomiques :

$$\begin{cases} E_{ps} = -2\sqrt{F} \\ r_{ps} = 1/\sqrt{F} \end{cases} \quad \text{e52}$$

En dessous de cette énergie, et dans les grandes lignes, les états d'énergie de l'atome sont discrets, tandis qu'au dessus nous sommes en présence d'un continuum très structuré avec des résonances Stark quasi-discrètes qui se manifestent par des états de longues durées de vie.



f16 *Energie potentielle E résultante de la combinaison des champs Coulomb et Stark ($F = 1 \text{ u.a.}$). Un point selle apparaît à l'énergie E_{ps} . (unités atomiques)*

Le problème physique de ce chapitre est donc un électron qui vient d'être éjecté à partir d'un atome neutre plongé dans un champ électrique extérieur et qui se trouve alors dans un potentiel Coulomb + Stark. Nous allons nous attacher à décrire les trajectoires possibles de cet électron et à prédire le flux bidimensionnel mesuré par un détecteur sensible en position placé à une distance finie perpendiculairement au champ électrique. Nous calculerons donc les trajectoires classiques ouvertes ainsi que la phase accumulée le long de ces trajectoires en faisant des approximations semi-classiques standard. Nous négligerons en particulier l'effet tunnel et considérerons le continuum d'ionisation comme étant un vrai continuum.

3.1.3 Les équations du mouvement de l'électron

Nous avons vu que le problème du mouvement d'un électron dans ce potentiel est gouverné par le hamiltonien de l'atome d'hydrogène [e3] plus le terme dû au champ électrique [e37]. Le hamiltonien classique du système s'écrit en fonction des coordonnées généralisées (ξ, η, φ) et de leurs moments conjugués $(p_\xi, p_\eta, p_\varphi)$ (en unités atomiques) :

$$\left\{ H = \frac{2}{(\xi + \eta)} (\xi p_\xi^2 + \eta p_\eta^2) + \frac{1}{2\xi\eta} p_\varphi^2 - \frac{2Z}{(\xi + \eta)} - F \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi + \eta)} \right. \quad \text{e53}$$

Le problème est séparable en coordonnées paraboliques (ξ, η, φ) [e5]. En introduisant une nouvelle variable de temps τ , appelée variable de temps réduit, telle que $d\tau = dt/r = 2dt/(\xi + \eta)$, les équations du mouvement d'un électron d'énergie totale E dans un champ électrique statique \vec{F} s'écrivent (en unités atomiques)⁵² :

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{d\tau} = 2\xi \left(\frac{E}{2} + \frac{Z_1}{\xi} - \frac{p_\varphi^2}{4\xi^2} - \frac{F\xi}{4} \right)^{1/2} \\ \frac{d\eta}{d\tau} = 2\eta \left(\frac{E}{2} + \frac{Z_2}{\eta} - \frac{p_\varphi^2}{4\eta^2} + \frac{F\eta}{4} \right)^{1/2} \end{cases} \quad \text{e54}$$

Dans la suite nous décrirons des mouvements plans c'est-à-dire lorsque la projection de leur moment orbital angulaire p_φ sur l'axe (Oz) est nulle. En effet, étant donné que dans le cas de la microscopie de photoïonisation le potentiel coulombien affecte les trajectoires électroniques sur de grandes distances (typiquement de l'ordre de un micron) par rapport à l'effet du moment orbital angulaire p_φ (quelques unités atomiques), nous pouvons raisonnablement négliger les termes en $1/\xi^2$ et $1/\eta^2$ dans le système d'équations différentielles ci-dessus.

Les constantes de séparations introduites sont telles que $Z_1 + Z_2 = Z$, avec, dans le cas de la microscopie de photoïonisation, une charge du noyau $Z=1$. Les constantes de séparation Z_1 et Z_2 peuvent être reliées à l'angle d'éjection β entre la vitesse initiale des photoélectrons et l'axe du champ électrique (Oz) ainsi :

$$Z_1 = \cos^2(\beta/2) \quad \text{et} \quad Z_2 = \sin^2(\beta/2) \quad \text{e55}$$

Le système d'équations différentielles [e54] admet une solution, il s'agit de l'un des problèmes de mécanique classique les plus complexes dont on connaît les solutions analytiques^{25, 52}. Leurs expressions font intervenir les fonctions sinus et cosinus elliptiques de Jacobi [Cf. Annexe].

Quelle que soit l'énergie E , la trajectoire selon la coordonnée ξ est périodique en τ et est confinée entre O et une constante ξ_{\max} , qui, en introduisant la constante de séparation critique Z_c , s'exprime de la façon suivante :

$$\xi_{\max} = \frac{|E|}{F} \left(\sqrt{1 + \frac{Z_1}{Z_c}} + 1 \right) \quad \text{avec} \quad Z_c = \frac{E^2}{4F} = \left(\frac{E}{E_{ps}} \right)^2 = \varepsilon^2 \quad \text{e56}$$

L'énergie réduite $\varepsilon = E/|E_{ps}|$ étant définie comme le rapport entre l'énergie totale du système et l'énergie de point selle (le zéro d'énergie est l'énergie d'ionisation en champ nul). La coordonnée ξ de l'électron est alors :

$$\xi(\tau) = \frac{\xi_{\max} \operatorname{sn}^2(\varphi | m_\xi)}{m_\xi^{-1} - \operatorname{sn}^2(\varphi | m_\xi)} \quad \text{avec} \quad (0 \leq Z_1 \leq Z) \quad \text{e57}$$

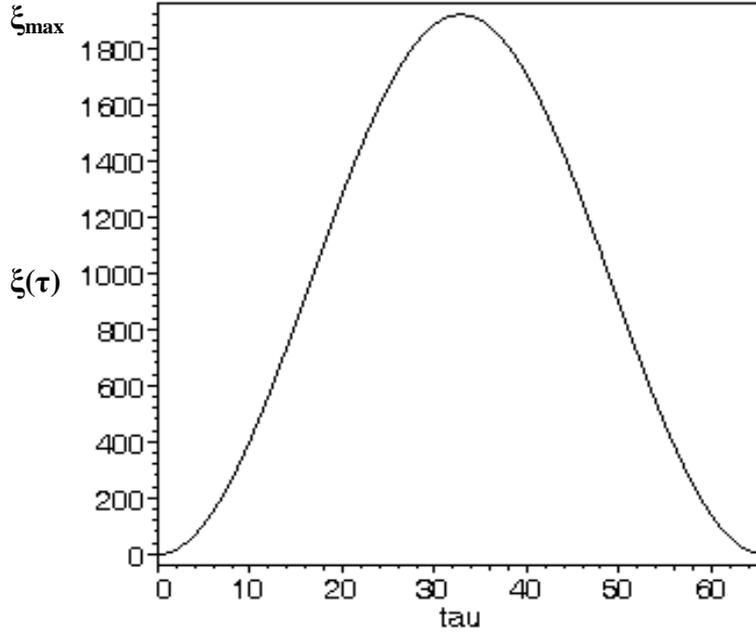
La fonction « sn » étant le sinus elliptique de Jacobi [Cf. Annexe], sa variable φ et son argument m_ξ s'expriment en fonction de la variable temps réduit τ et des constantes du problème de la façon suivante :

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 + \frac{Z_1}{Z_c} \right)^{1/4} \sqrt{-E} \tau \quad \text{et} \quad m_\xi = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + Z_1/Z_c}} \right) \quad \text{e58}$$

$\xi(\tau)$ est périodique et sa période T_ξ s'exprime de la façon suivante :

$$T_\xi = 2\sqrt{2} \mathbf{K}(m_\xi) \left(1 + \frac{Z_1}{Z_c} \right)^{-1/4} (-E)^{-1/2} \quad \text{e59}$$

avec $\mathbf{K}(m_\xi)$ l'intégrale elliptique complète du premier type, telle que $4\mathbf{K}(m_\xi)$ est la période de $\operatorname{sn}(\varphi | m_\xi)$.



f17 Evolution de la coordonnée ξ de l'électron en fonction du temps réduit τ .

Nous venons de voir que le mouvement selon la coordonnée ξ est toujours lié et périodique. Selon la coordonnée η , la nature du mouvement dépend de la valeur de Z_2 par rapport à la constante de séparation critique Z_c .

- $Z_2 < Z_c$ i.e. $(E < -2\sqrt{Z_2 F})$

Le mouvement de l'électron est lié. Un électron lancé avec un angle β tel que $\beta < \beta_c$ ne peut pas s'échapper du potentiel coulombien de l'ion auquel il est attaché. Cet angle critique est :

$$\beta_c = 2 \arcsin\left(\frac{-E}{2\sqrt{F}}\right) \quad \text{e60}$$

- $Z_2 \geq Z_c$ i.e. $(E \geq -2\sqrt{Z_2 F})$

Le mouvement de l'électron selon la coordonnée η est alors :

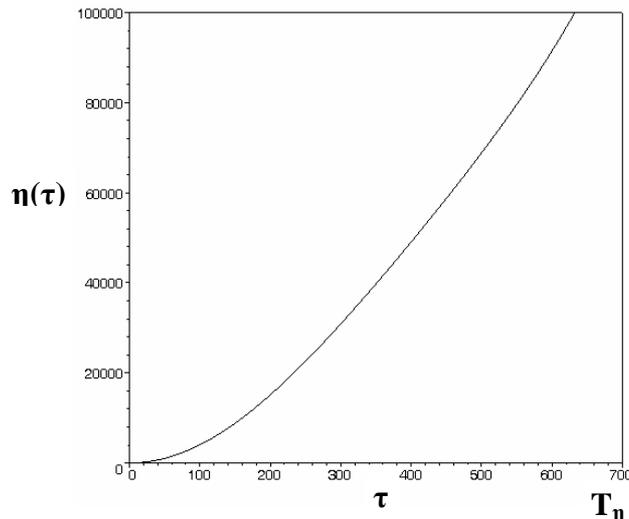
$$\eta(\tau) = \eta_+ \left(\frac{1 - \text{cn}\left(\theta \mid m_\eta\right)}{\text{sn}\left(\theta \mid m_\eta\right)} \right)^2 \quad \text{e61}$$

Avec :

$$\eta_+ = \frac{|E|}{F} \sqrt{\frac{Z_2}{Z_c}} \quad \text{e62}$$

la fonction « cn » étant le cosinus elliptique de Jacobi, la variable et l'argument des fonctions elliptiques précédentes étant définis respectivement par :

$$\theta = \left(\frac{Z_2}{Z_c} \right)^{1/4} \sqrt{-E\tau} \quad \text{et} \quad m_\eta = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{Z_c}{Z_2}} \right) \quad \text{e63}$$



f18 Evolution de la coordonnée η de l'électron en fonction du temps réduit τ sur une période T_η . Le temps $\tau = T_\eta$ correspond à l'éjection de l'électron en $z = -\infty$.

La fonction $\eta(\tau)$ tend vers l'infini lorsque le sinus elliptique du dénominateur s'annule soit lorsque $\theta = 2 \mathbf{K}(m_\eta)$, $\mathbf{K}(m_\eta)$ étant l'intégrale elliptique complète du premier type. L'éjection de l'électron vers l'infini correspond alors au temps réduit $\tau = T_\eta$ avec :

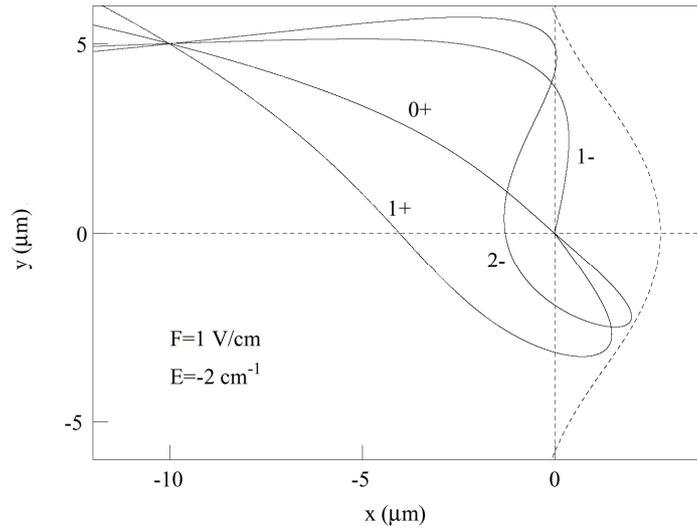
$$T_\eta = 2 \mathbf{K}(m_\eta) \left(\frac{Z_c}{Z_2} \right)^{1/4} (-E)^{-1/2} \quad \text{e64}$$

3.1.4 Topologie des trajectoires électroniques classiques

A partir des équations précédentes, il est possible d'étudier les trajectoires classiques des électrons. Il existe une infinité de trajectoires passant en chaque point donné (ξ_0, η_0) de l'espace classiquement accessible. Kondratovich et Ostrovsky²⁵ ont proposé une classification pour ces trajectoires. Soit N le nombre de maxima de la trajectoire selon la coordonnée ξ . Lorsque τ parcourt l'intervalle $[0, T_\eta]$, le mouvement de l'électron parcourt l'ensemble de la trajectoire de l'origine jusqu'en $+\infty$ selon la direction η [f18]. Par contre dans l'autre direction, le mouvement oscille dans l'intervalle $[0, \xi_{\max}]$ avec une période T_ξ [f17]. Le nombre de maxima N est donc égal à la partie entière de T_η/T_ξ . Pour chaque valeur de N strictement supérieure à 0, deux trajectoires sont possibles ; une comportant N zéros selon la coordonnée ξ (c'est-à-dire que la trajectoire électronique croise N fois l'axe (Oz) sans tenir compte de l'origine, son point de départ O), qui sera notée N^+ , et une comportant $(N-1)$ zéros et qui sera notée N^- . Lorsque $N=0$, seule la trajectoire 0^+ existe.

On distingue nettement deux classes de trajectoires :

- Des trajectoires « quasi-balistiques », que l'on nommera « trajectoires directes ». Elles ne coupent pas l'axe (Oz) , et sont quasiment paraboliques. Elles possèdent au maximum un point de rebroussement et concernent des électrons éjectés avec un grand angle β , c'est-à-dire plus ou moins en direction du détecteur. Il s'agit des trajectoires 0^+ et 1^- [f19].
- Des trajectoires « complexes » que l'on nommera trajectoires « trajectoires indirectes ». Elles coupent au moins une fois l'axe (Oz) et possèdent au moins un point de rebroussement. Nous verrons que lorsque des trajectoires directes et indirectes coexistent, ces dernières concernent des électrons éjectés avec un angle β plus faible. Il s'agit des trajectoires ayant 1 zéro selon ξ ($1^+, 2^-$), 2 zéros ($2^+, 3^-$), 3 zéros ($3^+, 4^-$), etc... c'est-à-dire de l'ensemble des couples N^+ et $(N+1)^-$ tels que $N \neq 0$.



f19 Exemple de trajectoires des couples $(0^+, 1^-)$ et $(1^+, 2^-)$ se croisant en un point de l'espace classiquement accessible.

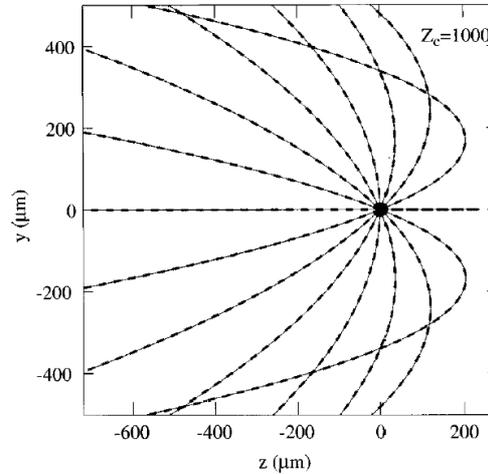
En photodétachement ($Z = 0$), seul un couple de trajectoires paraboliques, une partant en direction du détecteur et une ayant un point de rebroussement, mène en un point de l'espace classiquement accessible.

En photoïonisation ($Z = 1$), par contre, nous sommes en présence d'un ensemble de couple $(N^+, (N+1)^-)$ de trajectoires qui mènent en chaque point de l'espace classiquement accessible. Le premier couple $(0^+, 1^-)$ ressemble au cas du photodétachement, tandis que les trajectoires indirectes $(N^+, (N+1)^-)$ / $N \neq 0$ sont caractéristiques du potentiel Coulomb + Stark.

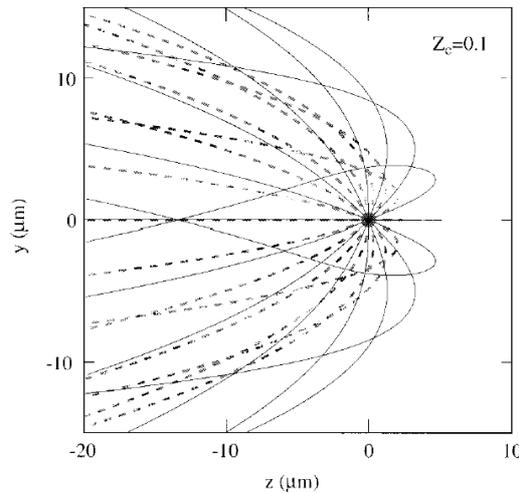
3.1.5 Effet coulombien sur les trajectoires des photoélectrons lents

Si l'on néglige l'interaction à longue portée coulombienne, les électrons dans un champ électrique homogène ont des trajectoires paraboliques (balistiques) : leur mouvement est alors équivalent à une chute libre avec une accélération constante. Nous allons comparer les trajectoires exactes et les trajectoires balistiques en fonction de la vitesse de l'électron. Un photoélectron lent a typiquement une constante de séparation critique Z_c comprise entre 0 et 1 (soit une énergie réduite telle que $-1 \leq \varepsilon \leq 1$), tandis qu'un photoélectron rapide correspond à des valeurs de Z_c supérieures à 100 ($\varepsilon \geq 10$). Sur la figure suivante [f20], les deux types de trajectoires sont tracés pour différents angles d'éjection ceci pour $Z_c = 1000$. On ne peut voir aucune différence entre les deux types de trajectoires, et on peut donc en conclure que le potentiel coulombien peut être totalement négligé en spectroscopie d'imagerie de photoélectrons. Tandis que la même comparaison mais entre trajectoires exactes et balistiques

pour un photoélectron très lent ($Z_c = 0.1$), montre qu'elles sont alors radicalement différentes [f21].

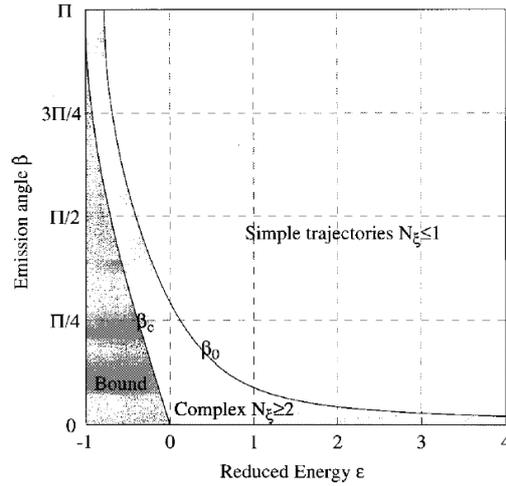


f20 Comparaison entre trajectoires balistiques et trajectoires exactes pour des électrons rapides ($Z_c = 1000$) et pour différents angles d'éjection. Les valeurs numériques utilisées sont $F=1V/cm$ et $E=193.57 \text{ cm}^{-1}$.



f21 Comparaison pour des photoélectrons lents ($Z_c = 1$). Les valeurs numériques utilisées sont $F=1V/cm$ et $E=1.9357 \text{ cm}^{-1}$. Si l'on tient compte de l'influence coulombienne, le résultat est totalement différent.

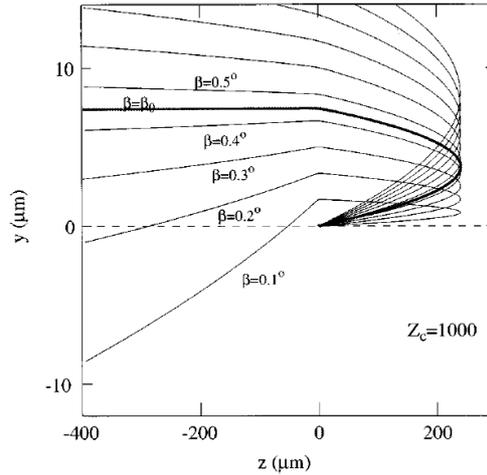
Dans le cas des photoélectrons rapides, lorsque les électrons sont éjectés pratiquement parallèlement au champ électrique, puis à proximité du noyau, ils peuvent être diffusés par le potentiel coulombien de manière significative. Pour une énergie $E > E_{ps}$, on peut alors définir un angle critique $\beta_0(\varepsilon)$ tel qu'un électron lancé avec une énergie $E = \varepsilon |E_{ps}|$ avec l'angle $\beta_0(\varepsilon)$ arrive au centre du détecteur, donc de l'image.



f22 Angles critiques β_c et β_0 en fonction de l'énergie réduite ε . Pour une valeur donnée de l'énergie, l'espace est divisé en trois régions distinctes correspondant aux différents angles d'éjection : Pour $\beta < \beta_c$, le mouvement de l'électron est lié et $N_\xi \rightarrow \infty$. Pour $\beta_c < \beta < \beta_0$, le mouvement de l'électron est complexe et $N_\xi \geq 2$. Enfin pour $\beta_0 < \beta$, le mouvement de l'électron est simple et $1 \leq N_\xi$.

Pour $\beta > \beta_0(\varepsilon)$, les trajectoires classiques ne sont pas significativement différentes d'une simple parabole ($N_\xi = 0$ ou 1), tandis que pour $\beta < \beta_0(\varepsilon)$, la trajectoire est fortement déviée par rapport à une parabole au passage du noyau, et le nombre de points de rebroussement est strictement supérieur à 1. Lorsque ε augmente, l'angle β_0 devient infiniment petit et cet effet n'a alors plus de conséquence observable. En d'autres termes on peut distinguer trois domaines d'énergie en fonction de $\beta_c(\varepsilon)$ et $\beta_0(\varepsilon)$: lorsque $\beta < \beta_c$, le mouvement de l'électron est lié et $N_\xi \rightarrow \infty$. Pour $\beta_c \leq \beta < \beta_0$, le mouvement de l'électron est complexe (trajectoires indirectes) et $N_\xi \geq 2$. Pour $\beta_0 \leq \beta$, le mouvement de l'électron est simple et $N_\xi \leq 1$.

Quelques unes de ces trajectoires sont représentés sur la figure suivante [f23], où on voit bien que le potentiel coulombien n'est pas totalement négligeable pour les électrons éjectés avec un angle très faible.



f23 Trajectoires classiques pour de petits angles et des énergies élevées ($Z_c = 1000$). L'image n'est pas à l'échelle. Dans ce cas particulier, les électrons éjectés avec un angle initial $\beta_0 = 0.45^\circ$, se retrouvent au centre du détecteur. En dessous de cette valeur, les électrons sont diffusés par le cœur électronique.

3.1.6 Energie seuil des trajectoires directes

L'importance relative des trajectoires directes et indirectes varie en fonction de l'énergie du photoélectron et du champ électrique extérieur appliqué. Alors que les trajectoires indirectes apparaissent dès la limite classique d'ionisation, il existe un seuil d'apparition des trajectoires directes³⁷. Cette limite correspond au cas où $T_\xi = T_\eta$ quand $Z_1 \rightarrow 0$. En combinant les expressions de m_ξ et m_η aux équations donnant T_ξ et T_η , on peut déterminer sa valeur analytiquement.

$$E_{dir} = \kappa E_{ps} \quad \text{e65}$$

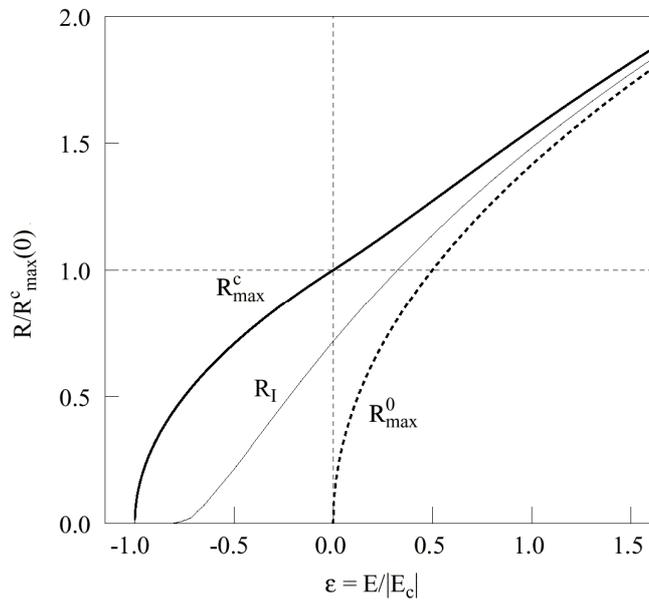
La constante κ est inférieure à 1, c'est-à-dire que E_{dir} est plus haute en énergie que E_{ps} . κ satisfait l'équation suivante :

$$\sqrt{2\mathbf{K}} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \kappa \right) \sqrt{\kappa} = \pi \quad \text{e66}$$

Sa valeur approximative est de 0.775.

3.1.7 Rayon d'impact sur le détecteur

La signature expérimentale de ces deux contributions a été observée³⁸. Ainsi, juste au-dessus du seuil E_{ps} on observe une première contribution circulaire de rayon R_{\max}^c due aux électrons indirects. Le rayon de cette image augmente au fur et à mesure que l'on donne plus d'énergie au système, et une seconde contribution circulaire plus intense de rayon R_I apparaît au centre à partir du seuil $E_{dir} \approx 0.775E_{ps}$. Cette seconde contribution est due à l'apparition des trajectoires directes à cette énergie et ces résultats expérimentaux montrent clairement que la distinction trajectoires directes / indirectes est valable. Les rayons d'impact où s'accumulent préférentiellement les électrons sont les rayons d'impact maximaux R_I et R_{\max}^c des trajectoires directes et indirectes. Leur évolution en fonction de l'énergie est résumée dans le graphe suivant.



f24 Evolution des rayons caractéristiques en fonction de l'énergie réduite $\varepsilon = E/|E_{ps}|$. R_{\max}^c est le rayon de la structure indirecte, R_I est le rayon de la structure directe et R_{\max}^0 correspond au cas où seul le champ électrique est pris en compte (cas du photodétachement).

Pour $E_{ps} \leq E \leq 0$, R_{\max}^c est donné par la formule suivante :

$$R_{\max}^c = \left(\frac{E}{F} + \frac{2}{\sqrt{F}} \right)^{1/2} (\sqrt{2L}) = \left[2L \left(\frac{E - E_{ps}}{F} \right) \right]^{1/2} \quad \text{e67}$$

où L est la distance entre l'origine O des trajectoires et le détecteur. En dessous de la limite d'ionisation en champ nul, la taille des images évolue donc en fonction de la racine carrée de la distance de propagation et de l'énergie cinétique des électrons et inversement

proportionnelle à la racine carrée du champ électrique. Par contre, à une énergie réduite $\varepsilon = E/|E_{ps}|$ donnée, la taille de l'image est à peu près proportionnelle à $F^{-1/4}$.

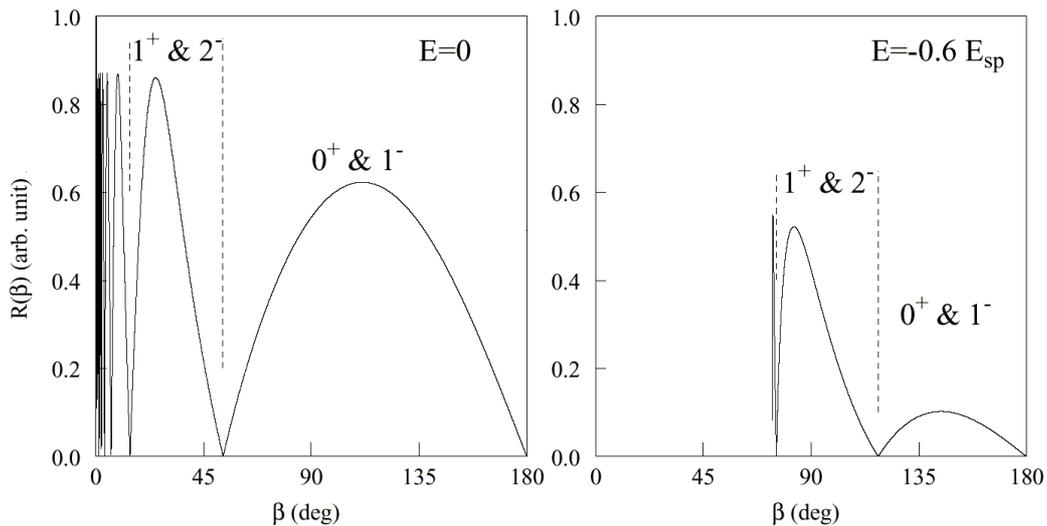
Pour $0 \leq E$, R_{\max}^c est donné par la formule suivante :

$$R_{\max}^c = \left[\frac{E}{F} + \left(\frac{E^2 + 4F}{F^2} \right)^{1/2} \right]^{1/2} (\sqrt{2L}) \xrightarrow{E \gg 1} 2\sqrt{\frac{EL}{F}} \quad \text{e68}$$

Sur la figure [f24], est indiqué le rayon classique maximal dans le cas du photodétachement R_{\max}^0 .

$$R_{\max}^0 = 2\sqrt{\frac{E}{F} \left(\frac{E}{F} + L \right)} \xrightarrow{L \gg 1} 2\sqrt{\frac{EL}{F}} \quad \text{e69}$$

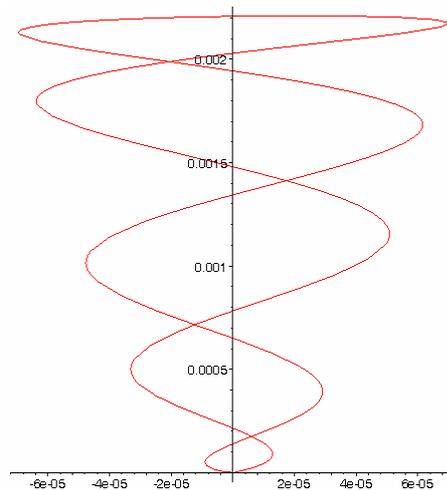
Alors qu'en photodétachement, le rayon des images est exactement proportionnel à $F^{-1/2}$, lorsque l'on tient compte du champ coulombien, le rayon des images évolue beaucoup plus lentement en fonction du champ électrique, à peu près en $F^{-1/4}$ entre le point selle et l'énergie d'ionisation en champ nul. En $E = 0$, [e67] donne $R_{\max}^c = 2^{1/2} F^{-1/4} (2L)^{1/2}$. En revanche, à haute énergie, les rayons caractéristiques R_{\max}^c et R_{\max}^0 se rejoignent et tendent vers la valeur $2\sqrt{EL/F}$. La figure [f25] montre l'évolution du rayon d'impact en fonction de l'angle d'éjection de l'électron.



f25 Rayons d'impact sur le détecteur en en fonction de l'angle d'éjection. Les couples de trajectoires $(N^+, (N+1)^-)$ correspondent à des intervalles angulaires donnés.

Nous pouvons déduire du traitement des trajectoires classiques quatre domaines énergétiques caractéristiques :

(1) $E < E_{ps}$ En dessous de l'énergie de point selle, toutes les trajectoires électroniques sont fermées puisque, évidemment, la probabilité de l'électron de s'échapper de l'atome est nulle. L'électron est lié à l'atome.



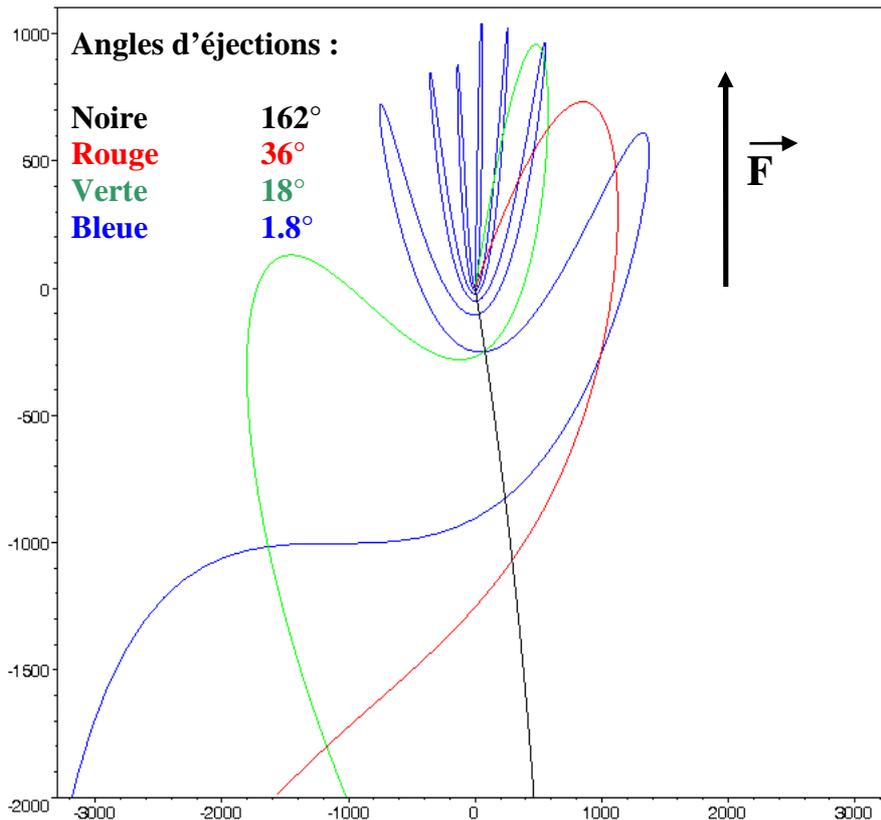
f26 Exemple de trajectoires fermées (remarque : sur cet exemple, lorsque l'électron revient vers l'origine il continue sa trajectoire sur une « boucle » différente de la première montrée ici). Ces trajectoires existent jusqu'à l'énergie d'ionisation en champ nul.

(2) $E_{ps} \leq E < E_{dir}$ Au-dessus de l'énergie de point selle, les trajectoires d'angles d'éjection inférieurs à β_c sont fermées, tandis que les autres trajectoires ne peuvent être que des trajectoires indirectes ouvertes. L'angle critique β_c est très grand juste au-dessus de E_{ps} , puis diminue rapidement en fonction de l'arcsinus de l'énergie jusqu'à disparaître à la limite d'ionisation en champ nul. A cette énergie aucune trajectoire n'est alors fermée.

Remarquons que, juste au-dessus de l'énergie de point selle, la très grande majorité des trajectoires sont des trajectoires 1^+ et 2^- , les lobes correspondant à d'autres couples de trajectoires $(2^+, 3^-)$, $(3^+, 4^-)$, ... sont parfaitement négligeables. De plus, la grande majorité des trajectoires provenant du couple $(1^+, 2^-)$ s'accumule en un rayon privilégié qui est le rayon classique maximum d'impact des photoélectrons sur le détecteur. Sur le détecteur, nous n'observerons donc qu'un seul rayon d'impact.

