THESE

présentée pour obtenir le titre de:
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'AIX MARSEILLE I

discipline:
SCIENCES

spécialité:
RAYONNEMENT ET PLASMAS

par:
Thierry CHAUVET

sur le sujet:

POSSIBILITES D'INVERSION DE POPULATION ET D'EMISSION LASER DANS L'ULTRAVIOLET DU VIDE D'UN EXCIMERE IONIQUE GAZ-RARE/ALCALIN EXCITE A HAUTE PRESSION ET HAUTE TEMPERATURE PAR UN FAISCEAU D'ELECTRONS RELATIVISTES

Soutenue le 25 octobre 1991
devant la commission d'examen:

Mr.	V.P. KAFTANDJIAN	(président)
Mme.	S. GIRAUD	(rapporteur)
Mr.	P. LAPORTE	(rapporteur)
Mr.	B. FONTAINE	
Mr.	B. FORESTIER	
Mr.	H. LANGHOFF	
Mr.	J.M. POUVESLE	

Travail effectué à l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille
Université d'Aix-Marseille II, Unité Mixte C.N.R.S N°34

THESE

présentée pour obtenir le titre de:
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'AIX MARSEILLE I

discipline:
SCIENCES

spécialité:
RAYONNEMENT ET PLASMAS

par:
Thierry CHAUVET

sur le sujet:

POSSIBILITES D'INVERSION DE POPULATION ET D'EMISSION LASER DANS L'ULTRAVIOLET DU VIDE D'UN EXCIMERE IONIQUE GAZ-RARE/ALCALIN EXCITE A HAUTE PRESSION ET HAUTE TEMPERATURE PAR UN FAISCEAU D'ELECTRONS RELATIVISTES

Soutenue le 25 octobre 1991
devant la commission d'examen:

Mr.	V.P. KAFTANDJIAN	(président)
Mme.	S. GIRAUD	(rapporteur)
Mr.	P. LAPORTE	(rapporteur)
Mr.	B. FONTAINE	
Mr.	B. FORESTIER	
Mr.	H. LANGHOFF	
Mr.	J.M. POUVESLE	

Travail effectué à l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille
Université d'Aix-Marseille II, Unité Mixte C.N.R.S N°34

AVANT PROPOS

A tous ceux que j'aime ...

AVANT PROPOS

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués au sein du "Groupe Nouveaux Lasers" dans le laboratoire de Luminy de l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille, Unité Mixte n°34 du C.N.R.S., Université d'Aix-Marseille II, dont la direction est assurée par Monsieur Bernard Forestier.

Je tiens à remercier Monsieur Bernard FONTAINE, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et Monsieur Bernard FORESTIER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour m'avoir permis d'effectuer ce travail au sein de leur groupe, et pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail.

Que Monsieur Philippe DELAPORTE, Chargé de Recherche au C.N.R.S., soit assuré de ma profonde reconnaissance pour les nombreux conseils dont il m'a fait part, et pour sa disponibilité permanente.

Je remercie également Monsieur Marc SENTIS, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour son aide et s'être intéressé à mon travail.

Je tiens à ce que Monsieur Roland SAUERBREY, Professeur à l'Université Rice de Houston (USA), reçoive ici mes remerciements les plus chaleureux.

J'adresse à tous les membres du Groupe Nouveaux Lasers, ainsi qu'aux étudiants qui m'ont aidé dans ce travail, mes remerciements les plus sincères.

Que Messieurs les membres du jury reçoivent ici l'expression des mes sentiments les plus sincères pour avoir accepté d'en faire partie, et de s'être intéressé à mon travail.

Je n'oublierai pas non plus de remercier ici l'ensemble des personnes qui m'ont permis de réaliser cette Thèse de Doctorat.

Thierry CHAUVET

"Je crois plutôt que l'ensemble d'aptitudes exigées par une véritable vocation scientifique est une chose infiniment précieuse et délicate, un trésor rare qu'il est criminel et absurde de laisser perdre, et sur lequel il faut veiller avec sollicitude, afin de lui donner toutes les chances d'éclosion ..."

Marie Curie

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS 3

TABLE DES MATIERES 5

LISTE DES FIGURES 9

LISTE DES TABLEAUX 18

INTRODUCTION 21

CHAPITRE I LES SYSTEMES EXCIMERES 24

I) INTRODUCTION 24

II) DEFINITION 24

III) HISTORIQUE 25

IV) SPECTROSCOPIE ET CINETIQUE DES SYSTEMES EXCIMERES 29
1) Introduction 29
2) Les systèmes excimères gaz rare/gaz rare 29
2.1) Généralités sur les dimères de gaz rare 29
2.2) Cinétique dans les gaz rares purs 32
2.3) Spectres de dimères de gaz rare 38
3) Les systèmes excimères alcalin/halogène 38
3.1) Généralités 38
3.2) Spectroscopie 39
3.3) Cinétique 48
4) Les systèmes excimères gaz rare/alcalin 49
4.1) Les molécules neutres (RgA) 49
4.2) Etude théorique des molécules ioniques $(RgA)^+$ 49
4.2.1) Analyse spectroscopique 49
4.2.2) Analyse cinétique 50
4.3) Etude expérimentale des molécules ioniques $(RgA)^+$ 55
4.4) Conclusion 62

CHAPITRE II POTENTIELS D'INTERACTION DES SYSTEMES IONIQUES GAZ RARE/ALCALIN 64

I) INTRODUCTION 64

II) STRUCTURE DE LA MOLECULE IONIQUE $(XeRb)^+$ 65

II) POTENTIELS D'INTERACTION 69
1) Introduction 69
2) Potentiel de Rittner 69
3) Méthode "Quantique" de Hartree Fock 71
4) Pseudo-potentiel de Hellmann 74
4.1) Introduction 74
4.2) Potentiel d'interaction pour l'état fondamental 74
4.3) Pseudopotentiel de Hellmann pour les états excités 75
4.4) Couplage spin-orbite 78
5) Méthode de calcul *ab-initio* 80
6) Comparaison des méthodes de calcul 85

CHAPITRE III DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ETUDE DES EXCIMERES IONIQUES GAZ RARE/ALCALIN 87

I) INTRODUCTION 87

II) LE SYSTEME D'EXCITATION 89
1) Le générateur de Marx 89
2) Le canon à électrons 91
2.1) Description 91
2.2) Caractéristiques du faisceau d'électrons 93

III) CELLULES D'EXPERIENCE ET SYSTEMES CONNEXES 98
1) Généralités 98
2) La cellule interne 101
3) La cellule externe 104
4) Dispositifs de pompage et d'admission des gaz et des alcalins 105
4.1) Groupe de Pompage 105
4.2) Admission des gaz et des alcalins 105
5) Dispositifs de chauffage et de régulation 107
6) Procédure de remplissage 107

IV) MESURE DE LA PRESSION D'ALCALIN 108
1) Introduction 108
2) Propriétés générales des lignes d'absorption 109

3) Les différents processus d'élargissement 111
3.1) L'élargissement naturel 112
3.2) L'élargissement Doppler 113
3.3) L'élargissement de Lorentz 113
4) Coefficient d'absorption global 115
5) Profil en intensité des raies d'absorption 116
6) Méthode de l'aire équivalente 117
7) Mesure de la pression de rubidium dans le mélange argon/xénon/rubidium 121

V) SYSTEMES DE DETECTION ET D'ACQUISITION DES EMISSION VUV 123
1) Introduction 123
2) Les matériaux optiques du VUV 124
3) Le monochromateur VUV 126
3.1) Le monochromateur VUV VM502 126
3.2) Le photomultiplicateur VUV 126
3.3) Etalonnage du monochromateur 127
4) Le spectrographe VUV 130
4.1) L'intensificateur-convertisseur de lumière 131
4.2) La barrette de photodiodes 131
4.2.1) Présentation générale 133
4.2.2) Fonctionnement 133
4.2.3) Electronique associée à la barrette 136
4.2.4) Le système d'acquisition des signaux 136
4.2.5) Réglage et étalonnage de la barrette de photodiodes 137
5) Les problèmes de bruit électromagnétiques et d'émission de rayons X 139

CHAPITRE IV ETUDE EXPERIMENTALE DES DIMERES DE GAZ RARE ET DES EXCIMERES IONIQUES GAZ RARE / ALCALIN 141

I) INTRODUCTION 141

II) CONSIDERATIONS ENERGETIQUES 142

II) LES DIMERES DE GAZ RARE 143
1) Généralités 143
2) Etude expérimentale du spectre d'émission du xénon dans le VUV 146
2.1) Spectre d'émission du xénon 146
2.2) Evolution temporelle de l'émission de fluorescence à 172nm 154
3) Etude expérimentale du spectre d'émission de l'argon dans le VUV 156
4) Etude expérimentale du spectre des mélanges argon/xénon dans le VUV 156
4.1) Optimisation du mélange argon/xénon 156
4.2) Etude du spectre d'émission du xénon dans les mélanges argon/xénon 161
4.2.1) Spectres d'émission 161
4.2.2) Interprétation des spectres d'émission 161
5) Dépendance de la température sur l'émission à 172 nm du Xénon 167

III) LES EXCIMERES IONIQUES GAZ RARE / ALCALIN 172
1) Introduction 172
2) Spectres d'émission de la molécule ionique $(XeRb)^+$ 172
2.1) Etude spectrale 172
2.2) Etude de l'évolution temporelle de l'émission de fluorescence 174
2.3) Interprétation des spectres d'émission 177
2.4) Section efficace d'émission stimulée et coefficient de gain 182
3) Spectres d'émission de la molécule ionique $(KrRb)^+$ 185
4) Conclusion 185

CONCLUSION 188

ANNEXES 190

ANNEXE I SPECTRE DES MOLECULES 190

ANNEXEII ELEMENTS DE CALCUL POUR LE PSEUDOPOTENTIEL DE HELLMANN 212

ANNEXE III THEORIE D'EINSTEIN DU RAYONNEMENT 214

ANNEXE IV PROGRAMME DE MESURE DE LA DENSITE D'ALCALIN 217

ANNEXE V RESEAU DE DIFFRACTION CONCAVE. ETUDE DU CHAMP IMAGE 221

BIBLIOGRAPHIE 226

RESUME 233

ABSTRACT 234

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Les lasers dans le spectre électromagnétique, avec leur longueur d'onde, leur énergie, et leur mécanisme de transition respectifs.

Figure 1.1 Représentation schématique de l'énergie potentielle de l'état excimère et de l'état fondamental, en fonction de la distance internucléaire de séparation.

Figure 1.2 Figure récapitulative de toutes les émissions laser visibles ou VUV observées à partir d'état excimères.

Figure 1.3 Courbes de potentiel d'un ion positif diatomique homonucléaire.

Figure 1.4 Comparaison des courbes de potentiel de Ar_2^+ et Ar_2^*.

Figure 1.5 Courbes d'énergie schématiques des états de Rydberg inférieurs d'une molécule homonucléaire de gaz rare, et la transition radiative excimère vers l'état fondamental répulsif.

Figure 1.6 Schéma cinétique de production du dimère de gaz rare. Rg se rapporte au gaz rare excepté l'hélium. Les collisions électroniques sont notées par la lettre e. La photo-émission et la photo-absorption sont indiquées par des flèches en gras.

Figure 1.7 Evolution du spectre d'émission du krypton avec la pression.

Figure 1.8 Courbes de potentiel des systèmes Cs/F, Cs/Cl, K/F, et K/Cl. L'état supérieur correspond à la molécule ionique $A^{2+}X^-$, dont les énergies de liaison sont de 11,66eV ($Cs^{2+}F^-$), 14,19eV ($Cs^{2+}Cl^-$), 13,75eV ($K^{2+}F^-$), et 16,39eV ($Cs^{2+}F^-$). La courbe de potentiel inférieure, correspondant à l'état fondamental A^+X, a été obtenue par un modèle de potentiel de Born-Mayer. Les énergies de liaison des états fondamentaux A^+X sont de 0,04eV (Cs+F), 0,17eV (Cs+Cl), 0,10eV (K+F), et 0,31eV (K+Cl). La courbe de potentiel correspondant à la molécule neutre AX est également indiquée.

Figure 1.9 Spectres d'émission observés par Langhoff pour les systèmes CsF+He, RbF+He, et KF+Ne. La pression du gaz tampon (He ou Ne) est de 500mbar. La source d'excitation est un faisceau d'ions argon. Les continua centrés à 184,5nm et 152,0nm (CsF), 130,7nm et 109nm (RbF), et 143,1nm (KF), correspondent aux transitions issues des états excimères. Les pics d'émissions de HeII et FI sont visibles.

Figure 1.10 Spectre d'émission issu de l'état excimère $Cs^{2+}F^-$ obtenu en excitant la vapeur de CsF (4Torr) par photoionisation X. Les continua à 185nm et 152nm résultent des transitions entre les états excimères liés $B(^2\Sigma_{1/2})$ et $D(^2\Pi_{1/2})$, et l'état fondamental répulsif $X(^2\Sigma_{1/2})$.

Figure 1.11 Courbes de potentiels du système ionique $(CsF)^+$. La transition excimère se fait entre les états $B(^2\Sigma_{1/2})$ et $X(^2\Sigma_{1/2})$.

Figure 1.12 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de $Cs^{2+}F^-$ à 184,5nm obtenue en excitant 4Torrs de vapeur de CsF par photoionisation X.

Figure 1.13 Courbes de potentiel du système ionique $(RbF)^+$. Les états supérieurs liés $Rb^{2+}F^-$ sont calculés à l'aide d'un modèle de Rittner, tandis que les états inférieurs faiblement liés Rb^+F^- sont calculés avec un modèle de Born-Mayer.

Figure 1.14 Evolution des spectres d'émission du système ionique $(RbF)^+$ en fonction de la pression de vapeur. Le gaz tampon est de l'hélium

Figure 1.15 Courbes de potentiel semi-quantitatives pour le système ionique $(XeCs)^+$. L'énergie de la transition est de l'ordre de la différence des énergies d'ionisation de Xe et Cs.

Figure 1.16 Spectre d'émission de la molécule ionique $(KrA)^+$ obtenu en excitant le système par un faisceau d'ions He^+. La pression du gaz tampon est de 100mbar. Le spectre d'émission du krypton pur montre un fort continuum à 149,5nm, qui diminue d'intensité lorsque la pression d'alcalin augmente.