(3) $E_{dir} \leq E \leq 0$ Juste au-dessus de l'énergie seuil d'apparition des trajectoires directes E_{dir} , il existe deux lobes [f25]. On remarque que les trajectoires directes $(0^+, 1^-)$ et les trajectoires indirectes $(1^+, 2^-)$ correspondent à des angles d'éjections différents, les trajectoires directes $(0^+, 1^-)$ étant éjectées plutôt vers le détecteur et les trajectoires indirectes $(1^+, 2^-)$ étant

éjectées à des angles autour de 90° . Les trajectoires 0^+ et 1^- se situent dans un petit angle solide autour de l'axe (Oz). Comme ces photoélectrons sont peu soumis à l'influence du potentiel central, ils sont uniquement accélérés selon l'axe (Oz) et acquièrent donc peu d'impulsion transverse. Leur rayon classique maximal est donc plus petit que celui des trajectoires indirectes. En imagerie de photoélectrons lents à des énergies supérieures à E_{dir} , nous observons donc deux anneaux brillants sur le détecteur.



f27 Calcul classique pour $F=5200$ V/cm. Echelle en unités atomiques.

Exemple de trajectoires classiques pour quatre angles d'éjection différents. Lorsque l'électron est éjecté dans la direction opposée au détecteur dans un angle très proche de l'angle d'éjection critique, il oscille autour du noyau avant d'être éjecté de l'atome.

Lorsque l'énergie est plus élevée et s'approche de l'énergie d'ionisation en champ nul, l'angle d'éjection critique β_c diminue rapidement, le lobe $(0^+, 1^-)$ prend de plus en plus d'importance, et d'autres lobes apparaissent tels que $(2^+, 3^-)$ puis $(3^+, 4^-)$ pour des angles proches de β_c [f25]. En fait, quelle que soit l'énergie, et bien qu'une infinité de trajectoires soit possible, seul un nombre restreint de couples $(N^+, (N+1)^-)$ participe effectivement à la formation de l'image sur le détecteur. En effet, en supposant que la probabilité d'éjection du photoélectron soit la même quel que soit l'angle, on en déduit que les trajectoires très complexes sont extrêmement peu probables car elles requièrent comme condition que l'angle

d'éjection soit infiniment proche de l'angle critique. Les trajectoires $(0^+, 1^-)$ s'accumulent ainsi préférentiellement sur le rayon intérieur, tandis que toutes les autres $(1^+, 2^-)$, $(2^+, 3^-)$ et $(3^+, 4^-)$ s'accumulent préférentiellement sur le rayon extérieur. On remarque donc que l'image est grossièrement constituée de deux disques brillants globalement dus aux contributions de quelques trajectoires.

(4) $0 \leq E$ A cette énergie, toutes les trajectoires sont ouvertes selon la coordonnées η .

En conclusion, on peut dire que la topologie des trajectoires électroniques est essentiellement gouvernée par deux paramètres : l'énergie réduite $\varepsilon = E/|E_{ps}|$ qui situe le domaine énergétique et la constante de séparation critique $Z_c = E^2/(4F)$ qui donne la force relative entre les champs Coulomb et Stark.

3.2 Fonction d'onde semi-classique de l'électron

3.2.1 Développement de la fonction d'onde en somme de contributions partielles

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, le problème de l'atome d'hydrogène placé dans un champ électrique uniforme orienté le long de l'axe (Oz) est séparable en coordonnées paraboliques. Après intégration autour de l'angle φ [e8 et e11], nous pouvons écrire la fonction d'onde de la manière suivante :

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi\eta}} g(\xi)h(\eta)e^{im\varphi} \quad \text{e70}$$

Les fonctions g et h étant les solutions des équations différentielles vues au chapitre précédent [e47] :

$$\begin{cases} \frac{d^2 g}{d\xi^2} + \left(\frac{E}{2} + \frac{Z_1}{\xi} - \frac{m^2 - 1}{4\xi^2} - \frac{1}{4} F\xi \right) g = 0 \\ \frac{d^2 h}{d\eta^2} + \left(\frac{E}{2} + \frac{Z_2}{\eta} - \frac{m^2 - 1}{4\eta^2} + \frac{1}{4} F\eta \right) h = 0 \end{cases} \quad \text{e71}$$

avec m le nombre quantique magnétique ainsi que Z_1 et Z_2 les constantes de séparation telles que $Z_1 + Z_2 = 1$. Comme dans la partie classique, nous allons nous intéresser au cas du mouvement plan, nous prendrons donc $m = 0$. Introduisons les impulsions selon les coordonnées ξ et η :

$$\begin{cases} \tilde{p}_\xi = \left(\frac{E}{2} + \frac{Z_1}{\xi} - \frac{F\xi}{4} \right)^{1/2} \\ \tilde{p}_\eta = \left(\frac{E}{2} + \frac{Z_2}{\eta} + \frac{F\eta}{4} \right)^{1/2} \end{cases} \quad \text{e72}$$

Dans l'approximation semi-classique, la fonction d'onde du photoélectron peut être écrite comme étant la somme des contributions de toutes les trajectoires allant de l'origine jusqu'au point $M(\xi_0, \eta_0)$. Ces trajectoires sont en nombre infini et la fonction d'onde s'écrit en reprenant la nomenclature N^\pm vue précédemment :

$$\psi(M) = \sum_{N=0}^{\infty} \chi_{N^+} \exp(iS_{N^+}) + \sum_{N=1}^{\infty} \chi_{N^-} \exp(iS_{N^-}) \quad \text{e73}$$

Les fonctions χ_{N^+} et χ_{N^-} varient lentement et dépendent de la constante de séparation Z_1 (donc de l'angle d'éjection β) et de l'angle θ entre le plan de la trajectoire et la polarisation du laser [Cf. f15]. Elles définissent le « poids » de chacune des trajectoires.

3.2.2 Phase accumulée le long de la trajectoire

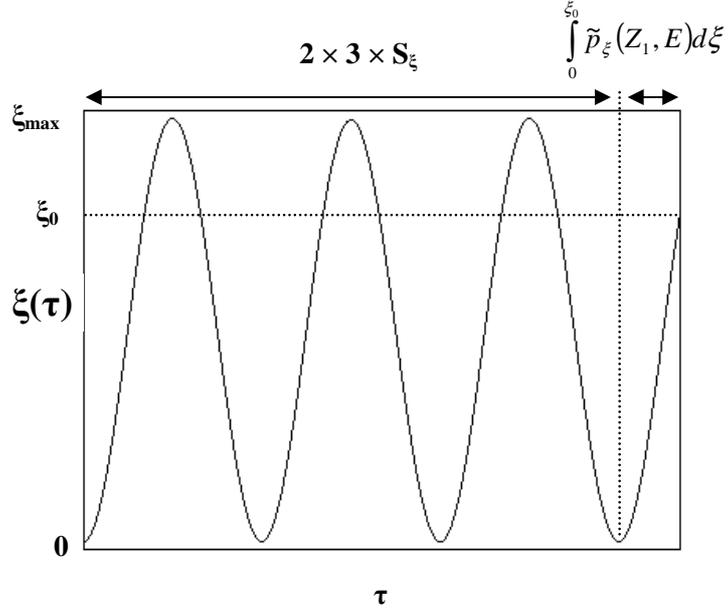
Les parties exponentielles dans l'expression de l'équation [e73] correspondent à la propagation de l'électron et font intervenir la phase accumulée le long de sa trajectoire. Les termes S_{N^+} et S_{N^-} sont respectivement les actions le long des trajectoires classiques N^\pm et s'écrivent :

$$\begin{aligned} S_{N^+} &= \int_0^{\eta_0} \tilde{p}_\eta(Z_2, E) d\eta + 2NS_\xi + \int_0^{\xi_0} \tilde{p}_\xi(Z_1, E) d\xi \\ S_{N^-} &= \int_0^{\eta_0} \tilde{p}_\eta(Z_2, E) d\eta + 2NS_\xi - \int_0^{\xi_0} \tilde{p}_\xi(Z_1, E) d\xi \end{aligned} \quad \text{e74}$$

avec :

$$S_\xi = \int_0^{\xi_{\max}} \tilde{p}_\xi(Z_1, E) d\xi \quad \text{e75}$$

ξ_{\max} étant défini par l'équation [e56]. Rappelons que le mouvement de l'électron entre l'origine et le point $M(\xi_0, \eta_0)$ est borné dans la direction ξ . Ainsi dans l'équation [e74], le calcul de l'action le long de la coordonnée ξ se sépare en deux termes. Dans le cas d'une trajectoire N^+ , l'électron effectue N oscillations complètes entre $\xi = 0$ et ξ_{\max} (terme $2NS_\xi$) plus la portion de trajectoire entre le point correspondant au dernier croisement avec l'axe (Oz) et le point $M(\xi_0, \eta_0)$ [Cf. l'exemple pour une trajectoire 3^+ , figure f28]. Dans le cas d'une trajectoire N^- , la $N^{\text{ème}}$ oscillation est incomplète, il faut donc soustraire le terme correspondant au calcul de l'action entre les abscisses ξ_0 et $\xi = 0$.



f28 Oscillations de l'électron le long de la coordonnée ξ pour une trajectoire 3^+ : cette trajectoire possède 3 maxima le long de la coordonnée $\xi(\tau)$ et elle coupe 3 fois l'axe (Oz).

Il est possible d'exprimer ces actions de manière explicite avec une fonction hypergéométrique [Cf. Annexe]. L'intégrale de l'équation [e75] est finie et l'on peut exprimer S_ξ ⁵⁶ :

$$S_\xi(Z_1, E, F) = \frac{\pi Z_1^{3/4} \tau^{1/4}}{\sqrt{2} F^{1/4}} \mathbf{F}\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2; -\tau\right) \quad \text{e76}$$

avec \mathbf{F} la fonction hypergéométrique de Gauss dont le paramètre τ est donné par :

$$\tau = \frac{(E^2 + 4Z_1 F)^{1/2} + E}{(E^2 + 4Z_1 F)^{1/2} - E} \quad \text{e77}$$

La contribution S_η le long de la coordonnée η diverge lorsque η prend une valeur arbitrairement élevée. En conséquence, nous allons nous intéresser à la quantité S_η^0 , différence entre S_η et la partie divergente S_0 qui est indépendante du potentiel coulombien.

$$S_\eta(Z_2, E, F) = \int_0^{\eta_0} \tilde{p}_\eta(Z_2, E) d\eta = \int_0^{\eta_0} \sqrt{\left(\frac{E}{2} + \frac{Z_2}{\eta} + \frac{F\eta}{4}\right)} d\eta \quad \text{e78}$$

$$S_0(E, F) = \int_0^{\eta_0} \sqrt{\left(\frac{E}{2} + \frac{F\eta}{4}\right)} d\eta$$

Et l'on a au dessus du point selle ($Z_2 \geq Z_c$) [e75] :

$$S_\eta^0(Z_1, E, F) = S_\eta - S_0 = \frac{2^{3/2} \pi Z_2^{3/4}}{F^{1/4}} \frac{x^{1/2}}{(1+x)^{3/2}} \mathbf{F}\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2; \frac{-1}{x}\right) \quad \text{e79}$$

avec :

$$x = \frac{2(Z_2 F)^{1/2} + E}{2(Z_2 F)^{1/2} - E} \quad \text{e80}$$

3.2.3 Procédure de calcul de la probabilité radiale de distribution des photoélectrons

La fonction d'onde [e73] a été décomposée précédemment en une somme infinie correspondant à la contribution de chacune de ces trajectoires menant à un point donné $M(\xi_0, \eta_0)$ du détecteur. Elle dépend de l'action, mais aussi des fonctions $\chi_{N\pm}$ qui décrivent le poids relatif des trajectoires selon l'angle d'éjection β . Leur expression générale est a priori donnée par la décomposition en une somme d'ondes partielles ℓ :

$$\chi_{N\pm} = \sum_{\ell m} C_{N\pm}^{\ell m} Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad \text{e81}$$

Nous allons en fait supposer que la distribution initiale des électrons émis est isotrope, ce qui revient à ne garder dans cette somme que le premier terme correspondant à une onde s ($\ell = 0$). Toutes les trajectoires ont donc le même poids.

Plusieurs approximations ont donc été utilisées pour cette modélisation semi-classique. Ces simplifications sont justifiées a posteriori par le fait que ces simulations reproduisent bien les résultats expérimentaux obtenus avec l'atome de xénon. Les approximations les plus sévères sont que nous considérons que le continuum au dessus de l'énergie de point selle est un vrai continuum et que la distribution des électrons éjectés est isotrope. Ceci revient à ignorer toute la structure du continuum que nous avons vue au chapitre précédent pour un atome en champ électrique. Les résonances dans le continuum correspondent à des états paraboliques qui sont bien localisés dans le potentiel. L'hypothèse est que dans le cas d'atomes non hydrogénoïdes comme le xénon, l'électron est beaucoup moins localisé au moment de l'ionisation. En effet

contrairement au cas de l'hydrogène, il existe un fort couplage entre les différents canaux paraboliques. Nous supposons qu'au moment de l'ionisation, un état Stark pourra changer de canal parabolique et que ceci revient à ne pas faire la microscopie d'un état Stark particulier mais d'un mélange d'états. Ces hypothèses seront à confirmer par des simulations quantiques [Cf. chapitre 4].

Nous désirons simuler les distributions d'impacts d'électrons sur le détecteur. On considère le problème à une énergie E , un champ électrique \vec{F} et une distance L entre la zone d'interaction et le détecteur. Le mouvement de l'électron est dans un plan ; nous pouvons donc simuler la distribution radiale des électrons et la comparer à la distribution expérimentale radiale obtenue en intégrant angulairement les images. Dans un premier temps nous discrétisons l'intervalle $[\beta_c, \pi]$ correspondant aux trajectoires ouvertes, et calculons le rayon d'impact $R(\beta)$ sur le détecteur [Cf. figure f25]. Ensuite nous calculons l'action réduite le long des trajectoires grâce aux équations [e74-e80]. Finalement, la contribution à la fonction d'onde au point M d'une trajectoire lancée avec un angle β_i est pondérée dans les coordonnées du détecteur (R, θ) selon la densité de trajectoires $\chi(\beta_i, \theta)$ correspondant à cet angle.

On calcule cette pondération en exprimant la relation entre les flux électroniques dans les deux systèmes de coordonnées (R, θ) et (β, θ) . En notant $S_{\beta\theta}$ et $S_{R\theta}$ les éléments de surface élémentaires sur le détecteur respectivement dans les coordonnées (R, θ) et (β, θ) , cette relation est donnée par :

$$I_{\beta}(\beta, \theta) S_{\beta\theta} = I_R(R, \theta) S_{R\theta}$$

$$\text{avec } \begin{cases} S_{\beta\theta} = L d\beta L \sin(\beta) d\theta \\ S_{R\theta} = dR R d\theta \end{cases} \quad \text{e82}$$

Le flux électronique est proportionnel au module carré de l'amplitude partielle χ . On obtient l'expression de l'amplitude partielle $\chi_R(R, \theta)$ dans les coordonnées polaires liées au détecteur en fonction de l'amplitude partielle $\chi_{\beta}(\beta, \theta)$ dans les coordonnées angulaires liées à l'atome :

$$\chi_R(R, \theta) = \sqrt{\frac{\sin \beta}{R \frac{dR}{d\beta}}} L \chi_{\beta}(\beta, \theta) \quad \text{e83}$$

On peut alors écrire l'expression de la fonction d'onde au point M dans les coordonnées du détecteur en sommant l'amplitude calculée sur toutes les trajectoires classiques atteignant ce point du détecteur.

$$\psi(M(R, \theta)) = \sum_i [\chi(\beta_i, \theta) (\sin \beta_i \cdot d\beta_i) / (R \cdot dR)]^{1/2} e^{i[S_\xi(\beta_i) + S_\eta(\beta_i)]} \quad \text{e84}$$

avec une sommation sur les β_i , ensemble des angles d'éjection des électrons menant à un point de rayon R sur le détecteur. Il suffit alors d'intégrer le module carré de cette fonction d'onde en coordonnées polaires pour obtenir la distribution de probabilité radiale :

$$P_{calc}(R) = R \int |\psi(M(R, \theta))|^2 d\theta \quad \text{e85}$$

Cette distribution est alors comparée à la distribution expérimentale de probabilité radiale définie par :

$$P_{exp}(R) = R \int P(R, \theta) d\theta \quad \text{e86}$$

où $P(R, \theta)$ est la distribution d'intensité sur l'image en coordonnées polaires (R, θ) .

3.3 Evolution du photocourant radial

Revenons un instant sur le cas de l'imagerie de photoélectrons. Pour établir une cartographie des vitesses à partir des images obtenues expérimentalement, plusieurs hypothèses sont formulées. Ainsi seule l'interaction de l'électron avec le champ électrique est prise en compte et l'énergie qFL gagnée dans le temps de vol est supposée très grande devant l'énergie cinétique initiale ε . Chaque point d'impact sur le détecteur peut être relié à un ou deux vecteurs vitesses initiaux. En supposant que la distribution des électrons émis est isotrope, l'image sur le détecteur est la projection de la sphère de rayon $|\vec{v}| = \sqrt{2\varepsilon}$. Il s'agit du problème de la projection idéale de la sphère de Newton sur un plan^{57, 58}. Le profil radial de l'image obtenue sur le détecteur est un arcsinus :

$$P(R) \propto \frac{FL}{\varepsilon} \arcsin\left(\frac{R}{R_{\max}}\right) \quad \text{e87}$$

Ainsi pour une énergie cinétique donnée, la majorité des électrons s'accumulent sur le cercle de rayon R_{\max} .

Les simulations plus précises de ce chapitre font apparaître plusieurs différences. La présence de trajectoires fermées correspond à la projection sur le plan du détecteur non plus d'une sphère de vitesse mais d'une calotte sphérique d'angle $(\pi - \beta_c)$. Ainsi nos simulations semi-classiques font apparaître la même accumulation préférentielle des électrons émis sur le cercle de rayon d'impact maximal. La distribution radiale des électrons sur le détecteur n'est plus continue mais structurée par des franges d'interférence. En effet, un nombre infini de trajectoires peuvent mener l'électron à un point du détecteur, et le calcul semi-classique permet de calculer la structure interférentielle du profil radial du courant d'électrons.

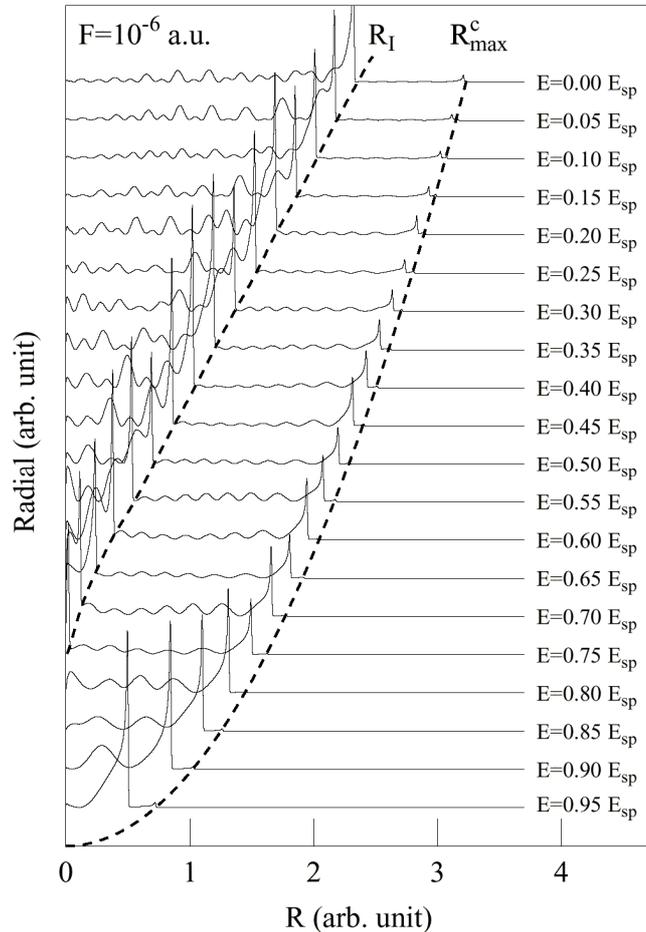
L'évolution du photocourant radial $P_{\text{calc}}(R)$ en fonction de l'énergie dans un champ extérieur de 10^{-6} u.a. (soit 5142 V/cm) est récapitulée sur la figure [f29].

(1) $E_{ps} \leq E \leq E_{dir}$

De l'énergie de point selle jusqu'à $E_{dir} \approx 0.775 E_{ps}$, les interférences entre les trajectoires indirectes font apparaître un premier système de franges dont le nombre augmente continûment avec l'énergie. Le rayon d'impact classique maximal R_{\max}^c sur le détecteur des trajectoires indirectes est représenté en pointillés.

(2) $E_{dir} \leq E$

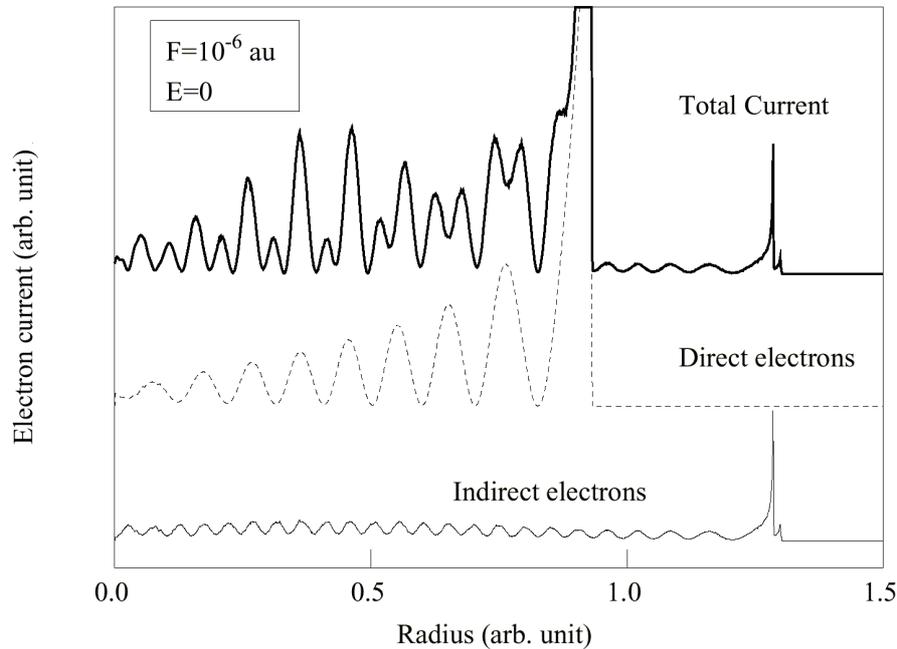
Un second système interférentiel apparaît au centre de l'interférogramme à partir du seuil $E_{dir} \approx 0.775 E_{ps}$. Cette contribution directe correspond aux électrons émis dans la calotte sphérique correspondant à l'intervalle angulaire du lobe des trajectoires 0^+ & 1^- [Cf. figure f25]. De même que pour les trajectoires indirectes, les électrons suivant une trajectoire directe s'accroissent sur le rayon d'impact classique maximal noté R_l .



f29 Evolution de la distribution radiale $P_{calc}(R)$ en fonction de l'énergie pour un champ fixe $F = 10^{-6}$ u.a. (soit 5142 V/cm). Sont dessinés également en pointillés, les rayons d'impact classiques maximaux des trajectoires indirectes R_{max}^c et des trajectoires directes R_l .⁵⁶

Nous avons vu [figure f25], en simulant le rayon d'impact en fonction de l'angle d'éjection $R(\beta)$ que l'on obtenait des lobes correspondant aux différents couples de trajectoires $(N^+, (N+1)^-)$. Nous pouvons donc discriminer les différents couples de trajectoires en fonction de l'angle d'éjection, en particulier séparer les trajectoires directes des trajectoires indirectes et calculer les interférogrammes correspondant à ces deux contributions prises séparément.

Sur la figure [f30] est justement présenté un exemple de distribution radiale de photocourant au-dessus du seuil E_{dir} , ainsi que les interférences des trajectoires directes et indirectes prises séparément.



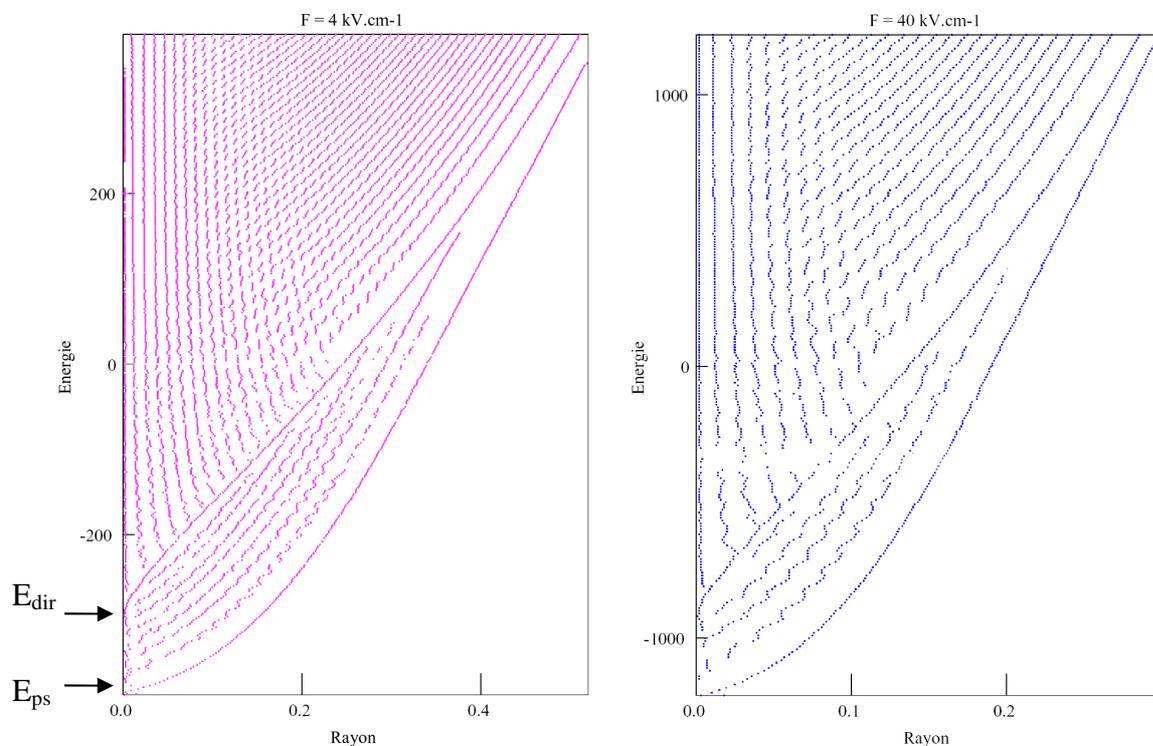
f30 Distribution radiale de la contribution indirecte (en bas), directe (au milieu) et le photocourant total (en haut). Lorsque les contributions directe et indirecte sont présentes, l'interférogramme simulé est complexe, les interférences entre les trajectoires directes et indirectes donnant lieu à une figure de battements.⁵⁶

On peut observer que l'onde directe et l'onde indirecte donnent lieu à leur propre système d'interférence, avec des maxima et des minima réguliers ainsi qu'un pic pour le rayon d'impact maximal. L'évolution de la figure d'interférence de l'onde directe est régulière puisqu'il s'agit d'interférence à deux trajectoires $(0^+, 1^-)$. De même, l'évolution de la figure d'interférence de l'onde indirecte est relativement régulière car la formation de ces interférences est essentiellement dominée par les deux trajectoires indirectes issues du couple $(1^+, 2^-)$ [f25]. Comme l'interfrange des interférences de chaque contribution est du même ordre de grandeur, il apparaît une figure de battement dans le profil du photocourant total. Cette figure de battements rend l'interférogramme complexe et la description de son évolution en fonction de l'énergie peu aisée.

Aussi nous avons réalisé une étude systématique dont les résultats sont récapitulés sur les figures [f31], [f32] et [f33]. Pour la figure [f31] de gauche, nous nous sommes placés à un champ électrique de 4 kV/cm , et nous avons calculé les interférogrammes tous les cm^{-1} de l'énergie de point selle $E_{ps} = -387 \text{ cm}^{-1}$ jusqu'à 400 cm^{-1} au-dessus de la limite

d'ionisation en champ nul. A une énergie donnée, chaque point représente un maximum du profil du photocourant radial, c'est-à-dire une frange brillante de l'interférogramme. La figure de droite présente les mêmes résultats mais pour un champ 10 fois plus fort ($F = 40 \text{ kV.cm}^{-1}$). Ceci permet d'avoir une vision précise de l'évolution globale des interférogrammes en fonction de l'énergie.

La figure [f32] présente ces résultats entre -100 cm^{-1} et $+100 \text{ cm}^{-1}$ en superposant aux positions des maxima du photocourant total (en vert), les positions des maxima des interférogrammes correspondant à la contribution indirecte uniquement (en bleu). De même, la figure [f33] présente la superposition des maxima des interférogrammes complet (en vert) et des maxima en tenant compte uniquement de la contribution directe (en rouge).



f31 Evolution des positions des franges brillantes en fonction de l'énergie, de E_{ps} jusqu'à des énergies bien au-delà du seuil d'ionisation en champ nul [échelle des ordonnées en cm^{-1} , échelle des abscisses en mm]. La distance L origine-détecteur est de 20 cm. Le champ électrique F est de 4 kV/cm pour la figure de gauche et de 40 kV/cm pour la figure de droite. A une énergie donnée, chaque point représente un maximum du photocourant radial $P_{calc}(R)$.

En observant le graphe de gauche de la figure [f31], on retrouve les quatre mêmes domaines énergétiques évoqués à propos des trajectoires classiques :

(1) $E \leq E_{ps}$: En dessous du point selle (région non représentée), aucune frange n'est possible puisque aucune trajectoire classique ouverte n'existe.

(2) $E_{ps} \leq E \leq E_{dir}$: Seules les trajectoires indirectes sont possibles, donc les franges sombres et brillantes sont dues uniquement à des interférences constructives ou destructives entre elles. Au seuil $E_{ps} = -387 \text{ cm}^{-1}$, apparaît une première frange brillante. Puis lorsque l'on augmente l'énergie, le rayon de l'image augmente et de nouvelles franges brillantes apparaissent progressivement et continûment au centre de l'image. Une seconde frange apparaît environ 20 cm^{-1} au-dessus du seuil, puis régulièrement une nouvelle frange apparaît au centre tous les 10 cm^{-1} jusqu'à E_{dir} . La frange extérieure correspond au rayon d'impact classique maximal des trajectoires indirectes.

(3) $E_{dir} \leq E \leq 0$: Les trajectoires directes et indirectes coexistent. Pour la valeur E_{dir} , apparaît au milieu une frange centrale due aux trajectoires directes. Le rayon de cette frange brillante va progressivement augmenter avec l'énergie, elle correspond au rayon d'impact maximal des trajectoires directes. Puis 20 cm^{-1} au-dessus de E_{dir} , une nouvelle frange brillante apparaît au centre de l'interférogramme. Ainsi, assez régulièrement entre E_{dir} et $E = 0$, tous les 10 cm^{-1} environ, une nouvelle frange brillante apparaît. Elles correspondent à des maxima de la figure de battements décrite plus haut, et sont donc dues aux interférences entre trajectoires directes et indirectes. Il est à noter que ces franges intérieures ne naissent pas au centre de l'interférogramme mais du côté de la frange qui correspond au rayon d'impact classique maximal des électrons directs.

L'allure générale des interférogrammes dépend de l'énergie réduite $\varepsilon = E/|E_{ps}|$ et est indépendante du champ électrique. Il n'existe qu'un facteur d'échelle entre les deux graphes de la figure [f31]. En effet, le profil radial du photocourant est déterminé par la distribution des impacts en fonction de l'angle d'éjection donc du rapport entre le nombre de trajectoires directes et indirectes. Or le rapport entre les deux types de trajectoires est gouverné par l'angle critique qui dépend uniquement de l'énergie réduite ε .

En microscopie de photodétachement, il est possible d'obtenir l'expression du nombre de franges en fonction de l'énergie cinétique, du champ électrique et de la distance entre l'origine et le détecteur. Ainsi le nombre de franges évolue en $E^{3/2}/F$. Sachant que le rayon de l'image est $2\sqrt{EL}/F$, on peut en déduire l'expression de l'interfrange moyen, qui est donc proportionnel à \sqrt{FL}/E . Contrairement au photodétachement, il n'est pas possible de trouver pour la photoionisation l'expression explicite du nombre de franges et de l'interfrange moyen en fonction des paramètres du problème. Cependant nous pouvons grâce à l'ensemble des simulations effectuées et au cas particulier $E = 0$ déduire quelques informations générales.

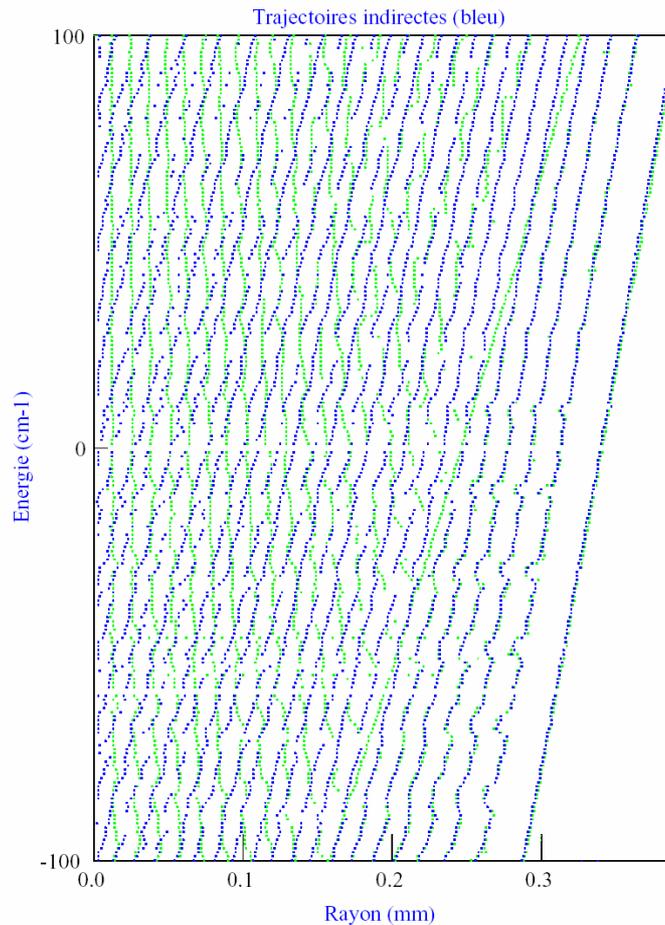
Pour $E = 0$, $SF^{1/4}$ est une constante [e74-e80] ainsi que $R(\beta)F^{1/4}$. Il s'ensuit que l'interfrange est pratiquement constant pour $E = 0$ et ne dépend que de la distance L entre l'atome et le détecteur. Comme l'interfrange est constant, l'évolution du nombre de franges est identique à celle du rayon de l'image, donc proportionnelle à $F^{-1/4}$.

De plus il ressort de l'ensemble des simulations que l'interfrange dépend peu de l'énergie dans l'intervalle $[E_{ps}; |E_{ps}|]$ et du champ électrique dans les conditions expérimentales envisageables (quelques centaines à quelques dizaines de milliers de V/cm). Ainsi pour une énergie réduite ε donnée, le nombre de franges d'interférence évolue de la même façon que le rayon classique de l'image, c'est-à-dire est à peu près proportionnel à $F^{-1/4}$ entre le point selle et l'énergie d'ionisation en champ nul, et évoluera en $\sqrt{1/F}$ à haute énergie. Les deux figures [f31] montrent que pour $L = 20 \text{ cm}$ les interfranges sont compris dans l'intervalle $[12;28] \mu\text{m}$ sur une large plage d'énergie (de E_{ps} à $|E_{ps}|$) et pour des champs électriques très différents (4 kV/cm et 40 kV/cm). Enfin les interfranges et donc le grandissement du microscope évoluent proportionnellement à \sqrt{L} .

Il est donc possible d'évaluer à partir de la figure [f31], sans refaire un calcul semi-classique complet, les caractéristiques des images pour la plupart des conditions expérimentales envisageables.

Sur les figures [f32] et [f33], est représentée l'évolution des maxima (en vert) des interférogrammes entre -100 cm^{-1} et 100 cm^{-1} . En séparant les deux types de contributions, nous avons superposé sur ces graphes les interférences dues uniquement à la contribution indirecte [en bleu figure f32] et à la contribution directe [en rouge figure f33]. Pour chacune de ces contributions la taille de l'image et le nombre de franges d'interférence augmentent continûment avec l'énergie. On peut observer de même que leur interfrange varie très peu en fonction de l'énergie et du champ électrique.

Le fait que ces deux contributions évoluent très lentement et que les interfranges soient du même ordre de grandeur fait apparaître un trait très caractéristique. Ainsi au centre des interférogrammes, le recouvrement de ces deux contributions donne des franges d'interférence dont la position est quasi-indépendante de l'énergie. Elles existent quel que soit le champ électrique extérieur. L'interfrange est constant et indépendant du champ électrique. Ainsi entre les deux premières franges centrales, il est d'environ 10 microns, puis d'environ 13 microns entre les autres franges. Leur nombre augmente progressivement entre E_{dir} et $E = 0$.

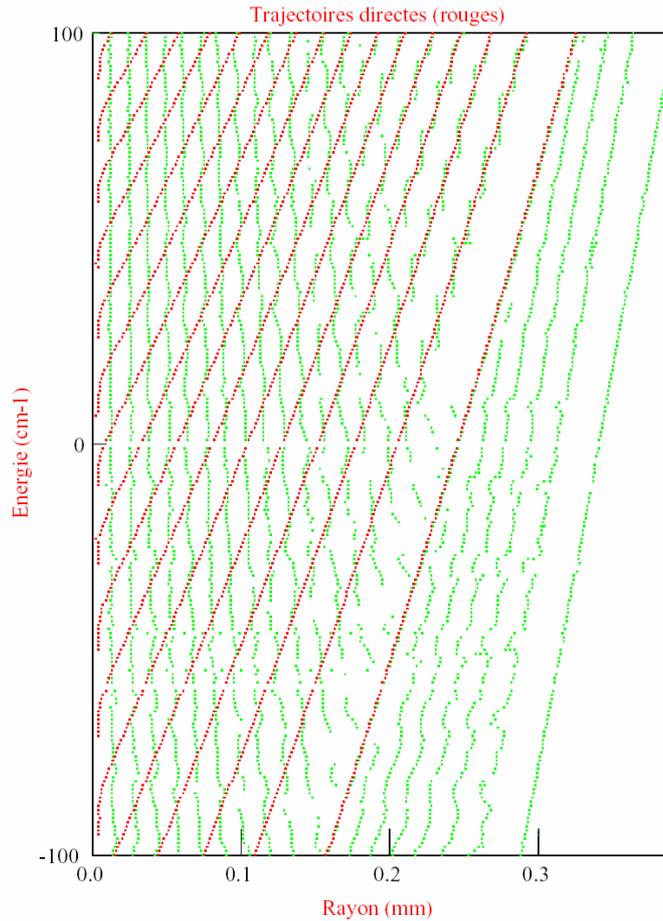


f32 Evolution des positions des franges brillantes en fonction de l'énergie. La distance L origine-détecteur est de 20 cm. Le champ électrique F est de 4 kV/cm. La contribution des trajectoires indirectes uniquement (en bleu) est superposée au résultat complet (en vert) pour des énergies entre -100 cm^{-1} et $+100 \text{ cm}^{-1}$.

(4) $0 \leq E$

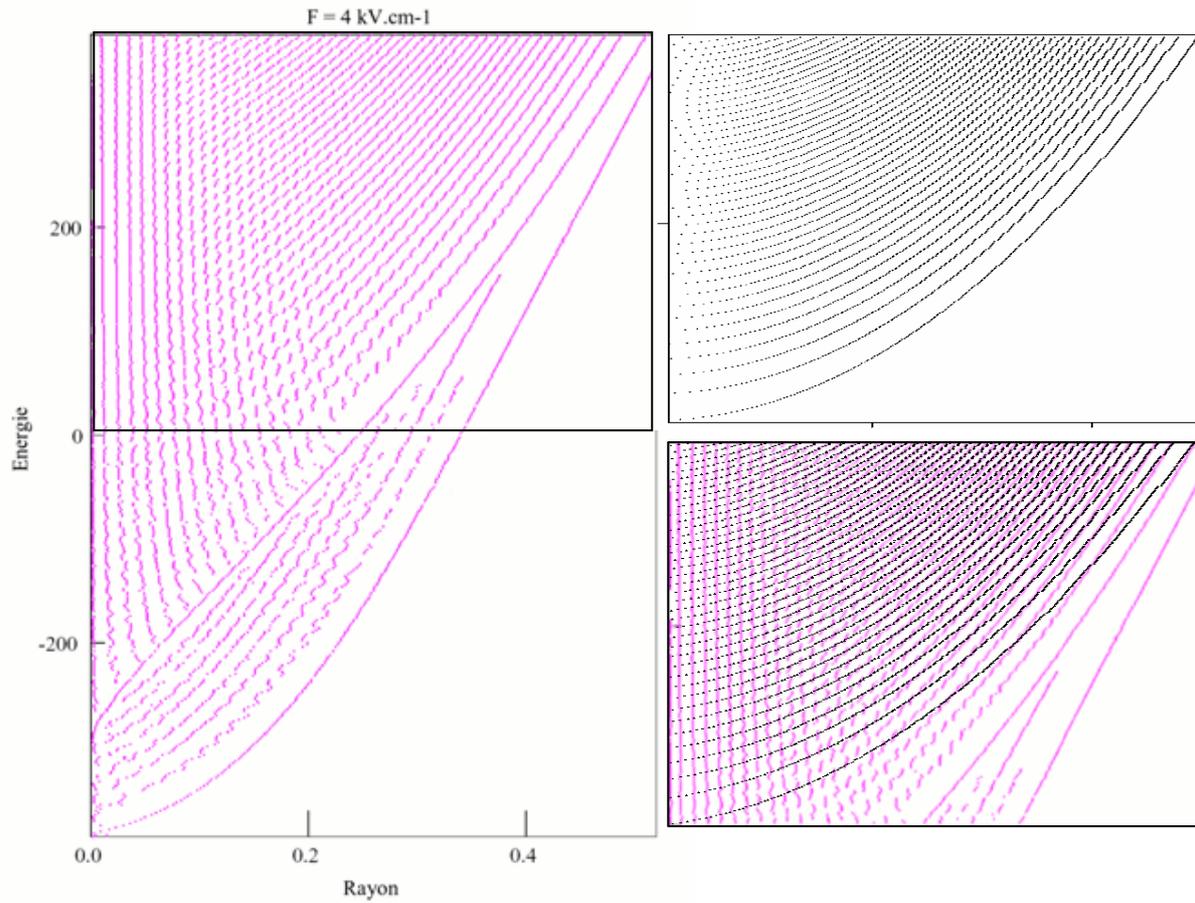
Le nombre de franges extérieures indirectes est maximal juste au-dessus du seuil E_{dir} . Puis leur nombre diminue jusqu'à ce qu'il ne reste plus que la frange correspondant au rayon d'impact maximal. Son rayon tend à haute énergie vers la frange correspondant au rayon d'impact maximal des trajectoires directes.

Les franges centrales apparues entre E_{dir} et $E=0$ vont peu à peu disparaître. En fait la contribution directe devient de plus en plus prédominante par rapport à la contribution indirecte [f33]. Cette convergence est rapide sur l'extérieur mais beaucoup moins à l'intérieur, ainsi les franges centrales restent stables et invariantes même à très haute énergie.



f33 Evolution des positions des franges brillantes en fonction de l'énergie. La distance L origine-détecteur est de 20 cm. Le champ électrique F est de 4 kV/cm. La contribution des trajectoires directes uniquement (en rouge) est superposée au résultat complet (en vert) pour des énergies entre -100 cm^{-1} et $+100 \text{ cm}^{-1}$.

Lorsque l'énergie cinétique des électrons est très élevée, l'influence du potentiel coulombien devient tout à fait négligeable et l'interférogramme va tendre vers le cas du photodétachement. Sur les figures [f34] de droite, sont représentées les positions des franges brillantes en microscopie de photodétachement pour le même champ électrique extérieur. On remarque qu'à $E = 0$, les interférogrammes sont totalement différents alors qu'à 400 cm^{-1} , l'évolution de la position des franges sur l'extérieur de l'interférogramme en microscopie de photoïonisation se comporte comme en photodétachement. Il n'en est cependant pas de même au centre où les différences qualitatives restent importantes.

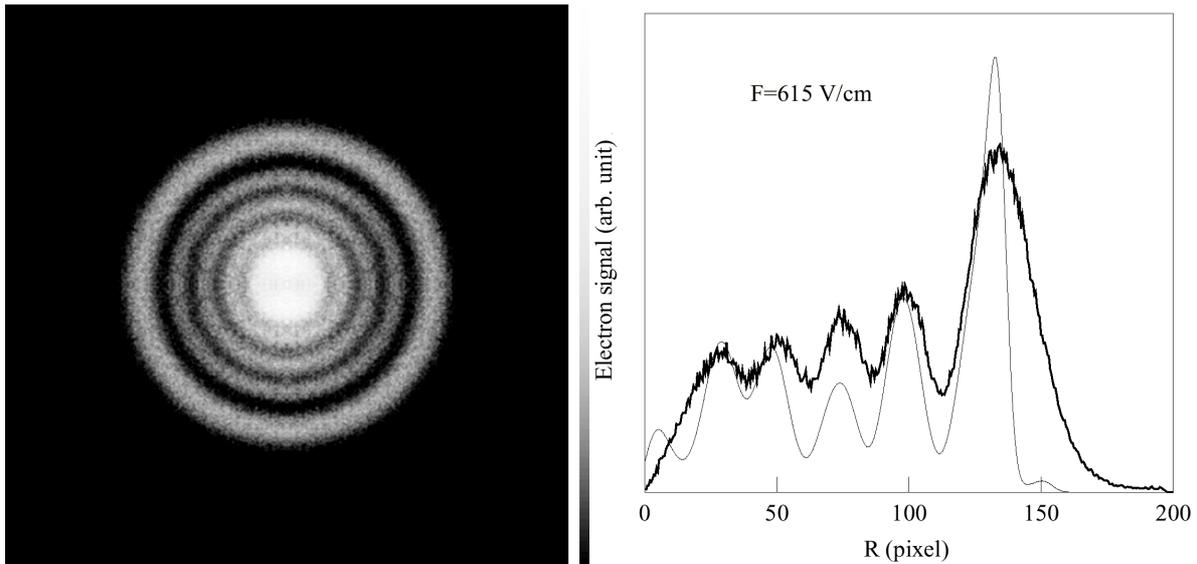


f34 Comparaison entre 0 et 400 cm^{-1} des positions des franges brillantes en photoïonisation (en rose) et en photodétachement (en noir). L'interférogramme va lentement converger à haute énergie vers le cas du photodétachement. L'évolution des franges extérieures est en effet rapidement dominée par les trajectoires directes quasi-paraboliques. Au centre de l'interférogramme par contre, les différences avec le photodétachement restent importantes. Les contributions directes et indirectes restent du même ordre de grandeur, ce qui se traduit par la présence de franges centrales stables et invariantes même à très haute énergie.

3.4 Comparaison entre le photocourant radial expérimental et simulé

Les résultats expérimentaux suivants ont été obtenus en faisant de la microscopie de photoïonisation à partir de l'état métastable ($6s[3/2]_{J=2}$) de l'atome de xénon. L'atome est excité à 1-photon au-dessus du seuil d'ionisation par un laser à colorant à fréquence doublée dans l'ultraviolet proche. La polarisation du laser est parallèle au plan du détecteur. L'excitation a lieu dans la zone d'extraction d'un spectromètre à imagerie de type « velocity-map » équipé d'une lentille électrostatique, cette dernière étant requise pour agrandir et visualiser l'image définitive sur le détecteur avec une résolution suffisante. Les photocourants radiaux expérimentaux $P_{\text{exp}}(R)$ [e85] sont ensuite extraits et comparés aux photocourants simulés $P_{\text{calc}}(R)$ [e86].

La figure suivante [f35] montre une image expérimentale typique enregistrée dans un champ de 615 V/cm ($E_{\text{ps}} = -151.8 \text{ cm}^{-1}$) avec un laser accordé 23.8 cm^{-1} au-dessus de l'énergie de point selle ($E = -128.0 \text{ cm}^{-1}$). La figure d'interférence est clairement observable, et l'on distingue nettement cinq anneaux brillants concentriques. Pour les comparaisons, les distributions radiales de probabilité $P_{\text{calc}}(R)$ ont été lissées. Le lissage sert à prendre en compte un certain nombre de facteurs numériques et expérimentaux. Ainsi la résolution expérimentale du détecteur étant limitée, certaines franges d'interférence ne sont pas séparées en particulier au centre de l'image. Ensuite le lissage permet de limiter l'influence sur le résultat final des singularités qui apparaissent dans le calcul semi-classique. En effet, lorsque le coefficient $dR/d\beta$ tend vers zéro [Cf. équation e83 et figure f25], le calcul diverge et les franges correspondant au rayon d'impact classique maximal respectivement des trajectoires directes et indirectes deviennent démesurées par rapport au reste de l'interférogramme et ne rendent plus compte de la réalité. La frange externe est systématiquement mal reproduite puisque la taille de l'image est limitée par l'espace classiquement accessible. Le bord de l'image qui correspond à la caustique ne peut être dépassé qu'à cause du caractère quantique de l'électron. Cet effet tunnel sera pris en compte dans nos simulations quantiques. [Cf. Chapitre 4].

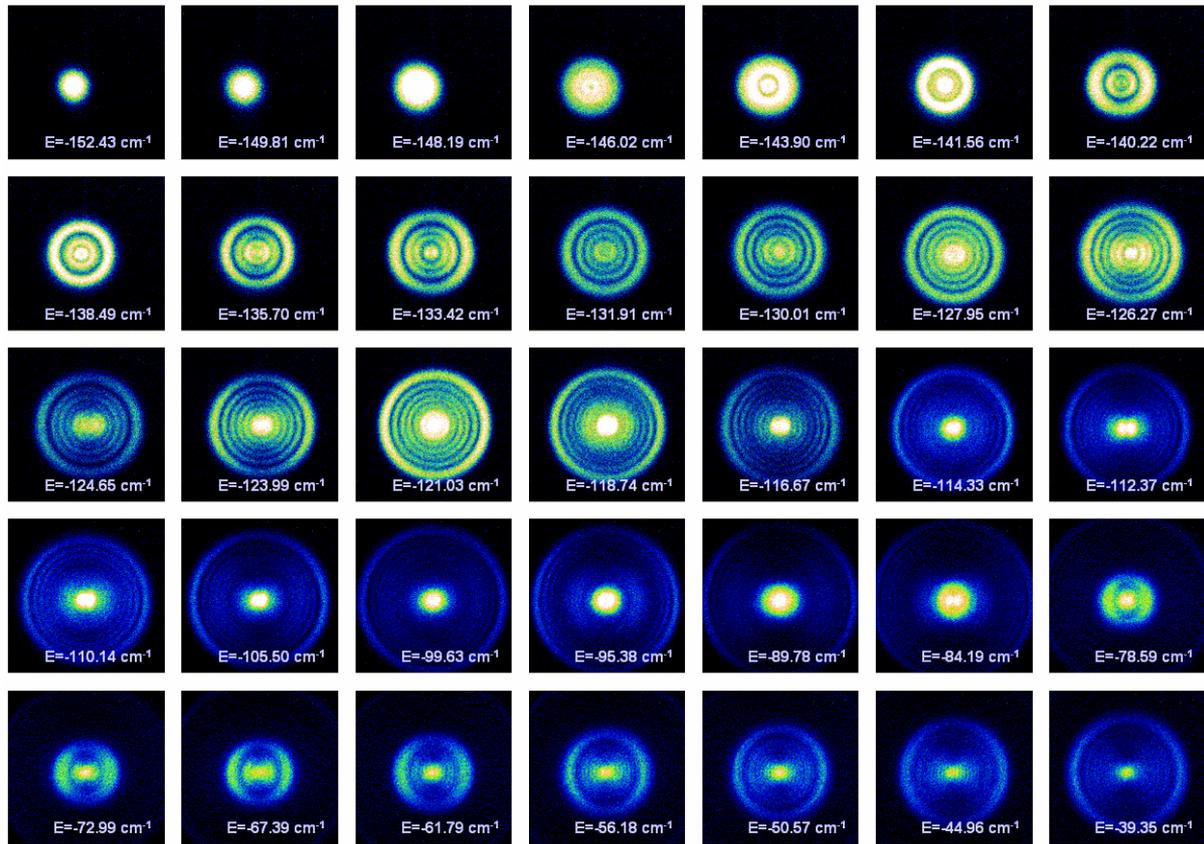


f35 A gauche, image expérimentale de photoélectrons enregistrée dans un champ électrique extérieur de 615 V/cm, en excitant des atomes de xénon métastables à partir de l'état ($6s[3/2]_{J=2}$) 23.8 cm^{-1} au-dessus du point selle. A droite, comparaison entre le photocourant radial expérimental et la simulation semi-classique correspondant aux mêmes paramètres initiaux.

Toute une série d'images [f36] a été enregistrée à différentes énergies d'ionisation, ce qui donne accès à l'évolution de la distribution radiale et angulaire des photoélectrons émis lors de la photoionisation de l'atome de xénon. Le continuum Stark est ainsi balayé de l'énergie de point selle jusqu'à l'énergie d'ionisation en champ nul, en enregistrant les images successivement hors et sur résonance.

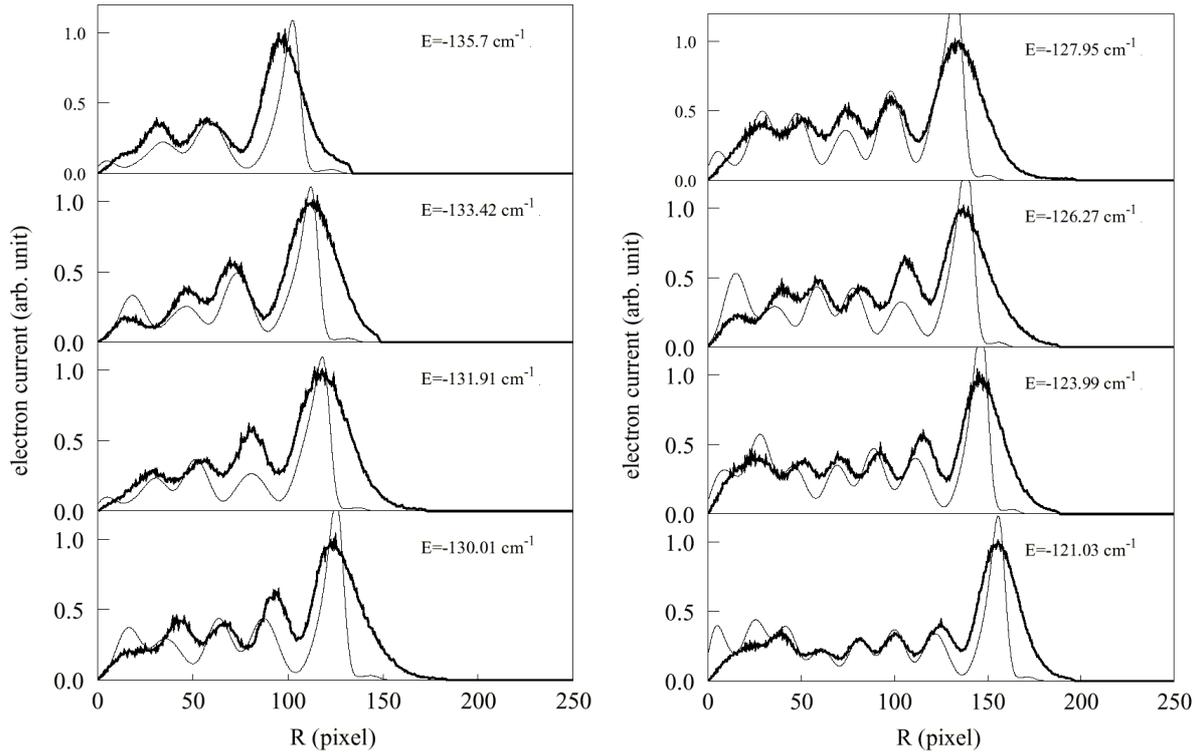
Juste au-dessus du point selle, on observe une première structure en anneau correspondant à l'accumulation d'électrons dont la trajectoire est indirecte. Progressivement plusieurs autres anneaux d'interférence apparaissent [f36 de -152.43 à -118.74 cm^{-1}]. A partir de E_{dir} , seuil caractéristique d'apparition des trajectoires directes [f36 -116.67 cm^{-1}], on observe un point très intense au centre de l'image. Son rayon grandit progressivement pour donner un second système de franges d'interférence au centre de l'image.

Une des caractéristiques les plus frappantes est l'évolution lente et continue de la figure d'interférence en fonction de l'énergie. Ainsi la taille de l'image et le nombre de franges sombres augmentent continûment, et le fait d'être sur une résonance Stark augmente l'intensité du signal mais ne modifie nullement la figure d'interférence [f36, par exemple à -78.59 cm^{-1}].



f36 Série d'images expérimentales de microscopie de photoïonisation réalisée au Fom Amolf à Amsterdam sur l'atome de xénon dans un champ électrique extérieur de 615 V/cm. Le domaine énergétique va de -152.43 cm^{-1} à -39.35 cm^{-1} .
 $(E_{ps} = -151.8 \text{ cm}^{-1} \text{ et } E_{dir} = -117.6 \text{ cm}^{-1})$ ⁵⁹

La figure [f37], montre une série de comparaisons entre des distributions radiales expérimentales et simulées pour des énergies entre E_{ps} et E_{dir} . 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 impossible. Cette comparaison est donc réalisée dans une région où il n'y a pas de compétition entre trajectoires directes et indirectes. Malgré l'ensemble des approximations qui ont été faites, les résultats des simulations reproduisent plutôt bien les données expérimentales. En particulier, ils rendent bien compte de la position et du nombre de franges d'interférence ainsi que de leur évolution en fonction de l'énergie. On note bien sûr des différences majeures. Nous avons déjà mentionné que ni l'intensité ni la largeur et la forme de la frange extérieure ne pouvait en être convenablement reproduite dans le cadre de ces simulations semi-classiques. L'intensité relative entre les différentes franges intérieures de l'interférogramme est aussi mal reproduite. Enfin la résolution du détecteur ne permet pas d'observer les franges centrales naissantes comme sur la figure ci-dessous [f37] aux énergies -135.7 , -131.91 , -127.95 et -121.03 cm^{-1} .



f37 *Comparaison entre les simulations semi-classiques et les spectres expérimentaux de courant radial de photoélectrons pour l'atome de xénon. Remarque : certaines courbes simulées ne semblent pas tendre vers zéro en $R = 0$ sur cette figure. Ceci est dû au lissage qui relève la valeur des premiers points lorsque la simulation fait apparaître une frange naissante au centre de l'interférogramme.*⁵⁶

Nous comprenons et interprétons bien l'évolution globale des images du xénon avec le modèle classique et semi-classique. Nous avons distingué deux types de trajectoires qui donnent chacun une contribution différente à l'interférogramme. Nous avons vu que la contribution indirecte était essentiellement dominée par le couple de trajectoires $(1^+, 2^-)$. Enfin nous avons pu simuler les interférogrammes expérimentaux dans les intervalles d'énergie où la comparaison était possible en retrouvant bien la position et le nombre de franges d'interférence.

Le fait que les expériences réalisées sur le xénon n'aient montré aucun effet de résonance sur les interférences et que les résultats sont bien reproduits par les simulations, montre que les hypothèses de ce modèle semi-classique sont vérifiées. Dans le cas d'un atome tel que le xénon ($Z = 54$), on peut donc considérer que la distribution initiale des photoélectrons est isotrope et que le continuum est dense d'une infinité d'états. Le nombre de franges sombres observé est donc exclusivement gouverné par l'énergie cinétique du photoélectron et la force du champ électrique extérieur, et non par les nombres quantiques paraboliques des états Stark quasi-discrets.

Ceci contredit les prédictions théoriques dans le cas de l'hydrogène. On s'attend en effet à observer sur le détecteur une image directe de la fonction d'onde atomique correspondant à l'état Stark dans lequel on a excité l'atome. En particulier, sur une résonance, le nombre de nœuds n_ξ doit être relié au nombre de franges sombres. Il est donc nécessaire d'effectuer des simulations quantiques permettant d'établir le lien entre les résultats attendus pour le cas de l'hydrogène atomique [expériences qui n'ont jamais été réalisées en raison de difficultés majeures (laser spectralement fin à 91 nm)] et les atomes non-hydrogénoïdes où la structure du continuum n'a pas d'effet en microscopie de photoïonisation.

Chapitre 4 Simulations de propagation de paquet d'ondes

Introduction

Au chapitre précédent, nous avons décrit l'ensemble des résultats provenant des modélisations classique et semi-classique que nous avons effectuées au LASIM ces dernières années. Le modèle classique rend bien compte de la complexité des trajectoires d'électrons lents dans les potentiels Coulombien et Stark et de sa signature expérimentale (contributions directe et indirecte) qui le différencie du cas du photodétachement. Le modèle semi-classique permet d'interpréter les images observées lors d'expériences de microscopie de photoïonisation 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. Les simulations développées reproduisent bien la position des franges claires et sombres des expériences réalisées sur le xénon. Ces résultats sont remarquables compte tenu des hypothèses simplificatrices radicales que nous avons formulées : entre autres, nous ne tenons aucun compte du processus d'excitation et nous supposons que les électrons sont éjectés de manière isotrope dans toutes les directions classiquement accessibles pour les trajectoires ouvertes. L'approximation qui semble la plus grossière vient de l'utilisation d'un modèle hydrogénoïde ce qui suppose un effet négligeable du cœur électronique. On peut remarquer cependant que la largeur des franges et leurs intensités relatives sont mal reproduites. De même la distribution angulaire des images ne peut pas être simulée.

Ce chapitre présente le travail de simulation quantique que nous avons débuté durant mon doctorat au LASIM. L'objet de ces simulations est de décrire de façon plus fine la microscopie de photoïonisation, notamment en prenant en compte l'effet tunnel et les défauts quantiques. Nous utilisons une méthode de propagation de paquet d'ondes électronique afin de simuler le comportement d'électrons lents en interaction avec un champ électrique et le potentiel dû au cœur ionique. Le potentiel utilisé pour représenter le cœur atomique ne sera plus un potentiel purement coulombien mais un potentiel modèle qui dépendra de l'atome étudié.

Nous allons ainsi décrire dans un premier temps la simulation numérique en elle-même qui est basée sur la méthode dite de l'opérateur fractionné (split operator). Nous analyserons ensuite la propagation du paquet d'ondes, et plus particulièrement la dynamique des électrons (électrons directs et retardés) ainsi que les interférences constructives et destructives se créant lors de la propagation en direction du détecteur. Nous nous proposerons

enfin de comparer les photocourants radiaux expérimentaux à ceux que l'on extrait de nos simulations quantiques, et mettrons en évidence les avancées significatives qui ont été faites par rapport au calcul semi-classique.

4.1 La méthode du Split Operator

Cette partie décrit brièvement le principe de la méthode du split operator sur laquelle est basée notre code de propagation.

4.1.1 Equation de Schrödinger

Soit $\psi(\vec{r}, t)$ la fonction d'onde représentant l'état du système, à la position \vec{r} et au temps t . L'équation de Schrödinger dépendant du temps s'écrit (en u.a.) :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H \psi(\vec{r}, t) \quad \text{e88}$$

Si l'on connaît $\psi(\vec{r}, t_0)$ la fonction d'onde représentant l'état initial du système, son état à un temps t ultérieur est obtenu en appliquant l'opérateur d'évolution :

$$\psi(\vec{r}, t) = U(t, t_0) \psi(\vec{r}, t_0) \quad \text{e89}$$

où l'opérateur d'évolution $U(t, t_0)$ est donné par la relation générale :

$$U(t, t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t H U(t', t_0) dt' \quad \text{e90}$$

La résolution se fait alors en deux étapes : on construit la fonction d'onde au temps initial t_0 , généralement choisi comme origine des temps ($t_0 = 0$), puis on effectue la propagation temporelle de cette fonction jusqu'au temps t . Dans notre cas, le Hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps, l'opérateur d'évolution s'écrit alors :

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)} \quad \text{e91}$$

4.1.2 Evolution de la fonction d'onde

Dans la majorité des cas, le calcul explicite de l'action du propagateur [e91] sur la fonction d'onde n'est pas connu. Il faut donc développer des solutions numériques pour pouvoir évaluer son action de manière discrète et reconstituer ainsi la propagation.

L'intervalle de temps $[t_0, t]$ est divisé en N parties $\{[t_k; t_{k+1}] / k = 0, 1, 2, \dots, N-1\}$. Le principe de la méthode du split operator est de séparer l'opérateur d'évolution en plusieurs parties qui pourront être facilement développées et appliquées à la fonction d'onde en réitérant cette procédure pour chaque pas de temps.

Dans le cas général l'opérateur est séparé de la façon suivante :

$$U(t, t + \Delta t) = e^{-iH\Delta t} = e^{-i(T+V)\Delta t} = e^{-iT\frac{\Delta t}{2}} e^{-iV\Delta t} e^{-iT\frac{\Delta t}{2}} + E(\Delta t^3) + O(\Delta t^4) \quad \text{e92}$$

Dans cet exemple, T est l'opérateur énergie cinétique et V l'opérateur énergie potentielle. $E(\Delta t^3)$ est l'erreur à l'ordre 3 et peut-être obtenue par un développement des exponentielles :

$$E(\Delta t^3) = \frac{1}{24} [T + 2V, [T, V]] \Delta t^3 \quad \text{e93}$$

De manière générale, les erreurs proviennent de la non commutativité des opérateurs énergie cinétique T et énergie potentielle V , du développement des exponentielles d'opérateurs et bien sûr de la finesse de la discrétisation de la grille et de l'intervalle de temps.

4.2 Développement théorique

Le programme que nous utilisons a pour but de propager un paquet d'ondes électronique créé suite à la photoïonisation d'un atome placé dans un champ électrique extérieur \vec{F} . Nous souhaitons ainsi calculer un certain nombre d'observables, en particulier : le flux d'électrons, le module carré de la fonction d'onde autour du noyau et surtout sa projection à une distance macroscopique (qui correspond aux mesures réalisées en microscopie de photoïonisation).

L'évolution d'un tel système se fait par la résolution numérique de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, puisque l'on a un système non stationnaire. L'opérateur d'évolution comprend les termes de la partie atomique H_{at} ainsi que la partie correspondant au potentiel électrique Fz . On place le système à une énergie E , la valeur $(E - E_{ps})$ correspond ainsi à l'énergie cinétique initiale de l'électron après la photoïonisation.

Pour résoudre cette équation différentielle, le programme utilise la méthode du split operator, qui permet de séparer, aux erreurs près, l'opérateur d'évolution en plusieurs parties distinctes et de l'appliquer à la fonction d'onde pas à pas sur l'ensemble des valeurs qu'elle prend sur un espace discrétisé. Cette méthode permet de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger, alors que l'équation différentielle de départ est non intégrable analytiquement.

Nous devons donc résoudre l'équation suivante :

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad \text{e94}$$

en prenant comme Hamiltonien :

$$H = H_{at} + H_F + H_{int} \quad \text{e95}$$

La partie atomique est donnée par :

$$H_{at} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L^2}{2r^2} + V(r) \quad \text{e96}$$

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. Le champ électrique contribue par le terme :

$$H_F = F z = F r \cos \theta \quad \text{e97}$$

avec F le champ électrique extérieur et θ l'angle entre le vecteur position \vec{r} et l'axe (Oz). L'opérateur H_{int} définit l'interaction avec l'impulsion laser.

La théorie des perturbations dépendant du temps donne, au premier ordre, pour la fonction d'onde :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}) e^{-iE_0 t} + \psi(\vec{r}, t) e^{-iEt} \quad \text{e98}$$

Φ représente la fonction d'onde de l'état lié initial tandis que Ψ décrit l'état de l'électron excité à l'énergie E . On a :

$$H_{\text{at}} \Phi = E_0 \Phi \quad \text{e99}$$

Et en combinant l'équation [e94] et [e98], on obtient alors :

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t} - (H_{\text{at}} - E + Fz) \psi = S(\vec{r}, t) \quad \text{e100}$$

où E est l'énergie du système atomique après l'interaction avec le photon exciteur. Notons qu'il s'agit de la description la plus simple permettant de mimer le processus d'excitation et la transition de l'état initial Φ vers l'état final Ψ . Elle ne fait pas intervenir explicitement l'opérateur dipolaire électrique, la polarisation du laser et l'état initial Φ , et l'on impose la dépendance angulaire en choisissant l'harmonique sphérique initiale.

Nous définissons le terme source $S(\vec{r}, t)$ ainsi :

$$S(\vec{r}, t) = e^{-\frac{t^2}{\Delta t_{\text{pulse}}^2}} S(r) Y_\ell^m \quad \text{e101}$$

Cette impulsion électronique initiale modélise la création du paquet d'ondes électronique. Son enveloppe temporelle dépend de la largeur temporelle de l'impulsion laser que l'on veut modéliser.