Figure 1.17 Spectre d'émission de la molécule ionique $(KrA)^+$ obtenu en excitant le système par un faisceau d'ions Ar^+. La pression du gaz tampon est de 35mbar. Les transitions se font entre les états excimères Kr^+A, et l'état fondamental KrA^+. Les longueurs d'onde centrales des continua diminuent lorsque la masse atomique de l'alcalin augmente (145,3nm pour Kr/Na, 135,5nm pour Kr/K, 133,8nm pour Kr/Rb, 131,1nm pour Kr/Cs).

Figure 1.18 Spectres d'émission des molécules ioniques $(XeA)^+$. La pression du gaz tampon est de 20mbar. Les longueurs centrales de ces continua diminuent lorsque la masse atomique de l'alcalin augmente (189,9nm pour Xe/Li, 182,7nm pour Xe/Na, 167,1nm pour Xe/K, 164,1nm pour Xe/Rb, 159,9nm pour Xe/Cs).

Figure 1.19 Spectres d'émission des molécules ioniques $(KrK)^+$, $(XeK)^+$, $(KrCs)^+$, et $(XeCs)^+$, obtenus en excitant ces systèmes en présence d'un gaz tampon au moyen d'un faisceau d'électrons énergétiques. Deux continuua sont distincts: l'un est dû aux transitions issues de l'excimère Rg_2^* et l'autre à l'excimère Rg^+A (135,5nm pour Kr^+K, 167,1nm pour Xe^+K, 132,5nm pour Kr^+Cs, et

159,9nm pour Xe^+Cs).

Figure 1.20 Intensité relative du rayonnement émis lors des transitions issues des états excimères Kr^+K (à 135,5nm) et Kr_2^* (à 133,8nm) en fonction des pressions des différents constituants.

Figure 1.21 Schéma cinétique proposé pour la formation de l'excimère Kr^+K.

Figure 1.22 Spectre d'émission de fluorescence de Xe^+Rb résultant de l'excitation d'un mélange argon/xénon/rubidium par un faisceau d'électrons énergétiques. Chaque point correspond à une mesure de l'intensité de fluorescence.

Figure 1.23 Courbes de potentiel qualitatives du système ionique $(XeRb)^+$.

Figure 1.24 Spectre d'émission de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$ résultant de l'excitation d'un mélange xénon/rubidium par photoionisation X.

Figure 2.1 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(XeCs)^+$. La courbe de l'état inférieur est calculée par un modèle de Rittner, et celle de l'état supérieur par une méthode variationnelle.

Figure 2.2 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(XeRb)^+$. La courbe de l'état inférieur est calculée par un modèle de Rittner, et celle de l'état supérieur par une méthode variationnelle.

Figure 2.3 Courbe de potentiel de l'état fondamental $^1\Sigma^+$ de la molécule ionique $(XeRb)^+$.

Figure 2.4 Système de coordonnées ellipsoïdales.

Figure 2.5 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(ArNa)^+$ obtenues en tenant compte du couplage spin-orbite. Les états correspondant à $\Omega=2$ sont omis car les transitions dipolaires vers l'état fondamental $\Omega=0^+$ sont interdites.

Figure 2.6 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(XeRb)^+$ obtenues par la méthode **CASSCF-FOCI**, sans tenir compte du couplage spin-orbite.

Figure 2.7 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(XeRb)^+$ obtenues par la méthode **CASSCF-FOCI-RCI**, en tenant compte du couplage spin-orbite.

Figure 3.1 Ensemble du dispositif expérimental.

Figure 3.2 Circuit électrique du générateur de Marx MX 31.

Figure 3.3 Vue en coupe transversale du canon à électrons et des cellules d'expérience.

Figure 3.4 Représentation schématique du dispositif de mesure de la densité de courant électronique.

Figure 3.5 Evolution temporelle de la tension aux bornes de la diode et du courant émis. L'électrode possède un émetteur en feutre de carbone, et la distance inter-électrodes est de 4,2cm. La densité de courant mesurée est de l'ordre de $5A/cm^2$.

Figure 3.6 Evolution temporelle de la tension aux bornes de la diode, du courant total la traversant, et du courant émis. L'électrode possède des émetteurs tantale, et la distance inter-électrodes est de 2,5cm. La densité de courant mesurée est de l'ordre de $7A/cm^2$.

Figure 3.7 Enregistrements de l'évolution temporelle de la densité de courant transmis pour une même tension d'alimentation du canon (240kV).

Figure 3.8 Densité de courant émis par le canon électrons en fonction de la tension du générateur de Marx et de la distance inter-électrodes.

Figure 3.9 Nombre d'électrons relativistes transmis lors de la traversée de feuilles de titane de 12,5µm et de 25 µm d'épaisseur.

Figure 3.10 Energie d'un électron relativiste après la traversée de feuilles de titane de 12,5µm et de 25µm d'épaisseur.

Figure 3.11 Courbes de pression de vapeur saturante pour les alcalins, pour des pressions allant jusqu'à 800Torr.

Figure 3.12 Courbes de pression de vapeur saturante pour le rubidium et le césium, pour des pressions allant jusqu'à 20Torr.

Figure 3.13 Schéma du joint couteau haute température mis au point et utilisé à l'IMFM.

Figure 3.14 Schéma d'ensemble des dispositifs de pompage et d'admission des gaz.

Figure 3.15 Distribution en fréquence d'une raie d'absorption.

Figure 3.16 Variation du coefficient d'absorption avec la fréquence.

Figure 3.17 Effet de l'élargissement de Lorentz sur une raie d'absorption.

Figure 3.18 Profils des raies d'absorption du rubidium dans un mélange argon/xénon/rubidium, pour des pressions d'argon de 500mbar, de xénon de 100mbar, et de rubidium de 5Torr, 10Torr, et 15Torr.

Figure 3.19 Profils des raies d'absorption du rubidium dans un mélange argon/xénon/rubidium, pour des pressions d'argon de 1bar, de xénon de 100mbar, et de rubidium de 5Torr, 10Torr, et 15Torr.

Figure 3.20 Evolution de la largeur des raies d'absorption en fonction de la pression de rubidium, pour une pression de xénon de 100mbar, et des pressions d'argon de 300mbar, 500mbar, et 900mbar.

Figure 3.21 Principe de mesure de la pression d'alcalin par la méthode de l'aire équivalente. La partie hachurée correspond à l'énergie absorbée par le milieu.

Figure 3.22 Spectres expérimentaux d'absorption du rubidium obtenu pour des pressions de xénon de 100mbar, d'argon de 300mbar, et de rubidium de 10Torr. Le fond continu observé à la fin de l'expérience résulte d'un dépôt de rubidium sur les optiques en MgF_2.

Figure 3.23 Spectres théorique et expérimental d'absorption du rubidium obtenus pour des pressions de xénon de 100mbar, d'argon de 300mbar, et de rubidium de 10Torr.

Figure 3.24 Transmission optique de différents matériaux, de 3mm d'épaisseur, utilisés dans le domaine du VUV.

Figure 3.25 Longueur d'onde de coupure d'une fenêtre en MgF_2 en fonction de la température.

Figure 3.26 Rendement quantique et sensibilité cathodique radiale du photomultiplicateur VUV.

Figure 3.27 Signal et bruit de fond du photomultiplicateur VUV à 250nm.

Figure 3.28 Linéarité de la réponse du photomultiplicateur VUV à 172nm.

Figure 3.29 Courbe d'étalonnage du monochromateur VM 502. Les sources spectrales utilisées sont des lampes au mercure et au deutérium.

Figure 3.31 Réponse spectrale et rendement quantique de l'intensificateur-convertisseur de lumière.

Figure 3.32 Signal de charge du capteur Réticon 1024-SF en fonction de l'énergie déposée.

Figure 3.33 Réponse spectrale type du capteur Réticon 1024-SF.

Figure 3.34 Dépendance du courant d'obscurité avec la température du capteur Réticon 1024-SF.

Figure 3.35 Circuit électrique équivalent du détecteur Réticon 1024-SF.

Figure 3.36 Représentation schématique de l'ensemble de l'électronique de gestion et d'acquisition de données relatives au dispositif expérimental d'étude des émissions VUV.

Figure 3.37 Spectre d'émission de la lampe au deutérium obtenu après l'optimisation du réglage de l'OMA.

Figure 4.1 Niveaux de potentiels considérés pour expliquer l'émission des continua VUV des dimères de gaz rare.

Figure 4.2 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 40mbar de xénon pur. La raie de résonnance à 147nm est issue de l'état atomique $^3P_1$. Les deux continua sont à 152nm et 172nm.

Figure 4.3 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 60mbar de xénon pur. La raie de résonnance à 147nm a disparue, et le premier continuum à 152nm diminue d'intensité.

Figure 4.4 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 80mbar de xénon pur. Le premier continuum à 152nm diminue d'intensité par rapport au second à 172nm.

Figure 4.5 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 100mbar de xénon pur. Le premier continuum à 152nm diminue d'intensité par rapport au second à 172nm.

Figure 4.6 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 200mbar de xénon pur. Le premier continuum à 152nm est a peine visible.

Figure 4.7 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 300mbar de xénon pur. Le premier continuum à 152nm a disparu.

Figure 4.8 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 400mbar de xénon pur. Seul le second continuum du xénon à 172nm est observé.

Figure 4.9 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 500mbar de xénon pur. Seul le second continuum du xénon à 172nm est observé.

Figure 4.10 Niveaux atomiques et courbes de potentiel du xénon.

Figure 4.11 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de l'excimère Xe_2^* à 172nm et profil de la densité de courant (5A/cm^2, 700ns). La pression de xénon est de 500mbar. L'intensité de l'émission de fluorescence est maximum au bout de 700ns environ, ce qui correspond à la fin du pulse d'excitation. La durée de vie apparente de l'excimère Xe_2^* est très longue (quelques microsecondes)

Figure 4.12 Spectre d'émission de Ar_2^* obtenu dans 200mbar d'argon pur. Les raies d'absorptions sont dues à la présence d'impuretés dans la cellule (C, N, O).

Figure 4.13 Spectre d'émission de Ar_2^* obtenu dans 1bar d'argon pur. Les raies d'absorptions sont dues à la présence d'impuretés dans la cellule (H, C, N, Xe, O).

Figure 4.14 Evolution de l'intensité de fluorescence de Ar_2^* à 126nm dans de l'argon pur. L'intensité maximum est obtenue pour une pression d'argon comprise entre 700mbar et 1bar.

Figure 4.15 Evolution de l'intensité de fluorescence de Xe_2^* à 172nm dans le mélange argon/xénon en faisant varier la pression de l'argon, et pour une pression de xénon de 50mbar.

Figure 4.16 Evolution de l'intensité de fluorescence de Xe_2^* à 172nm dans le mélange argon/xénon en faisant varier la pression de l'argon, et pour une pression de xénon de 100mbar.

Figure 4.17 Evolution de l'intensité de fluorescence de Xe_2^* à 172nm dans le mélange argon/xénon en faisant varier la pression de xénon, et pour une pression d'argon de 900mbar.

Figure 4.18 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* dans le mélange argon/xénon (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=10mbar). La raie de résonnance à 147 nm est issue de l'état $Xe(^3P_1)$.

Figure 4.19 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* dans le mélange argon/xénon (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=30mbar). La raie de résonnance à 147 nm est issue de l'état $Xe(^3P_1)$.

Figure 4.20 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* dans le mélange argon/xénon (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=50mbar). La raie de résonnance à 147 nm du xénon a disparue.

Figure 4.21 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* dans le mélange argon/xénon (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=100mbar). Seul le second continuum du xénon à 172 nm est observé.

Figure 4.22 Diagramme schématique des niveaux d'énergie des états atomiques et moléculaires de

l'argon et du xénon. Les principales transitions radiatives sont indiquées.

Figure 4.23 Schéma cinétique complet des transferts d'énergie dans les mélanges argon/xénon selon Brunnet.

Figure 4.24 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de Xe_2^* dans 900mbar d'argon et 50mbar de xénon. La durée du pulse d'excitation est de 400ns, et la densité de courant de $7A/cm^2$.

Figure 4.25 Evolution du spectre de fluorescence de Xe_2^* dans 900mbar d'argon et 50mbar de xénon en fonction de la température.

Figure 4.26 Evolution de l'élargissement du second continuum du xénon à 172nm en fonction de la température. La courbe correspond aux valeurs théoriques calculées par Cheshnovsky.

Figure 4.27 Evolution du comportement temporel de l'émission de fluorescence du second continuum du xénon à 172nm en fonction de la température. L'intensité de l'émission décroît avec l'augmentation de température, alors que la largeur à mi-hauteur augmente avec celle-ci.

Figure 4.28 Spectre d'émission de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$. Chaque point correspond à une mesure de l'intensité de fluorescence.

Figure 4.29 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de Xe^+Rb à 164nm. La durée du pulse d'excitation est de 700ns, et la densité de courant inférieure à $5A/cm^2$.

Figure 4.30 Spectre d'émission de fluorescence du système ionique $(XeRb)^+$. Une structure distincte constituée de trois pics d'émission est observée.

Figure 4.31 Spectre filtré numériquement de l'émission de fluorescence du système ionique $(XeRb)^+$. Ce spectre résulte de la convolution du spectre initial par une fonction porte dont la largeur correspond à la fréquence du bruit électromagnétique.

Figure 4.32 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de Xe^+Rb à 164nm. La durée du pulse d'excitation est de 400ns, et la densité de courant de $7A/cm^2$.

Figure 4.33 Comparaison des évolutions temporelle de l'émission de fluorescence de Xe^+Rb à 164nm, et du signal de la densité de courant. La durée du pulse d'excitation est de 400ns, et la densité de courant de $7A/cm^2$.

Figure 4.34 Courbes de potentiel qualitatives considérées pour expliquer la structure du spectre d'émission du système ionique $(XeRb)^+$. L'état fondamental $0^+(I)$ résulte uniquement de la

contribution de la configuration $^1\Sigma^+$. L'état excité 0^+(II) qui est constitué par des configurations $^1\Sigma^+$ et $^3\Pi$, avec une forte contribution pour l'état $^1\Sigma$, présente une probabilité de transition vers l'état fondamental 0^+(I) élevée, tandis que les états excités 1(I) et 1(II) qui sont constitués par un mélange entre les configurations $^3\Pi$ et $^1\Pi$, ont des probabilités de transition plus faibles.

Figure 4.35 Courbes de Marr et Creek des sections efficaces d'absorption des alcalins.