Nous avons choisi une dépendance temporelle de forme gaussienne, ainsi qu'une dépendance radiale $S(r)$ pour la fonction d'onde initiale proche de la dépendance radiale des fonctions d'ondes associées aux niveaux de l'hydrogène :

$$S(r) = r^2 e^{-2r} \quad \text{e102}$$

L'équation [e100] peut être intégrée, ce qui donne en première approximation :

$$i\psi(t + \Delta t) - i\psi(t) = \frac{\Delta t}{2} (H_{at} - E + Fz) [\psi(t + \Delta t) + \psi(t)] + \frac{\Delta t}{2} [S(\vec{r}, t + \Delta t) + S(\vec{r}, t)] \quad \text{e103}$$

D'où le propagateur :

$$\psi(t + \Delta t) = \frac{\left[1 + i \frac{\Delta t}{2} (H_{at} + Fz - E) \right]}{\left[1 - i \frac{\Delta t}{2} (H_{at} + Fz - E) \right]} \psi(t) + \frac{-i\Delta t}{\left[1 - i \frac{\Delta t}{2} (H_{at} + Fz - E) \right]} S(\vec{r}, t + \frac{\Delta t}{2}) \quad \text{e104}$$

En développant le second terme qui agit sur la source on obtient :

$$\psi(t + \Delta t) = \frac{\left[1 + i \frac{\Delta t}{2} (H_{at} + Fz - E) \right]}{\left[1 - i \frac{\Delta t}{2} (H_{at} + Fz - E) \right]} \psi(t) + \left[-i\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2} (H_{at} + Fz - E) \right] S(\vec{r}, t + \frac{\Delta t}{2}) \quad \text{e105}$$

Le premier terme du propagateur correspond à l'approximant de Padé au premier ordre de l'opérateur $\exp(-i(H_{at} + Fz - E)\Delta t)$. L'action de cet opérateur sur la fonction d'onde est évaluée au moyen de la méthode du split operator. La séparation s'effectue de façon à ce que le premier opérateur agisse uniquement sur la partie angulaire de la fonction d'onde, et la seconde partie uniquement sur la partie radiale. La séparation s'effectue de la manière suivante :

$$\psi(t + \Delta t) = e^{-i(H_{at} - E + Fz)\Delta t} \psi(t) = e^{-iFz\frac{\Delta t}{2}} e^{-i(H_{at} - E)\Delta t} e^{-iFz\frac{\Delta t}{2}} \psi(t) \quad \text{e106}$$

En effet la formule de Baker-Campbell-Hausdorff permet de développer un produit d'exponentielles d'opérateurs à l'ordre 3 de la façon suivante :

$$e^{-iFz\frac{\Delta t}{2}} e^{-i(H_{at}-E)\Delta t} e^{-iFz\frac{\Delta t}{2}} = e^{-i\left\{(H_{at}-E+Fz)\Delta t + \frac{1}{2}\left[\frac{Fz}{2}, H_{at}-E\right]\frac{\Delta t^2} + \frac{1}{2}\left[H_{at}-E, \frac{Fz}{2}\right]\frac{\Delta t^2} + \frac{1}{2}\left[\frac{Fz}{2}, \frac{Fz}{2}\right]\frac{\Delta t^2} + O(\Delta t^3)\right\}} \quad \text{e107}$$

Dans le membre droit de l'équation [e107] les deux premiers commutateurs sont opposés et s'annulent entre eux, et le troisième commutateur est nul et l'on a bien :

$$e^{-iFz\frac{\Delta t}{2}} e^{-i(H_{at}-E)\Delta t} e^{-iFz\frac{\Delta t}{2}} = e^{-i\{(H_{at}-E+Fz)\Delta t + O(\Delta t^3)\}} \quad \text{e108}$$

Ces exponentielles d'opérateur doivent être linéarisées afin d'être appliquées à la fonction d'onde, tout en gardant la meilleure approximation possible. Ces exponentielles sont donc développées sous la forme d'une fraction de deux polynômes appelés approximants de Padé ; ce calcul sur des opérateurs se fait de la même façon que sur des scalaires. Un approximant de Padé [L,M] est une fraction entre un polynôme d'ordre L et un polynôme d'ordre M. Ce Padé [L,M] est une approximation à l'ordre (L+M) de l'exponentielle (leurs développements limités sont identiques jusqu'à cet ordre) .

$$e_{[L,M]}^x = \frac{P_L(x)}{Q_M(x)} + O(x^{L+M}) \quad \text{e109}$$

Le Padé [2,2] des deux termes de l'opérateur champ électrique de l'équation [e108] s'écrit :

$$e_{[2,2]}^{-iFz\frac{\Delta t}{2}} = \frac{1 + \frac{1}{2}\left(-iFz\frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{12}\left(-iFz\frac{\Delta t}{2}\right)^2}{1 - \frac{1}{2}\left(-iFz\frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{12}\left(-iFz\frac{\Delta t}{2}\right)^2} + o(\Delta t^4) \quad \text{e110}$$

En mettant cette fraction sous forme canonique, cet opérateur est linéarisé :

$$e_{[2,2]}^{-iFz\frac{\Delta t}{2}} = \left[\frac{1 - iFza\frac{\Delta t}{2}}{1 + iFza\frac{\Delta t}{2}} \right] \left[\frac{1 - iFzb\frac{\Delta t}{2}}{1 + iFzb\frac{\Delta t}{2}} \right] + o(\Delta t^4) \quad \text{e111}$$

avec $a + b = 1/2$ et $ab = 1/12$

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

En calculant un Padé[1,1] de l'exponentielle de la partie radiale de l'opérateur, on obtient :

$$e_{[1,1]}^{-i(H-E)\Delta t} = \frac{\left(1 - i(H_{at} - E) \frac{\Delta t}{2} \right)}{\left(1 + i(H_{at} - E) \frac{\Delta t}{2} \right)} + o(\Delta t^2) \quad \text{e112}$$

Ce qui donne finalement :

$$\begin{aligned} \psi(t + dt) = & \left[\frac{1 - iF_z a \frac{\Delta t}{2}}{1 + iF_z a \frac{\Delta t}{2}} \right] \left[\frac{1 - iF_z b \frac{\Delta t}{2}}{1 + iF_z b \frac{\Delta t}{2}} \right] \left[\frac{\left(1 - i(H_{at} - E) \frac{\Delta t}{2} \right)}{\left(1 + i(H_{at} - E) \frac{\Delta t}{2} \right)} \right] \\ & \cdot \left[\frac{1 - iF_z a \frac{\Delta t}{2}}{1 + iF_z b \frac{\Delta t}{2}} \right] \left[\frac{1 - iF_z b \frac{\Delta t}{2}}{1 + iF_z b \frac{\Delta t}{2}} \right] \psi(t) + \\ & \left[i\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2} (H_{at} + F_z - E) \right] S\left(\vec{r}, t + \frac{\Delta t}{2} \right) \end{aligned} \quad \text{e113}$$

L'angle φ autour de l'axe (Oz) n'intervient pas dans le calcul à cause de la symétrie du problème. Nous travaillons donc sur une grille à deux dimensions (k, ℓ) et la fonction d'onde est une matrice à deux dimensions. k est la coordonnée radiale entière. La dépendance angulaire de ψ se retrouve après sommation sur les moments orbitaux ℓ de ses harmoniques sphériques :

$$\psi(t) \equiv \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \psi_{k\ell} Y_{\ell}^m \quad \text{e114}$$

La partie de l'opérateur d'évolution qui agit sur la dépendance angulaire de la fonction d'onde est en $F_z = Fr \cos(\theta)$. A chaque pas de temps, l'opérateur $\cos(\theta)$ agit sur les harmoniques sphériques de la façon suivante (formule de récurrence pour les harmoniques sphériques⁴⁴) :

$$\cos(\theta) Y_{\ell}^m = \sqrt{\frac{(\ell + m + 1)(\ell - m + 1)}{(2\ell + 3)(2\ell + 1)}} Y_{\ell+1}^m + \sqrt{\frac{(\ell + m)(\ell - m)}{(2\ell + 1)(2\ell - 1)}} Y_{\ell-1}^m \quad \text{e115}$$

Le reste de l'opérateur d'évolution agit quant à lui sur la dépendance radiale de la fonction d'onde. Il s'agit dans l'équation de Schrödinger [e94] des termes cinétique, centrifuge, coulombien ainsi que les termes du potentiel modèle du cœur électronique :

$$-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \left[-\frac{Z_\ell(r)}{r} - \frac{\alpha_d}{2r^4} \left(1 - e^{-(r/r_c)^3}\right)^2 \right] \quad \text{e116}$$

Ce potentiel modèle a été proposé par M. Aymar⁶⁰. 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 de la façon suivante :

$$Z_\ell = 1 + (Z - 1)e^{-\alpha_\ell^{(1)}r} + \alpha_\ell^{(2)}re^{-\alpha_\ell^{(3)}r} \quad \text{e117}$$

Les valeurs des coefficients α_ℓ sont récapitulées en annexe⁶¹⁻⁶⁵.

4.3 Paramètres d'entrée et de sortie

Dans une expérience de microscopie de photoionisation, les électrons parcourent entre l'atome et le détecteur plusieurs dizaines de centimètres. Le plan du détecteur, qui est perpendiculaire à l'axe (Oz), s'identifie avec un plan d'ordonnée $\eta = \text{constante}$ avec $\eta \gg 1$ uniquement lorsque $z \rightarrow -\infty$. Le principe de cette expérience repose sur la visualisation du photocourant électronique asymptotique qui est une grandeur proportionnelle au module carré de la fonction d'onde selon la coordonnée ξ . Les simulations classiques ont montré que le potentiel coulombien a une influence sur les trajectoires qui se manifeste jusqu'à des distances macroscopiques. Le rapport entre le potentiel électrique et le potentiel coulombien évolue en fonction du carré de la distance au noyau. Ainsi pour un champ électrique de 600 V/cm, la force du champ électrique est équivalente à la force coulombienne à une distance de 3000 u.a., mais elle est 25 fois supérieure à 15 000 u.a. et 400 fois supérieure à 60 000 u.a. La principale difficulté de ces simulations sera de propager des paquets d'ondes jusqu'à ce que l'influence du potentiel coulombien soit négligeable ; c'est-à-dire que les interférences dans les paquets d'ondes à cette distance contiennent toute l'information du flux d'électron asymptotique et donc n'évoluent plus en fonction de la distance de propagation. Rigoureusement ceci n'est valable qu'en l'infini. L'algorithme split operator⁶⁶ permet d'effectuer des propagations de paquets d'ondes sur de grandes distances en un temps de calcul acceptable⁶⁷. Néanmoins les temps de calcul suivent une loi de puissance en fonction de la distance de propagation. En effet en augmentant la distance de propagation, nous devons augmenter les paramètres du calcul et donc on multiplie le nombre d'itérations dans chacune des boucles du programme. Ainsi, avec un ordinateur possédant 1024 Mo de mémoire vive et un microprocesseur cadencé à 2 GHz, une propagation sur 6000 unités atomiques demande vingt minutes de calcul, tandis qu'une propagation sur 60 000 unités atomiques met deux semaines à s'effectuer [soit 1000 fois plus long pour propager 10 fois plus loin, en optimisant dans chaque cas les différents paramètres de façon à faire converger le calcul].

4.3.1 Energie initiale du paquet d'ondes et champ électrique extérieur

Les deux principaux paramètres sont le champ électrique extérieur \vec{F} et l'énergie initiale E du paquet d'ondes électronique. Ce sont ces deux paramètres qui vont être à l'origine de la dynamique et de l'évolution du système. Si la force exercée par le champ électrique est très grande devant l'attraction coulombienne, l'évolution du paquet d'ondes ne sera que peu affectée par l'attraction coulombienne. Si en revanche l'attraction coulombienne et la force due au champ électrique sont du même ordre de grandeur, l'évolution du paquet d'ondes sera complexe. Lorsque l'énergie initiale est inférieure au seuil $E_{ps} = -2\sqrt{F}$, le paquet d'ondes reste piégé dans un volume de forme plus ou moins sphérique et déformé du

côté du point selle. Si en revanche cette énergie est supérieure à E_{ps} , le paquet d'ondes pourra s'échapper de l'atome. Si l'on donne une énergie cinétique initiale élevée au paquet d'ondes, celui-ci va s'éloigner très rapidement du noyau et n'être que très peu affecté par l'attraction coulombienne. En champ fort et à haute énergie, nos simulations doivent donc converger vers le cas de photodétachement.

Afin d'effectuer une comparaison complète avec les simulations semi-classiques, nous avons effectué des études systématiques pour toutes les énergies de l'énergie de point selle jusqu'à des énergies positives, ceci pour différents champs extérieurs. Les champs extérieurs utilisés sont du même ordre de grandeur que ceux applicables expérimentalement soit quelques centaines de V/cm.

4.3.2 Paramètres temporels et spatiaux du paquet d'ondes initial

Le paquet d'ondes initial doit avoir une certaine extension spatiale et temporelle. Afin de reproduire la propagation d'un électron suite à l'ionisation d'un atome par un laser, le paquet d'ondes est créé pendant un intervalle de temps Δt_{pulse} correspondant à la largeur à mi-hauteur du pulse laser exciteur. A chaque pas de temps entre $t_{min} = -2 \Delta t_{pulse}$ et $t_{max} = 2 \Delta t_{pulse}$ une onde est créée. Chaque onde est une fonction radiale centrée sur un rayon de 1 unité atomique $r^2 e^{-2r}$. La dépendance angulaire du paquet d'ondes initial est fixée en choisissant une harmonique sphérique initiale. L'ensemble de ces termes forme la « Source » de l'équation de Schrödinger inhomogène que nous avons vue précédemment [e100].

4.3.3 Rayon et nombre de points de la grille

Le calcul est réalisé sur une grille en deux dimensions ; le choix du rayon r_0 de la grille et du nombre n de points radiaux déterminent le pas spatial du calcul. Le pas spatial est en racine carré de la coordonnée radiale. En effet, une grande précision est nécessaire entre l'origine, le rayon classique $r_c = \left(E + \sqrt{E^2 + 4F} \right) / 2F$ et le rayon de point selle $r_{ps} = 1/\sqrt{F}$, car c'est dans cette région que se concentre le plus grand nombre de ventres et de nœuds dans la fonction d'onde. Nous appelons rayon classique r_c , la distance classique maximale que peut parcourir l'électron dans le sens des abscisses $z > 0$. D'un point de vue classique, la majorité des points de rebroussement des trajectoires classiques se situe à proximité du noyau dont l'influence est à l'origine des trajectoires complexes. Par contre à grande distance, seul le champ électrique exerce une forte influence sur les trajectoires et l'électron est alors soumis à une accélération constante. Les maxima et les minima d'intensité du paquet d'ondes évoluent alors beaucoup moins vite aussi bien radialement qu'angulairement. Il est donc judicieux de

prendre un pas spatial petit près de l'origine et plus grand sur le bord de la grille. Pour une grille de rayon r_0 et de n points radiaux, les limites inférieures et supérieures du pas spatial sont :

$$\Delta r_{\min} = \left(\frac{\sqrt{r_0}}{n} \right)^2 = \frac{r_0}{n^2}$$

$$\Delta r_{\max} = \left(\frac{n\sqrt{r_0}}{n} \right)^2 - \left(\frac{(n-1)\sqrt{r_0}}{n} \right)^2 = \frac{r_0}{n^2} (2n-1) \approx \frac{2r_0}{n}$$
e118

Ainsi pour une grille de 30 000 unités atomiques et pour 5000 points radiaux, le pas spatial à l'origine Δr_{\min} est de 0.0012 u.a. et le pas spatial au bord de la grille Δr_{\max} est de 12 u.a. Si le nombre de points radiaux est insuffisant vis-à-vis de la taille de la grille, le pas spatial sera trop grand à partir d'une certaine distance et il y aura une perte d'information radiale. Le nombre de points choisi doit donc être suffisamment grand pour que le calcul converge sur l'ensemble de la grille.

On peut ainsi déterminer en fonction de la taille de la grille, du champ électrique et de l'énergie donnée au paquet d'ondes, le nombre minimum de points radiaux qu'il nous faudra. En chaque point de la grille, on veut que l'incertitude sur la position et la vitesse qui résulte de la discrétisation de l'espace soit plus petite que la relation d'incertitude de Heisenberg entre la position et l'impulsion (en unités atomiques) :

$$\Delta r \Delta p \geq \frac{1}{2}$$
e119

En majorant Δp par p_{\max} , l'impulsion maximale que peut prendre l'électron sur la grille, on devra donc respecter la relation :

$$\Delta r p_{\max} \leq \frac{1}{2}$$
e120

L'impulsion de l'électron sera maximale au bord de la grille après qu'il ait été accéléré uniformément par le champ électrique sur la distance r_0 (énergie initiale et force de Coulomb négligeable pour ce calcul, vues les distances de propagation que l'on utilise) :

$$p_{\max} = \sqrt{2(E - E_{ps})} + \sqrt{2r_o F} \approx \sqrt{2r_o F}$$

$$\Delta r_{\max} = \frac{r_o}{n^2} (2n - 1) \approx \frac{2r_o}{n}$$
e121

On obtient donc la relation :

$$\frac{2r_o}{n} \sqrt{2r_o F} \leq \frac{1}{2}$$

$$n \geq 4r_o \sqrt{2r_o F}$$
e122

Ceci nous permet donc d'évaluer le nombre de point radiaux nécessaires pour la discrétisation de notre grille.

4.3.4 Le pas temporel

La détermination du pas temporel est délicate. Il doit être suffisamment petit pour que le paquet d'ondes puisse se propager sur l'ensemble de la grille. Les paramètres rayon et nombre de points de la grille (c'est-à-dire le pas spatial) ainsi que le pas temporel sont liés entre eux. Ainsi au point de coordonnée radiale r_k ($k \gg 1$) tel que :

$$r_k = r_o \left(\frac{k}{n} \right)^2$$
e123

L'expression approchée de la vitesse maximale que peut atteindre l'électron s'exprime en fonction de l'énergie cinétique initiale et de la distance de propagation sur laquelle l'électron est accéléré par le champ électrique extérieur :

$$v_k \approx v_0 + F \sqrt{2r_k / F} = \sqrt{2(E - E_{ps})} + \sqrt{2r_k F}$$
e124

Tandis que le pas spatial est :

$$\Delta r_k = \frac{r_o}{n^2} (2k - 1) \approx \frac{2kr_o}{n^2}$$
e125

On peut alors donner une approximation du pas de temps maximum nécessaire à la propagation d'une onde d'abscisse r_k à la vitesse v_k :

$$v_k = \frac{\Delta r_k}{\Delta t_k} \quad \text{soit} \quad \Delta t_k = \frac{\Delta r_k}{v_k} \quad \text{e126}$$

Si $\Delta t > \Delta t_k$, le paquet d'ondes arrêtera de façon nette sa propagation à une distance donnée de l'origine. Plus la grille sera grande, plus l'électron sera accéléré par le champ électrique et donc, plus le pas temporel devra être petit. On doit donc avoir :

$$\Delta t \leq \frac{\Delta r_k}{v_k} \quad \forall k \in [1, n] \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta r_k}{v_k} \approx \frac{2kr_0}{n^2 \left(\sqrt{2(E - E_{ps})} + \sqrt{2r_k F} \right)} \quad \text{e127}$$

Cette expression est en général minimale au bord de la grille lorsque $k \approx n$ et $r_k \approx r_0$, et on a alors :

$$\Delta t \leq \frac{1}{4r_0 F} \quad \text{e128}$$

4.3.5 Moment cinétique orbital maximal

Au tout début de la propagation, la fonction d'onde est composée uniquement de l'harmonique sphérique initiale choisie. Puis à chaque pas de temps, la fonction d'onde est calculée pour un certain nombre d'harmoniques sphériques, en sommant sur les valeurs du moment cinétique orbital L de 0 à ℓ_{\max} , ℓ_{\max} étant un paramètre à définir. L'opérateur qui intervient dans le terme centrifuge de l'opérateur d'évolution est L^2 . Ses valeurs propres sont $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ soit $\approx \ell^2$ en u.a. pour de grands moments orbitaux. Le moment cinétique classique de l'électron est $\vec{\ell} = \vec{r} \wedge \vec{p}$. Le moment cinétique de l'électron est donc d'autant plus grand qu'il est éloigné de l'origine et que sa vitesse est élevée, c'est-à-dire sur le bord de la grille où il a été accéléré par le champ électrique sur la distance r_0 . On peut donner une expression approchée de la vitesse de l'électron sur le bord de la grille :

$$v_{\max} \approx v_0 + F\sqrt{2r_0/F} \approx \sqrt{2(E - E_{ps})} + \sqrt{2r_0 F} \quad \text{e129}$$

Soit φ l'angle entre les vecteurs vitesse et position. La dimension radiale du paquet d'ondes à la distance L de l'origine converge rapidement vers le rayon d'impact classique R_{\max}^c [e67] calculé à la distance L . L'angle φ sera maximal sur le bord externe (le plus éloigné de l'axe (Oz)) de la propagation c'est-à-dire à la coordonnée $\rho = R_{\max}^c$. On a donc :

$$\sin \varphi_{\max} \approx \frac{R_{\max}^c}{r_0} \quad \text{e130}$$

Ce qui donne pour le moment cinétique orbital maximal :

$$\begin{aligned} |\ell_{\max}| &= r_0 v_{\max} \sin \varphi_{\max} \approx \left(\sqrt{2(E - E_{ps})} + \sqrt{2r_0 F} \right) \sqrt{2r_0 \left(\frac{E - E_{ps}}{F} \right)} \\ |\ell_{\max}| &\approx 2r_0 \sqrt{E - E_{ps}} \end{aligned} \quad \text{e131}$$

soit par exemple $\ell_{\max} = 250$ pour $r_0 = 8000$ u.a. Plus l'énergie cinétique initiale sera élevée et plus la distance de propagation sera grande, plus il sera nécessaire de sommer dans le calcul de la fonction d'onde sur un grand nombre de moments cinétiques orbitaux. Si le paramètre ℓ_{\max} est trop petit, il y aura une perte d'information angulaire dans les régions de la grille où la vitesse de l'électron est la plus élevée.

4.3.6 Densité et courant électroniques

On peut observer l'évolution du paquet d'ondes instantané en traçant l'image correspondant à la matrice à deux dimensions du module carré de la fonction d'onde au temps t :

$$\Psi(\rho, z) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \psi(k, \ell) Y_{\ell}^m(\cos \theta) \quad \text{e132}$$

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

Pour obtenir une image de la densité électronique en deux dimensions dans le plan (ρ, z) , on intègre $|\Psi(\rho, z)|^2$ sur l'angle φ (angle autour de l'axe (Oz)), ce qui revient à multiplier le module carré de $\Psi(\rho, z)$ par $2\pi\rho$:

$$N(\rho, z) = 2\pi\rho |\Psi(\rho, z)|^2 \quad \text{e133}$$

Le courant de densité de probabilité électronique est défini au point d'abscisse \vec{r} et à l'instant t par :

$$J(\vec{r}, t) = \frac{1}{2i} \left[\psi(\vec{r}, t)^* \frac{d\psi(\vec{r}, t)}{dr} + \psi(\vec{r}, t) \frac{d\psi^*(\vec{r}, t)}{dr} \right] \quad \text{e134}$$

Considérons la composante J_{η_0} du courant de densité de probabilité perpendiculaire à la surface $\eta_0 = \text{constante}$ telle que $\eta_0 \gg 1$. Au voisinage de l'axe (Oz), cette surface s'identifie au plan (xOy) perpendiculaire à cet axe en l'ordonnée $z_0 \ll -1$ telle que $\eta_0 = z_0$ en $\xi = 0$. Nous avons²⁷ :

$$J_{\eta_0} \approx i \left[\psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right] \quad \text{e135}$$

L'expression de la fonction d'onde est donnée par l'équation [e70] et l'on obtient²⁷ :

$$J_{\eta_0} \approx C_1 |\psi(\xi)|^2 \quad \text{e136}$$

C_1 étant une constante. Asymptotiquement, pour $z_0 \ll -1$, les expressions $P_{\text{exp}}(R)$ et $|\Psi_{\text{sim}}(\rho, z_0)|^2$ sont deux expressions approchées de J_{η_0} au voisinage de l'axe (Oz).

On obtient donc le photocourant électronique radial en fonction de ρ en traçant le nombre d'électron $\rho |\Psi_{\text{sim}}(\rho)|^2$ à une ordonnée z_0 donnée (généralement à plus de 20 000 u.a. de l'origine c'est-à-dire 1 μm) et on peut la comparer au photocourant radial expérimental $R P_{\text{exp}}(R)$.

$$\rho |\Psi_{\text{sim}}(\rho)|^2 \xrightarrow{z_0 \rightarrow -\infty} R P_{\text{exp}}(R) \quad \text{e137}$$

4.3.7 Potentiel absorbant

Sur les bords de la grille, une valeur nulle est imposée à la fonction d'onde, ce qui est équivalent à la rencontre d'un mur de potentiel. Dans les simulations numériques de propagation, les paquets d'ondes se réfléchissent donc sur les bords de la grille et l'onde réfléchie interfère avec l'onde incidente. Toute la propagation est alors brouillée par ce phénomène numérique parasite. Il est alors nécessaire d'arrêter la propagation du paquet d'ondes avant le bord de la grille. La méthode consiste à rajouter dans l'opérateur d'évolution un potentiel « absorbant ».

Le potentiel absorbant utilisé agit entre $r_{coupure} = 0,8 r_0$ et r_0 . Il évolue en fonction du carré de la distance par rapport à $r_{coupure}$.

$$V_{abs} = f \left(\frac{r - r_{coupure}}{r_0 - r_{coupure}} \right)^2 \quad \text{e138}$$

f est un paramètre à déterminer de façon à ce que le potentiel absorbant ne soit ni trop fort ni trop faible. En effet, si ce paramètre est trop élevé, le potentiel absorbant se comporte comme un mur de potentiel et une partie du paquet d'ondes est réfléchi en $r_{coupure}$. S'il est trop faible, le paquet d'ondes continuera à se propager jusqu'au bord de la grille puis se réfléchira en r_0 . Ce potentiel ne dépend que de r et donc se rajoute simplement dans la partie radiale de l'opérateur d'évolution, c'est-à-dire dans l'équation [e116].

4.3.8 Distance et durée de propagation

Pour un champ électrique de 600 V/cm, le rayon du point selle est de 2928 u.a. Comme on s'intéresse à l'éjection de l'électron de l'atome, il faut par conséquent propager au-delà du point selle, donc typiquement à $2 r_{ps}$ soit 6000 u.a. (0,32 μm). Afin de reproduire les résultats expérimentaux où le détecteur est à une distance macroscopique (plusieurs dizaines de centimètres), il faut augmenter le paramètre r_0 jusqu'à ce que le calcul converge. Typiquement pour un champ de 600 V/cm, entre E_{ps} et E_{dir} , la distance de propagation doit être de 30 000 u.a. pour pouvoir reproduire la situation asymptotique.

La durée de propagation est d'au moins $4 \Delta t_{pulse}$ puisque l'on crée l'impulsion initiale entre $t_{min} = -2 \Delta t_{width}$ et $t_{max} = 2 \Delta t_{pulse}$. Elle doit être assez longue pour pouvoir observer d'éventuelles récurrences dues aux périodes caractéristiques du système à savoir :

La période de Rydberg qui correspond à la période de l'orbite de l'électron de Rydberg à cette énergie :

$$T_R = 2\pi n^3 = 2\pi (2E)^{-3/2} \quad \text{e139}$$

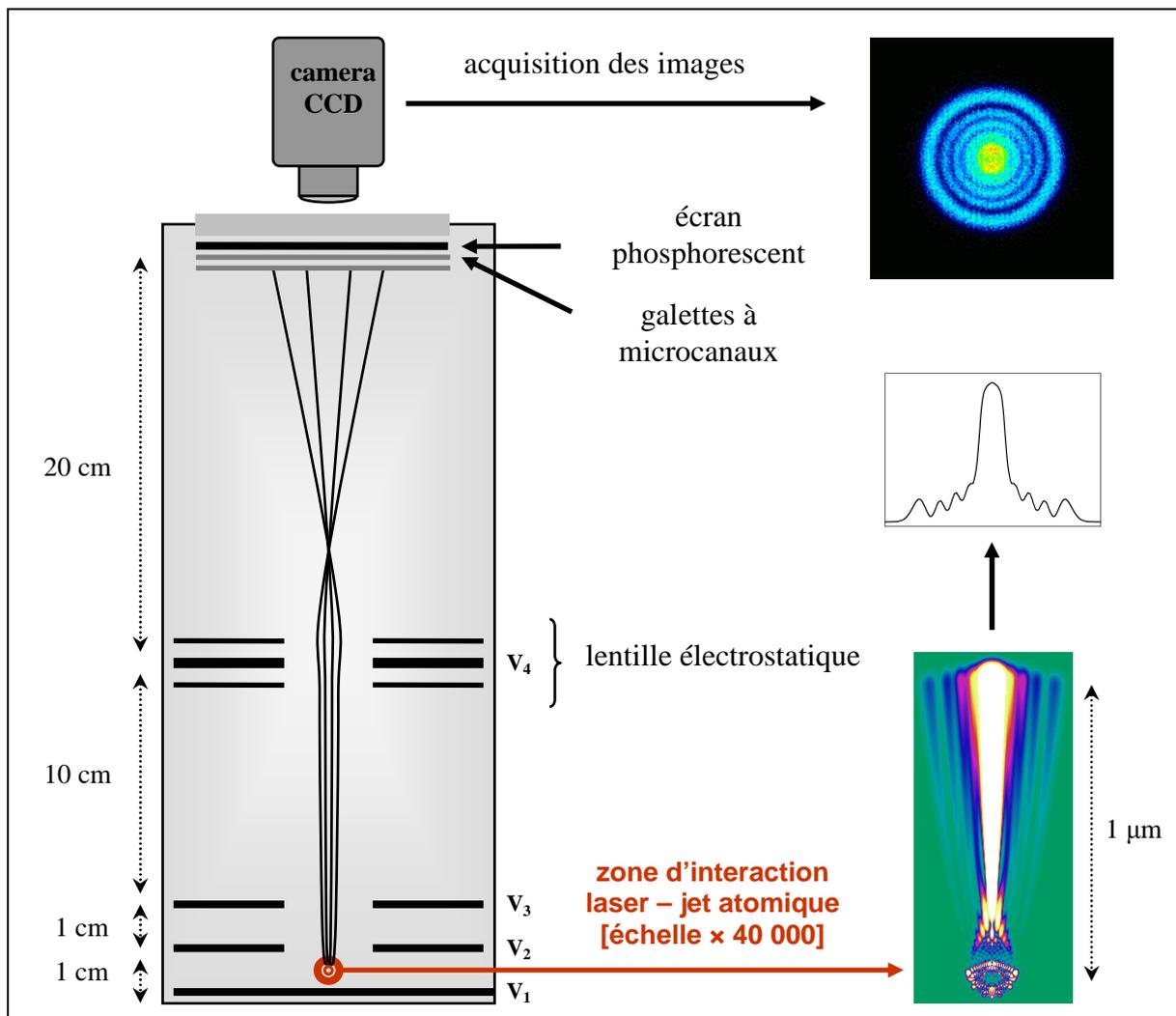
La période Stark qui correspond à la période de précession du moment orbital de l'électron dans le champ électrique F :

$$T_S = 2\pi \sqrt{\frac{3}{2}} n F \quad \text{e140}$$

Enfin la durée de propagation doit être suffisamment longue pour que le paquet d'ondes ait le temps de s'échapper de la grille. L'étude de la dynamique du système en fonction du temps, nous permettra de déterminer le temps nécessaire pour prendre en compte tous les effets.

4.4 Description de la dynamique électronique

Revenons au système physique que nous désirons simuler : un atome plongé dans un champ électrique extérieur excité par un photon au-dessus de son seuil d'ionisation. Nous allons créer notre paquet d'ondes à cette énergie et nous intéresser à la dynamique électronique dans ce potentiel en fonction de l'atome étudié en laissant de côté dans un premier temps la construction des interférences. Pour accéder à la dynamique du système nous avons créé et laissé se propager des impulsions électroniques de courtes durées (1 picoseconde). Nous nous attendons à retrouver toutes les caractéristiques de la dynamique classique mais aussi à voir des effets quantiques tels que l'effet tunnel ainsi que ceux dus à la présence d'un cœur électronique.



f38 : Schéma de principe d'un spectromètre à imagerie de type Velocity-Map équipé d'une lentille électrostatique. Une vue classique montre des trajectoires partant de la zone d'interaction et allant jusqu'au détecteur sensible en position. Une vue quantique montre le paquet d'ondes se propageant sur $1\ \mu\text{m}$ ainsi qu'une coupe radiale de photocourant.

4.4.1 Dynamique électronique dans l'hydrogène

Nous avons simulé la propagation d'une impulsion électronique de courte durée de forme gaussienne (1 picoseconde) dans le cas purement hydrogénoïde. Le champ électrique extérieur choisi est de 600 V/cm, ce qui correspond à une énergie de point selle de -150 cm^{-1} . La simulation est réalisée pour des états d'énergie de -120 cm^{-1} et -60 cm^{-1} , c'est-à-dire pour une énergie cinétique moyenne donnée initialement au paquet d'ondes respectivement de 30 cm^{-1} et 90 cm^{-1} . Les conditions initiales sont résumées dans le tableau ci-dessous :

t3 Données initiales		
Atome	hydrogène ($Z = 1$)	
Rayon de la grille	8000 u.a.	
Nombre de points radiaux	3000 points	
Pas spatial	De $8,89 \cdot 10^{-4}$ à 5,33 u.a.	
Largeur temporelle de l'impulsion	1 ps	
Durée de la propagation	56 ps	
Onde initiale	Onde s ($\ell = 0, m = 0$)	
Sommation sur les moments orbitaux	$\ell = 0$ à 300	
Champ électrique extérieur	600 V/cm	
Energie de point selle	-149.9 cm^{-1}	
Energies initiales	-120 cm^{-1}	-60 cm^{-1}
Energies cinétiques initiales	$\approx 30 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 90 \text{ cm}^{-1}$
Pas temporel	0,410 fs	0,427 fs
Période de Rydberg	4,104 ps	12,08 ps
Période Stark	28,95 ps	20,20 ps

Le temps de cohérence du paquet d'ondes est donc très court et les trajectoires ne vont interférer que si leur déphasage est inférieur à 1 ps. La cohérence spatiale est respectivement de 684 u.a. (pour une énergie cinétique de 30 cm^{-1}) et 1184 u.a. (pour une énergie cinétique de 90 cm^{-1}). Ainsi très peu d'interférences se créent lors de la propagation : nous pouvons discuter de la dynamique en analysant le courant d'électrons s'échappant de l'atome, et de l'aspect spatial du paquet d'ondes en différents instants de sa propagation.

(i) Simulation pour $E = -120 \text{ cm}^{-1}$

La figure [f39] représente la densité de probabilité électronique $\rho|\psi|^2$ dans le plan (ρ, z) . Nous avons choisi comme repère temporel le temps $t = 0.0 \text{ ps}$, cet instant

correspondant au sommet de la gaussienne temporelle de l'impulsion électronique initiale. Le calcul de propagation commence ici au temps $t_0 = -6.0$ ps. Deux séries d'images sont présentées : la série du haut (a) représente le paquet d'ondes instantané, tandis que la série du bas (b) montre le paquet d'ondes intégré de t_0 à t . En effet sur chacune des images l'intensité est renormalisée et seule la série d'images (b) permet de réaliser le poids relatif des différentes contributions temporelles du paquet d'ondes s'échappant de l'atome. D'un point de vue expérimental, en l'absence de résolution temporelle, on a accès uniquement au paquet d'ondes intégré au cours du temps.

(a) $t = -4.1$ ps

Au temps initial, le paquet d'ondes est isotrope, il se propage librement dans toutes les directions.

(a) $t = 4.1$ ps

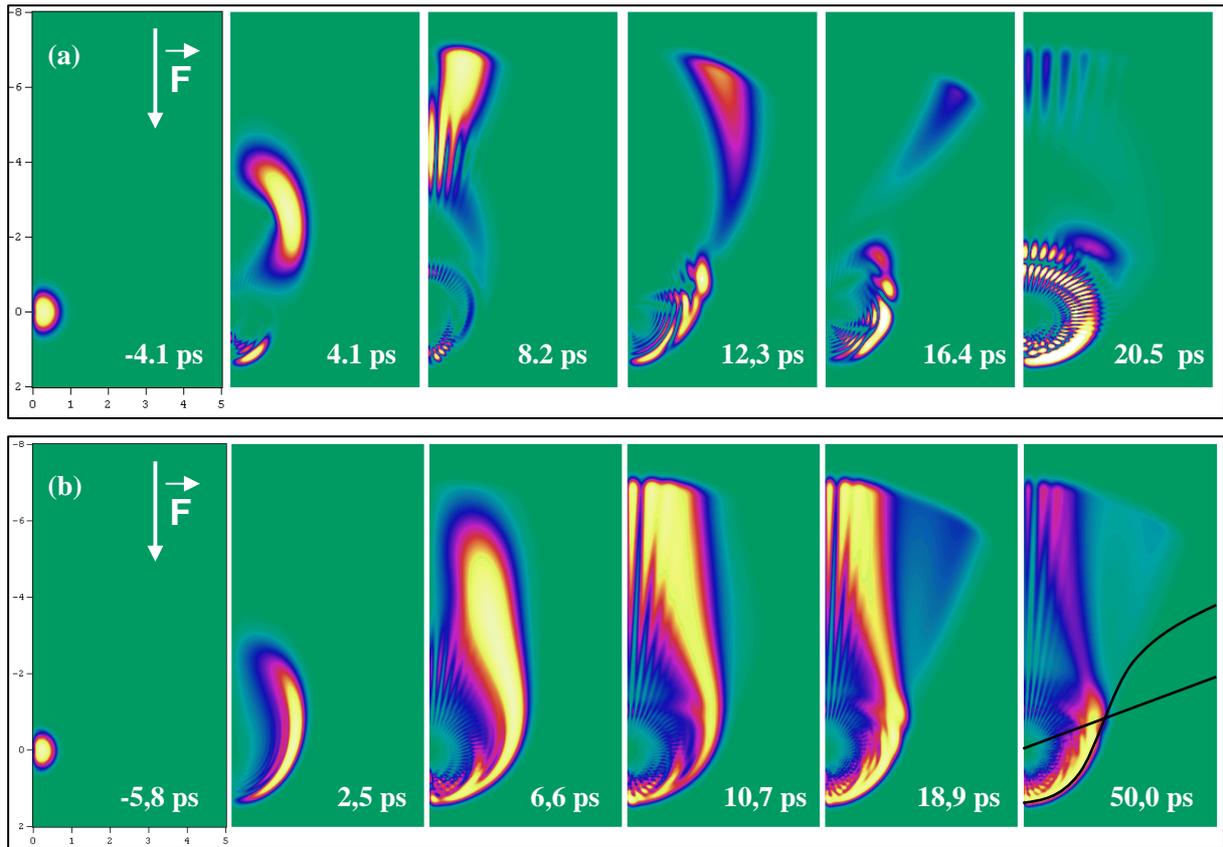
La partie du paquet d'ondes se propageant vers les abscisses z négatives en direction du point selle ne rencontre pas de barrière de potentiel infinie. Le paquet d'ondes sphérique s'ouvre et s'échappe par « ce trou » dans le potentiel en un lobe large et intense. Dans la direction opposée (abscisses z positives), le paquet d'ondes est réfléchi par le champ électrique.

(a) $t = 8.2$ ps

Le lobe intense a dépassé la région du point selle ($z = 2928$ u.a.) et s'échappe de l'atome. Immédiatement, une seconde contribution intense composée d'électrons réfléchis par le champ électrique s'échappe de l'atome. Elle se situe plus au centre (abscisses $\rho \rightarrow 0$) que la première. On remarque sur cette image la présence de probabilité sur un anneau de rayon 1000 unités atomiques. Il s'agit d'une partie du paquet d'ondes ayant été réfléchi par la barrière de potentiel finie au niveau du point selle. Cette partie du paquet d'ondes est piégée dans le potentiel.

(a) $t = 12.3, 16.4$ et 20.5 ps

Plusieurs contributions successives s'échappent de l'atome aux temps plus longs. Elles couvrent différentes régions de l'espace selon les délais. Elles sont très faibles par rapport aux deux premières contributions ($t = 8.2$ ps) et se situent respectivement soit sur l'extérieur ($t = 12.3$ et 16.4 ps) soit plutôt vers l'intérieur le long de l'axe (Oz) ($t = 20.5$ ps). Sur la dernière image (20.5 ps après l'excitation), il reste une forte densité de probabilité du côté des abscisses positives. La densité de probabilité maximale s'est accumulée au niveau du rayon classique dans un intervalle angulaire qui correspond aux angles d'éjection des trajectoires classiques fermées. Ainsi le paquet d'ondes reste piégé du côté des forts potentiels et correspond à une superposition d'états bleus.



f39 : (a) Densité de probabilité électronique $\rho|\psi|^2$ dans le plan (ρ, z) au cours du temps pour l'atome d'hydrogène et une impulsion électronique initiale de 1 ps.

(b) La densité de probabilité est intégrée au cours du temps afin de visualiser « le poids » relatif de chaque contribution. L'angle d'éjection critique et l'équipotentielle $E = -120 \text{ cm}^{-1}$ sont reportés sur la dernière image.

[les échelles sont en milliers d'unités atomiques]

(b) $t = 6.6 \text{ ps}$

On remarque que dès le début de la propagation ((b) $t = 6,6 \text{ ps}$), la densité de probabilité devient très faible dans une région circulaire près du noyau et qu'elle s'accumule à la distance de 1406 u.a. (rayon classique de l'électron à cette énergie dans ce potentiel). L'angle critique d'éjection pour une trajectoire classique est $\beta_c = 106^\circ$. L'équivalent classique de notre paquet d'ondes isotrope initial est de considérer que l'angle d'éjection des trajectoires électroniques est équiprobable dans toutes les directions. Ainsi toutes les trajectoires avec un angle initial inférieur à β_c , soit 59% d'entre elles, sont fermées. Ici les trajectoires ouvertes sont des trajectoires indirectes partant en direction du détecteur. En effet pour $E < E_{dir} = -116 \text{ cm}^{-1}$, il n'y a pas de trajectoires directes. Or ces trajectoires indirectes ainsi que les trajectoires fermées se réfléchissent sur la barrière de potentiel. C'est en ces points de rebroussement que la vitesse de l'électron est la plus faible (équivalent planétaire de l'aphélie). Il y a donc une

accumulation de densité de probabilité le long de la barrière de potentiel correspondant au rayon classique. Par contre dans la région centrale proche du noyau, la densité de probabilité décroît très vite. En effet, soit l'électron suit une trajectoire partant directement vers le détecteur, et donc ne revient jamais vers le noyau, soit il revient vers le noyau en suivant une trajectoire indirecte ou fermée, mais dans ce cas la force centrale coulombienne accélère son mouvement et au point de rebroussement proche du noyau, sa vitesse est élevée (équivalent planétaire du périhélie).

(b) $t = 10.7$ ps

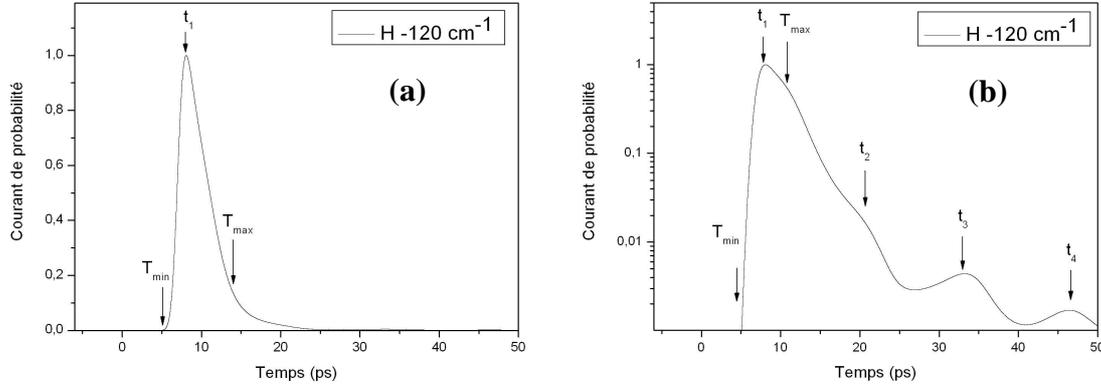
Cette image intégrée au cours du temps, nous donne un bon aperçu des deux premières contributions s'échappant de l'atome. La première contribution est dans le prolongement de l'accumulation de probabilité le long du rayon classique de l'électron à cette énergie initiale et possède un minimum le long de l'axe (Oz) c'est-à-dire pour les abscisses $\rho \rightarrow 0$. Elle correspond à des électrons s'échappant directement de l'atome. La seconde par contre, correspond à la partie du paquet d'ondes réfléchi par le champ électrique. On remarque la présence de lobes de maxima de probabilité pour toutes les abscisses ρ au niveau du point selle ($z = 2928$ u.a.), y compris au centre ($\rho \rightarrow 0$). C'est dans cette région du point selle, que le potentiel Coulomb + Stark a une forme particulière qui va beaucoup influencer les trajectoires électroniques et qui est à l'origine des différences radicales entre les microscopies de photoionisation et de photodétachement.

(b) $t = 18.9$ ps

Enfin aux temps plus longs, on remarque l'apparition de contributions retardées qui se caractérisent par la présence d'une densité de probabilité diffuse au-delà du point selle sur l'extérieur de l'image. Par analogie avec l'approche classique, il s'agit d'électrons ayant passé plus de temps dans des régions proche du noyau, c'est-à-dire ayant subi une interaction coulombienne plus longue et plus importante. Ces trajectoires ont été diffusées par le potentiel coulombien et ont été réfléchies plusieurs fois par le champ électrique. Elles ont donc perdu leur « direction » initiale. Contrairement au paquet d'ondes s'échappant directement au-delà du point selle, cette partie très retardée ne s'échappe pas avec une direction privilégiée mais dans un intervalle angulaire beaucoup plus large.

La figure [f40] représente le courant de densité de probabilité en fonction du temps en échelles des ordonnées linéaire (a) et logarithmique (b). Ce courant de probabilité est calculé à 6000 u.a. de l'origine donc après le point selle (2928 u.a.). Le flux présente un pic au temps $t_1 = 8,08$ picosecondes et une asymétrie temporelle avec une queue jusqu'à plus de 20 picosecondes après le début de la propagation. En échelle logarithmique, on s'aperçoit qu'il

existe trois pics secondaires de très faible intensité aux temps $t_2 = 20,7$ $t_3 = 33,2$ et $t_4 = 46,6$ ps.



f40 : 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)].

Les conditions initiales sont telles que $E < E_{dir} = -116 \text{ cm}^{-1}$. Classiquement, il y a donc deux types de trajectoires : des trajectoires ouvertes de type indirect s'échappant dans un angle de 74° autour de l'axe (Oz), et des trajectoires fermées (angles entre 0° et 106° autour de l'axe (Oz)). Dans ces directions, le paquet d'ondes reste piégé dans le potentiel et ne peut s'échapper que par effet tunnel.

L'onde la plus rapide est celle qui correspond classiquement à une trajectoire émise le long de l'axe (Oz). En négligeant l'attraction coulombienne, un électron éjecté avec un angle β par rapport à (Oz) mettrait pour traverser la grille le temps T suivant :

$$T = \frac{\sqrt{2\varepsilon_0 \cos \beta} + \sqrt{2\varepsilon_0 \cos^2 \beta + 2FL}}{F} \quad \text{e141}$$

avec $\varepsilon_0 = 30 \text{ cm}^{-1}$ l'énergie cinétique initiale de cet électron et $L = 6000 \text{ u.a.}$ Pour l'angle $\beta = \pi$ (en direction du détecteur), ceci nous donne $T = 5.0 \text{ ps}$ et correspond bien au front montant du premier pic (T_{min}). De même nous avons noté $T_{max} = 11.9 \text{ ps}$ sur les figures, le temps que mettrait un électron de trajectoire parabolique éjecté selon l'angle critique. En comparant cette figure aux images du paquet d'ondes précédentes [f39], on remarque que le sommet du pic principal correspond ici à la première contribution du paquet d'ondes s'échappant de l'atome, c'est-à-dire à cette large frange brillante centrale. Les deux autres contributions, intérieure et extérieure au lobe central, dues aux électrons essentiellement

diffusés par le noyau sont responsables de l'asymétrie temporelle du pic principal du courant électronique sortant [f40 (a)].

Les pics secondaires que l'on peut voir sur le graphe logarithmique [f40 (b)] sont par contre issus d'un effet quantique. Dans l'atome d'hydrogène, il n'y a pas de défauts quantiques, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de termes de couplages dans les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger près du noyau. On dit alors qu'il n'y a pas de couplage entre les différents canaux paraboliques. Un paquet d'ondes électronique formé à partir de la photoionisation de l'hydrogène dans un champ électrique sera donc constitué de plusieurs ondes périodiques qui oscillent dans les différents canaux paraboliques. Pour des énergies $E \geq E_{ps}$, il existe des canaux (correspondants à de petits nombres quantiques paraboliques n_1) dans lesquels l'électron va s'échapper de l'atome, ainsi que des canaux (correspondants à de grands n_1) où l'électron est lié et ne peut s'échapper que par effet tunnel ⁶⁸.

Plus il y a d'énergie dans la coordonnée ξ (plus le nombre de nœuds n_1 est grand), moins il y a d'énergie disponible le long de la coordonnée η pour pouvoir s'échapper au-dessus de la barrière de potentiel. Lorsque n_1 augmente le taux d'électrons s'échappant par effet tunnel décroît et plus le temps de vie de l'état correspondant s'accroît. Le comportement d'un paquet d'ondes dans le cas hydrogénoïde peut donc être décrit de la façon suivante : la partie du paquet d'ondes avec un nombre de nœuds assez petits pour ne pas avoir besoin de s'échapper par effet tunnel de l'atome correspondra à des ondes partant près du noyau et s'échappant par-dessus la barrière (finie) de potentiel en direction du détecteur avec une probabilité proche de un. L'autre partie du paquet d'ondes ayant un nombre de nœuds n_1 trop grand correspondra à des ondes partant près du noyau et allant en direction de la barrière. Parce qu'elle n'a pas assez d'énergie pour la franchir, la plus grande partie de l'onde va être réfléchie vers des ordonnées η petites, tandis qu'une petite partie de l'onde va traverser la barrière de potentiel par effet tunnel en direction du détecteur. La partie réfléchie repart en direction des ordonnées $\eta \rightarrow 0$ où elle est à nouveau réfléchie totalement vers les grands η dans le même canal parabolique.

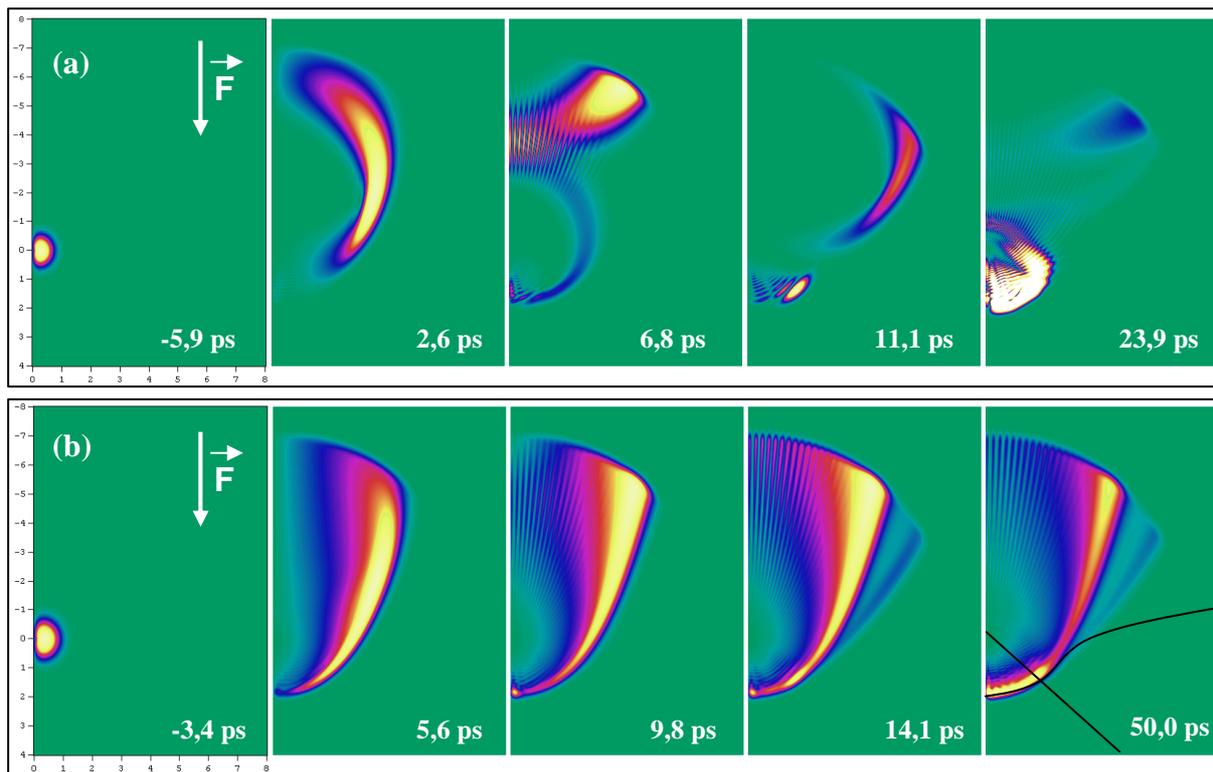
Ainsi le courant d'électrons sortant de l'atome aura un premier pic correspondant aux électrons s'échappant directement de l'atome puis une succession de pics différés dans le temps et correspondant à des ondes ayant traversé le potentiel par effet tunnel. La probabilité pour le paquet d'ondes de s'échapper par effet tunnel est bien moindre que celle de s'échapper directement au-dessus de la barrière de potentiel. Le flux total est donc constitué d'un seul pic dominant. Les pics suivants existent mais leur intensité est extrêmement faible. Sur le graphe à l'échelle logarithmique [f40 (b)], ils arrivent successivement aux temps $t_2 = 20.7$ $t_3 = 33.2$ et $t_4 = 46.6$ ps. Leur périodicité est donc respectivement de $\tau_2 = 12.0$ ps $\tau_3 = 12.6$ et $\tau_4 = 13.2$ ps.

(ii) Simulation pour $E = -60 \text{ cm}^{-1}$

A plus haute énergie (les électrons ont ici une énergie cinétique initiale de 90 cm^{-1}), on observe des différences significatives dans la propagation de la fonction d'onde [f41]. Le paquet d'ondes se réfléchit de la même façon sur le champ électrique. La densité de probabilité s'accumule le long du rayon classique, et un large lobe extérieur se forme. Cependant celui-ci s'écarte de l'axe (Oz) contrairement à ce qui se passait à plus basse énergie. En effet l'ouverture dans le potentiel Coulomb + Stark est beaucoup plus large à cette énergie et la région du point selle a beaucoup moins d'influence sur les trajectoires électroniques. A cette énergie, les électrons peuvent s'échapper du potentiel dans un angle de 133° autour de l'axe (Oz) et il y a coexistence entre trajectoires directes et indirectes ($E > E_{dir} = -116 \text{ cm}^{-1}$).

De même que pour le calcul à -120 cm^{-1} , au-delà du point selle, la densité de probabilité s'accumule d'abord sur un large lobe extérieur qui correspond à des trajectoires s'échappant directement de l'atome ((a) $t = 2.6 \text{ ps}$). Puis apparaît une contribution intérieure composée de trajectoires réfléchies par le champ électrique ((a) $t = 6.8 \text{ ps}$). Remarquons à cet instant la présence d'un anneau de rayon $r = 2500 \text{ u.a.}$ qui correspond à la partie du paquet d'ondes piégée dans le potentiel. Enfin apparaissent de faibles contributions composées d'électrons ayant diffusé sur le potentiel coulombien ((a) $t = 11.1$ et $t = 23.9 \text{ ps}$).

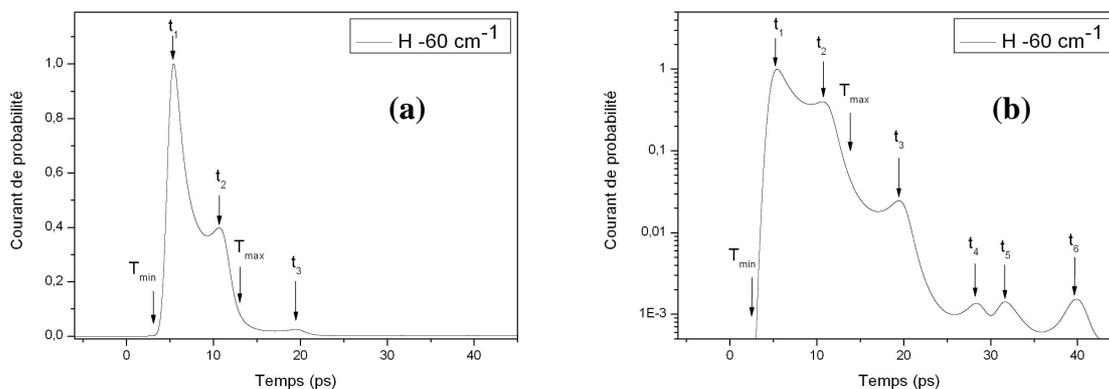
La dernière image ((b) $t = 50.0 \text{ ps}$), nous permet de comparer les intensités des différentes contributions. Ainsi le lobe le plus intense est constitué du paquet d'ondes s'échappant directement de l'atome en direction du détecteur et est dans le prolongement du rayon classique. A l'intérieur de ce lobe, le long de l'axe (Oz), se trouve la partie du paquet d'ondes s'échappant après une première réflexion sur le champ électrique tandis qu'à l'extérieur de ce lobe intense, se trouvent des contributions beaucoup plus faibles et très retardées. Une petite partie du paquet d'ondes reste piégée dans le potentiel. L'analogie classique nous permet de dire qu'elle correspond à des trajectoires fermées éjectées dans un angle de 47° autour de l'axe (Oz) et qu'elles représentent 26% de l'ensemble des trajectoires.



f41 : (a) Densité de probabilité électronique $\rho|\psi(\rho, z)|^2$ au cours du temps pour l'atome d'hydrogène et une impulsion électronique initiale de 1 ps.

(b) La densité de probabilité est intégrée au cours du temps afin de visualiser « le poids » relatif de chaque contribution. L'angle critique et l'équipotentielle $E = -60 \text{ cm}^{-1}$ sont reportés sur la dernière image. [Les échelles sont en milliers d'unités atomiques]

La figure [f42] présente le courant de probabilité au cours du temps à une distance de 6000 u.a. On remarquera la présence de deux pics principaux t_1 et t_2 aux temps 5,4 et 10,7 ps.



f42 : Flux d'électrons au cours du temps pour l'atome d'hydrogène et une impulsion initiale de 1 picoseconde [échelle des ordonnées linéaire (a) et logarithmique (b)].

Classiquement, en ne prenant en compte que les trajectoires balistiques dans le champ électrique extérieur, le temps T que met l'électron pour s'échapper est de 3.8 ps pour la trajectoire émise le long de (Oz) (T_{\min}) en direction du détecteur et de 12.8 ps pour une trajectoire émise selon $\beta = \beta_c = 47,2^\circ$ (T_{\max}). Le premier pic correspond classiquement à des trajectoires partant directement vers le détecteur et le second à des trajectoires réfléchies une fois par le champ électrique. A cette énergie, il y a cohabitation entre deux types de trajectoires ouvertes : des trajectoires directes et des trajectoires indirectes. On remarque cependant que la dynamique d'éjection s'explique essentiellement avec la réflexion ou non des trajectoires par le champ électrique, ce qui dédouble le pic principal en deux temps d'arrivée t_1 et t_2 .

Sur le graphe à l'échelle logarithmique, on remarquera que le courant de probabilité est en fait composé au-delà de 12.8 ps de quatre autres pics. Il s'agit de l'effet tunnel pour les deux premières contributions. Ainsi l'onde directe qui s'est réfléchiée au temps $t_1 = 5.4$ ps sur la barrière finie du point selle va donner les contributions tunnel aux temps $t_3 = 19.4$ ps et $t_5 = 31.7$ ps. De même l'onde réfléchiée par le champ électrique et réfléchiée par la barrière finie au temps $t_2 = 10.7$ ps va donner les contributions tunnel aux temps $t_4 = 28.4$ ps et $t_6 = 39.9$ ps.

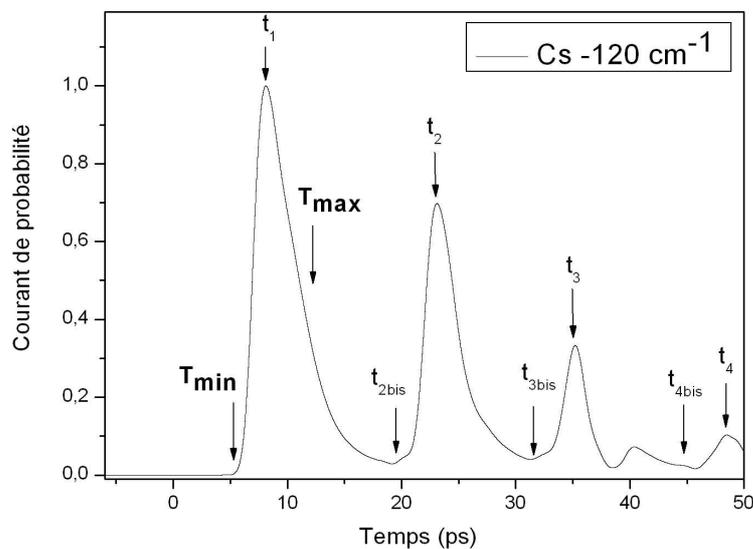
La cohérence du paquet d'ondes est de 1 ps. Ces différents types de trajectoires (directes, réfléchies une ou plusieurs fois par le champ électrique) ont des déphasages supérieur à 5 ps. Elles ne vont donc pas interférer entre elles.

4.4.2 Dynamique dans un atome non hydrogénoïde avec un pulse court

Si l'on considère la photoionisation d'un atome autre que l'hydrogène (lithium, césium,...), où les défauts quantiques ne sont pas nuls contrairement à l'hydrogène, il existe un couplage entre les différents canaux paraboliques, le cœur électronique brisant la symétrie parabolique pour l'électron de valence. Cette différence change la dynamique du paquet d'ondes dans le sens où elle donne naissance à une troisième voie d'ionisation du système⁶⁸.⁶⁹ Considérons la partie du paquet d'ondes piégée dans le potentiel parce que n'ayant pas assez d'énergie dans la direction η pour s'échapper. Après avoir diffusé sur le noyau, une partie du paquet d'ondes se retrouvera dans des canaux de nombre n_1 suffisamment petit pour s'échapper au-dessus de la barrière de potentiel. Ainsi le flux électronique sortant sera composé d'un premier pic d'électrons s'échappant directement de l'atome, de pics retardés provenant d'ondes s'approchant de la barrière et la traversant par effet tunnel, ainsi que de pics retardés provenant d'ondes diffusées par le noyau d'un canal ν_1 fermé à un autre canal ν_1' ouvert et s'échappant ainsi de l'atome par-dessus la barrière de potentiel. Le mode

principal d'éjection de l'atome est surtout dû à la diffusion du paquet d'ondes par le noyau dans des canaux classiquement ouvert, beaucoup plus que par l'effet tunnel. Ainsi pour les pics retardés, le flux électronique nous donne une mesure de la probabilité relative de trouver l'électron proche du noyau dans un état de moment angulaire suffisamment petit pour pouvoir diffuser dans un canal classiquement ouvert par rapport à la probabilité pour l'électron de s'échapper directement au-dessus de la barrière de potentiel ⁶¹.

(i) Simulation pour $E = -120 \text{ cm}^{-1}$



f43 : Flux d'électrons à une distance de 7000 u.a. suite à la photoionisation d'un atome de césium par une impulsion laser de 1 ps dans un champ électrique de 600 V/cm. On remarquera que le premier pic est le plus intense. Les pics suivants arrivent avec une périodicité entre 12 et 15 ps. Ils correspondent à des ondes qui ont diffusé successivement une, deux et trois fois sur le noyau. On remarquera aussi la présence de pics correspondant à la contribution tunnel.

Ainsi le courant de probabilité du graphe [f43] est la somme de ces deux voies principales d'ionisation : un premier pic au temps $t_1 = 8.1 \text{ ps}$ identique au cas de l'hydrogène, et une succession de pics retardés aux temps $t_2 = 23.1 \text{ ps}$, $t_3 = 35.2 \text{ ps}$ et $t_4 = 48.5 \text{ ps}$. On remarquera que le flux d'électron s'échappe à des périodes régulières de l'atome (environ 13 ps). Cette période correspond au temps que met l'électron pour effectuer une précession complète de son moment orbital. En effet, les électrons doivent revenir vers le noyau dans des orbites de faible moment orbital qui correspondent à des orbites électroniques qui s'approchent voire pénètrent le cœur électronique. Plus les défauts quantiques sont importants, plus l'influence du nuage électronique brise la symétrie parabolique puisque le

potentiel vu par l'électron de valence s'éloigne du cas purement coulombien. L'électron a alors d'autant plus de chance de diffuser dans un autre canal.

Il est possible de calculer les temps de récurrences de ces pics secondaires dans le flux sortant. Le paquet d'ondes qui est à l'origine une onde s, est une superposition cohérente d'états Stark dans le continuum. Au moment de l'excitation le moment angulaire est $\ell = 0$, mais à cause du champ électrique statique, le moment angulaire va osciller. La période de précession du moment angulaire est donnée par l'écart en énergie entre les états Stark. Cet écart en énergie pour l'hydrogène peut-être calculé⁸, ε étant l'énergie réduite :

$$\Delta E = \frac{2\pi\sqrt{-2\varepsilon}}{3} F^{-3/4} \left(\varepsilon = -\frac{E}{\sqrt{F}} \right) \quad \text{e142}$$

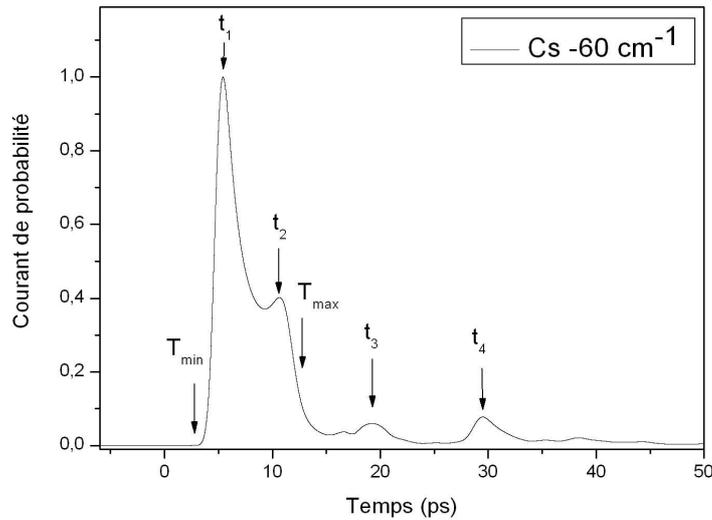
Ceci donne comme temps de récurrence

$$\tau = \frac{2\pi}{\Delta E} = \frac{2\pi\sqrt{-2\varepsilon}}{3} F^{-3/4} \quad \text{e143}$$

Bien que cette équation soit obtenue pour l'hydrogène, elle est aussi une bonne approximation pour un métal alcalin. Les temps de récurrence des pics secondaires sont respectivement de $t_2 - t_1 = 15,0$ ps, $t_3 - t_2 = 12,1$ ps, $t_4 - t_3 = 13,3$ ps. On retrouve donc bien la période de précession du moment angulaire qui est $\tau = 14,36$ ps. Enfin, la contribution tunnel est toujours présente bien que très inférieure aux deux autres voies d'ionisation. Elle intervient aux temps $t_{2\text{bis}} = 20,2$ ps, $t_{3\text{bis}} = 32,4$ ps et $t_{4\text{bis}} = 45,2$ ps.

(ii) Simulation pour $E = -60 \text{ cm}^{-1}$

Lorsque l'énergie cinétique initiale est plus élevée [f44], la partie du paquet d'ondes piégée dans le potentiel est relativement moins importante et la contribution due à la diffusion par le cœur électronique dans des canaux ouverts (temps $t_3 = 19,2$ ps et $t_4 = 29,5$ ps) devient petite par rapport aux deux premiers pics (trajectoires s'échappant directement en direction du point selle et trajectoires réfléchies une fois par le champ électrique).



f44 : Flux d'électrons au cours du temps dans l'atome de césium et un pulse laser de 1 picoseconde. L'énergie cinétique initiale du paquet d'ondes est de 90 cm^{-1} .

Les trajectoires qui étaient fermées dans le cas hydrogénoïde, avaient une probabilité de s'échapper par effet tunnel très faible voire quasi-nulle. Dans le cas de l'atome de césium, la troisième voie d'ionisation est d'autant plus importante lorsqu'une grande partie du paquet d'ondes initial est piégé [f43]. On s'attend à ce que l'effet des collisions électron – électron soit très important juste au-dessus du seuil lorsque l'on donne très peu d'énergie cinétique au photoélectron.

4.4.3 Conclusion sur la dynamique électronique

Le paramètre de la largeur temporelle de l'impulsion initiale donne le temps de cohérence du système. Afin de reproduire les résultats expérimentaux en microscopie de photoionisation, les simulations quantiques doivent donc créer un paquet d'ondes pendant un intervalle de temps suffisamment long afin de faire interférer entre elles toutes les trajectoires électroniques.

Avec cette description de la dynamique électronique pour des excitations plus ou moins longues et en calculant le flux d'électrons, nous avons pu déduire les déphasages entre les différents types de trajectoires. Entre les trajectoires s'échappant directement vers le détecteur et les trajectoires réfléchies une fois par le champ électrique, le décalage est typiquement de quelques picosecondes. Les électrons s'échappant par effet tunnel ou diffusant sur le cœur électronique (pics secondaires), mettent en revanche beaucoup plus de

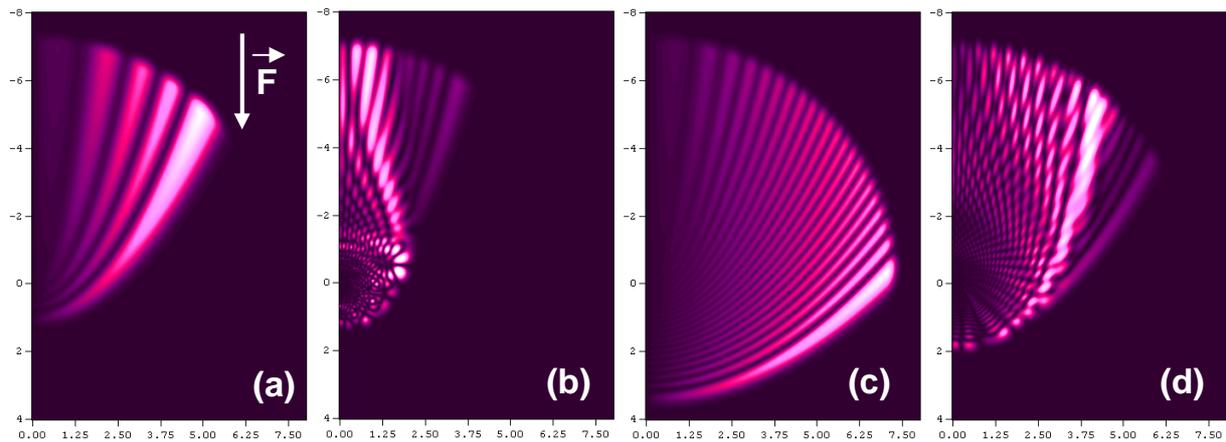
temps et s'échappent de l'atome jusqu'à plusieurs dizaines de picosecondes après le pic principal.

Avec un pulse laser court (inférieur à 10 ps), le temps de cohérence de l'excitation est bien trop court pour que toutes ces contributions interfèrent. Ainsi les images présentées dans ce paragraphe sont des superpositions incohérentes d'interférences partielles (entre des ondes de même nature (directes, réfléchies une fois par le champ électrique, diffusées par le cœur électronique, tunnel etc..). Ces images ne correspondent donc pas totalement aux expériences de microscopie de photoïonisation que nous voulons simuler. Expérimentalement, la résolution du laser est en général, au mieux, de 1 dixième de cm^{-1} soit 53 ps de temps de cohérence pour le faisceau. Nous venons de voir que le délai entre les différents types de trajectoires est, au maximum de quelques dizaines de picosecondes. Dans le paragraphe suivant, nous prendrons des impulsions initiales de 100 ps, de façon à ce que le paquet d'ondes ait une cohérence temporelle suffisante pour faire interférer toutes les trajectoires. Avec une impulsion très longue, la figure d'interférence devient stationnaire et l'on abandonne ainsi l'aspect dynamique pour observer la construction des interférences. En semi-classique, le problème ne posait pas puisque l'on faisait interférer toutes les trajectoires classiques ouvertes.