Figure 4.36 Courbes de gain en fonction des densités de rubidium et d'états excimères, pour des valeurs de 0,005cm^{-1}, 0,01cm^{-1}, 0,02cm^{-1}, et 0,05cm^{-1}. La zone hachurée correspond au cas impossible où [Xe^+Rb] > [Rb], et la droite de gain nulle délimite la zone où le gain serait négatif.

Figure 4.37 Spectre d'émission de fluorescence de la molécule ionique $(KrRb)^+$. Chaque point correspond à une mesure de l'intensité de fluorescence.

Figure 4.38 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de Kr^+Rb à 133,8nm. La durée du pulse d'excitation est de 700ns, et la densité de courant inférieure à 5A/cm^2.

Figure A.1 Courbes de potentiel permettant de comprendre l'origine du continuum d'absorption.

Figure A.2 Courbes de potentiel permettant de comprendre l'origine du continuum d'émission.

Figure A.3 Schéma d'un spectrographe utilisant un réseau concave. Principe du cercle de Rowland.

Figure A.4 Principe de fonctionnement du monochromateur VM 502 en spectromètre.

Figure A.5 Evolution de la forme théorique du champ image, de la distance de focalisation, et de l'angle, en fonction de la longueur d'onde.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Les systèmes excimères neutres et ioniques isoélectroniques.

Tableau 1.2 Energies de dissociation et distances internucléaires d'équilibre, des états fondamentaux neutres Rg_2, ioniques Rg_2^+, et premiers états excités Rg_2^*, des dimères de gaz rare.

Tableau 1.3 Durée de vie radiative des états $^1\Sigma_u$ et $^3\Sigma_u$ des excimères de gaz rare.

Tableau 1.4 Paramètres de Born-Mayer de trois états covalents pour différents systèmes alcalin/halogène.

Tableau 1.5 Longueurs d'ondes, probabilités d'émission spontanée, et sections efficaces d'émission stimulée, correspondant à la transition excimère entre l'état excimère fortement lié $A^{2+}X^-$, et l'état fondamental répulsif A^+X, pour différents systèmes Alcalin/Halogène.

Tableau 1.6 Energies potentielles d'ionisation pour les gaz rares et les alcalins.

Tableau 1.7 Energies de liaisons et distances internucléaires d'équilibre des molécules ioniques RgA^+.

Tableau 1.8 Principales réactions intervenant dans la formation de l'excimère Ne^+Na.

Tableau 1.9 Principales réactions intervenant dans la formation de l'excimère Xe^+Cs. P_b est la puissance de pompage spécifique, et $E_{Xe}=21,9eV$ est l'énergie perdue par un électron du faisceau pour la création d'une paire électron-ion.

Tableau 1.10 Caractéristiques spectroscopiques des molécules ioniques $(RgA)^+$. La longueur d'onde λ se réfère à la transition entre l'état excimère fortement lié Rg^+A, et l'état fondamental répulsif RgA^+. Les énergies de dissociation se rapportent à ces deux états. I_{Rg} et I_A sont les énergies d'ionisation des atomes de gaz rare et d'alcalin.

Tableau 1.11 Principales réactions intervenant dans la formation de l'excimère Kr^+K. A est la probabilité de transition spontanée, et T_e la température électronique.

Tableau 2.1 Etats moléculaires ioniques possibles de $(XeRb)^+$ en fonction de la configuration et des états électroniques des espèces dissociées.

Tableau 2.2 Configurations électroniques de la molécule ionique $(XeRb)^+$ et états moléculaires en résultant.

Tableau 2.3 Comparaison des énergies de dissociation D_e, et des distances internucléaires d'équilibre R_e, pour les molécules ioniques $(XeRb)^+$ et des molécules similaires.

Tableau 2.4 Etude de stabilité pour les molécules ioniques $(RgA)^+$.

Tableau 2.5 Comparaison des énergies de liaison, des distances internucléaires d'équilibre, et des longueurs d'ondes théoriques, avec les résultats obtenus expérimentalement. D_{inf}, R_{inf}, D_{sup}, et R_{sup}, sont les énergies de liaison des états inférieurs RgA^+, et supérieurs Rg^+A.

Tableau 2.6 Valeurs des énergies de liaison et de la distance internucléaire d'équilibre pour l'état excimère Rg^+A obtenues par l'utilisation de la méthode variationnelle de Hellmann. Les quantités ξ et ζ sont les paramètres variationnels.

Tableau 2.7 Propriétés spectroscopiques des états de la molécule ionique $(XeRb)^+$ sans tenir compte du couplage spin-orbite.

Tableau 2.8 Propriétés spectroscopiques des états de la molécule ionique $(XeRb)^+$ en tenant compte du couplage spin-orbite.

Tableau 2.9 Paramètres spectroscopiques pour la molécule $(XeRb)^+$ obtenus par différentes méthodes de calcul, et comparaison avec l'expérience. Entre crochets les états correspondant.

Tableau 3.1 Constantes de Dupré pour la loi de vapeur saturante $\log P = a - b/T$ (P en torrs, T en Kelvin).

Tableau 3.2 Raies de résonances atomiques utilisées pour le calcul, par spectroscopie d'absorption, de la pression d'alcalin dans la cellule d'expérience.

Tableau 4.1 Rendement de production de rayonnement moléculaire par bombardement électronique de haute énergie.

Tableau 4.2 Correspondance entre les différentes notations pour les états atomiques des gaz rares pour l'état fondamental, et les premiers états excités résonnants et métastables.

Tableau 4.3 Principales réactions intervenant pour la création de l'excimère Xe^+Rb. P_p est la puissance de pompage spécifique et W_{Rg} l'énergie perdue par un électron e_p du faisceau pour la création d'une paire électron-ion.

Tableau A.1 Etats moléculaires issus des états atomiques correspondants pour une molécule formée d'atomes différents selon Wigner, Witmer, Mulliken et Herzberg.

Tableau A.2 Etats électroniques moléculaires en fonction de la configuration électronique. Electrons équivalents et non équivalents selon Wigner, Witmer, Mulliken et Herzberg.

Tableau A.3 Etats moléculaires issus des états atomiques correspondants pour une molécule formée à partir d'atomes identiques selon Wigner, Witmer, Mulliken et Herzberg.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le mot laser est un sigle caractérisant l'action LASER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Il existe plusieurs types de lasers, mais tous ont en commun un matériau (solide ou gaz) capable d'amplifier une radiation: ce matériau est appelé milieu amplificateur. Le principe physique responsable de cette amplification est appelé émission stimulée, et a été découvert et formulé par A. Einstein en 1917.

Le premier laser construit par T.H. Maiman en 1960 représente une invention technologique de grande portée scientifique En 1964 le prix Nobel de physique fut attribué à C.H. Townes, N.G. Basov, et A.M. Prokhorov pour leur travaux fondamentaux dans le cadre de l'électronique quantique, qui ont conduit à la construction d'oscillateurs et d'amplificateurs basés sur le principe des masers et des lasers. Depuis lors, le développement des sources de lumière cohérente n'a cessé de s'étendre en ce qui concerne le domaine spectral ainsi que celui des puissances lumineuses émises.

La figure I.1 indique les énergies et les longueurs d'onde des différents types de lasers et les situe dans le spectre électromagnétique. Pendant longtemps, le domaine des lasers de puissance s'est limité à l'infra-rouge (lasers CO_2, CO, YAG,...), puis dans le visible.

Les sources de puissances dans l'ultra-violet, ne sont apparues que récemment (1972-1985) avec la découverte des lasers à excimères[I.1],[I.2]. Les lasers émettant dans le domaine de Schumann de l'ultra-violet du vide (100-200 nm) ont énormément d'applications potentielles dans les domaines scientifiques, médicaux, industriel, et militaire: imagerie à haute résolution, holographie de spécimens biologique vivants, chirurgie cardiaque et ophtalmique, photolithographie de circuits intégrés, spectroscopie de haute énergie d'atomes et de molécules, etc., ...

Le travail présenté dans ce mémoire, et effectué dans le groupe "Nouveaux Lasers" de l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille, concerne une étude sur les possibilités d'inversion de population et d'émission laser dans le domaine de l'ultraviolet du vide lors de processus collisionnels induits par l'excitation au moyen d'un faisceau d'électrons relativistes pulsé d'un mélange gaz rare/alcalin, à haute température et haute pression.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique des systèmes excimères gaz rare/gaz rare et alcalin/halogène: ces systèmes possèdent des structures électroniques similaires à celle des systèmes ioniques alcalin/gaz rare $(RgA)^+$. L'étude de tels systèmes aide quant à la compréhension des processus de formation et de désexcitation radiative de l'excimère ionique

Rg^+A. Les systèmes ioniques $(RgA)^+$ pouvant conduire à des émissions dans le domaine du VUV, ont été proposés par Basov[I.3),(I.4),(I.5)] et Sauerbrey[I.6),(I.6),(I.7)] dès 1985. Les transitions excimères se font entre les états excités liés Rg^+A, et l'état fondamental faiblement lié, voir dissociatif, RgA^+.

Le second chapitre est une synthèse des différentes méthodes de calcul (*semi empiriques*, et *ab-initio*) des courbes de potentiel des systèmes ioniques $(RgA)^+$. La méthode de calcul *ab-initio* présentée ici, consiste à tenir compte de l'interaction spin-orbite des électrons déterminant la structure électronique de l'excimère, et à remplacer l'interaction des électrons du "coeur" de la molécule par un pseudopotentiel représentant l'interaction de configuration.

Le troisième chapitre décrit en détail le dispositif expérimental original d'étude des molécules ioniques $(RgA)^+$ excitées, à haute température et haute pression, par un faisceau d'électrons relativistes, conçu et réalisé à l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille. Le système de détection des émissions VUV mis au point pendant cette étude, consiste essentiellement en un spectrographe numérique. L'étalonnage de ce dispositif, ainsi que la méthode de mesure de la densité d'alcalin par spectroscopie d'absorption dans la cellule d'expérience sont présentées. Le spectre d'absorption du rubidium est étudié au voisinage des raies de résonnance à 420,2 nm et 421,6 nm: la largeur des raies d'absorption est fonction de la pression de rubidium.

Dans le dernier chapitre sont présentés les résultats relatifs à l'excitation du xénon pur, du mélange argon/xénon, et du mélange argon/xénon/rubidium, par un faisceau d'électrons. L'observation de l'émission de fluorescence de l'excimère Xe_2^* à 172 nm permet de vérifier l'ensemble du dispositif expérimental (canon à électrons, cellules, et spectrographe numérique). De plus, cette étude permet de mettre en évidence la dépendance du profil du spectre d'émission du second continuum du xénon avec la température. Les spectres des émissions de fluorescence des excimères Xe^+Rb à 163,8 nm et Kr^+Rb à 133,8 nm, à haute pression et haute température sont observées, et une interprétation de ces émissions est proposée. Toutefois, les irrégularités spatiales et temporelles de la source d'excitation ne nous permettent pas d'effectuer une analyse quantitative.

Les conditions de la présente étude sont complémentaires de celles utilisées dans deux études très récentes entreprises à l'université Rice de Houston (USA), et à l'université Julius-Maximilians de Würzburg (RFA). Elles ont permis de mettre en évidence les émissions des excimères ioniques Rg^+A dans des conditions très différentes.

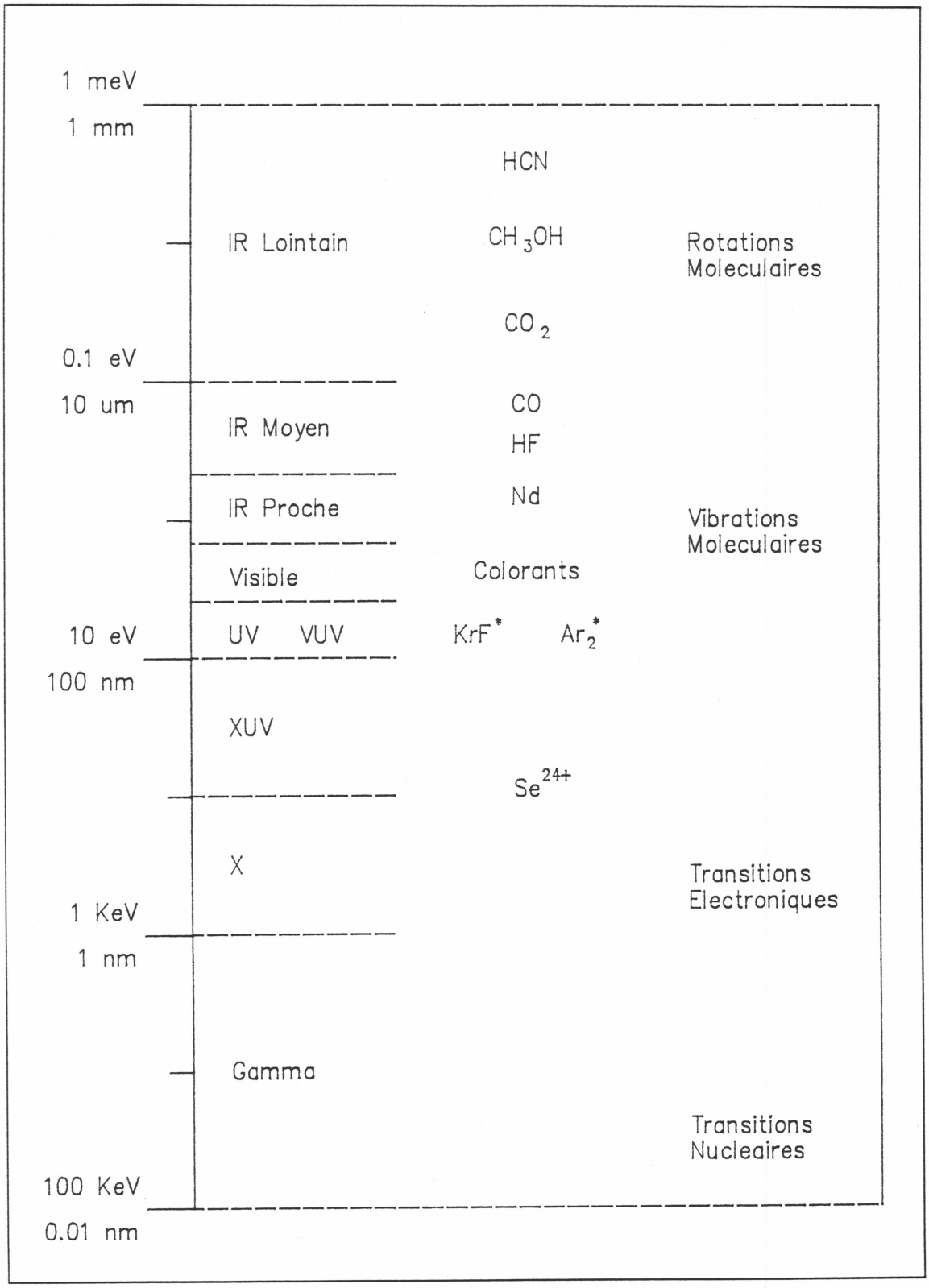


Figure I.1 Les lasers dans le spectre électromagnétique, avec leur longueur d'onde, leur énergie, et leur mécanisme de transition respectifs.