4.5 Construction des interférences électroniques

Nous allons dans un premier temps revenir sur le cas du photodétachement, afin de discuter de la façon dont se propage le paquet d'ondes initial en présence du seul champ électrique, et de décrire comment se forment les interférences.

4.5.1 Cas du photodétachement



f45 Comparaison pour la propagation d'un paquet d'ondes en tenant compte ou non de l'interaction entre l'électron et l'ion résiduel. $F = 600 \text{ V/cm}$.

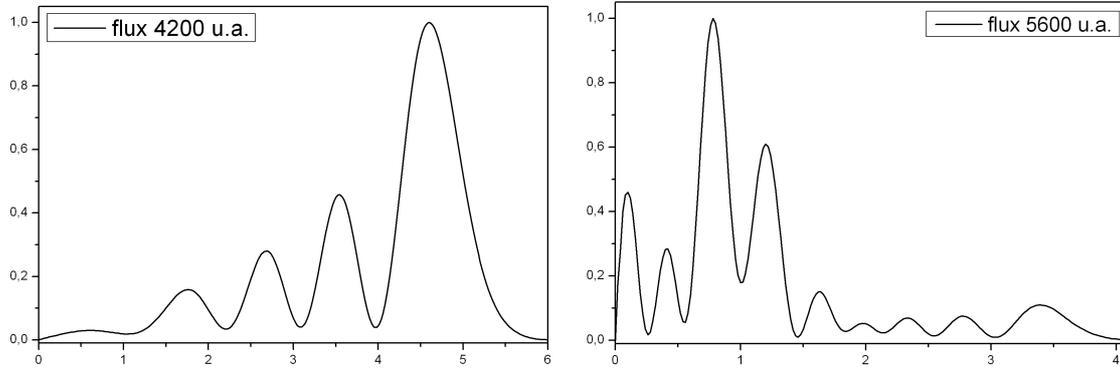
[Les échelles sont en milliers d'unités atomiques].

- (a) Photodétachement $E_{\text{cinétique}} = 30 \text{ cm}^{-1}$ (b) Photoïonisation $E_{\text{cinétique}} = 30 \text{ cm}^{-1}$
(c) Photodétachement $E_{\text{cinétique}} = 90 \text{ cm}^{-1}$ (d) Photoïonisation $E_{\text{cinétique}} = 90 \text{ cm}^{-1}$

Sur la figure [f45] nous comparons des propagations de paquet d'ondes pour deux énergies cinétiques initiales différentes, respectivement 30 et 90 cm^{-1} . Ce calcul a été réalisé dans le cas de l'hydrogène. Sur les images (a) et (c), on ne tient compte que du champ électrique extérieur, ce qui revient à simuler la propagation d'un paquet d'ondes suite au photodétachement de l'électron ; tandis que sur les images (b) et (d), on tient compte en plus de l'interaction avec l'ion résiduel, ce qui revient à simuler le cas de la photoïonisation.

Le champ électrique a pour effet d'« ouvrir » le paquet d'ondes initialement sphérique du côté des abscisses z négatives et il se forme des lobes de densité de probabilité intense qui sont les prémices des franges d'interférence mesurées sur le détecteur [f45 (a) et (c)]. Leur nombre augmente continûment en fonction de l'énergie cinétique donnée à l'électron.

Sur la figure [f46] est présentée une coupe radiale de photocourant respectivement dans le cas du photodétachement (a) et de la photoionisation (b).



f46 Coupe radiale de photocourant.

(Les échelles des abscisses sont en milliers d'unités atomiques)

(a) Photodétachement $E_{cinétique} = 30 \text{ cm}^{-1}$

(b) Photoionisation $E_{cinétique} = 30 \text{ cm}^{-1}$

On retrouve bien sur la figure [f46 (a)] lorsque $L \gg 1$, l'expression de la densité de courant dans l'approximation du détecteur éloigné en photodétachement ⁷⁰.

$$J(\rho) = j_0 Ai^2 \left[\left(\frac{1}{2F} \right)^{-1/3} \left(\frac{\rho^2}{4L} + \frac{\varepsilon}{F} \right) \right] \quad \text{e144}$$

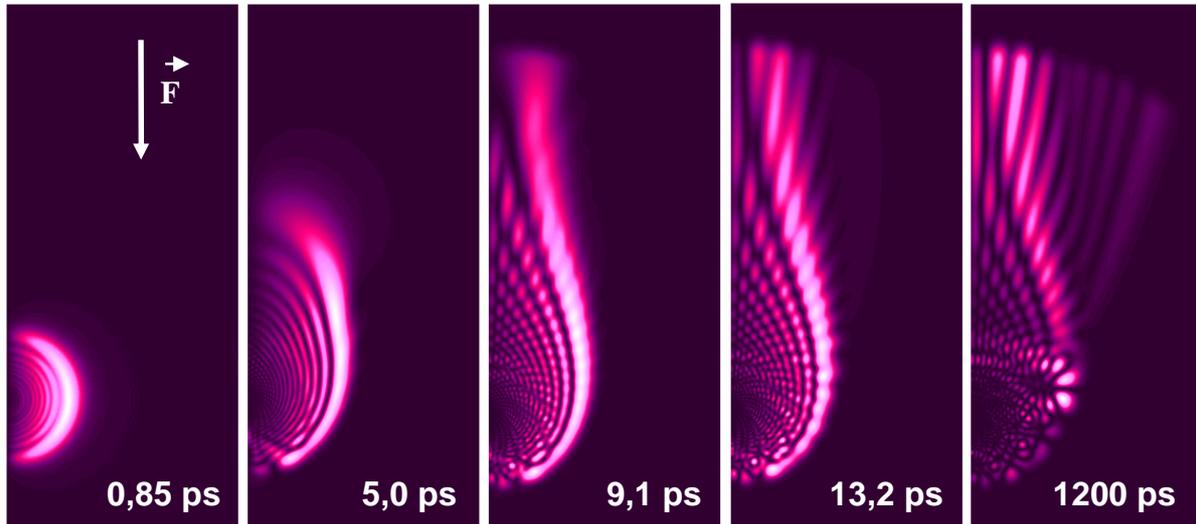
Avec F le champ électrique, $L (>> 1)$ la distance origine-détecteur et ε l'énergie cinétique.

Sur les images [f45] (b) et (d), on s'aperçoit que la diffusion sur le potentiel coulombien a pour effet de créer une multitude de nœuds d'intensité. Le photocourant radial n'est plus le carré d'une fonction d'Airy [f46 (b)], mais a une structure complexe.

4.5.2 Dynamique et interférences avec un pulse laser long

La figure [f47] montre la propagation d'un paquet d'ondes créé à l'énergie -120 cm^{-1} dans un champ de 600 V/cm dans le cas de l'hydrogène. Les conditions initiales sont identiques à celle de la figure [f39] sauf en ce qui concerne la durée de l'impulsion initiale qui

est ici de 100 picosecondes. L'énergie cinétique initiale du paquet d'ondes est de 30 cm^{-1} , la cohérence spatiale du paquet d'ondes est donc ici de 68 350 u.a., donc bien supérieure à la taille de la grille (8000 u.a.), nous observons donc des interférences sur l'ensemble de l'image.



f47 : Densité de probabilité $\rho|\psi(\rho, z)|^2$ intégrée au cours du temps pour l'atome d'hydrogène. Le paquet d'ondes est créé avec une impulsion électronique de 100 picosecondes à une énergie initiale de -120 cm^{-1} . Les temps sont indiqués par rapport au début de la propagation.

Le paquet d'ondes initial est à symétrie sphérique. Il est constitué d'ondes s créées en chaque instant pendant 100 ps. Aux premiers instants, il se propage comme un paquet d'ondes libre. Les ondes de vitesses de phase différentes interfèrent entre elles et le train d'ondes se structure radialement (image à $t = 0.85 \text{ ps}$).

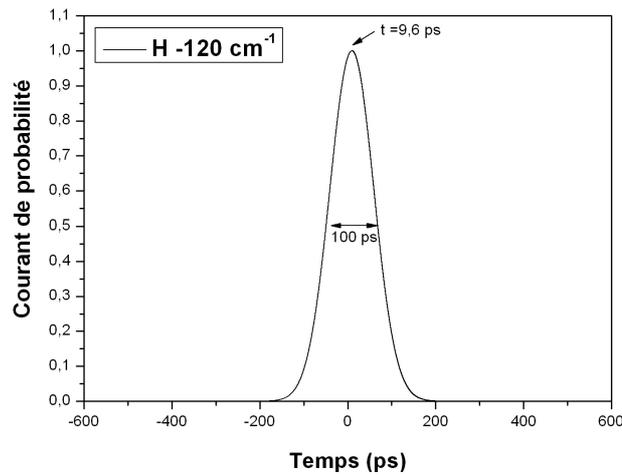
Le paquet d'ondes se propage ainsi jusqu'à ce qu'il rencontre la barrière de potentiel infinie du côté des abscisses z positives et la barrière finie franchissable classiquement du côté des abscisses z négatives. Le paquet d'ondes se structure alors dans tout l'espace classiquement accessible à cette énergie pour des abscisses z allant du rayon classique du côté des z positifs au rayon de point selle du côté des z négatifs (image à $t = 5.0 \text{ ps}$). Il se crée des interférences entre ondes réfléchies et ondes incidentes sur la barrière de potentiel. Il y a alors apparition de nœuds dans le paquet d'ondes que nous qualifions de nœuds radiaux. Ces nœuds dépendent de la forme spécifique du potentiel.

L'effet du champ électrique est de projeter le paquet d'ondes en direction des abscisses z négatives. Ainsi le paquet d'ondes qui forme une structure plus ou moins concentrique, s'ouvre du côté du point selle. Le maximum de densité de probabilité le long du rayon classique forme une large frange brillante et celle-ci se propage au-delà du point selle (image $t = 9,1$ ps).

Du côté de la barrière infinie, le paquet d'ondes réfléchi va diffuser dans le potentiel coulombien. Il se forme alors un second système d'interférence. Au fur et à mesure que les ondes diffusées par le noyau se propagent, l'ensemble du paquet d'ondes se structure en ce que nous qualifions d'interférences angulaires. Les nœuds angulaires apparaissent donc dans les franges radiales au niveau du point selle. Il se forme alors des franges qui vont se propager jusqu'au détecteur (image à $t = 13,2$ ps). Il est à noter que c'est cette partie du paquet d'ondes ayant diffusé sur le noyau qui forme les franges à l'extérieur de la frange brillante (image à $t = 1200$ ps).

Ces nœuds radiaux et angulaires visibles en coordonnées cartésiennes viennent de la quantification de la fonction d'onde dans le potentiel Coulomb + Stark. Dans la direction parabolique ξ les ondes sont confinées et forment un nombre de nœuds n_1 qui dépend de leur énergie. Dans la direction η , une grande partie du paquet d'ondes est libre et se propage en direction du détecteur. Néanmoins, certaines ondes n'ayant pas assez d'énergie dans cette direction restent confinées et forment un nombre de nœuds n_2 . Elles correspondent à la partie du paquet d'ondes qui reste piégée dans le potentiel. Cette densité de probabilité se structure au cours du temps et correspond aux états Stark présents dans le continuum à cette énergie.

La figure [f48] présente le courant de probabilité s'échappant de l'atome en fonction du temps. Le flux sortant est la convolution entre l'impulsion initiale et la dynamique du système. Puisque l'impulsion initiale est beaucoup plus longue que les délais entre les différentes contributions principales et retardées, le courant de probabilité est donc symétrique et est une gaussienne de largeur à mi-hauteur 100 ps décalée du temps moyen que met le paquet d'ondes pour s'échapper de l'atome soit ici 9.6 ps.



f48 : Flux d'électrons au cours du temps pour l'atome d'hydrogène et un impulsion initiale de 100 picosecondes.

4.5.3 Apparition des franges d'interférence au-dessus du point selle

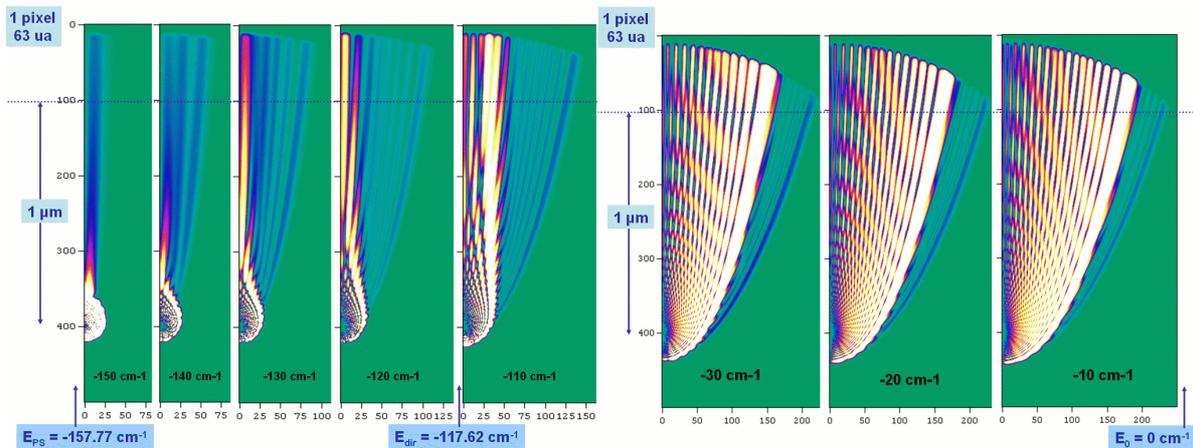
Sur la figure [f49], est représentée une série de propagations de paquet d'ondes pour différentes énergies allant du point selle jusqu'à la limite d'ionisation en champ nul. Les données initiales sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

t4 Données initiales	
Atome	hydrogène ($Z = 1$)
Rayon de la grille	30000 u.a.
Nombre de points radiaux	5000 points
Pas spatial	De $1,2 \cdot 10^{-3}$ à 12 u.a.
Largeur du pulse laser	100 ps
Durée de la propagation	1200 ps
Onde initiale	Onde s ($\ell = 0, m = 0$)
Champ électrique extérieur	615 V/cm
Energie de point selle E_{ps}	$-151,77 \text{ cm}^{-1}$
Seuil direct E_{dir}	$-117,62 \text{ cm}^{-1}$

Nous avons vu que pour des abscisses z comprises entre r_c et $-r_{ps}$, le paquet d'ondes se structure en anneaux concentriques. Chaque anneau est lui-même composé de ventres et de nœuds. Ces interférences sont dues au fait que le paquet d'ondes est partiellement piégé dans cette région et que ses fonctions d'ondes sont quantifiées dans ce

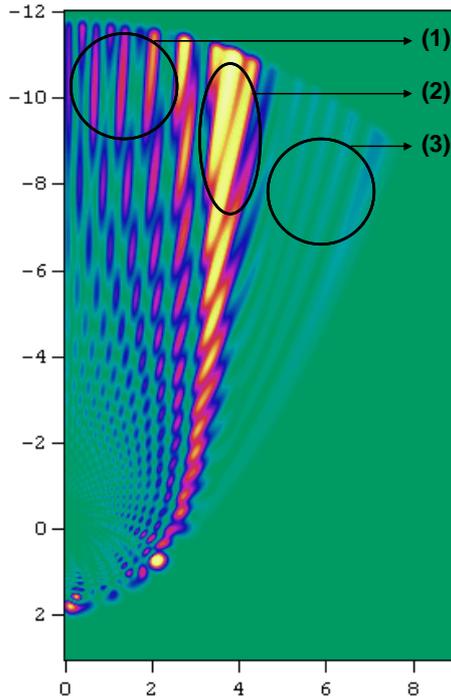
potentiel. Nous allons décrire comment le paquet d'ondes s'échappe de ce potentiel en fonction de l'énergie. Il existe en effet des directions privilégiées et les lobes d'interférence que le paquet d'ondes crée en aval du point selle sont le reflet de la structure du paquet d'ondes dans la région entre $-r_c$ et r_{ps} .

Juste au-dessus de E_{ps} , le ventre de l'anneau extérieur du côté du point selle se prolonge en un lobe qui s'échappe au-dessus de la barrière de potentiel au niveau du point selle. Nous allons voir que cette frange particulièrement brillante par rapport aux autres est à la limite de deux systèmes de franges différents.



f49 : Propagation d'un paquet d'ondes pour différentes énergies allant de E_{ps} jusqu'à E_0 . Comme en semi-classique, les franges apparaissent continûment en fonction de l'énergie.

Puis, à une énergie légèrement supérieure, un second lobe apparaît à partir du second ventre de l'anneau extérieur. En augmentant l'énergie, de nouveaux lobes apparaissent à l'extérieur de cette frange brillante à partir des ventres de l'anneau d'interférence extérieur. En se propageant en aval du point selle, certains de ces lobes se recouvrent ou disparaissent. Cependant à grande distance la figure se stabilise et l'on observe alors la figure d'interférence visible asymptotiquement sur un détecteur sensible en position. Ces franges qui apparaissent continûment en fonction de l'énergie entre E_{ps} et E_{dir} , sont dues uniquement aux trajectoires indirectes. On remarquera que leur intensité est plus faible que la frange centrale et qu'elles apparaissent à l'extérieur de celle-ci. Dynamiquement, ces franges apparaissent après la frange centrale. Contrairement à la frange centrale qui est composée en grande partie du paquet d'ondes s'échappant directement au-dessus du point selle, celles-ci sont constituées de la partie du paquet d'ondes ayant diffusé plus longtemps dans le potentiel coulombien. Pour les atomes non-hydrogénoïdes, il s'agit aussi d'une partie du paquet d'ondes s'échappant du potentiel à cause de sa diffusion sur les électrons de cœur. Ces franges sont caractéristiques de la photoïonisation et leur nombre augmente continûment jusqu'à E_{dir} .



- f50 : Simulation pour $E = -80 \text{ cm}^{-1} = 0.53 E_{ps}$ [Les échelles sont en milliers d'u.a.]*
- (1) Ces franges intérieures correspondent au recouvrement des trajectoires classiques directes et indirectes.
- (2) Frange brillante extérieure due essentiellement aux trajectoires classiques directes.
- (3) Franges extérieures dues uniquement aux trajectoires classiques indirectes.

A des énergies juste au-dessous de E_{dir} , la frange centrale brillante s'écarte de l'axe (Oz). Une frange intérieure se forme alors à partir du ventre situé en direction du point selle du second anneau d'interférence. Rappelons que E_{dir} est le seuil classique d'apparition des trajectoires directes et que ce seuil se caractérise expérimentalement par la présence d'une seconde contribution au centre des images. Nous observons ici sa caractérisation quantique. En effet à partir de ce seuil, les anneaux d'interférence qui se sont construits entre $-r_c$ et r_{ps} s'ouvrent et forment des franges à l'intérieur de la frange brillante. Ceci est caractéristique comme nous l'avons montré dans le cas du photodétachement de l'action du champ électrique sur la propagation du paquet d'ondes.

Ces franges intérieures se divisent en deux catégories. Du côté de la frange brillante, les ventres d'intensité de chaque anneau d'interférence sont étirés par le champ électrique lors de la propagation. Ils se recouvrent et ne forment rapidement plus qu'une seule frange. Plus l'énergie à laquelle on se place est élevée [f49], plus ce phénomène est rapide. Par contre, au centre, du côté de l'axe (Oz), les ventres d'intensité sont décalés les uns par rapport aux

autres [f50]. Il faut propager le paquet d'ondes sur une très grande distance avant de faire converger ces franges vers le cas asymptotique. Ces franges intérieures correspondent en semi-classique, à la partie des interférogrammes où les interférences entre les différentes trajectoires directes et indirectes donnent lieu à une figure de battement. Nous avons vu qu'à énergie élevée, l'évolution des franges du côté du rayon d'impact classique maximal des trajectoires directes (soit ici la large frange brillante) était gouvernée par les trajectoires directes [f33], ce qui n'était absolument pas le cas pour la partie intérieure des interférogrammes [f31], où il subsistait même à haute énergie des franges dont la position variait très peu, sans qu' aucune des deux contributions directe ou indirecte ne domine l'évolution des interférogrammes. Ces nouvelles franges qui apparaissent à l'intérieur de la structure se construisent donc de manière radicalement différentes des franges apparues en-dessous de E_{dir} . Leur nombre augmente continûment avec l'énergie.

On remarquera 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 E_0 . Comme nous l'avons déjà remarqué en semi-classique, le nombre maximal de franges extérieures se situe juste au-dessus de E_{dir} .

La convergence vers le cas asymptotique est plus ou moins rapide en fonction des paramètres initiaux (champ électrique et énergie du paquet d'ondes initial). Néanmoins pour les valeurs qui nous intéressent c'est-à-dire quelques centaines de Volts par centimètre pour le champ électrique et une énergie initiale entre E_{ps} et E_0 , en étudiant la convergence du photocourant électronique radial en fonction de la distance, on constate qu'il faut propager le paquet d'ondes sur au moins 30 000 unités atomiques soit un peu plus de $1.5 \mu m$.

4.6 Comparaison avec l'expérience

Nous avons présenté au chapitre 3, une comparaison entre les résultats des simulations semi-classiques et les spectres expérimentaux de courant radial de photoélectron [f37]. Nous avons entrepris dans ce paragraphe de reprendre cette comparaison entre les expériences faites sur le xénon et nos simulations quantiques.

4.6.1 Données expérimentales initiales

Les expériences ont été réalisées en ionisant avec un laser polarisé perpendiculairement au champ électrique des atomes de xénon dans l'état métastable $6s[3/2]_{J=2}$. Nous avons donc mimé le processus d'interaction entre l'atome et le laser en choisissant pour le terme source dans l'équation de Schrödinger, l'harmonique sphérique initiale Y_1^1 soit une onde p .

Le champ électrique extérieur expérimental est supposé homogène et connu avec une marge d'erreur d'environ 5%, ceci à cause de l'incertitude sur le potentiel exacte des électrodes. L'énergie déposée dans le système est connue en revanche avec une grande précision puisqu'elle dépend de la longueur d'onde du laser qui est calibrée. Ainsi il est possible d'évaluer le champ électrique expérimental exact grâce à ses simulations, en choisissant celui qui permet de retrouver au mieux l'ensemble des résultats expérimentaux. Ce champ est de 585 V/cm soit $E_{ps} = -148,05 \text{ cm}^{-1}$ (en prenant comme origine des énergies $E_0 = 0 \text{ cm}^{-1}$ l'énergie d'ionisation du système en champ nul). L'énergie seuil des trajectoires directes est donc de $E_{dir} = -114,74 \text{ cm}^{-1}$.

t5 Energie du système pour chacun des résultats expérimentaux simulés			
Energie du système	Energie cinétique initiale	Rapport E/E_{ps}	Nombre de franges d'interférence
-136,93 cm^{-1}	11,12 cm^{-1}	0,923	3
-135,70 cm^{-1}	12,35 cm^{-1}	0,917	3
-133,42 cm^{-1}	14,63 cm^{-1}	0,901	4
-131,91 cm^{-1}	16,14 cm^{-1}	0,891	4
-130,01 cm^{-1}	18,04 cm^{-1}	0,878	5
-127,95 cm^{-1}	20,10 cm^{-1}	0,864	5
-126,27 cm^{-1}	21,78 cm^{-1}	0,853	6
-123,99 cm^{-1}	24,06 cm^{-1}	0,837	6
-121,03 cm^{-1}	27,02 cm^{-1}	0,817	7
-119,85 cm^{-1}	28,20 cm^{-1}	0,810	8

4.6.2 Comparaison entre simulation et expérience

L'hypothèse de départ est que toutes les interférences se construisent en aval du point selle, que le photocourant radial converge rapidement vers sa valeur asymptotique et qu'il n'existe ensuite qu'une loi d'échelle entre ce qui se passe autour de l'atome et l'image obtenue sur le détecteur. Dans la pratique, il faut simuler la propagation d'un paquet d'ondes suffisamment loin pour faire converger nos résultats, c'est-à-dire pour que le photocourant radial simulé n'évolue plus en fonction de la distance de propagation. Cette distance dépend des deux paramètres initiaux principaux, le champ électrique et l'énergie du système. Pour ces calculs, il a été nécessaire d'effectuer nos simulations sur une distance de 25 000 u.a. et les distributions radiales de photoélectrons sont calculées à une distance de 22 500 u.a. de l'origine soit environ $1,2 \mu m$.

Les résultats sont récapitulés sur la figure [f51]. Les unités en ordonnée sont arbitraires, le maximum de la frange extérieure étant normalisé à 1. Il n'existe qu'un facteur de proportionnalité entre les résultats expérimentaux et les simulations.

La frange extérieure du paquet d'ondes converge rapidement vers le rayon d'impact classique. Ce rayon dépend de la racine carrée de la distance entre l'origine et le détecteur :

$$R_{\max}^c = \sqrt{2L \left(\frac{E - E_{ps}}{F} \right)} \quad \text{e145}$$

Ainsi, nous pouvons évaluer facilement le facteur de proportionnalité entre les résultats expérimentaux obtenus sur un détecteur placé à la distance L_1 et les simulations de photocourants dont les calculs ont convergé à la distance L_2 :

$$\gamma = \frac{R_{\max}^c(L_1)}{R_{\max}^c(L_2)} = \sqrt{\frac{L_1}{L_2}} \quad \text{e146}$$

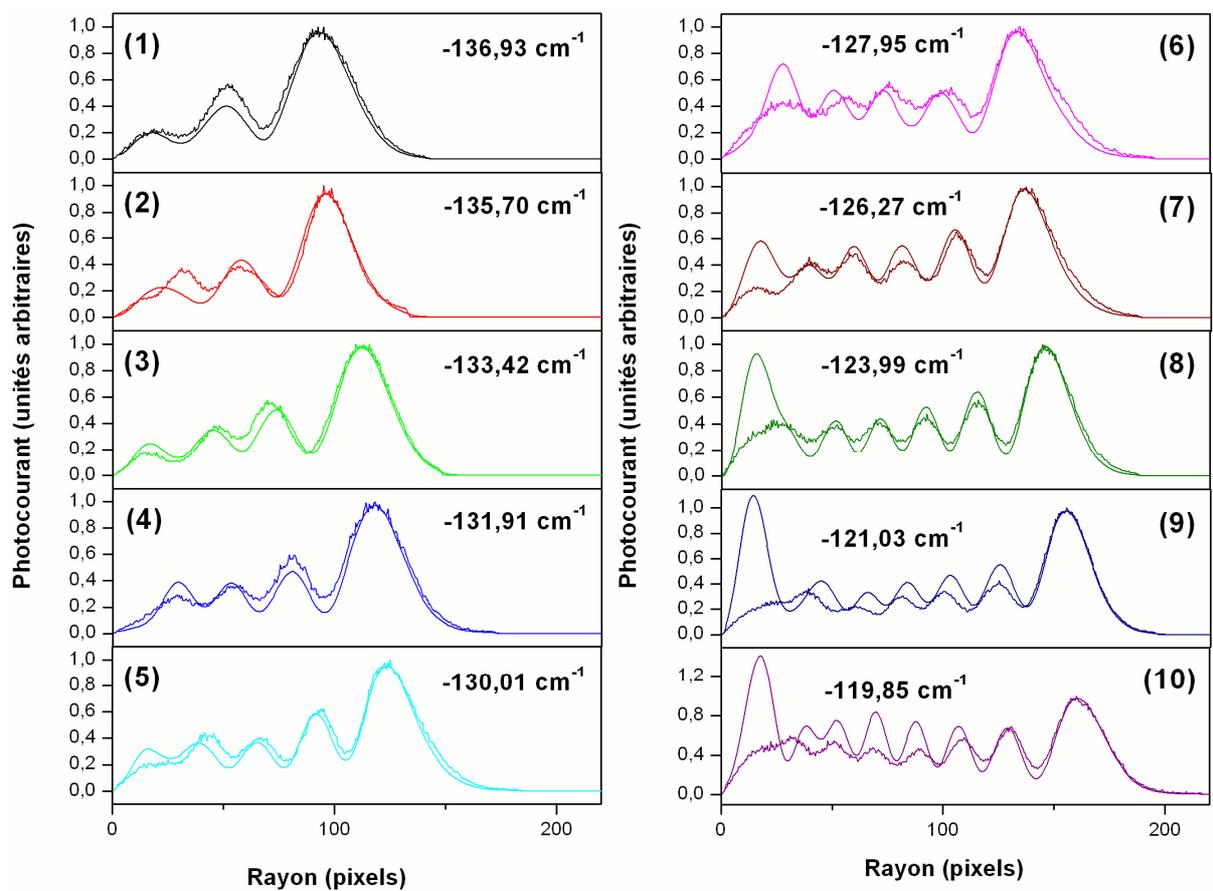
Ce facteur est le « grandissement » de notre système ; $\gamma = 500$ pour ces simulations.

Les simulations reproduisent de manière étonnante le nombre de franges d'interférence ainsi que leurs positions et ce pour les dix énergies simulées. La largeur à mi-hauteur de la frange extérieure est très bien reproduite comme le montre l'ensemble des courbes n° 1 à 10.

On remarque également que dans l'ensemble, les différentes franges sont bien reproduites que ce soit pour leur intensité relative, la largeur de leur pic et leur position. Les résultats sont mêmes excellents pour les courbes n°1 à 5. Les quatre franges extérieures de la courbe n°6 et les cinq franges extérieures des courbes n°7 et 8 sont également bien reproduites. A plus haute énergie (courbes n°9 et 10), la comparaison devient moins satisfaisante. Les images expérimentales n'étant pas parfaitement circulaires, on perd un peu d'information lors de l'intégration de $P_{\text{exp}}(\rho)$ autour de l'axe (Oz) [e86], ce qui peut expliquer les petites différences.

Nous avons remarqué que le centre des interférogrammes posait plus de problème pour cette comparaison. En effet, dans toutes nos propagations de paquet d'ondes une frange (que nous nommons frange centrale) très brillante sépare le paquet d'ondes en deux parties : la partie extérieure due uniquement à la contribution indirecte et la partie intérieure due aux deux contributions (directe et indirecte). Or même en dessous de E_{dir} , cette frange très brillante est visible et donne lieu à une contribution forte au centre de nos interférogrammes que l'on peut observer sur les simulations pour les courbes n°6 à 10 mais pas sur les images expérimentales. Une des explications possibles est que l'intensité du signal expérimental est sous-évaluée au centre des images. En effet, le signal est très intense au centre, or la procédure de comptage des électrons est efficace que si les impacts sur le détecteur sont bien séparés spatialement. Dans le cas contraire, on risque d'avoir une perte d'information, un seul électron pouvant être compté pour plusieurs impacts.

De plus, la résolution des images expérimentales est faible lorsque l'énergie en excès est élevée, en particulier au-dessus de E_{dir} , les franges d'interférence centrales ne sont alors plus séparées. Nous n'avons pu simuler que les dix résultats expérimentaux dont les franges d'interférence présentent le meilleur contraste ; elles se situent toutes entre E_{ps} et E_{dir} .



*f*₅₁ : Comparaison entre les photocourants radiaux expérimentaux $\rho P_{\text{exp}}(\rho)$ et les simulations quantiques $\rho |\psi(\rho)|^2$. $F = 585 \text{ V/cm}$ $E_{ps} = -148.05 \text{ cm}^{-1}$ $E_{dir} = -114.74 \text{ cm}^{-1}$.

4.7 Effet de résonance en microscopie de photoionisation

4.7.1 Effet de résonance dans l'atome d'hydrogène

Lors de sa propagation, le paquet d'ondes, qui est initialement défini à une énergie E à $\pm \Delta E$ près, va progressivement s'étaler et sonder en énergie le continuum. Le paquet d'ondes est une superposition d'états du continuum, or ce continuum est structuré et il existe des états quasi-discrets de durée de vie plus ou moins longue. Le choix de la forme du paquet d'ondes initial d'énergie E est une simplification à l'extrême des règles de transition dipolaire électrique entre l'état initial d'énergie E_0 qui serait précédemment lié et l'état final d'énergie E excité dans le continuum. Il n'y a donc pas de sélection d'états dans le continuum. Tout dans notre simulation va donc dépendre de la forme du potentiel et de la présence ou non d'états quasi-stables dans ce potentiel autour de l'énergie initiale et pour le champ électrique appliqué.

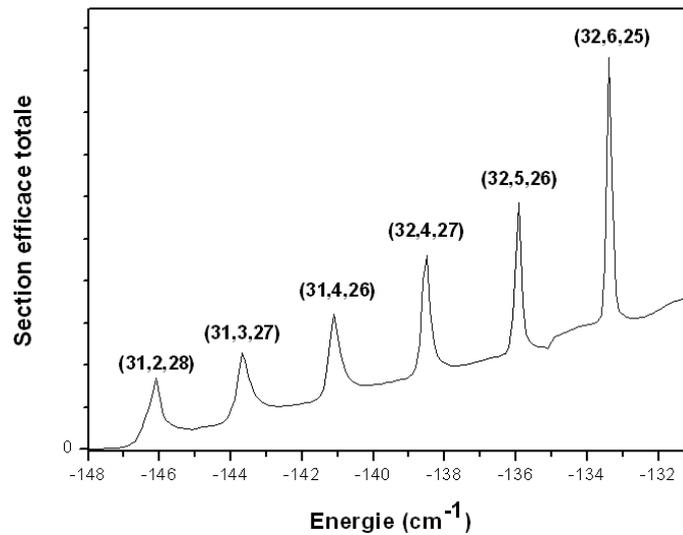
En se propageant, le paquet d'ondes est donc en chaque instant composé d'états instables de durée de vie nulle (à Δt près) et d'états quasi-stables. Il se forme dans ce paquet d'ondes des interférences angulaires constructives et destructives : ces minima et maxima d'intensité du paquet d'ondes n'ont pas pour des énergies quelconques une organisation spatiale particulière. Par contre on remarque, que très souvent, au cours de la propagation le paquet d'ondes reste sur certains états particuliers. En effet pour les énergies et les champs auxquels on se place pour nos simulations les états Stark sont très denses dans le continuum, et certaines interférences radiales et angulaires vont devenir prépondérantes. Ainsi on observe l'apparition d'états résonants qui se situent soit du côté des potentiels croissants (états bleus) soit du côté des potentiels décroissants (états rouges). Bien sûr une grande partie du paquet d'ondes reste sur une superposition de tous les autres états instables ce qui correspond à la propagation vers $z \rightarrow -\infty$.

Selon la position des états quasi-discrets dans les potentiels effectifs $V_1(\xi)$ et $V_2(\eta)$, ces derniers seront piégés ou non. Nous avons vu aussi que dans les atomes non-hydrogénéoïdes, ces états ne seront jamais totalement piégés puisqu'ils diffuseront sur le noyau et s'échapperont à terme du potentiel. Si l'énergie initiale du paquet d'ondes est très proche d'un état résonant en particulier, le paquet d'ondes va naturellement peupler cet état dont le déclin est en $e^{-t/\tau}$, et comme l'impulsion d'électron initiale est une gaussienne e^{-t^2/t_{pulse}^2} , le flux d'électron sortant sera le produit de convolution entre ces deux fonctions qui dépendent du temps :

$$J(t) = \int_{t_0}^{\infty} e^{\frac{(t-x)^2}{t_{pulse}^2}} e^{-\frac{x}{\tau}} dx \quad e147$$

En intégrant le flux d'électron au cours du temps on obtient l'équivalent d'une section efficace totale d'ionisation. Cette section efficace calculée est uniquement caractéristique de la forme du potentiel et de l'onde initiale choisie (s, p, \dots). Elle représente la capacité du paquet d'ondes à créer des interférences constructives particulières en restant dans des états paraboliques donnés. Si ces états résonants peuvent s'échapper de l'atome, alors on observera une résonance dans la section efficace totale d'ionisation.