CHAPITRE I

LES SYSTEMES EXCIMERES

LES SYSTEMES EXCIMERES

I) INTRODUCTION

Dès l'origine, la réalisation des lasers est apparue d'autant plus difficile que la longueur d'onde était plus courte, essentiellement à cause du raccourcissement très accentué de la durée de vie des niveaux d'énergie des états excités lorsque la longueur d'onde décroît. On trouve ainsi[1.1] que la puissance de pompe nécessaire pour atteindre un gain donné augmente comme λ^{-4} (pour $\lambda > 30nm$) et même λ^{-6} ($\lambda < 30nm$).

Ceci explique que l'on ne puisse obtenir l'émission UV qu'en régime impulsionnel (sauf pour les lasers Ar^+ et Cd^+ qui émettent dans le proche UV), les lasers étant pompés par décharges très brèves. Aux longueurs d'onde les plus courtes, tel le domaine du VUV, seuls les bombardements électronique et photonique à très haute énergie permettent de créer l'inversion de population.

Ainsi de nombreux éléments, dont les gaz rares, et plusieurs métaux (à l'état de vapeur), deviennent capables, sur des transitions atomiques ou moléculaires, d'engendrer un effet laser dans le domaine de l'ultraviolet.

II) DEFINITION

Une catégorie très importante de lasers UV est celles des lasers à excimères (excimers: exci*ted-di*mers) ou à exciplexes (exciplex: exci*ted com*plex).

L'interaction des états fondamentaux de deux systèmes (atomes, ions ou molécules) dont la couche électronique externe est complète est habituellement répulsive. Mais l'interaction d'un état excité avec un état fondamental appartenant aux mêmes systèmes que précédemment peut engendrer une liaison forte. Cet état fortement lié est appelé excimère (pour une molécule homonucléaire) ou exciplexe (pour une molécule hétéronucléaire), et la transition entre celui ci, et l'état fondamental dissociatif, définit une transition excimère ou exciplexe (la distinction étant faite, on utilisera par la suite le terme excimère pour désigner aussi bien un excimère qu'un exciplexe). Cette définition à ensuite été étendue aux systèmes dont la couche électronique externe est non complète.

Ainsi, les excimères sont des molécules qui présentent la particularité que leurs seuls états relativement stables sont des états excités; leur état fondamental, par contre, est dissociatif car les atomes constitutifs n'ont, dans leur état fondamental, pas d'affinité chimique l'un pour l'autre, et la molécule se décompose immédiatement. Si la transition vers le fondamental est radiative, on aura possibilité d'amplification et d'effet laser (figure 1.1).

Les excimères ne sont pas des systèmes simples et il existe actuellement un manque de données spectroscopiques concernant leur niveaux ro-vibrationnels.

A des pressions de l'ordre du bar, l'état excimère est formé très rapidement (en quelques nanosecondes) avec un rendement très élevé. Cette formation résulte de processus collisionnels complexes, qui ont lieu lors d'un apport brusque d'énergie à un mélange de gaz.

L'état excimère ainsi créé peut se désexciter radiativement par émission d'un photon, pour retourner sur le niveau fondamental non lié, suivant le processus:

$$(AB)^* \rightarrow A + B + h\nu$$

La durée de vie radiative de l'excimère est de l'ordre de 10 à 100ns, et l'émission se présente sous la forme d'un continuum de quelques nanomètres de large. Pour un tel continuum d'émission à la longueur d'onde λ, la section efficace d'émission stimulée, ou d'amplification, peut être exprimée par la relation[1.2]:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\,\frac{\lambda^4}{c\,\tau\,\Delta\lambda}$$

où τ est la durée de vie radiative de l'état excimère, et $\Delta\lambda$ la largeur à mi hauteur du continuum d'émission.

III) HISTORIQUE

Dès 1930, les émissions de différents excimères ont été observées: les excimères de gaz rare ont été largement étudiés dans les années 1950. L'utilisation d'un système excimère lié-libre, en tant que milieu laser a été envisagée dès 1960[1.3]. Cependant, les recherches expérimentales n'ont été couronnées de succès qu'à partir de 1972, avec l'emploi des canons à électrons comme source d'excitation[1.2]: laser Xe_2^* (170nm)[1.4]; laser Kr_2^* (146nm)[1.5]; laser Ar_2^* (126nm)[1.6]. Malheureusement, du fait l'absorption par le milieu gazeux du rayonnement, le rendement de ces

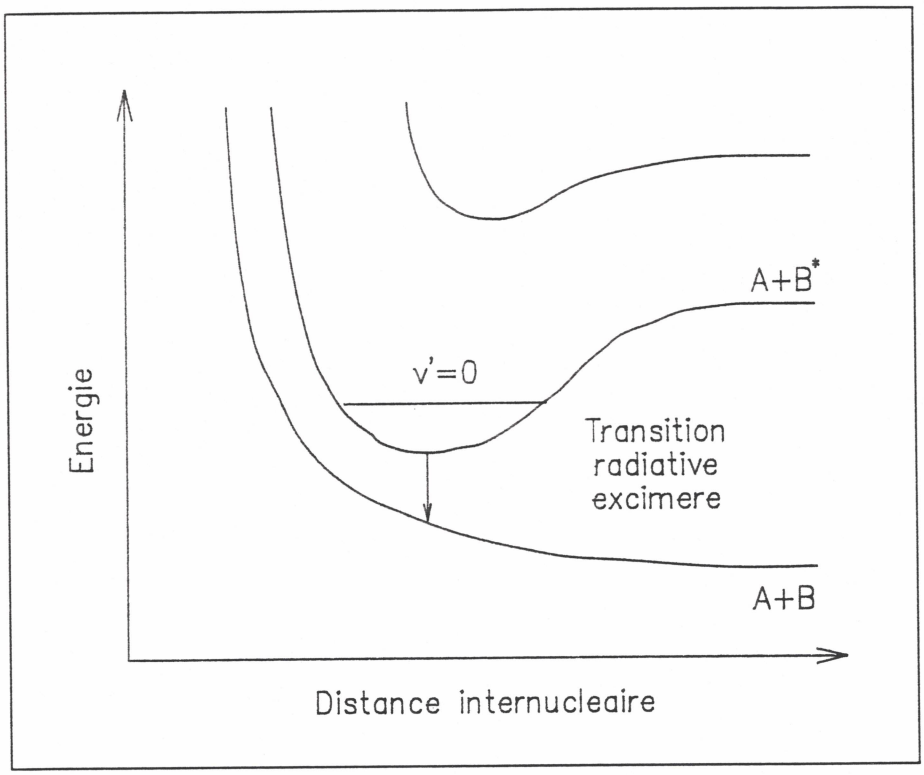


Figure 1.1 Représentation schématique de l'énergie potentielle de l'état excimère et de l'état fondamental, en fonction de la distance internucléaire de séparation.

EXCIMERE NEUTRE	EXCIMERE IONIQUE ISOELECTRONIQUE	ETAT FINAL	MECANISME D'EXCITATION
Rg^+X^- ($XeCl^*$)	$A^{2+}X^-$ ($Cs^{2+}Cl^-$)	A^+X (Cs^+Cl^-)	Photoionisation X Faisceau d'ions
X^+X^- (F_2^*)	Rg_2^{2+} (Ne_2^{2+})	$2Rg^+$ ($2Ne^+$)	Photoionisation X Faisceau d'ions Faisceau d'électrons
Rg_2^* (Xe_2^*)	Rg^+A (Xe^+Rb)	RgA^+ ($XeRb^+$)	Photoionisation X Faisceau d'ions Faisceau d'électrons
Rg: Gaz rare A: Alcalin X: Halogène			

Tableau 1.1 Les systèmes excimères neutres et ioniques isoélectroniques[1.14],[1.15].

excimères de gaz-rare est faible. Toutefois, on les utilise en laboratoire pour des applications ne nécessitant pas de laser à haut rendement.

En 1972, Velazco et Setser ont observé la fluorescence d'un certain nombre de molécules formées de xénon et d'halogènes[1.7]. Très rapidement, des transitions lasers ont été étudiées: XeF (351nm)[1.8]; XeCl (308nm)[1.9]; KrF (248nm)[1.9]; ArF (193nm)[1.10]. Dans les premières expériences, les mélanges gazeux à pression atmosphérique étaient excités dans de très petites cavités par des faisceaux d'électrons de grande intensité ($>100A/cm^2$). Par la suite, deux voies de développement ont été suivies afin d'augmenter l'énergie et le rendement des lasers utilisant des excimères d'halogénure de gaz rare:

- de plus grands volumes de mélange à des pressions plus élevée (2 à 3atm) sont excités par des faisceaux d'électrons d'intensité modérée (5 à $30A/cm^2$) pour obtenir des densités d'énergie plus élevées. Tous ces efforts ont permis l'extraction d'énergie d'une centaine de joules avec des rendements intrinsèques de l'ordre de 10%[1.11].

- parallèlement, un effort a été entrepris pour augmenter ce rendement en pompant dans le milieu gazeux (1 à 3atm) avec des décharges stabilisées par faisceaux d'électrons[1.12], ou avec des décharges par avalanche préionisée ou déclenchée[1.13].

Depuis 1980, un travail important a permis une classification des excimères susceptibles d'engendrer des énergies lasers élevées (figure 1.2). De "nouveaux" systèmes excimères apparurent: les systèmes interhalogènes, les systèmes gaz rare/halogène, alcalin/halogène, alcalin/gaz rare.

En 1985, Langhoff[1.14] et Sauerbrey[1.15], partant du postulat que les liaisons formant une molécule sont gouvernées essentiellement par la structure électronique des constituants, proposaient d'étendre le concept de laser à excimère d'halogénure de gaz rare (KrF, XeF, XeCl, ...) ou d'interhalogène (F^2, Cl^2, BrF, ...) à des longueurs d'onde plus courtes, en utilisant les transitions d'excimères ioniques diatomiques de systèmes alcalin/halogène, gaz rare/halogène, et dimères de gaz rare, qui possèdent la même structure électronique (tableau 1.1).

De son coté, Basov[1.16] (Moscou, URSS) proposait l'emploi de molécules diatomiques hétéronucléaires ioniques, formées d'un ion gaz rare et d'un atome alcalin, comme niveau supérieur d'une transition excimère dans le domaine du VUV.

Il est à remarquer qu'en 1985 ces émissions d'excimères ioniques alcalin/halogène et gaz rare/alcalin, n'avaient jamais été observées expérimentalement.

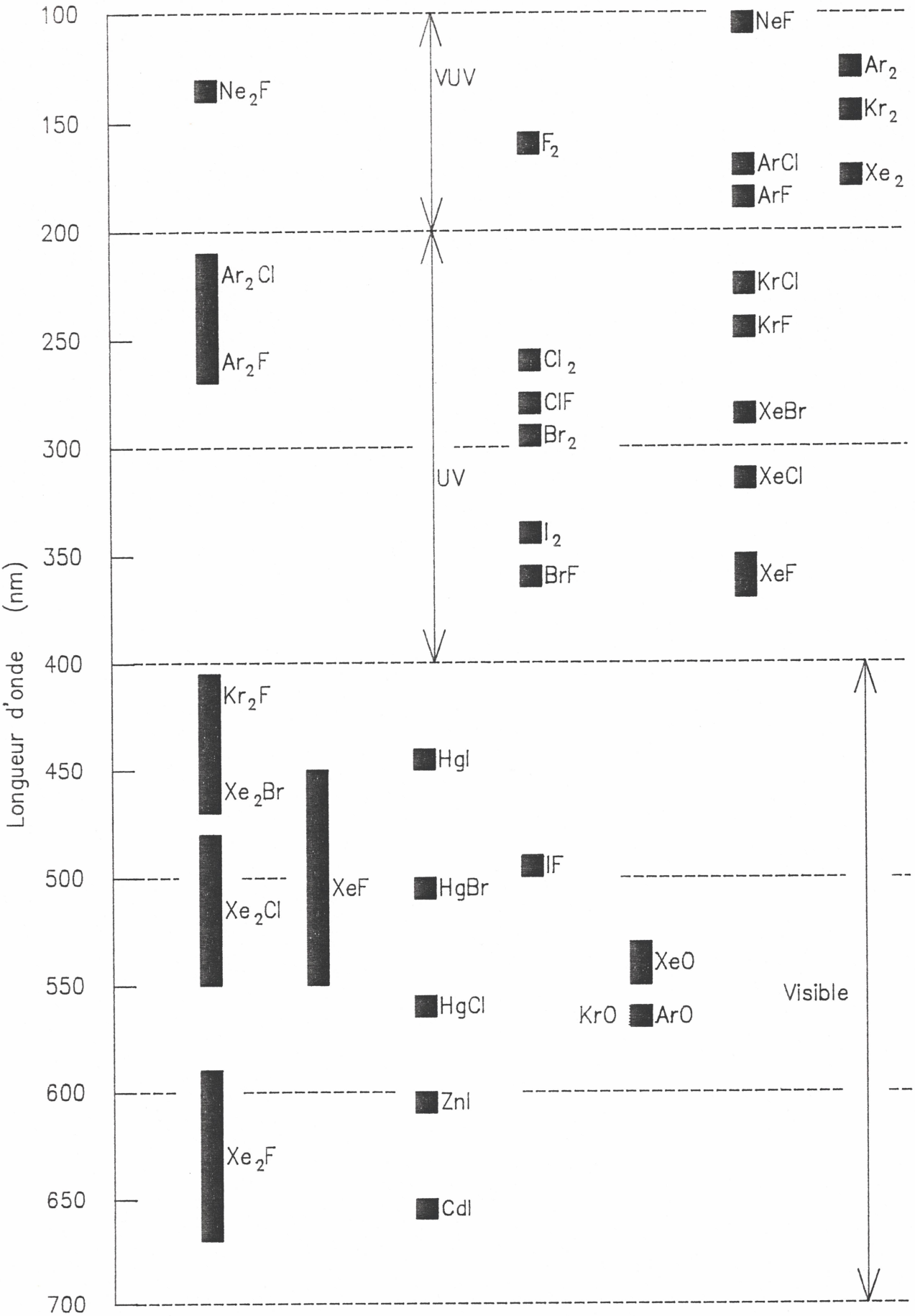


Figure 1.2 Figure récapitulative de toutes les émissions laser visibles ou VUV observées à partir d'état excimères.

IV) SPECTROSCOPIE ET CINETIQUE DES SYSTEMES EXCIMERES

1) Introduction

L'étude des systèmes moléculaires neutres gaz rare/gaz rare (Rg/Rg') aide à la compréhension des différents processus intervenant dans les systèmes moléculaires ioniques gaz rare/alcalin. En effet, ces systèmes présentent des structures électroniques similaires: l'excimère ionique Rg^+A est isoélectronique à l'excimère neutre RgRg', la transition excimère s'effectuant entre l'état excimère excité Rg^+A et l'état fondamental RgA^+ (Tableau 1.1).

Une telle étude a été effectuée par Sauerbrey et Langhoff[1.17] pour les excimères ioniques $A^{2+}X^-$ isoélectronique à l'excimère neutre Rg^+X^-.

Cependant, il faut se méfier de ce concept d'isoélectronicité: la structure électronique externe des constituants de la molécule ne définit pas à elle seule les propriétés de la molécule. La structure interne des constituants de la molécule (noyau et électrons internes) sont à prendre aussi en compte. Toutefois, ce concept permet sous certaines conditions de formuler des hypothèses quant aux propriétés de la molécule isoélectronique.

2) Les systèmes excimères gaz rare/gaz rare

2.1) Généralités sur les dimères de gaz rare

Dès 1965, Mulliken a effectué des analyses qualitatives sur les diverses molécules diatomiques de gaz rare. Ses travaux ont porté essentiellement sur l'étude de He_2[1.17] et Xe_2[1.18]. Au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre, les états moléculaires neutres présentent les mêmes caractéristiques que ceux des ions dimères: les états liés des dimères ioniques et neutres de gaz rare présentent des courbes de potentiel similaires; de plus, les énergies des états répulsifs des dimères neutres et celles des états fondamentaux des dimères ioniques ont des énergies du même ordre de grandeur. L'étude des dimères ioniques de gaz rare permet donc de comprendre le comportement des dimères neutres.

La molécule ionique He_2^+ possède deux orbitales de valence, l'une liante et l'autre anti-liante, dans lesquelles les trois électrons sont distribués. Ainsi, le dimère ionique He_2^+ peut être décrit par deux états: un état excité lié $^2\Sigma_u^+$, et un état fondamental répulsif $^2\Sigma_g^+$.

Les autres dimères ioniques, étant constitués d'atomes ayant des électrons p, possèdent quatres orbitales de valence (σ_g, π_u, π_g, σ_u par ordre croissant d'énergie), dans lesquelles les 11

électrons sont redistribués. Si l'orbitale fortement anti-liante σ_u est partiellement occupée, l'état fondamental $^2\Sigma_u^+$ est alors complètement lié. D'un autre coté, si l'orbitale faiblement anti-liante π_g est partiellement occupée, l'état $^2\Pi_g$ est alors faiblement répulsif. Les deux autres orbitales σ_g et π_u donnent les états répulsifs $^2\Pi_u$ et $^2\Sigma_g^+$. Les courbes de potentiel qualitatives correspondant à ces états sont représentées sur la figure 1.3.

Le couplage spin-orbite devient important pour ces systèmes, lorsque l'on passe du Néon au Xénon. Schneider et Cohen ont effectués des calculs explicites de modèles d'interaction spin-orbite pour Ne_2^+ et Ar_2^+[1.19]. Lorsqu'on se rapproche de Xe_2^+, une représentation de Hund de type (c) (cf. annexe I: couplage ω-ω) est plus appropriée pour les faibles distances internucléaires de séparation (au niveau atomique le couplage **j-j** devient plus important que le couplage **L-S** avec l'augmentation du nombre de charge Z). Une simple analyse d'orbitales moléculaires de la transition $^2\Sigma_u^+ \longrightarrow {}^2\Sigma_g^+$, montre que le moment de transition dépend de la distance internucléaire de séparation.

Les potentiels interatomiques des états fondamentaux ont été étudiés pour tous les systèmes homonucléaires. Selon les méthodes d'investigations de petites différences existent, mais les potentiels sont déterminés avec précision près de la distance internucléaire d'équilibre[1.20], et avec une exactitude moindre pour les autres distances (correspondant aux régions répulsives des courbes de potentiel). Dans le tableau 1.2 sont indiquées les distances internucléaires d'équilibre et les énergies de dissociation pour les dimères neutres Rg_2, les dimères ioniques positifs Rg_2^+, et les premiers états excités Rg_2^*.

La complexité même des états de Rydberg (premiers états excités), est illustrée par l'estimation qualitative des courbes de potentiels du dimère neutre Xe_2, présentées par Mulliken[1.19].

Dernièrement, Audouard[1.21],[1.22] a utilisé une méthode de calcul *ab-initio* des potentiels moléculaires incluant l'effet de couplage spin-orbite a permis de tracer les courbes de potentiel de l'excimère Kr_2^* associées aux états moléculaires dissociant vers les états atomiques des configurations électroniques $4p^55s$, $4p^55s'$, $4p^55p$.

Un calcul précis des états excimères $^3\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$ de Ar_2 a été effectué par Saxon et Liu[1.23][1.24], ainsi que par Spiegelmann[1.25]. A l'état liant $^3\Sigma_u^+$ correspond une distance internucléaire d'équilibre de 2,43Å, et une énergie de dissociation de 0,68eV. L'état $^3\Sigma_g^+$ est métastable. Comme on peut le voir dans le tableau 1.2, l'état $^1\Sigma_u^+$ de l'excimère Ar_2^* est moins liant que l'état $^2\Sigma_u^+$ de Ar_2^+. Dans une région proche de la distance internucléaire d'équilibre les courbes de potentiel des états de Rydberg et celles des états ioniques présentent des caractéristiques similaires. D'après Stevens[1.26], les courbes de potentiel se superposent parfaitement dans des régions proches de la distance internucléaire d'équilibre et pour des distances inférieures à celle ci,

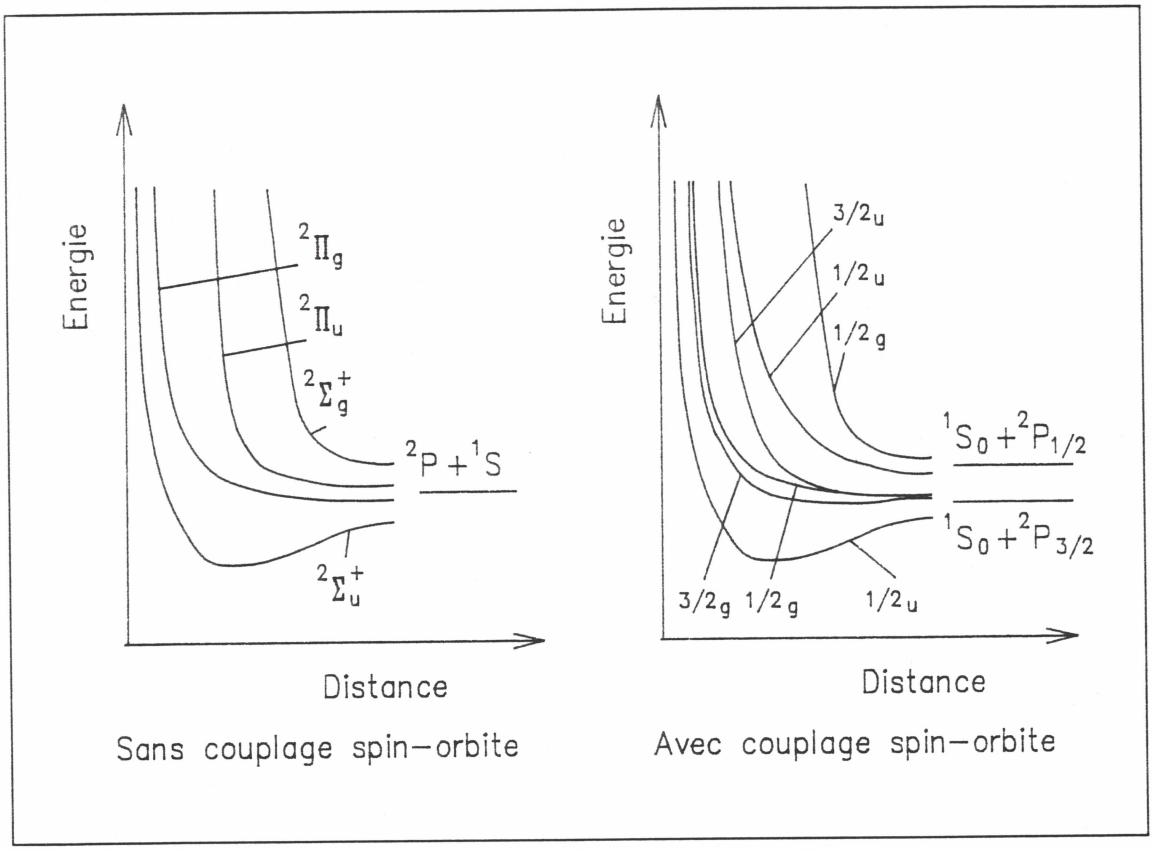


Figure 1.3 Courbes de potentiel d'un ion positif diatomique homonucléaire[1.2].

Composant	D_e(eV)			R_e(Å)		
	Rg_2	Rg_2^+	Rg_2^*	Rg_2	Rg_2^+	Rg_2^*
He	$0{,}9.10^{-3}$	2,47	2,55	2,96	1,08	1,05
Ne	$3{,}6.10^{-3}$	1,16	0,50	3,10	1,75	1,79
Ar	$1{,}23.10^{-3}$	1,23	0,68	3,76	2,48	2,43
Kr	$1{,}15.10^{-3}$	1,15	0,63	4,00	2,79	2,71
Xe	$1{,}03.10^{-3}$	1,03	0,57	4,36	3,27	3,22

Tableau 1.2 Energies de dissociation et distances internucléaires d'équilibre, des états fondamentaux neutres Rg_2, ioniques Rg_2^+, et premiers états excités Rg_2^*, des dimères de gaz rare[1.20].

comme on peut le voir sur la figure 1.4. Lorsque les deux atomes se séparent, l'électron de valence est localisé et tend à suivre l'ion, ce qui diminue l'énergie requise pour séparer les atomes dès lors que l'énergie du dipôle induit (formé par l'état ionique) est supérieure à l'interaction à champ lointain de polarisation. Il faut donc tenir compte de cette énergie lorsqu'on passe de l'hélium au xénon.

Cohen et Schneider[1.27] ont obtenu les courbes de potentiel des états $^1\Sigma_{u,g}^+$ et $^2\Pi_{u,g}$ du dimère ionique Ne_2^+: elles correspondent avec celles prédites par Mulliken pour l'état Σ^+, mais celles de l'état Π_g sont fortement répulsives. Ce qui est surprenant, puisque l'énergie de l'orbitale $3p\pi$ ne doit pas être beaucoup plus grande que celle de l'orbitale $3p\sigma$. En fait, les courbes d'énergie Π_g doivent résulter d'un mélange entre les configurations $(^2\Pi_g)3s$ et $(^2\Sigma_u^+)3p\pi$. Une représentation qualitative de ces courbes, ainsi que celles correspondant aux états particuliers $^3\Sigma^+(1_u, 0_u^-)$, et $^1\Sigma_u^+(0_u^+)$, est donnée par la figure 1.5. Ces états sont les trois plus importants pour comprendre les transitions excimères dans un dimère de gaz-rare.

Ils ont calculé, pour Ne_2^*, des durées de vie de 11,9µs pour l'état $1_u(^3P_2)$, et de 2,8ns pour l'état $0_u^+(^3P_1)$, mais l'interaction spin-orbite augmentant lorsqu'on s'approche du xénon (augmentation de la masse des atomes), les durées de vie de ces mêmes états deviennent de 3,2µs et 3,3ns pour Ar_2^*[1.19], de (270±5)ns et (3,4±0,1)ns pour Kr_2^*[1.28], et de (100±5)ns et (4,5±0,1)ns pour Xe_2^*[1.28]. Les durée de vie des états excimères $1_u, 0_u^-$ et 0_u^+ pour Kr_2^* et Xe_2^* ont été calculées expérimentalement par photoexcitation sélective[1.29],[1.30].

Les données concernant les états excités des dimères hétéronucléaires de gaz-rare sont assez peu abondantes. Mais les spectres d'émission des molécules qui ont été observés, indiquent l'existence d'excimères neutres et ioniques peu liants. Cheshnovsky[1.31] et Verkhovtseva[1.32] ont trouvé des états excimères seulement pour les systèmes Kr/Ar et Xe/Kr. Les interactions d'échange sont apparemment d'autant plus faibles que les potentiels d'ionisation des atomes de gaz rare constituant la molécule sont très différents. Seules les énergies de liaison des excimères ioniques $KrAr^+$ et $XeKr^+$ sont appréciables. Comme les énergies de liaison des états de Rydberg sont atténuées par effet d'écran, le fait que seuls les excimères KrAr et XeKr soient liés, a été confirmé expérimentalement par Laporte[1.33][1.34].

2.2) Cinétique dans les gaz rares purs

Généralement, les lasers à excimère de gaz rare opèrent à haute pression (P > 1bar), et sont "pompés" par faisceaux d'électrons relativistes de haute énergie, permettant de hautes densités de courant (1MeV, 100A/cm^2, 10ns). Dans ces conditions, la densité électronique dans le plasma ainsi créé est particulièrement élevée ($> 10^{14}$cm^{-3}).