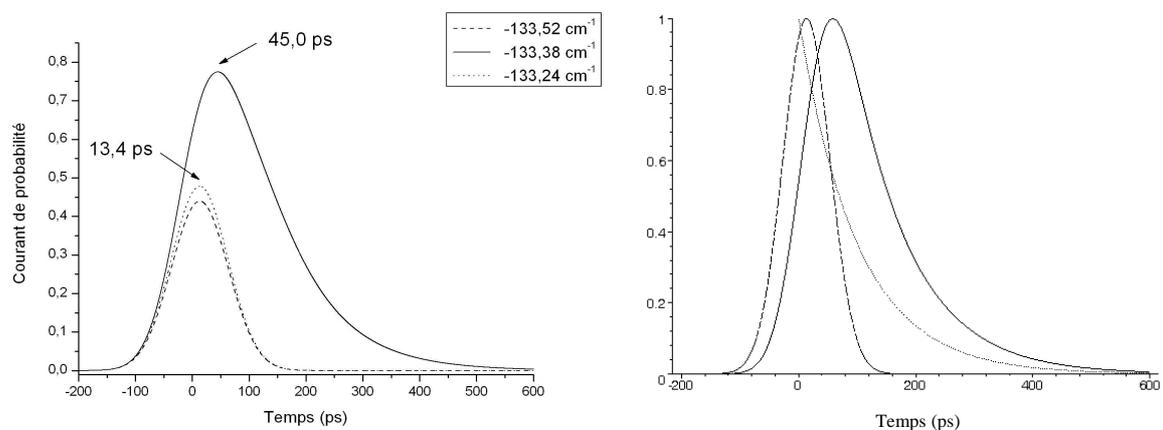
La figure [f52] représente la section efficace total d'ionisation simulée pour l'atome d'hydrogène avec un champ électrique de 585 V/cm ($E_{ps} = -148.05 \text{ cm}^{-1}$) en propageant une onde initiale s . On remarque qu'entre -148 cm^{-1} et -131 cm^{-1} , il se forme six résonances à intervalles énergétiques réguliers espacés d'environ 2.5 cm^{-1} .



f52 : « Section efficace totale d'ionisation » de l'hydrogène calculée pour une onde initiale s entre $E = -148 \text{ cm}^{-1}$ et $E = -131 \text{ cm}^{-1}$ pour un champ électrique de 585 V/cm. Il s'agit d'une valeur relative et non de la section efficace totale absolue, les unités en ordonnées n'ont donc pas d'importance. Nous avons nommé au-dessus de chaque résonance les états paraboliques (n, n_1, n_2) .

Intéressons-nous à ce qui se passe autour de la plus fine de ces six résonances. On peut remarquer sur la figure [f53 (a)], que les courants de photoélectrons sont radicalement différents sur la résonance à -133.38 cm^{-1} et autour de la résonance à -133.52 cm^{-1} et -133.24 cm^{-1} . Ainsi, hors résonance, la densité de courant s'échappant de l'atome est une gaussienne

dont le maximum est situé 13.4 picosecondes après l'excitation. Il s'agit du temps moyen que met le paquet d'ondes pour parcourir 8000 unités atomiques dans ce potentiel. Le courant à -133.38 cm^{-1} est en revanche dissymétrique et présente une longue queue. Son maximum est situé 45.0 ps après l'excitation soit 32 ps de plus que hors résonance. Cette énergie se caractérise par la présence d'électrons très retardés ainsi que par une intensité du courant électronique beaucoup plus forte. Ce courant est la convolution entre l'impulsion électronique initiale, gaussienne de largeur à mi-hauteur 100 ps, et d'une courbe de déclin exponentielle de temps caractéristique environ 100 ps [f53 (b)]. La forme du courant s'explique donc essentiellement par la présence d'un état résonant d'une durée de vie d'environ 100 ps.

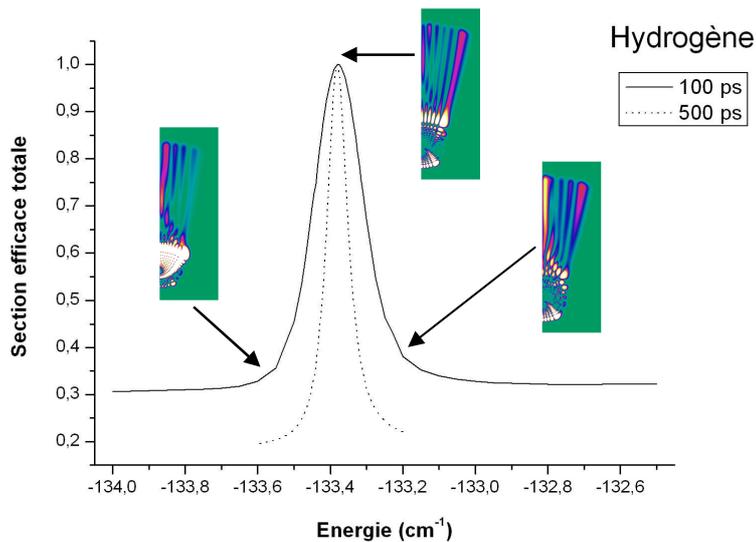


f53 : (a) Sur la résonance à $-133,38 \text{ cm}^{-1}$, le pic du maximum de courant d'électrons sortant est retardé de 31,6 ps, et des électrons continuent de s'échapper plusieurs centaines de picosecondes après l'excitation.

(b) : Le flux d'électron sur la résonance (trait plein) est la convolution entre une gaussienne de largeur à mi-hauteur 100 ps (tirets) et un déclin exponentiel de temps caractéristique 100 ps (en pointillés).

Suivant l'énergie que l'on donne au paquet d'ondes, les interférences constructives et destructives avant le point selle évoluent beaucoup en fonctions des états piégés auxquels le paquet d'ondes a accès. Cependant, on remarque que les franges d'interférence qui se forment en aval du point selle sont sensiblement les mêmes pour des énergies voisines, et ceci indépendamment de la forme des ventres et des nœuds d'interférence avant le point selle. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le nombre de franges augmente lentement et continûment avec l'énergie au-delà du point selle.

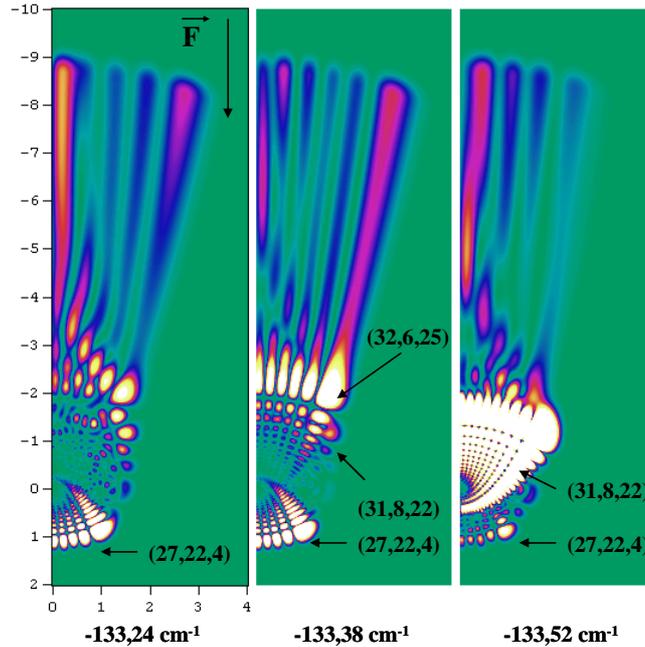
Il n'en va pas de même au passage d'une résonance dans le cas de l'hydrogène. Sur le graphe [f54] sont représentés la section efficace d'ionisation totale autour de la résonance à -133.38 cm^{-1} , ainsi que l'aspect du paquet d'ondes hors et sur la résonance.



f54 : Paquet d'ondes hors résonance (-133.52 cm^{-1} et -133.24 cm^{-1}) et sur la résonance ($-133,38 \text{ cm}^{-1}$). Nous avons tracé la section efficace totale pour deux résolutions en énergie différentes avec une impulsion électronique initiale de 100 ps, puis de 500 ps.

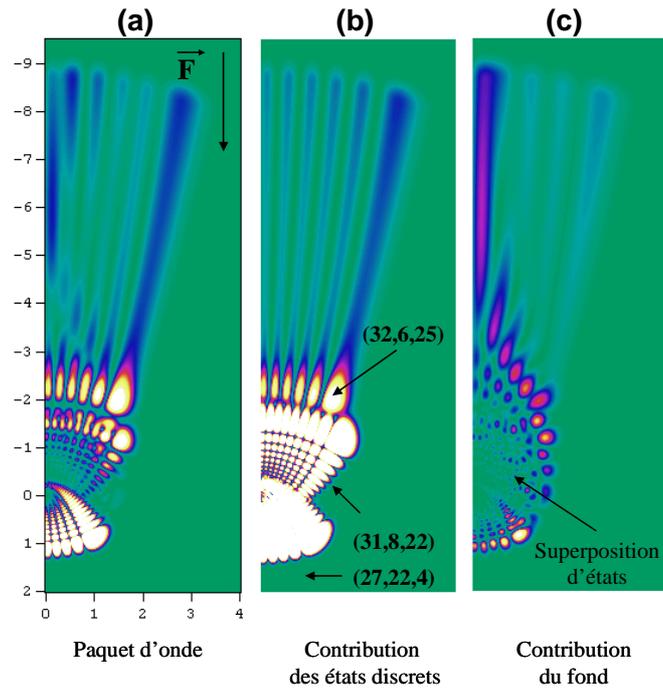
Bien que dans cette gamme d'énergie le nombre de lobes d'interférence au-delà du point selle soit de quatre, il est de six sur la résonance [f55]. L'onde directe s'échappe de l'atome au début de la propagation, puis rapidement le paquet d'ondes n'est plus que la superposition de un ou plusieurs états paraboliques bien définis, bleus ou rouges.

Autour de cette résonance à $-133,38 \text{ cm}^{-1}$, le paquet d'ondes se met préférentiellement dans trois états paraboliques discrets que l'on peut nommer $|n, n_1, n_2\rangle$ grâce aux nombres de nœuds de leur fonction d'onde et un calcul perturbatif au second ordre [e44]. Il s'agit des états $|27,22,4\rangle$, $|31,8,22\rangle$ et $|32,6,25\rangle$. L'état bleu $|n, n_1, n_2\rangle = |27,22,4\rangle$ et l'état rouge $|31,8,22\rangle$ restent piégés et ne sont pas visibles, par contre le flux sortant à $-133,38 \text{ cm}^{-1}$ est directement lié au déclin de l'état rouge $|32,6,25\rangle$. L'ionisation de cet état va donner un nombre de franges au-delà du point selle directement lié au nombre de nœuds $n_1 = 6$ de cet état.



f55 : Images du paquet d'ondes autour de la résonance à -133.38 cm^{-1} . Les échelles sont en milliers d'unités atomiques. L'état résonant $|32,6,25\rangle$ domine la formation de l'interférogramme en $E=-133,38 \text{ cm}^{-1}$ avec une contribution de six franges au lieu des quatre données par le fond d'ionisation à cette énergie. Les états $|27,22,4\rangle$ et $|31,8,22\rangle$ restent piégés dans le potentiel et ne contribuent pas à la formation des lobes d'interférence au-delà du point selle.

Cette contribution dominante vient se superposer aux quatre franges données par le fond d'ionisation à cette énergie [f56 (c)]. Cette contribution est donnée par la partie du paquet d'ondes s'échappant directement du potentiel et correspond à une superposition d'état de durée de vie quasi-nulle, tandis que la contribution de l'état résonant $|32,6,25\rangle$ est donnée par la partie du paquet d'ondes correspondant à des électrons « retardés » [f56 (b)]. Les états $|27,22,4\rangle$ et $|31,8,22\rangle$ sont piégés et ne contribuent pas aux lobes d'interférences. La figure [f56] montre le paquet d'ondes instantané au début de la propagation (c) et en fin de propagation (b) ainsi que le paquet d'ondes intégré au cours du temps (a).



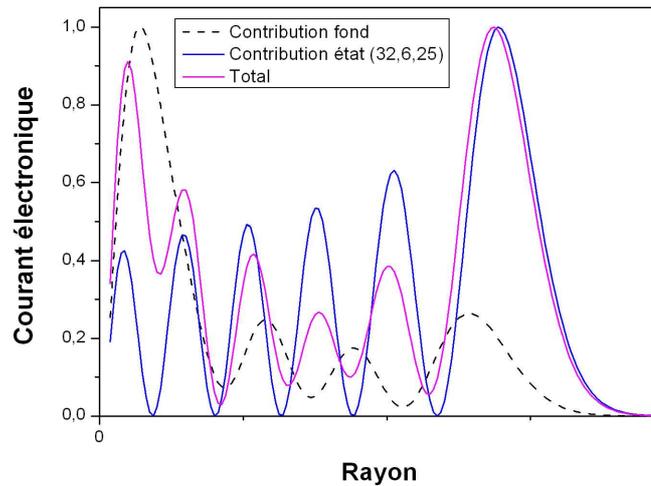
f56 : Lobes d'interférences au-delà du point selle sur la résonance correspondant à l'état $|32,6,25\rangle$ (b) et au fond d'ionisation (c). Les échelles sont en milliers d'unités atomiques.

(a) Paquet d'ondes intégré au cours du temps

(b) Paquet d'ondes en fin de propagation (contribution de l'état résonnant)

(c) Paquet d'ondes au début de la propagation (contribution du fond d'ionisation)

La figure [f57] montre les différentes contributions au photocourant radial total. L'ionisation de l'état $|32,6,25\rangle$ domine bien la construction des franges d'interférence en particulier pour leur nombre (six) et la position des maxima. Leur intensité est cependant modulée par le fond d'ionisation.



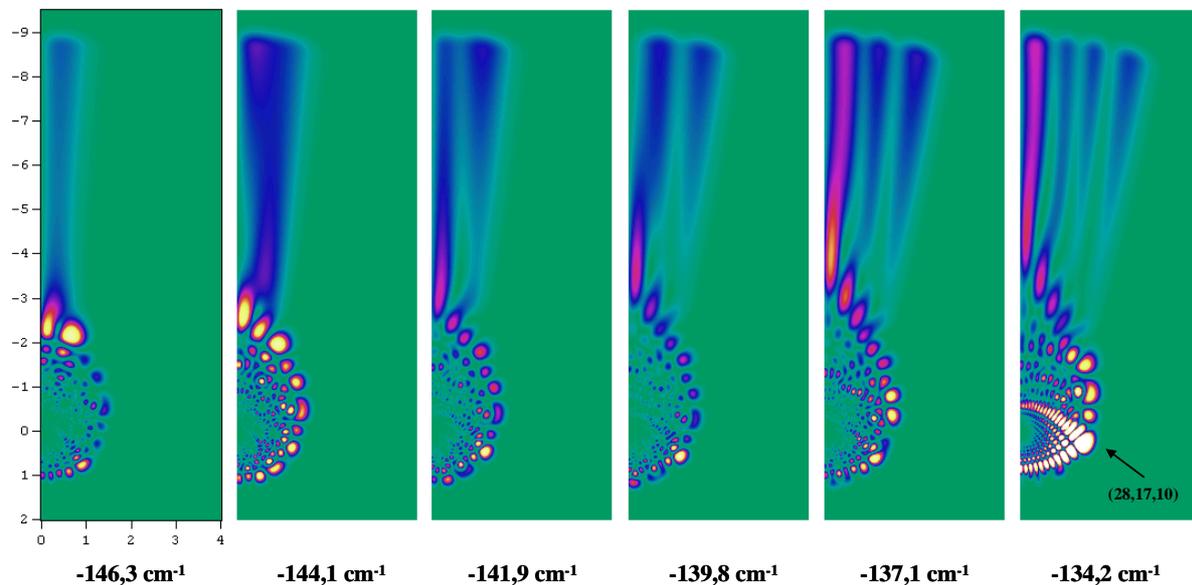
f57 : Sur la résonance à -133.38 cm^{-1} le photocourant radial total est semblable au photocourant radial donné par l'état résonant $|32,6,25\rangle$ (position et nombre de franges) modulé par la contribution du fond d'ionisation.

Nous avons donc mis en évidence l'existence de deux phénomènes responsables de la construction des interférences en aval du point selle. La contribution du fond d'ionisation ne dépend que de deux paramètres : l'énergie en excès au-dessus du seuil et le champ électrique. Elle est expliquée de manière classique et l'évolution de la position des franges est donnée par la figure [f31] du chapitre 3. La seconde contribution vient de l'ionisation d'états résonants quasi-discrets. 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 résonant et dont le nombre de franges dépend directement du nombre quantique parabolique n_1 .

4.7.2 Etude du spectre de l'atome d'hydrogène

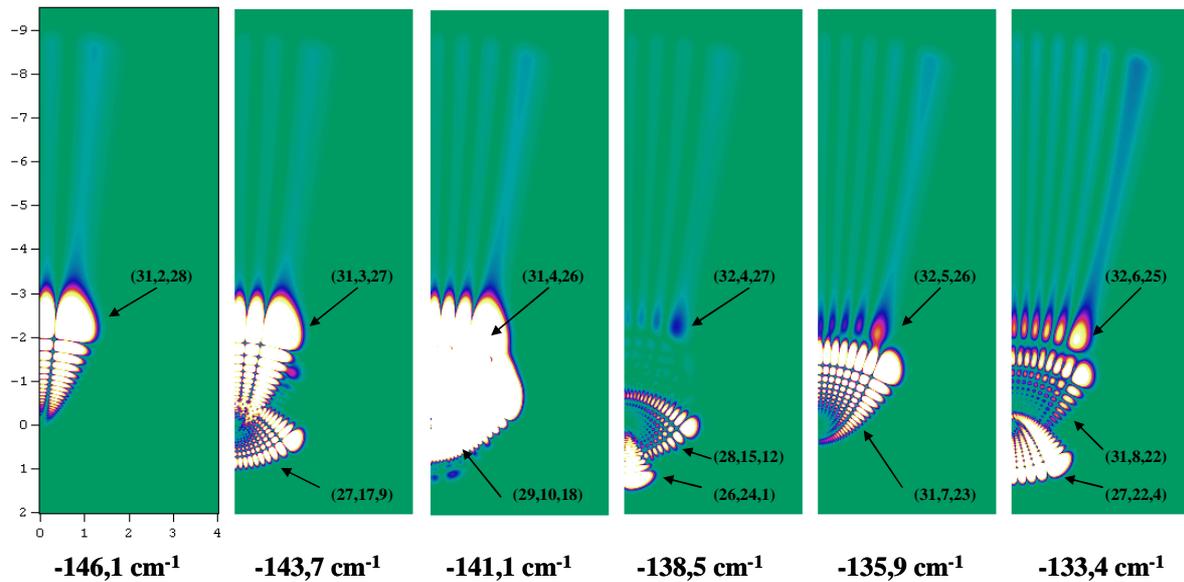
Dans cette partie nous vous proposons une étude systématique de l'atome d'hydrogène dans champ électrique extérieur de 585 V/cm de l'énergie de point selle -148.05 cm^{-1} jusqu'à -111 cm^{-1} avec une résolution en énergie de $0,05 \text{ cm}^{-1}$.

La figure [f58] montre six propagations à des énergies hors résonance à intervalle régulier entre $-148,05 \text{ cm}^{-1}$ et -131 cm^{-1} . Nous remarquons que sur chacune de ces images le paquet d'ondes est en amont du point selle une superposition d'états de durée de vie très courte. L'état bleu à l'énergie $-134,2 \text{ cm}^{-1}$ est piégé. Le nombre de franges au-delà du point selle augmente continûment en fonction de l'énergie.



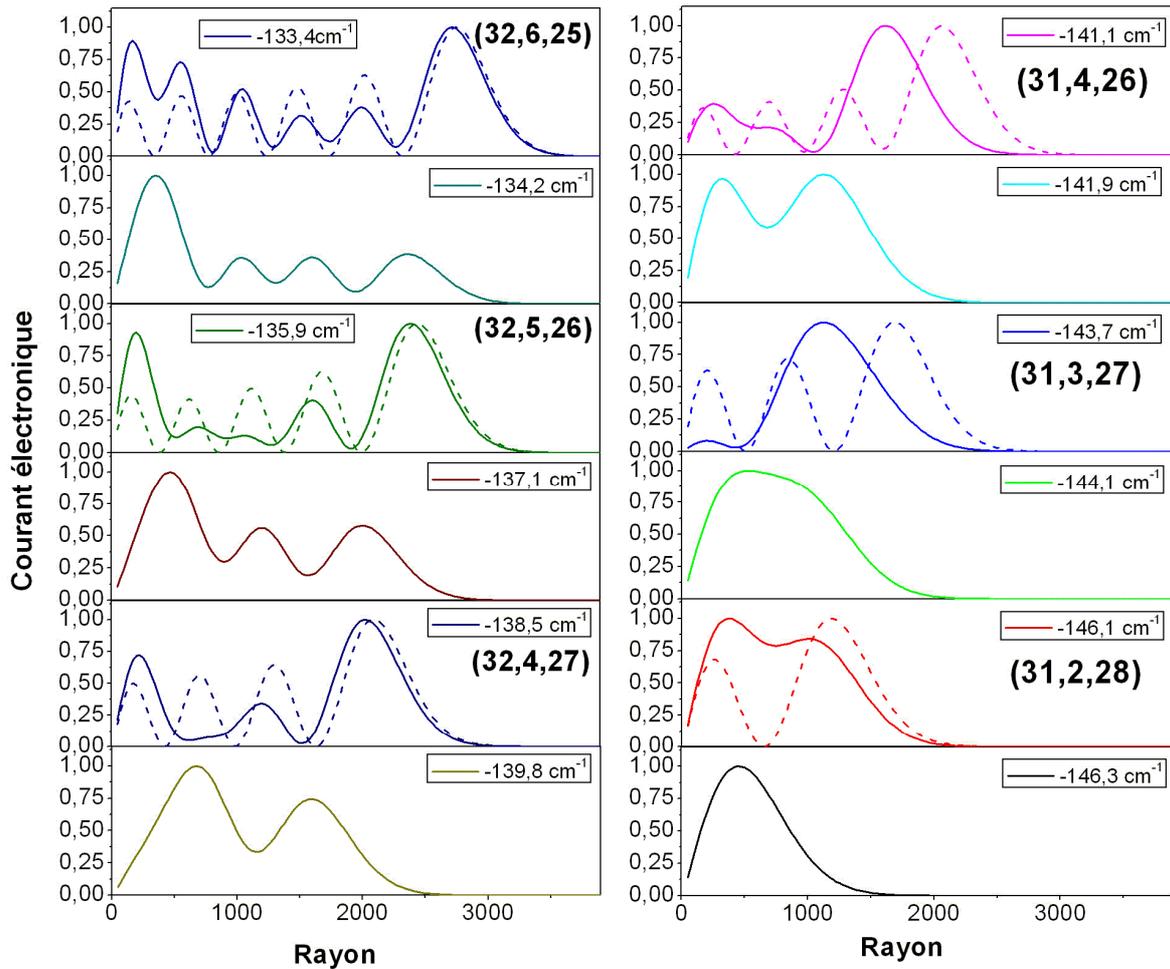
f58 : Images du paquet d'ondes hors résonance. Le nombre de franges d'interférence évolue continûment en fonction de l'énergie en excès au-dessus du seuil d'ionisation. L'état bleu $|28,17,10\rangle$ à -134.2 cm^{-1} est piégé.

Le passage sur chacune des six résonances entre $-148,05 \text{ cm}^{-1}$ et -131 cm^{-1} [f52] rompt avec cette évolution monotone. La figure [f59] montre les images du paquet d'ondes instantané, en fin de propagation, afin de visualiser les contributions des états quasi-discrets. Nous avons pu en comptant le nombre de nœuds selon les deux directions paraboliques et en s'appuyant sur un calcul perturbatif [e44], nommer l'ensemble des états quasi-discrets. Les images sont saturées de façon à voir la contribution des états quasi-discrets résonants. Les six premières résonances appartiennent aux multiplets de nombres quantiques principaux $n = 31$ et $n = 32$.



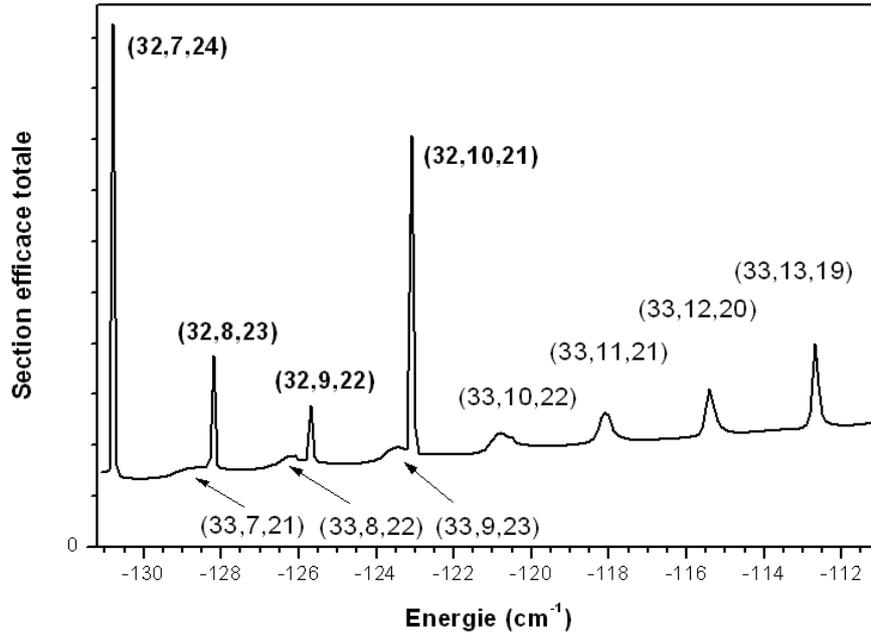
f59 : Images du paquet d'ondes sur chacune des résonances entre $-148,05 \text{ cm}^{-1}$ et -131 cm^{-1} . (certaines images ont dues être saturées afin d'apercevoir les franges d'interférence au-delà du point selle).

Il est a noté que chacune de ses six résonances est due à l'ionisation d'un état quasi-discret en particulier. Les coupes radiales de photocourant pour chacune de ces 12 simulations hors et sur les résonances sont représentées sur la figure [f60] en trait plein. Les contributions des six états discrets résonants sont indiquées en pointillés. Ils viennent ajouter une contribution dont le nombre de franges est égale aux nombres de nœuds n_1 de ces états selon la direction ξ . L'effet est faible pour les trois premières résonances à -146.1 cm^{-1} , à -143.7 cm^{-1} et à -141.1 cm^{-1} , mais devient suffisamment important sur les trois résonances suivantes qui sont plus fines pour que l'évolution globale des interférogrammes en fonction de l'énergie soit modifiée. Ainsi, on remarque que la position et la largeur de la frange extérieure puis progressivement le nombre et la position des franges intérieures sont respectivement dominés par l'état $|32,4,27\rangle$ à -138.5 cm^{-1} , l'état $|32,5,26\rangle$ à -135.9 cm^{-1} et l'état $|32,6,25\rangle$ à -133.4 cm^{-1} .



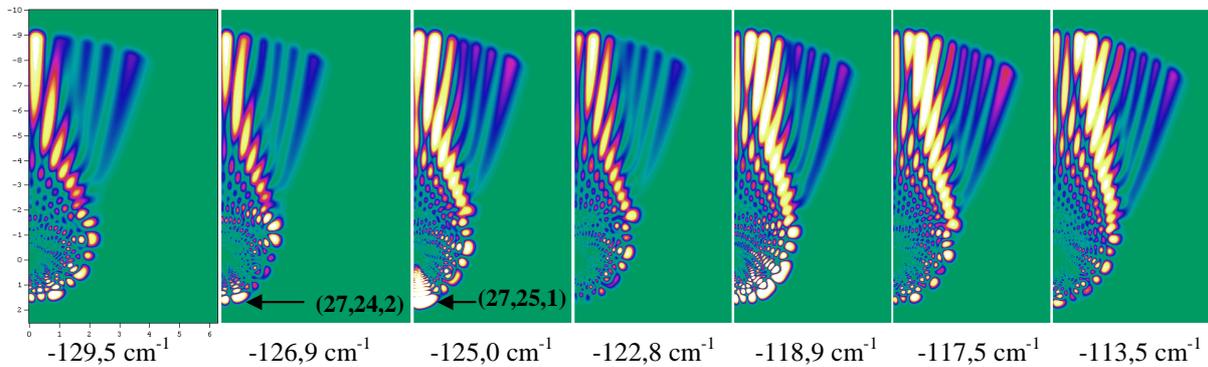
f60 : Evolution du nombre de franges d'interférence en fonction de l'énergie entre $-148,05 \text{ cm}^{-1}$ et -131 cm^{-1} . Les contributions aux photocourants des états résonants sont indiquées en pointillés. Plus la résonance correspondant à un état Stark quasi-discret est fine, plus sa contribution au photocourant radial est importante et impose la position et le nombre de franges d'interférence. [Le calcul est effectué à une distance de 8000 u.a., les rayons sont en u.a.]

Entre -131 cm^{-1} et -111 cm^{-1} , la section efficace totale présente des résonances plus ou moins fines [f61]. Nous avons nommé les différents états résonants ; ils appartiennent aux multiplets de nombres quantiques principaux $n = 32$ et $n = 33$.



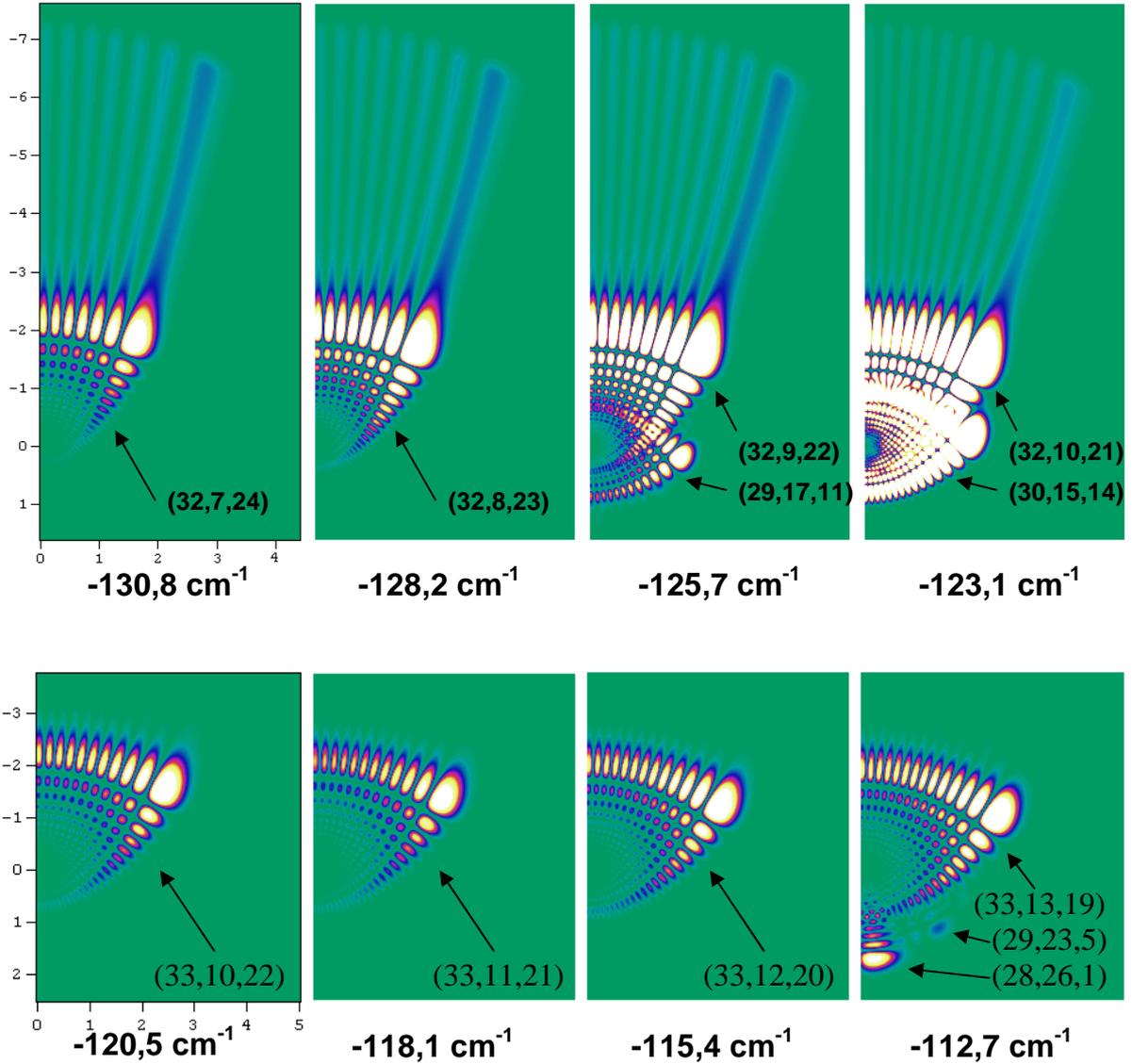
f61 : « Section efficace totale d'ionisation » calculée entre $E = -131 \text{ cm}^{-1}$ et $E = -111 \text{ cm}^{-1}$. $F = 585 \text{ V/cm}$. Au-dessus de chaque pic, ont été notés les états résonants (n, n_1, n_2)

La figure [f62] montre le paquet d'ondes intégré au cours du temps pour sept énergie hors résonance entre -131 cm^{-1} et -111 cm^{-1} . Le nombre de franges augmente régulièrement de cinq jusqu'à dix.