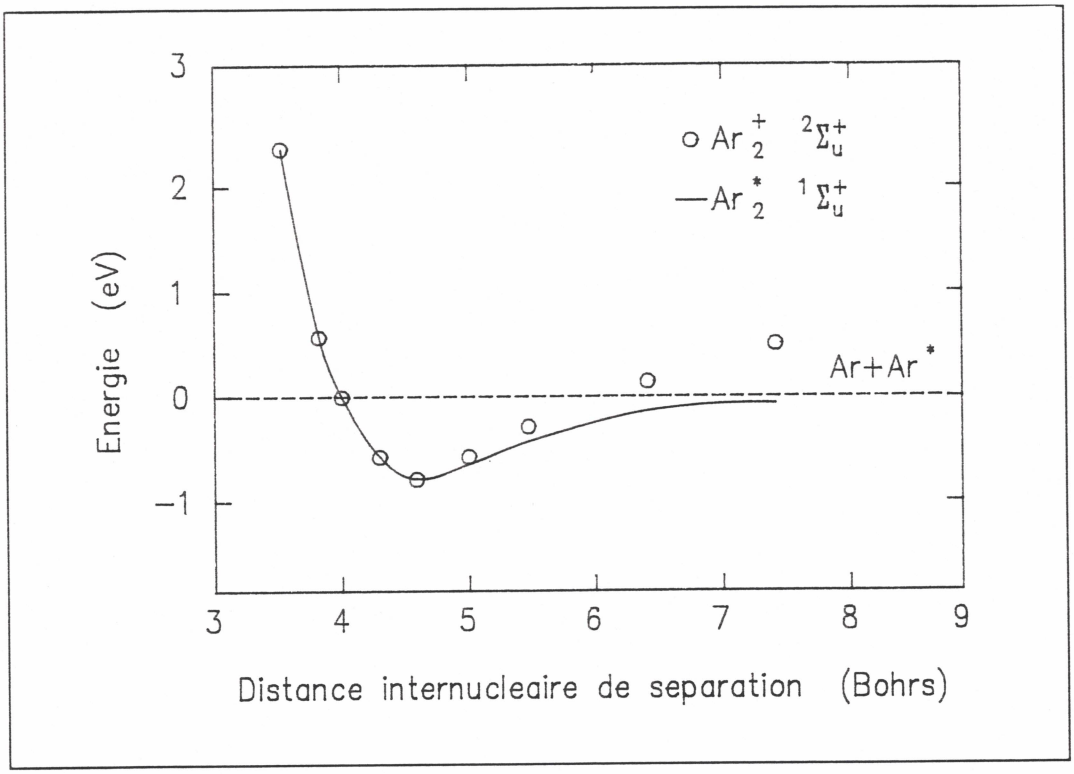


Figure 1.4 Comparaison des courbes de potentiel de Ar_2^+ et Ar_2^*[1.26].

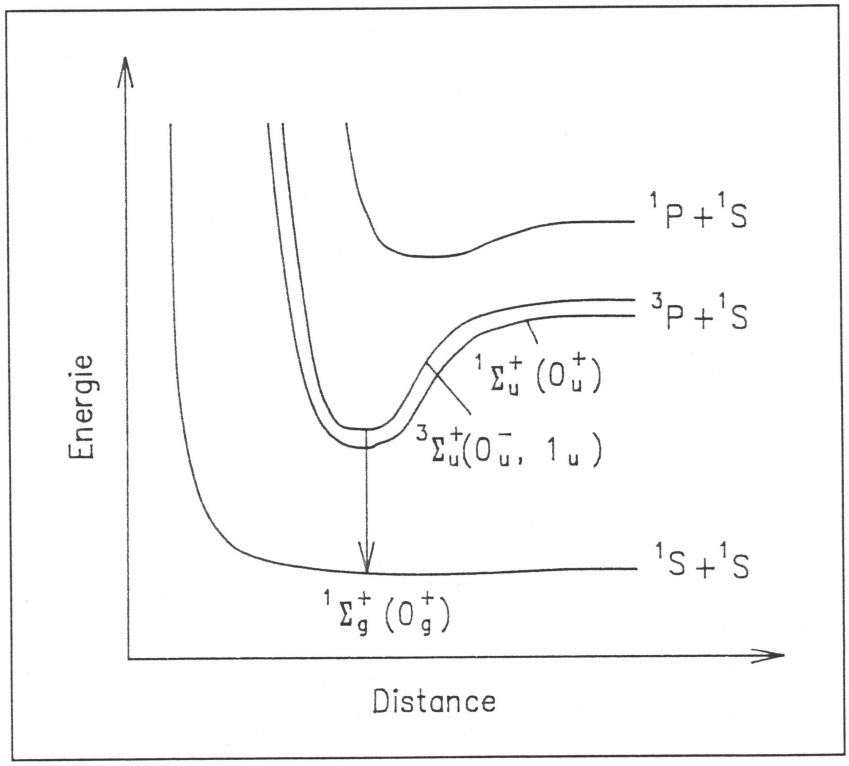


Figure 1.5 Courbes d'énergie schématiques des états de Rydberg inférieurs d'une molécule homonucléaire de gaz rare, et la transition radiative excimère vers l'état fondamental répulsif[1.27].

Les processus laser dans ces excimères de gaz-rare purs sont connus, en particulier ceux avec du xénon à 172nm. Des efforts ont été entrepris pour l'étude des processus avec des mélanges de gaz-rares, mais la cinétique se complique alors énormément.

Pour tous les gaz-rares légers, les courbes de potentiels sont identiques. En particulier, les états liés de ces molécules excitées peuvent être envisagées comme étant une suite d'états de Rydberg commençant avec les états excimères $^1\Sigma_u^+$ et $^3\Sigma_u^+$.

De nombreuses propriétés spectroscopiques, telles que les durées de vie radiative, les énergies de liaison, les fréquences de vibration, la distance internucléaire d'équilibre, etc. ..., peuvent alors être déduites des états moléculaires ioniques correspondants, à partir des résultats expérimentaux.

Le mécanisme de peuplement sélectif des niveaux excimères peut être vu simplement, comme une suite de processus de transfert d'énergie. La figure 1.6 schématise un tel mécanisme.

Les principales réactions cinétiques dans le cas de l'argon[1.2] (qui sont analogues pour le krypton, et le xénon) sont les suivantes:

$$Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e \qquad (1)$$

$$Ar + e \rightarrow Ar^* + e \qquad (2)$$

$$Ar^+ + 2Ar \rightarrow Ar_2^+ + Ar \qquad (3)$$

$$Ar_2^+ + e \rightarrow Ar_2 \rightarrow Ar^{**} + Ar \qquad (4)$$

$$Ar^{**} + 2Ar \rightarrow Ar_2^* + Ar \qquad (5)$$

Les réactions (1) et (2) correspondent à l'ionisation et à l'excitation par les électrons de haute énergie. L'énergie requise pour produire une paire ion électron est du même ordre de grandeur pour tous les gaz-rares légers (24eV approximativement).

La réaction (3) est une recombinaison associative à trois corps formant l'ion moléculaire.

La réaction (4) est une recombinaison dissociative rapide produisant un atome excité dans un état dissocié. La vitesse de ce type de processus décroît lorsque la température électronique augmente. La relaxation vibrationnelle est plus rapide que la recombinaison, et précède celle ci. Les ions moléculaires issus des niveaux vibrationnels les plus bas donnent en se dissociant des atomes dans des états atomiques 4p dans le cas de l'argon.

La réaction (5) est une recombinaison associative à trois corps et conduit à la formation des

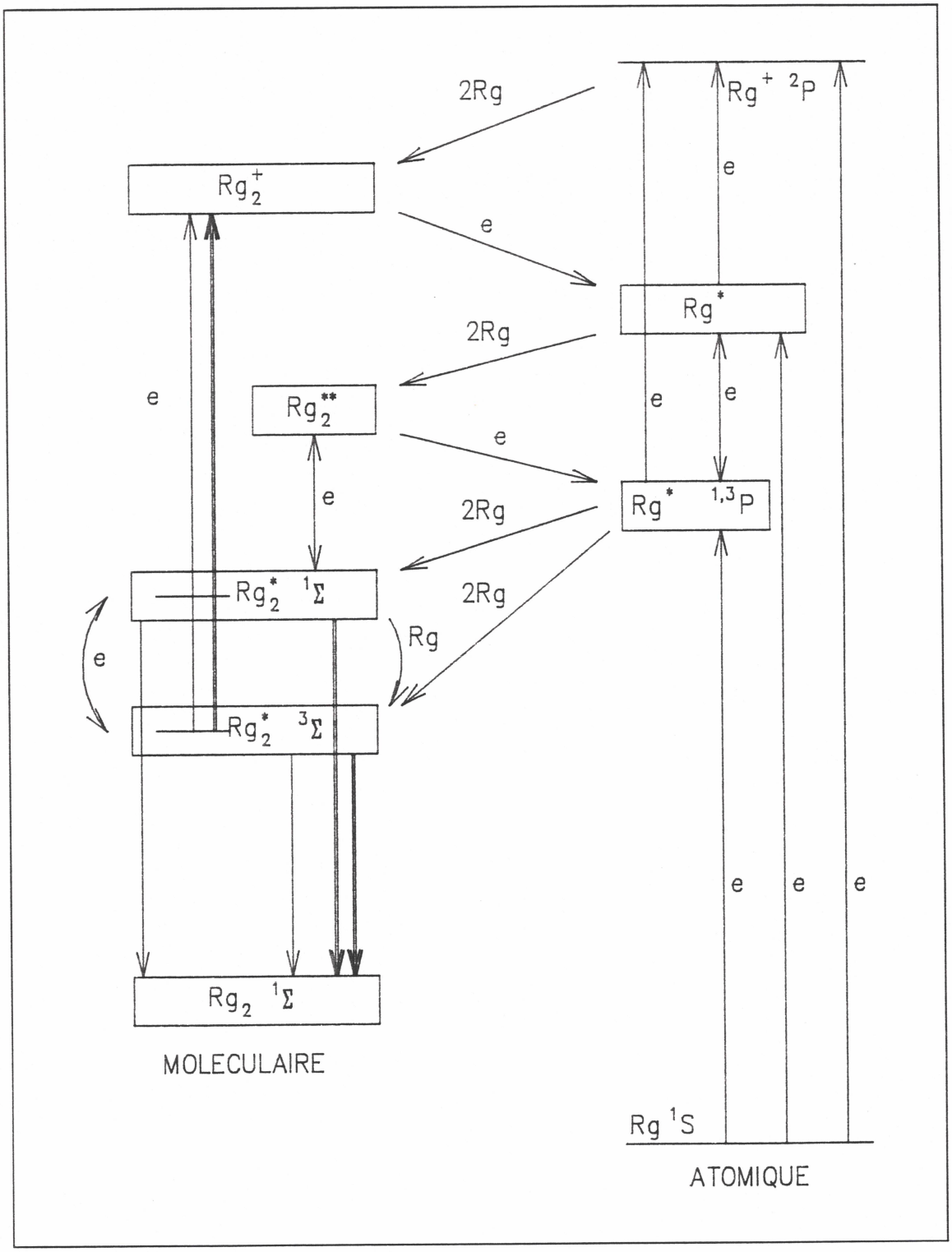


Figure 1.6 Schéma cinétique de production du dimère de gaz rare. Rg se rapporte au gaz rare excepté l'hélium. Les collisions électroniques sont notées par la lettre e. La photo-émission et la photo-absorption sont indiquées par des flèches en gras[1.2].

états excimères liés $^1\Sigma_u^+(0_u^+)$ et $^3\Sigma_u^+(1_u,0_u^-)$. A haute pression, ces processus de formation sont rapides par rapport a la durée de vie de l'excimère, ce qui permet d'obtenir une inversion de population importante. De plus, l'emprisonnement de rayonnement au voisinage de la transition de résonance atomique augmentera la durée de vie de l'état excité, et dès lors cette réaction sera très efficace: un tel phénomène est très important dans les mélanges de gaz rare.

Les gaz rares ont deux états excimère liés, mais distincts, produisant chacun un spectre de fluorescence. L'état excimère $^1\Sigma_u^+(0_u^+)$ est corrélé à l'état atomique $^3P_1$, tandis que l'état excimère $^3\Sigma_u^+(1_u,0_u^-)$, d'énergie plus faible, est corrélé à l'état atomique $^3P_2$. Bien que les durées de vie de ces deux états soient très différentes[1.28] (tableau 1.3), tous deux contribuent aux observations de fluorescence. Un équilibre de population existe entre ces états excimères, et les électrons jouent un rôle important dans cet équilibre. En présence d'un faisceau d'électrons relativistes (d'une densité électronique supérieure à $10^{14}cm^{-3}$), un équilibre entre ces états excimères est obtenu suivant des réactions du type:

$$Ar_2^*(^3\Sigma) + e \leftrightarrow Ar_2^*(^1\Sigma) + e \qquad (6)$$

Les collisions atomiques peuvent aussi influencer les populations des états $^1\Sigma_u^+(0_u^+)$ et $^3\Sigma_u^+(1_u,0_u^-)$. Dans ces conditions il faudra tenir compte de la réaction:

$$Ar_2^*(^1\Sigma) + Ar \leftrightarrow Ar_2^*(^3\Sigma) + Ar \qquad (7)$$

qui présente une section efficace inférieure à $6.10^{-18}cm^2$.

Pour des pressions de gaz-rares élevées, et pour de hautes densités électroniques ($J_c > 100A/cm^2$), atteintes par des faisceaux d'électrons de grande puissance ($>1MeV$), les annihilations excimère-excimère sont des réactions efficaces:

$$Ar_2^* + Ar_2^* \rightarrow Ar_2^+ + 2Ar + e \qquad (8)$$

ou l'ion moléculaire Ar_2^+ est recyclé pour former un nouvel excimère.

La création rapide des excimères, la longue durée de vie radiative de l'état triplet, ainsi que la forte valeur de la section efficace d'émission stimulée, font que les dimères de gaz rares excités par faisceau d'électrons énergétiques constituent un excellent milieu laser, avec toutefois une importante auto-absorption.

Excimère	τ ($^1\Sigma_u$) ns	τ ($^3\Sigma_u$) µs
Ar_2^*	4,5±0,3	3,1±0,2
Kr_2^*	3,4±0,1	0,270±0,005
Xe_2^*	4,5±0,1	0,100±0,005

Tableau 1.3 Durée de vie radiative des états $^1\Sigma_u$ et $^3\Sigma_u$ des excimères de gaz rare[1.28].

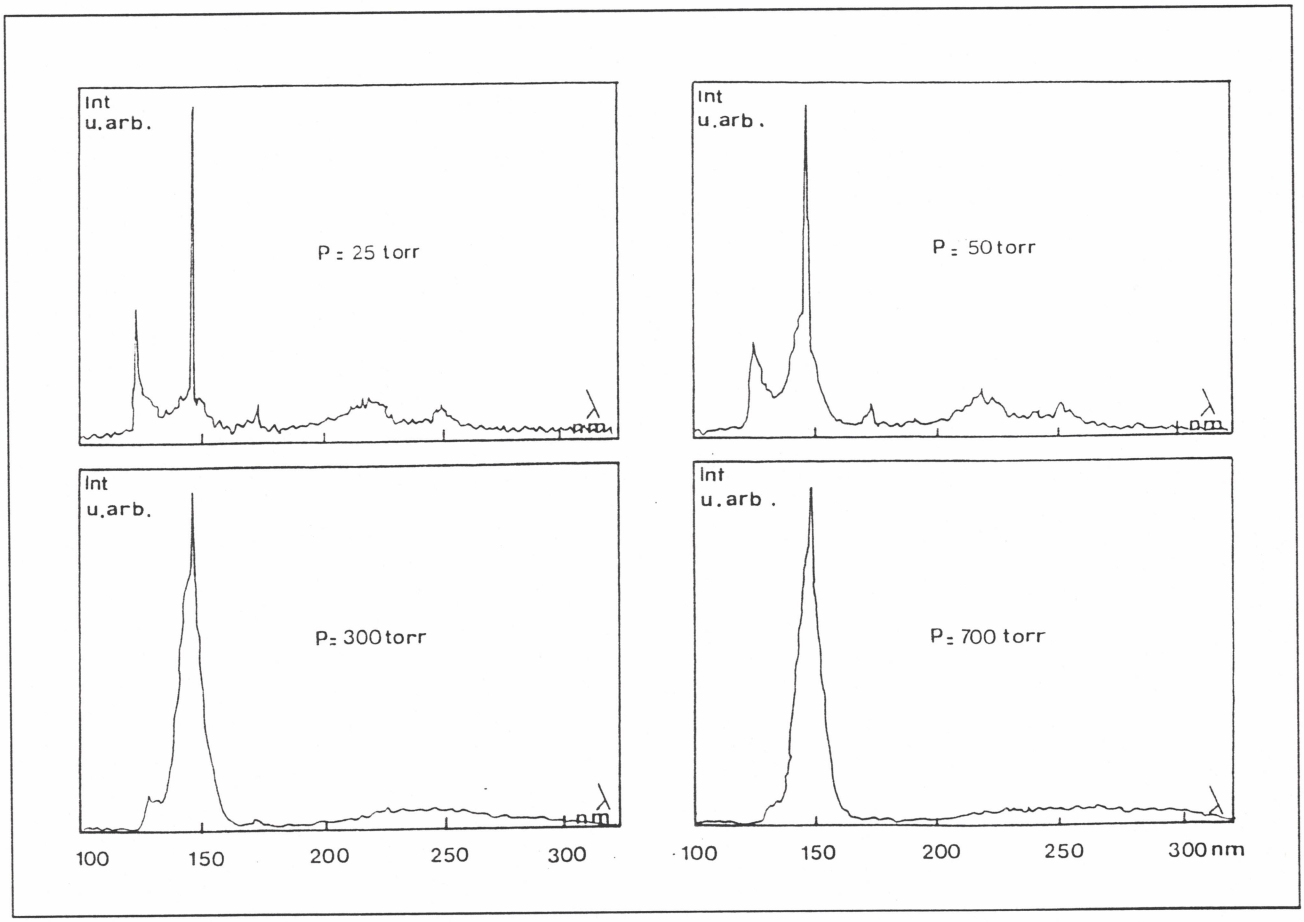


Figure 1.7 Evolution du spectre d'émission du krypton avec la pression[1.35].

2.3) Spectres des dimères de gaz rare

Le spectre d'émission des gaz rares dans l'ultra-violet du vide est caractérisé par des raies atomiques, ainsi que par deux types de continuum. Toutefois, la structure générale du spectre d'émission dépend très fortement de la pression de gaz-rare, comme on peut l'observer sur les spectres d'émission du krypton obtenus par Busquets[1.35] (figure 1.7). A basse pression, on note la présence de la raie de résonance à 123,6nm que l'on peut attribuer à la transition $^3P_1 \longrightarrow {}^1S_0$ du krypton. Cette raie est située sur l'aile bleu du premier continuum du krypton centré à 125nm. Lorsque la pression croît, son amplitude diminue et son maximum se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Le premier continuum résulte des transitions entre les niveaux vibrationnels élevés des états excimères $1_u, 0_u^-$ et 0_u^+, et l'état fondamental 0_g^+. Pour les fortes pressions, le premier continuum disparaît au profit du second continuum centré à 145nm. Ce second continuum de structure quasi-gaussienne, correspond à des transitions radiatives depuis les niveaux vibrationnels les plus bas des états $^{1,3}\Sigma_u^+$ vers la partie répulsive de l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$.

3) Les systèmes excimères alcalin/halogène

3.1) Généralités

Les systèmes gaz rare/halogène constituent le moyen le plus efficace pour obtenir des lasers émettant dans l'ultra violet[1.36]. Dans le but d'étendre le domaine d'émission de ces types de lasers à des longueurs d'onde plus courtes, Sauerbrey et Langhoff[1.14] ont proposé l'utilisation d'excimères ioniques $A^{2+}X^-$, issus des systèmes alcalin/halogène, de même structure électronique que les excimères neutres Rg^+X^-.

Les états excimères Rg^+X^- peuvent être décrit comme résultant d'une liaison entre un ion gaz rare Rg^+, et un ion halogène X^-: cette liaison présente un caractère essentiellement ionique. Lorsqu'un électron est échangé entre les ions $Rg^+(np^5\ ^2P)$ et $X^-(n'p^6\ ^1S)$, le moment dipolaire change, et un photon est alors émis. Les courbes de potentiel de l'état fondamental des systèmes gaz rare/halogène étant dans la plupart des cas répulsives, les molécules RgX se dissocient en engendrant des atomes dans les états fondamentaux neutres $Rg(np^6\ ^1S)$ et $X(n'p^5\ ^2P)$.

Nous pouvons ainsi considérer les excimères ioniques alcalin/halogène $A^{2+}X^-$ de même structure électronique que les excimères neutres Rg^+X^-. L'ion alcalin doublement ionisé A^{2+}, présente la même configuration électronique $(np^5\ ^2P)$ que l'ion gaz rare Rg^+. Il formera ainsi avec un ion $X^-(n'p^6\ ^1S)$ l'excimère ionique $A^{2+}X^-$. Par analogie avec les halogénures de gaz rare, ces excimères $A^{2+}X^-$ se désexcitent radiativement vers un état dissociatif, dont la courbe de potentiel est corrélée à l'ion $A^+(np^6\ ^1S)$ et à l'atome neutre $X(n'p^5\ ^2P)$. Par suite de l'isoélectronicité de ces excimères ioniques $A^{2+}X^-$ avec les excimères neutres Rg^+X^-, on peut s'attendre à un

comportement identique.

Lorsqu'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite, la courbe de potentiel de l'état excimère lié $A^{2+}X^{-}$ peut être décrite par un modèle de potentiel de Rittner[1.37], tandis que la courbe de potentiel de l'état fondamental très faiblement lié, voir répulsif, $A^{+}X$, peut être décrite par un modèle de potentiel de Born-Mayer:

$$E_{BM}(r) = C\exp\left(-b\left(R - R_e\right)\right) + E$$

où les paramètres de Born-Mayer C et b donnés par Abrahamson[1.38] sont indiqués dans le tableau 1.4, R étant la distance internucléaire de séparation, R_e la distance internucléaire d'équilibre, et E l'énergie de dissociation. Ce type de potentiel exponentiel est dominant à faible distance internucléaire.

La figure 1.8 représente les courbes de potentiel obtenues pour les systèmes Cs/F, Cs/Cl, K/F, K/Cl[1.15]. La courbe de potentiel de l'état excimère est obtenue par un potentiel de Rittner, tandis que la courbe de potentiel de l'état fondamental est obtenue par un potentiel de Born-Mayer[1.17]. Les états excimères $A^{2+}X^{-}$ possèdent des énergies de liaison comprises entre 12eV et 16eV, pour des distances internucléaires d'équilibre de l'ordre de 2Å. Tandis que les états fondamentaux $A^{+}X$ ont des énergies de liaison très faibles, de l'ordre de 0,1eV, pour des distances internucléaires d'équilibre plus grande de l'ordre de 3Å. Le tableau 1.5 donne les valeurs calculées des longueurs d'onde, des probabilités de transition, et des sections efficaces pour l'émission stimulée, correspondant à la transition entre l'état excimère lié $A^{2+}X^{-}$ et l'état fondamental répulsif $A^{+}X$, pour plusieurs systèmes alcalin/halogène.

Dans le cas des combinaisons halogène léger et alcalin lourd[1.17], les états excimères $A^{2+}X^{-}$ sont stables vis à vis de l'ionisation. En effet, une transition électronique de l'ion X^{-} vers l'ion A^{2+} ne libère pas assez d'énergie pour expulser un électron additionnel de la molécule avec émission d'un photon: la probabilité d'une prédissociation de $A^{2+}X^{-}$ est donc très faible.

3.2) Spectroscopie

Du fait de la grande stabilité relative des états excimères $A^{2+}X^{-}$, plusieurs processus de pompage sont possibles pour obtenir ces états:

- l'excitation sélective;
- l'excitation directe des systèmes par des particules chargées (électrons et ions);
- le "pompage" optique (rayons X).

Système	$A(^2S)+X(^2P)$		$A(^2P)+X(^2P)$		$A(^2D)+X(^2P)$	
	$\alpha(Å^{-1})$	β(eV)	$\alpha(Å^{-1})$	β(eV)	$\alpha(Å^{-1})$	β(eV)
Cs/F	4,1	0,64	3,8	1,30	4,0	0,81
Cs/Cl	3,6	0,35	3,5	0,48	3,4	0,64
Rb/F	4,1	0,66	3,9	1,03	4,0	0,82

Tableau 1.4 Paramètres de Born-Mayer de trois états covalents pour différents systèmes alcalin/halogène[1.14].

Molécule	λ(nm)	$A(10^9s^{-1})$	$\sigma(10^{-16}cm^2)$
K^2+F^-	143,1	1,84	0,72
Rb^2+F^-	109,0 - 130,7	1,50	0,95
Cs^2+F^-	152,0 - 184,5	0,68	1,50
Cs^2+Cl^-	131 - 205	0,56	1,10
Cs^2+Br^-	117 - 190	0,52	0,77

Tableau 1.5 Longueurs d'ondes, probabilités d'émission spontanée, et sections efficaces d'émission stimulée, correspondant à la transition excimère entre l'état excimère fortement lié A^2+X^-, et l'état fondamental répulsif A+X, pour différents systèmes Alcalin/Halogène[1.14].

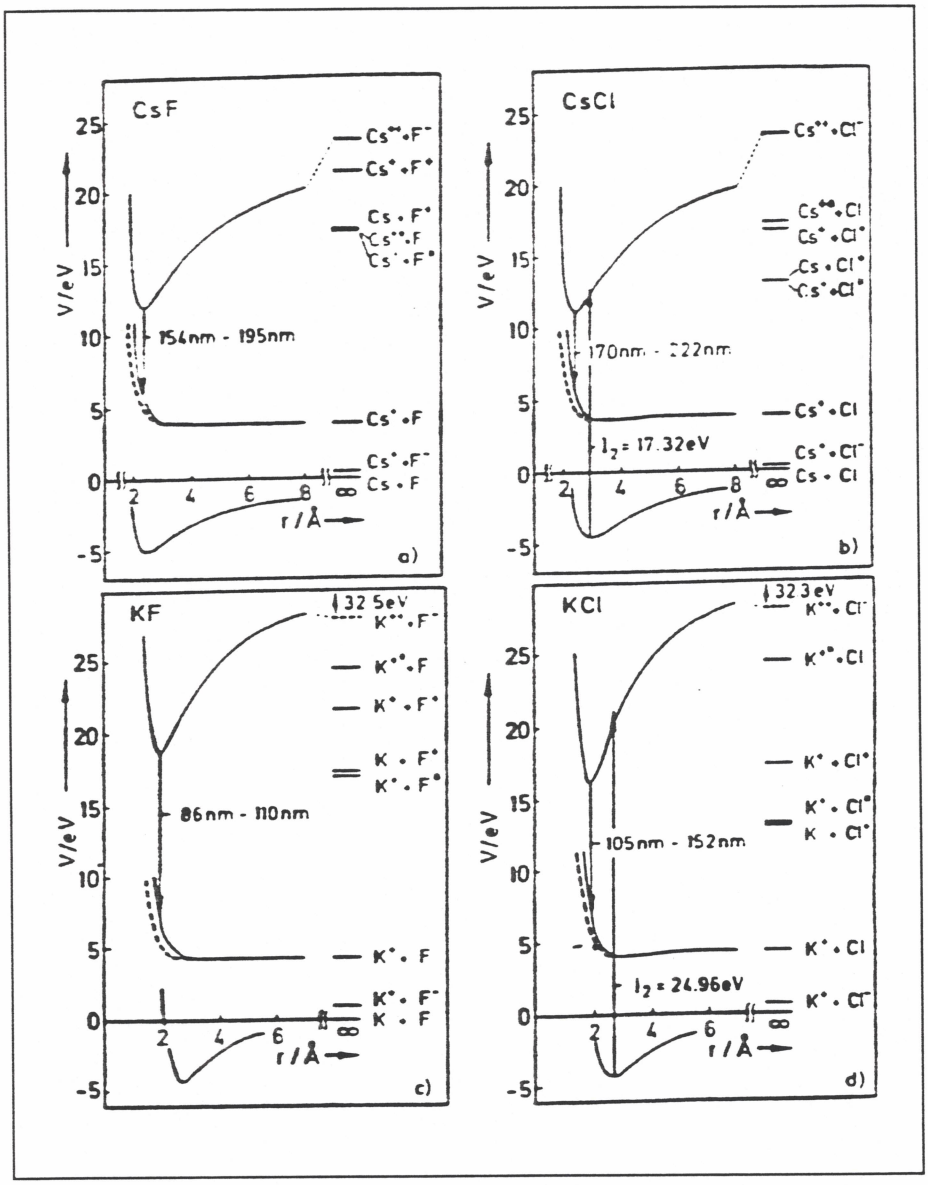


Figure 1.8 Courbes de potentiel des systèmes Cs/F, Cs/Cl, K/F, et K/Cl[1.15]. L'état supérieur correspond à la molécule ionique $A^{2+}X^{-}$, dont les énergies de liaison sont de 11,66eV ($Cs^{2+}F^{-}$), 14,19eV ($Cs^{2+}Cl^{-}$), 13,75eV ($K^{2+}F^{-}$), et 16,39eV ($Cs^{2+}F^{-}$). La courbe de potentiel inférieure, correspondant à l'état fondamental $A^{+}X$, a été obtenue par un modèle de potentiel de Born-Mayer. Les énergies de liaison des états fondamentaux $A^{+}X$ sont de 0,04eV (Cs+F), 0,17eV (Cs+Cl), 0,10eV (K+F), et 0,31eV (K+Cl). La courbe de potentiel correspondant à la molécule neutre AX est également indiquée.