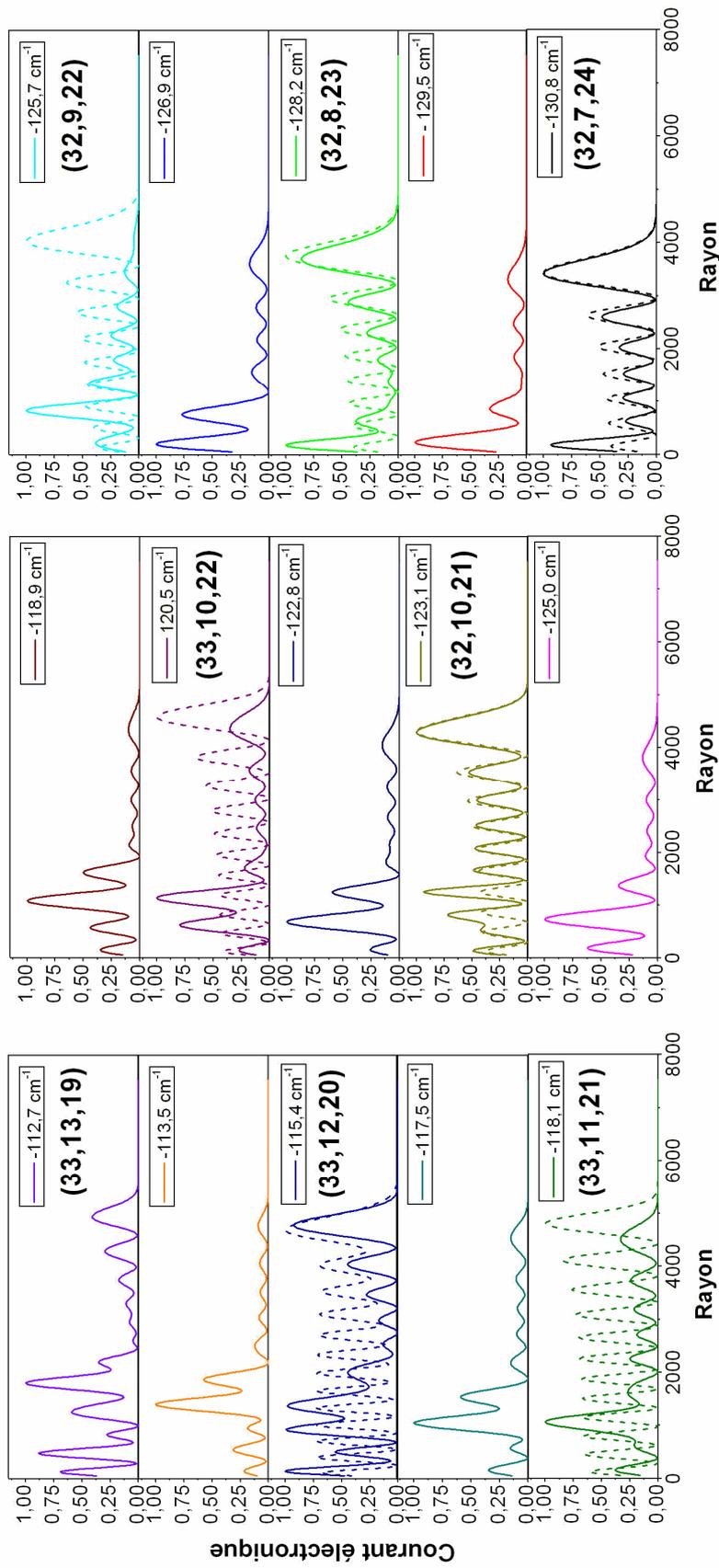
f62 : Images du paquet d'ondes hors résonance entre -131 cm^{-1} et -111 cm^{-1} . Les deux états paraboliques indiqués sont piégés dans le potentiel.

La figure [f63] montre des images des huit états résonants entre -131 cm^{-1} et -111 cm^{-1} .



f63 : Images des états quasi-discrets sur chacune des huit résonances entre -131 cm^{-1} et -111 cm^{-1} . Les quatre dernières résonances ne sont pas assez fines pour que l'on puisse voir le paquet d'ondes s'échapper de l'état parabolique en question.

L'évolution du photocourant radial est récapitulée sur la figure [f64]. Les états $|32,7,24\rangle$ à $-130,8 \text{ cm}^{-1}$, $|32,8,23\rangle$ à $-128,2 \text{ cm}^{-1}$ et $|32,10,21\rangle$ à $-123,1 \text{ cm}^{-1}$, qui correspondent à des résonances très fines [f61], dominent largement la construction des franges d'interférence.



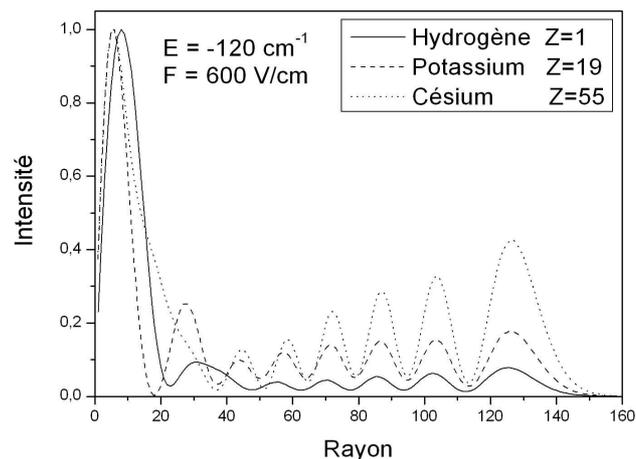
¶64 : Evolution du nombre de franges d'interférence en fonction de l'énergie entre -131 cm^{-1} et -111 cm^{-1} . Les contributions aux photocourants des états résonants sont indiquées en pointillés. [Le calcul est effectué à une distance de 6000 u.a., les rayons sont en u.a.]

4.8 Cas d'un atome non-hydrogénoïde

4.8.1 Effet de la diffusion sur le cœur électronique (hors résonance)

Nous avons vu que la diffusion sur le cœur électronique ouvre une troisième voie d'ionisation par rapport à l'hydrogène. Ainsi les ondes qui étaient définitivement piégées dans l'hydrogène ont une probabilité non négligeable de s'échapper de l'atome non-hydrogénoïde, ce qui donne des contributions au flux sortant très retardées [f43]. Ceci modifie la pondération entre l'onde directe qui s'échappe au-dessus de la barrière dès le début de la propagation et les ondes retardées qui s'échappent aux temps ultérieurs. Or cette onde directe s'échappe dans une direction privilégiée qui dépend avant tout de l'ouverture du potentiel au niveau du point selle contrairement aux ondes retardées qui couvrent (en ne tenant pas compte des éventuelles interférences) tout l'espace classiquement accessible [f39].

D'un point de vue classique, on peut le voir comme une modification importante du ratio entre les trajectoires directes qui s'échappent dans un petit angle solide autour de l'axe en direction du détecteur et les trajectoires indirectes qui n'ont pas de direction privilégiée suite à la diffusion sur le potentiel coulombien. Nos simulations ont montré autour du seuil classique d'apparition des trajectoires directes E_{dir} , une différence d'intensité relative entre les franges d'interférence extérieures dues aux contributions retardées et la frange centrale due essentiellement à la contribution directe [f65].



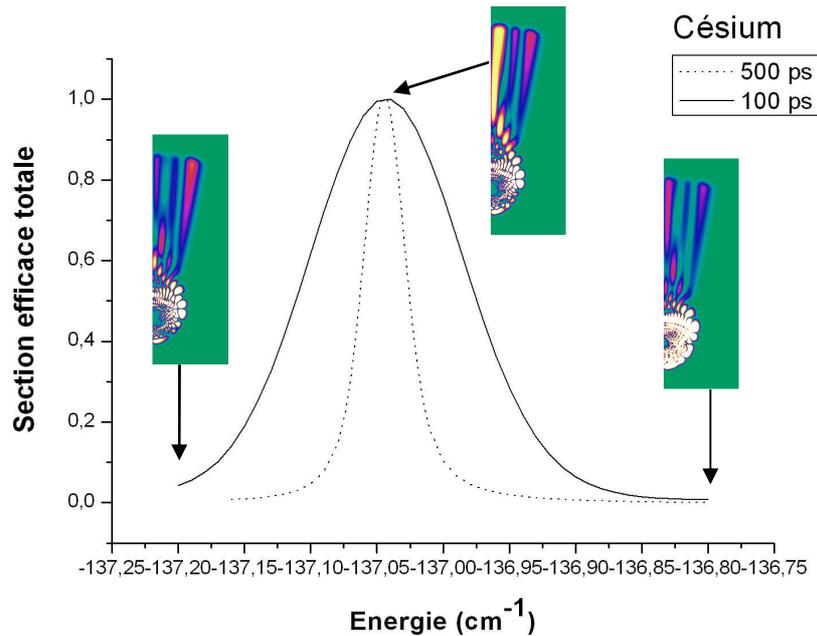
f65 : Photocourant radial hors résonance juste au-dessous du seuil E_{dir} dans différents atomes (unités arbitraires). La frange centrale est due principalement à la contribution à l'onde s'échappant directement au-dessus de la barrière. Le défaut quantique augmente la contribution retardée (franges extérieures).

Une étude complète de l'effet de la diffusion de l'électron périphérique sur le cœur électronique reste cependant à faire. On peut s'attendre à ce que l'effet du cœur électronique sur l'évolution des interférogrammes [f31] se fasse sentir pour deux régions énergétiques différentes. La première région se situe juste au-dessus du seuil, où une grande partie du paquet d'ondes est piégée. Ces ondes ne s'échappent qu'avec une probabilité très faible par effet tunnel dans l'hydrogène. Dans un autre atome, ces ondes vont diffuser sur le cœur électronique et acquérir un déphasage. On s'attend à ce que les interférences qu'elles créent avec les ondes s'échappant directement au-dessus de la barrière modifient l'allure du photocourant asymptotique.

La seconde région énergétique intéressante est celle où coexistent les trajectoires classiques directes et indirectes. Nous avons observé une figure de battement dans les interférogrammes entre les contributions de ces deux types de trajectoires. Les ondes déphasées par le cœur électronique rajoute une contribution très retardée qui est susceptible de modifier cette figure de battement.

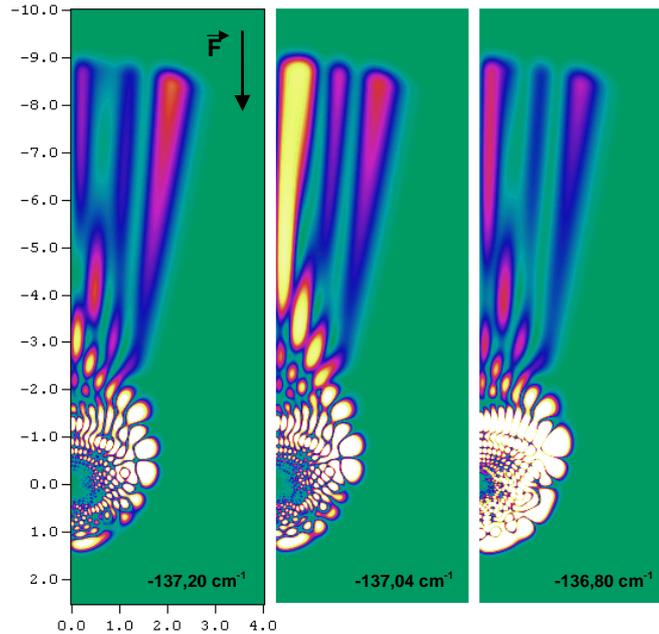
4.8.2 Perte de l'effet de résonance dans les atomes non-hydrogénoïdes

Nous avons repris les mêmes calculs que pour l'étude du spectre de l'hydrogène mais dans un atome beaucoup plus lourd, le césium ($Z = 55$), toujours dans un champ électrique extérieur de 585 V/cm. La figure [f66] montre la section efficace totale autour d'une résonance fine à -137.04 cm^{-1} .



f66 : Paquet d'ondes hors résonance (-137.20 cm^{-1} et -136.80 cm^{-1}) et sur la résonance (-137.04 cm^{-1}). Nous avons tracé la section efficace totale pour deux résolutions en énergie différentes avec une impulsion électronique initiale de 100 ps, puis de 500 ps.

La figure [f67] montre les images du paquet d'ondes hors résonance (à -137.20 cm^{-1} et -136.80 cm^{-1}) et sur une résonance très fine. Sur la résonance à -137.40 cm^{-1} , nous remarquons que contrairement à l'hydrogène, l'état parabolique résonant n'est pas visible. Hors résonance, il se forme à cette énergie, trois lobes d'interférences. Remarquons que la formation des interférences en aval du point selle n'est pas perturbée sur la résonance. L'état résonant diffuse sur le cœur électronique et s'échappe de l'atome dans tous les canaux paraboliques ouverts. Ainsi la contribution de l'état résonant à la formation des interférences devient négligeable dans des atomes lourds tels que le césium par rapport à la contribution du fond d'ionisation.



f67 : Images du paquet d'ondes autour de la résonance à -137.04 cm^{-1} simulée pour le césium. Les échelles sont en milliers d'unités atomiques. Contrairement au cas de l'hydrogène, les états résonants ne sont plus visibles. La formation des franges d'interférence en aval du point selle n'est pas perturbée par la résonance.

Nous pouvons décomposer la formation des interférences en microscopie de photoionisation en plusieurs étapes.

1. Quelque soit l'atome étudié, le flux d'électron s'échappant de l'atome est composé d'un premier pic principal. Ce pic est composé d'une première contribution directe puis de contributions retardées [f39]. Ces premières contributions s'échappent relativement rapidement de l'atome, en une vingtaine de picosecondes dans le domaine énergétique et pour les champs électriques que nous avons étudiés. Elles sont constituées d'une superposition d'états du continuum et correspondent à ce que nous appelons la contribution du fond d'ionisation c'est-à-dire des électrons réfléchis par le champ électrique et/ou ayant diffusé dans le potentiel en $-1/r$. L'évolution de la figure d'interférence associée a été décrite dans le chapitre semi-classique.

2. Pour un atome non-hydrogénoïde, les ondes n'ayant pas assez d'énergie dans la direction η vont diffuser sur le cœur électronique. On voit l'apparition de pics secondaires dans le flux d'électron, qui donnent des contributions retardées. Nous pouvons voir cet effet comme un changement dans le ratio trajectoires directes/indirectes. Cet effet fait varier l'intensité relative entre les franges extérieures dues aux trajectoires indirectes et aux contributions retardées et la frange centrale due essentiellement aux trajectoires directes.

3. Dans l'hydrogène, sur une résonance fine, si l'état résonant $|n, n_1, n_2\rangle$ a une durée de vie longue par rapport à la dynamique du paquet d'ondes dans ce potentiel, sa désexcitation va dominer la formation des interférences en aval du point selle. Le photocourant radial asymptotique s'explique par la contribution de l'onde de nombre quantique n_1 que Kondratovich et Ostrovsky mettent sous la forme suivante ²⁷ :

$$\psi_{n_1} \propto \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi\eta}} e^{im\phi} \chi_{1n_1m}(\xi) \chi_2(\eta) \quad \text{e148}$$

Le photocourant asymptotique sera alors directement proportionnel au module carré de la fonction d'onde d'un état quantique discret, et nous avons alors en $\eta \rightarrow \infty$:

$$J_\eta(\xi) \propto \frac{1}{\xi} |\chi_{1n_1m}(\xi)|^2 \quad \text{e149}$$

4. Il en va tout autrement dans un atome non-hydrogénoïde. Lorsque les défauts quantiques μ_ℓ sont non nuls, la diffusion sur le cœur induit un déphasage $\pi\mu_\ell$ de la fonction d'onde en coordonnées sphériques dans un rayon r_0 autour du noyau. Ce déphasage est à l'origine du couplage entre les différents canaux paraboliques ⁶¹. Ainsi l'état résonant dans un canal parabolique ν_1 de nombre quantique n_1 va s'échapper de l'atome en diffusant dans tous les canaux paraboliques ouverts ν'_1 . Dans un atome lourd comme le césium, cet effet est suffisamment important pour que l'état $|n, n_1, n_2\rangle$ ne domine plus la formation des interférences en aval du point selle. Le paquet d'ondes s'échappant de l'atome est alors une superposition d'états équivalente au cas hors résonance. On perd alors l'effet de résonance vu dans l'hydrogène et le photocourant radial est expliqué uniquement par la contribution du fond d'ionisation.

Ceci explique que les expériences de microscopie de photoionisation réalisées sur xénon ($Z = 54$) n'aient montré aucun effet de résonance sur la structure des images et que le nombre de franges d'interférence n'ait pas pu être connecté au nombre de nœuds des états résonants. Ceci explique de même pourquoi les simulations semi-classiques reproduisent bien l'évolution de la position et du nombre de franges d'interférence de ces expériences sur le xénon en prenant comme paramètres l'énergie, le champ électrique et la distance entre la zone d'interaction et le détecteur. En effet le fait de faire partir les électrons dans toutes les directions classiquement accessibles est équivalent à la propagation d'une onde s . Ceci suppose que l'électron n'a pas de localisation particulière dans le potentiel, ce qui est équivalent à la superposition d'états du continuum pour la contribution de fond et à la diffusion dans tous les canaux parabolique ouverts sur les résonances dans le xénon.

Conclusion et perspectives

En conclusion de cette étude, nous allons rappeler les principales avancées qui ont été faites durant ce travail de thèse dans la compréhension de la microscopie de photoïonisation, en particulier sur l'interprétation de la structure interférentielle des images et la possibilité de les relier aux états quantiques de l'atome.

Nous avons réalisé une description semi-classique complète de l'évolution des interférogrammes en fonction de l'énergie. Ces interférences dépendent de deux paramètres : l'énergie en excès au dessus du seuil et le champ électrique. L'évolution globale de la structure des images s'explique par la présence de deux contributions classiques : une contribution directe due au couple de trajectoires $(0^+, 1^-)$ et une contribution indirecte due *essentiellement* au couple de trajectoires $(1^+, 2^-)$.

En collaboration avec Francis Robicheaux (université d'Auburn, Alabama), nous avons développé des simulations de propagation de paquet d'ondes qui ont permis de réelles avancées sur la description de la construction des interférences en aval du point selle et de ses conséquences sur le photocourant asymptotique.

L'étude de la dynamique électronique permet de distinguer plusieurs contributions au flux d'électron s'échappant de l'atome. La première contribution correspond à l'onde pouvant s'échapper directement au-dessus de la barrière de potentiel. Elle correspond aux trajectoires de l'étude semi-classique. Les contributions retardées sont de deux natures : une contribution tunnel ainsi qu'une contribution due à la diffusion sur le cœur électronique. Nous avons étudié la construction spatiale des interférences en fonction des différentes contributions directe et retardées, décrit leur évolution en fonction de l'énergie et retrouver les caractéristiques classiques. Ces simulations quantiques permettent de retrouver les résultats expérimentaux précédemment publiée ⁵⁹.

Nous avons montré que la microscopie de photoïonisation est susceptible de permettre de visualiser les états Stark de l'atome d'hydrogène. Nous pouvons aussi la voir comme une expérience d'interférométrie entre différents types d'ondes, en particulier entre l'onde s'échappant directement au-dessus de la barrière et l'onde ayant subi un déphasage à cause des défauts quantiques.

L'influence des résonances sur les atomes non-hydrogénoïdes, en particulier sur des systèmes intermédiaires entre l'hydrogène et le xénon comme l'atome de lithium, sera

prochainement explorée expérimentalement au laboratoire. Des expériences sont aussi prévues sur l'atome d'hélium et la molécule de H₂ sur la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL qui permet d'obtenir un faisceau VUV accordable de 5 à 40 eV avec une résolution allant jusqu'à $\Delta\lambda = 33$ mÅ. Les états de Rydberg de petites molécules comme H₂ peuvent en effet s'ioniser en donnant à l'électron périphérique de l'énergie vibrationnelle ou rotationnelle. Le processus inverse est possible et, un électron libre peut donner de l'énergie roto-vibrationnelle à une molécule en étant piégé dans l'état de Rydberg correspondant. Cette expérience vise donc à sonder l'interaction entre l'électron et le mouvement du noyau, en comparant des images réalisées hors résonance et sur les résonances où la recollision de l'électron avec le noyau est susceptible de donner une signature dans la structure interférentielle. Des expériences visant à obtenir la signature expérimentale en microscopie de fonction d'onde sur les résonances fines de l'hydrogène d'états quasi-discret peuvent également être envisagées au ETH de Zurich qui possède un laser XUV accordable entre 10 eV et 19.5 eV de largeur spectrale 0.1 cm^{-1} .

Bibliographie

- 1 D. R. Hartree, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **24**, 89 (1928).
2 P. J. Mohr and B. N. Taylor, Reviews of Modern Physics **77**, 1 (2005).
3 J. Stark, Leipzig, S. Hirzel (1914).
4 A. Lo Surdo, Rendiconti d. Lincei **22**, 664 (1913).
5 H. Nyquist, Physical Review **10**, 226 (1917).
6 J. S. Foster, Physical Review **20**, 214 (1922).
7 J. S. Foster, Physical Review **23**, 667 (1924).
8 T. F. Gallagher, Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics
(1994).
9 M. Sander, L. A. Chewter, K. Müller-Dethlefs, et al., Physical Review A **36**, 4543
(1987).
10 R. R. Freeman, N. P. Economou, G. C. Bjorklund, et al., Physical Review Letters **41**,
1463 (1978).
11 R. R. Freeman and N. P. Economou, Physical Review A **20**, 2356 (1979).
12 D. A. Harmin, Physical Review A **24**, 2491 (1981).
13 D. A. Harmin, Physical Review Letters **49**, 128 (1982).
14 D. A. Harmin, Physical Review A **26**, 2656 (1982).
15 D. A. Harmin, Physical Review A **30**, 2413 (1984).
16 D. A. Harmin, Comments on Atomic and Molecular Physics **15**, 281 (1985).
17 T. Tsuboi, E. Xu, Y. Bae, et al., Review of scientific instruments **59**, 1357 (1988).
18 D. W. Chandler and P. L. Houston, Journal of Chemical Physics **87**, 1445 (1987).
19 H. Helm, N. Bjerre, M. J. Dyer, et al., Physical Review Letters **70**, 3221 (1993).
20 C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, et al., Review of scientific instruments **67**, 2257
(1996).
21 B. Whitaker, Cambridge University Press (2003).
22 I. I. Fabrikant, Soviet Physics JETP **52**, 1045 (1980).
23 Y. D. Demkov, V. D. Kondratovich, and V. N. Ostrovsky, JETP Letters **34**, 403
(1981).
24 V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **17**, 1981 (1984).
25 V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **17**, 2011 (1984).
26 V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **23**, 21 (1990).
27 V. D. Kondratovich and V. N. Ostrovsky, Journal of physics B **23** (1990).
28 C. Blondel, C. Delsart, and F. Dulieu, Physical Review Letters **77**, 3755 (1996).
29 C. Nicole, H. L. Offerhaus, M. J. J. Vrakking, et al., Physical Review Letters **88**
(2002).
30 C. Blondel, C. Delsart, and F. Goldfarb, Journal of physics B **34**, 281 (2001).

31 C. Blondel, C. Delsart, and C. Valli, *Physical Review A* **5**, 207 (1999).
32 C. Valli, C. Blondel, and C. Delsart, *Physical Review A* **52**, 3809 (1999).
33 C. Blondel, C. Delsart, C. Valli, et al., *Physical Review A* **64**, 052504 (2001).
34 C. Delsart, F. Goldfarb, and C. Blondel, *Physical Review Letters* **89** (2002).
35 F. Goldfarb, Thèse de doctorat **Université Paris XI - Orsay** (2003).
36 C. Bordas and J.-C. Pinaré, *Physical Review A* **57**, 681 (1998).
37 C. Bordas, *Physical Review A* **58**, 400 (1998).
38 C. Nicole, I. Sluimer, F. Rosca-Pruna, et al., *Physical Review Letters* **85**, 4024 (2000).
39 H. L. Offerhaus, C. Nicole, F. Lépine, et al., *Review of scientific instruments* **72**, 3245
(2001).
40 F. Lépine, Thèse de doctorat **Université Claude-Bernard Lyon 1** (2003).
41 J. B. M. Warntjes, (FOM) Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam
(2001).
42 C. Wesdorp, (FOM) Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam (2001).
43 A. S. Gürtler, (FOM) Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam (2003).
44 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, Hermann.
45 R. N. Hill, *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics 2nd ed.*,
153 (2006).
46 B. H. Bransden and C. J. Joachain, Benjamin-Cummings Publishing Company.
47 M. J. Seaton, *Reports on Progress in Physics* **46**, 167 (1983).
48 T. F. Gallagher, *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics 2nd*
ed., 235 (2006).
49 T. Jonckheere, LKB (Jussieu) - Laboratoire Kastler Brossel (2000).
50 S. P. Goldman and M. M. Cassar, *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and*
Optical Physics 2nd ed., 227 (2006).
51 H. Rottke and K. H. Weldge, *Physical Review A* **33**, 301 (1986).
52 V. V. Beletsky, Birkhäuser (1977).
53 J.-C. Pinaré, B. Baguenard, C. Bordas, et al., *Physical Review Letters* **81**, 2225 (1998).
54 B. Baguenard, J.-C. Pinaré, C. Bordas, et al., *Physical Review A* **63** (2001).
55 C. Bordas, M. J. Dyer, T. Fairfield, et al., *Physical Review A* **51**, 3726 (1995).
56 C. Bordas, F. Lépine, C. Nicole, et al., *Physical Review A* **68** (2003).
57 J.-C. Pinaré, Thèse de doctorat **Université Claude-Bernard Lyon 1** (2000).
58 B. Climen, Thèse de doctorat **Université Claude-Bernard Lyon 1** (2006).
59 F. Lépine, C. Bordas, C. Nicole, et al., *Physical Review A* **70** (2004).
60 M. Aymar, S. Feneuille, and M. Klapiesch, *Nuclear Instrument and Methods* **90**, 137
(1970).
61 F. Robicheaux and J. Shaw, *Physical Review A* **56**, 278 (1997).

- 62 W. R. Johnson, D. Kolb, and K.-N. Huang, Atomic Data and Nuclear Data Tables **28**,
333 (1983).
- 63 D. Kolb, W. R. Johnson, and P. Shorer, Physical Review A **26**, 19 (1982).
- 64 M. J. Amoruso and W. R. Johnson, Physical Review A **3**, 6 (1971).
- 65 F. D. Feiock and W. R. Johnson, Physical Review **187**, 39 (1969).
- 66 M. R. Hermann and J. A. Fleck, (1988).
- 67 T. Matthey and T. Sorevik, Proceedings of ParCo2007 (Parallel Computing 2007),
861 (2003).
- 68 F. Robicheaux and J. Shaw, Physical Review Letters **77**, 4154 (1996).
- 69 G. G. Lankhuijzen and L. D. Noordam, Physical Review Letters **76**, 1784 (1996).
- 70 C. Valli, Thèse de doctorat **Université Paris XI - Orsay** (1999).
- 71 M. Abramowitz and I. A. Stegun, Dover Publications (1964).

Annexes

1 Fonctions spéciales ⁷¹

1.1 Intégrale elliptique complète du premier type

La fonction \mathbf{K} est définie de la façon suivante :

$$[\mathbf{K}(m)] = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-m\sin^2\theta}} = \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{1-t^2}\sqrt{1-mt^2}} \quad \text{e150}$$

1.2 Fonction amplitude de Jacobi

Il est possible de définir les différentes fonctions elliptiques de Jacobi à partir de l'intégrale incomplète suivante :

$$u = \int_0^\varphi \frac{d\theta}{\sqrt{1-m\sin^2\theta}} \quad \text{e151}$$

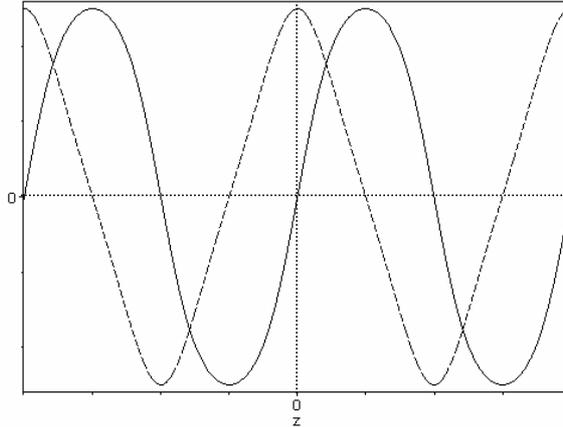
où l'angle $\varphi = am(u)$ est appelé l'amplitude de Jacobi.

1.3 Sinus et cosinus elliptique de Jacobi

Les fonctions sinus et cosinus elliptiques de Jacobi se définissent à partir de la fonction amplitude de Jacobi [e151] (pour une valeur de m donnée) :

$$\begin{cases} [sn(u)] = \sin(\varphi) = \sin(am(u)) \\ [cn(u)] = \cos(\varphi) = \cos(am(u)) \end{cases} \quad \text{e152}$$

Ces fonctions sont $4\mathbf{K}$ -périodiques (\mathbf{K} dépend de m).



f68 Sinus et cosinus elliptiques de Jacobi ($m = 0,8$).

Remarque : si $m = 0$ alors $am(u) = u$ et l'on a :
 $sn(u) = \sin(u)$ et $cn(u) = \cos(u)$.

1.4 Séries hypergéométriques

La série hypergéométrique ${}_pF_q$ est définie comme suit :

$$[{}_pF_q(a_1 \dots a_p; b_1 \dots b_q; z)] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a_1)_n (a_2)_n \dots (a_p)_n}{(b_1)_n (b_2)_n \dots (b_q)_n} \frac{z^n}{n!} \quad \text{e153}$$

où $(a)_n$ est la factorielle croissante ou symbole de Pochhammer :

$$[(a)_n] = \prod_{k=0}^{n-1} (a + k) \quad \text{e154}$$

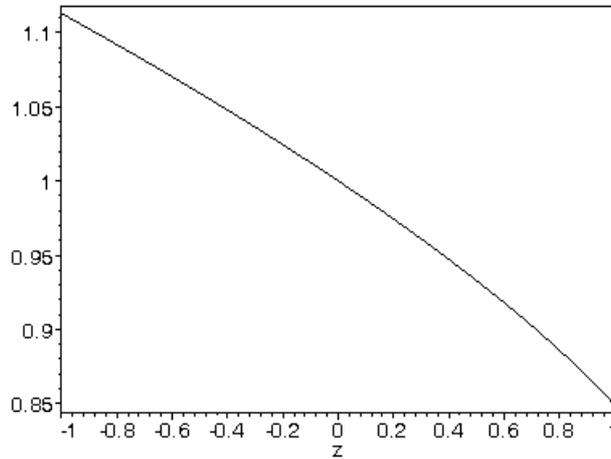
$$[(a)_0] = 1$$

Lorsque la série [e153] converge, elle définit une fonction hypergéométrique. Les fonctions hypergéométriques sont une généralisation de fonctions spéciales telles que les fonctions de Bessel, la fonction Gamma incomplète, la fonction d'erreur $erf(x)$, les intégrales elliptiques et les polynômes orthogonaux.

Soient a et b des réels, et c un réel non nul et non entier négatif, la fonction hypergéométrique **F** de Gauss est définie de la façon suivante :

$$[\mathbf{F}(a, b, c; z)] = {}_2F_1(a, b; c; z)$$

$$[\mathbf{F}(a, b, c; z)] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n} \frac{z^n}{n!} = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{\Gamma(a+n)\Gamma(b+n)}{\Gamma(c+n)} \frac{z^n}{n!} \quad \text{e155}$$



f69 Fonction hypergéométrique $\mathbf{F}\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2; z\right)$ sur l'intervalle $[-1; 1]$

Les polynômes de Laguerre sont des polynômes orthogonaux ; ils s'écrivent ainsi :

$$L_n^{(\alpha)}(x) = \frac{(\alpha+1)_n}{n!} {}_1F_1(-n; \alpha+1; x) \quad \text{e156}$$

2 Potentiel modèle ⁶¹⁻⁶⁵

Nous donnons ici les valeurs utilisées pour les simulations qui ont été réalisées sur des atomes alcalins. Le numéro atomique Z , le rayon du cœur ionique r_c et la polarisabilité dipolaire α_d des cations correspondants sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	H	He	Li	Na	K	Rb	Cs
Z	1	2	3	11	19	37	55
r_c	(-)	1.0	1.0	0.7	0.7	1.0	2.0
α_d	0.0	0.81	0.189	0.9457	5.457	9.076	15.81

Les valeurs des coefficients α_ℓ utilisés pour modéliser la charge effective vu par l'électron périphérique en fonction de son moment angulaire ℓ sont les suivantes :

$\alpha_\ell^{(1)}$	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$	$\ell = 4$
H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
He	5.00463	3.68371	3.68371	3.68371	3.68371
Li	2.8917	2.8964	2.8964	2.8964	2.8964
Na	3.8538	3.8538	3.8538	3.8538	3.8538
K	3.5191	3.6043	5.0165	3.7631	3.7631
Rb	4.12399	4.28652	4.00491	4.00491	4.00491
Cs	3.49625	3.73801	3.45092	3.43592	3.43592

$\alpha_\ell^{(2)}$	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$	$\ell = 4$
H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
He	2.20189	2.21197	2.21197	2.21197	2.21197
Li	0.9476	3.2052	3.2052	3.2052	3.2052
Na	11.0018	11.0018	11.0018	11.0018	11.0018
K	3.9280	3.8760	2.8894	3.7824	3.7824
Rb	9.06134	9.67757	9.17743	9.17743	9.17743
Cs	9.57499	9.56664	9.52285	9.54285	9.54285

$\alpha_\ell^{(3)}$	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$	$\ell = 4$
H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
He	1.91933	4.68569	4.68569	4.68569	4.68569
Li	1.9664	4.7130	4.7130	4.7130	4.7130
Na	3.0608	3.0608	3.0608	3.0608	3.0608
K	3.0051	2.9848	1.7457	2.9527	2.9527
Rb	1.71429	1.74185	1.81571	1.82071	1.82071
Cs	1.41409	1.34016	1.58147	1.62147	1.62147

Le potentiel utilisé permet de retrouver les défauts quantiques avec une erreur inférieure à 0.002 :

μ_ℓ	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$	$\ell = 4$
He	0.297	0.067	0.002	0.0	0.0
Li	0.40	0.048	0.002	0.0	0.0
Na	1.35	0.856	0.015	0.006	0.0
K	2.184	1.714	0.265	0.0097	0.0
Rb	3.14	2.64	1.35	0.016	0.0
Cs	4.06	3.57	2.473	0.031	0.01

Titre : Microscopie de Photoïonisation : une étude classique, semi-classique et quantique.

Résumé : La microscopie de photoïonisation est une technique qui permet d'obtenir une image macroscopique de la fonction d'onde électronique habituellement confinée autour d'un atome. L'expérience consiste à photoïoniser près du seuil un atome en présence d'un champ électrique statique. Le traitement classique du mouvement d'un électron se déplaçant dans un champ coulombien en présence d'un champ électrique statique, montre qu'une multitude de trajectoires électroniques mènent à un point de l'espace classiquement accessible. Quantiquement, les ondes partielles associées à ces trajectoires interfèrent, et ce phénomène est directement mesurable au moyen d'un détecteur sensible en position. Cette thèse propose une étude classique, semi-classique et quantique de la microscopie de photoïonisation. L'originalité de ce travail est le développement de simulations par propagation de paquets d'ondes grâce un algorithme de type Split-Operator. Nous proposons une étude systématique de l'Hydrogène et montrons qu'il est possible d'observer à l'aide d'un microscope de photoïonisation, la fonction d'onde des états Stark résonants du continuum d'ionisation de l'Hydrogène. Enfin nous décrivons l'effet du cœur électronique sur la microscopie d'atomes non-hydrogénoïdes.

Mots-clefs : Photoïonisation, Photodétachement, Atome de Rydberg, Effet Stark, Résonances, Interférences, Split Operator, Paquet d'ondes.

Title : Photoionization Microscopy : a classical, semiclassical and quantum study.

Summary : Photoionization microscopy is a technique that allows obtaining a macroscopic image of an electronic wave function which is usually confined into an atom. The experiment consists in ionizing an atom just above the threshold in a static electric field. The classical study of the movement of an electron in a combined coulombian and electric field shows that an infinite number of trajectories lead to a single point. In a quantum point of view, the partial wave functions which follow these trajectories interfere, and this phenomenon is visualized on a position sensitive detector. This thesis proposes a classical, semiclassical and quantum study of photoionization microscopy. Our simulations of wave packet propagation use a Slit-Operator algorithm, and we propose a systematic study of Hydrogen. We show that it is possible to visualize by photoionization microscopy resonant Stark state in the continuum of Hydrogen, where the dark fringes of the interferences are linked with the nodes of the wave function. Furthermore, we describe the effect of the electronic core of non hydrogenic atoms on the microscopy of these states.

Key words : Photoionization, Photodetachment, Rydberg atom, Stark effect, Resonances, Interferences, Split Operator, Wave packet.

Adresse du Laboratoire : Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire UMR 5579
Université Claude Bernard Lyon I, Bât. Kastler, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918
69 622 Villeurbanne Cedex France