Les transitions engendrées par les molécules ioniques $A^{2+}X^-$ émettent un rayonnement dans les domaines du VUV et du XUV. Comme dans les systèmes gaz rare/halogène, le continuum d'émission issue des systèmes ioniques alcalin/halogène présente une structure de bandes[1.39]: les principales bandes d'émission sont dues aux transitions D ——> X, B ——> X, et C ——> A.

Depuis 1985, des études théoriques et expérimentales sur les systèmes alcalin/halogène ont été effectuées par Langhoff[1.14],[1.39],[1.40], Sauerbrey[1.14],[1.41],[1.42], et Harris[1.43],[1.44]. L'essentiel de ces observations portent sur les systèmes Cs/F, Rb/F, K/F, Cs/Cl. Des émissions dans le VUV et le XUV ont été observées à partir des états excimères ioniques $Cs^{2+}F^-$, $Rb^{2+}F^-$, $K^{2+}F^-$, et $Cs^{2+}Cl^-$.

La présence d'alcalin nécessite des caloducs ou des cellules d'expérience permettant de travailler à des températures élevées, comprises entre 600°C et 1000°C, afin d'obtenir des pressions de vapeur d'alcalin de quelques Torrs. La pression de gaz tampon (gaz rare) variant de 100mbar à 2bar.

Si un faisceau d'ions légers (Ar^+ ou He^+) est utilisé pour l'excitation d'un mélange alcalin/halogène, une grande proportion d'ions alcalins doublements ionisés est produite, lesquels se recombinent, par des processus à trois corps, avec des ions halogènes. Cette méthode d'excitation a permis à Langhoff[1.39] d'obtenir, dès 1985, les spectres d'émission des systèmes Cs/F, Rb/F, et K/F, correspondant à la figure 1.9. Ces spectres montrent des continua d'émission, dont les longueurs d'onde centrales sont indiquées dans le tableau 1.5, ayant une largeur de plusieurs nanomètres. Ces continua d'émission n'existent que si on utilise un gaz tampon (He, Ne, Ar, Kr, Xe) permettant le transfert de l'énergie d'excitation.

Selon Langhoff[1.39], les deux continua du système Cs/F centrés à 184,5nm et à 152,0nm, correspondent aux transitions radiatives vers l'état dissociatif Cs^+F, issues des états excimères liés $Cs^{2+}F^-(^1\Sigma_{1/2})$ et $Cs^{2+}F^-(^2\Pi)$. Tandis que pour le système Rb/F, le continuum d'émission centré à 130,6nm correspond à la transition radiative issue de l'état excimère $Rb^{2+}F^-$, et le faible continuum à 109nm correspond à la transition entre les états faiblement liés Rb^+F^* et Rb^+F.

En 1988, Sauerbrey a étudié les processus d'émission[1.41],[1.42] et d'absorption[1.45] des excimères ioniques $A^{2+}X^-$, obtenus par excitation au moyen de rayons X mous produits par un plasma créé par un laser KrF focalisé sur une cible de tantale.

La figure 1.10 représente le continuum d'émission issu de l'état excimère $Cs^{2+}F^-$, obtenu pour une pression de vapeur de césium de 4Torr[1.42]. Ce continuum centré à 184,5nm, présente une structure ondulatoire attribuée à la désexcitation à partir des niveaux vibrationnels inférieurs de l'état excimère $Cs^{2+}F^-$, vers l'état fondamental Cs^+F (figure 1.11).

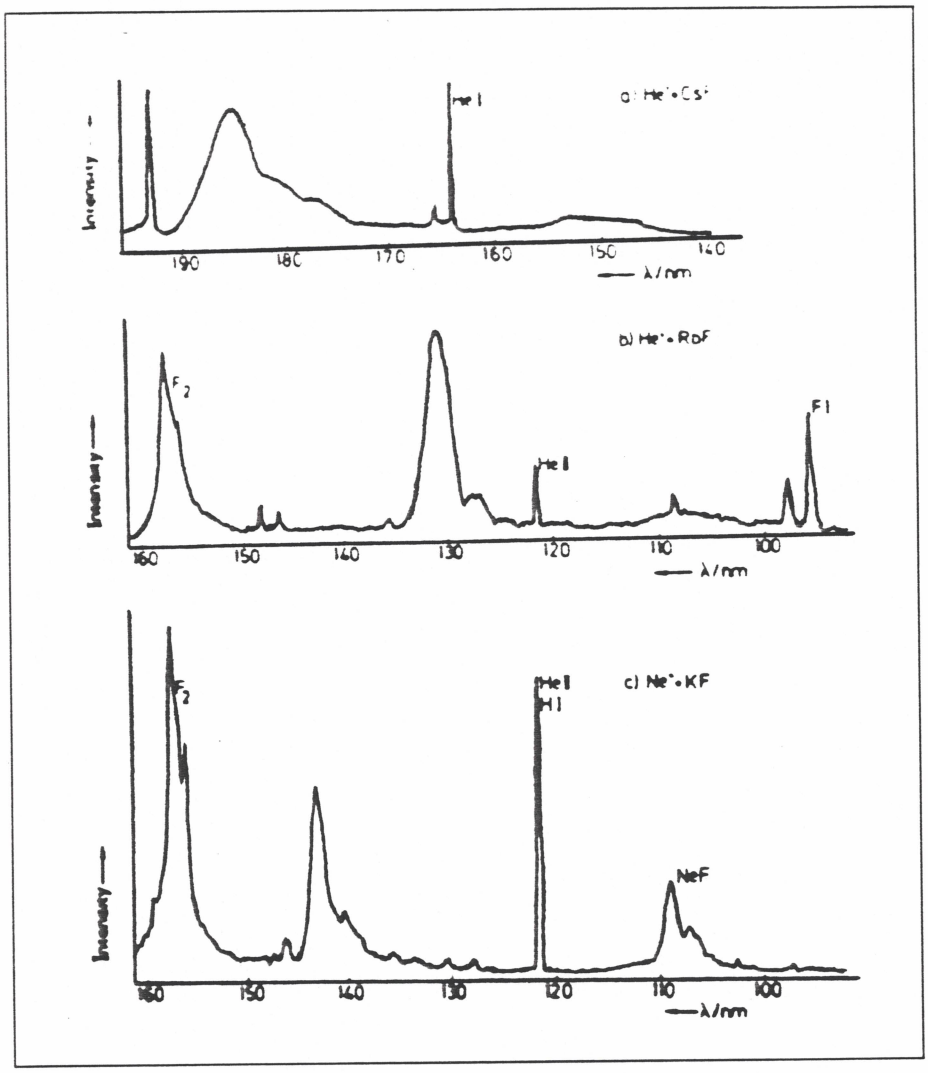


Figure 1.9 Spectres d'émission observés par Langhoff[1.39] pour les systèmes CsF+He, RbF+He, et KF+Ne. La pression du gaz tampon (He ou Ne) est de 500mbar. La source d'excitation est un faisceau d'ions argon. Les continua centrés à 184,5nm et 152,0nm (CsF), 130,7nm et 109nm (RbF), et 143,1nm (KF), correspondent aux transitions issues des états excimères. Les pics d'émissions de HeII et FI sont visibles.

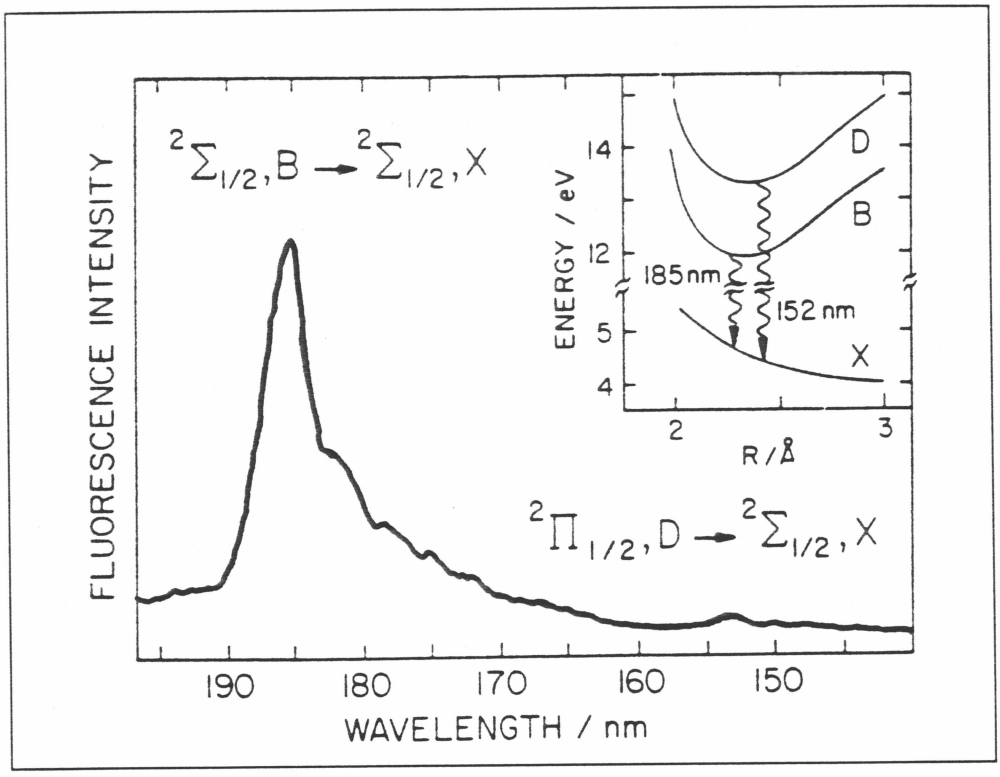


Figure 1.10 Spectre d'émission issu de l'état excimère $Cs^{2+}F^-$ obtenu en excitant la vapeur de CsF (4Torr) par photoionisation X[1.42]. Les continua à 185nm et 152nm résultent des transitions entre les états excimères liés $B(^2\Sigma_{1/2})$ et $D(^2\Pi_{1/2})$, et l'état fondamental répulsif $X(^2\Sigma_{1/2})$.

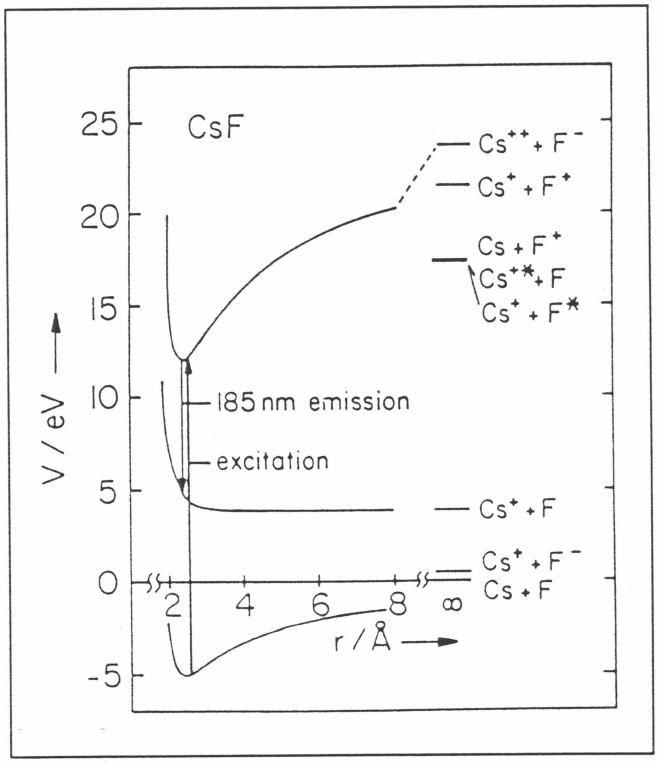


Figure 1.11 Courbes de potentiels du système ionique $(CsF)^{+}$[1.42].
La transition excimère se fait entre les états $B(^2\Sigma_{1/2})$ et $X(^2\Sigma_{1/2})$.

L'émission de fluorescence est due à la transition excimère:

$$Cs^{2+}F^- \rightarrow Cs^+F + h\nu$$

L'étude du spectre d'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence à 184,5nm de l'excimère ionique $Cs^{2+}F^-$ (figure 1.12), qui présente une largeur de l'ordre de 30ns, permet de déduire que la durée de vie effective de l'excimère est inférieure à 20ns. Par comparaison avec l'état moléculaire isoélectronique $XeF(^2\Sigma_{1/2})$, Sauerbrey[1.14] évalue la durée de vie radiative de l'état excimère $Cs^{2+}F^-$ à environ 1,5ns. Cette courte durée de vie, ainsi que la largeur du spectre de fluorescence, permettent de supposer que la bande d'émission observée à 184,5nm est due à la transition:

$$Cs^{2+}F^-\left(B,^2\Sigma_{1/2}\right) \rightarrow Cs^+F\left(X,^2\Sigma_{1/2}\right) + h\nu \quad (\lambda = 184{,}5nm)$$

Un second continuum centré à 152,0nm est observé et a été identifié comme correspondant à la transition:

$$Cs^{2+}F^-\left(D,^2\Pi_{1/2}\right) \rightarrow Cs^+F\left(X,^2\Sigma_{1/2}\right) + h\nu \quad (\lambda = 152{,}0nm)$$

En utilisant les mêmes moyens de pompage que Sauerbrey, Harris[1.43] a étudié le spectre d'émission de fluorescence du système Rb/F. Les courbes de potentiel de la figure 1.13 ont été calculées par Harris avec un modèle de Rittner pour les états liés supérieurs, et un modèle de Born-Mayer pour les états inférieurs répulsifs. Ce système possède deux états excimères fortement liés $B(^2\Sigma_{1/2})$ et $C(^2\Pi_{3/2})$, ainsi qu'un état faiblement lié $X(^1\Sigma_{1/2})$, et un état répulsif $A(^1\Pi_{3/2})$. Harris en déduit que l'émission de fluorescence correspondant à la transition entre les états excimères $Rb^{2+}F^-$ ($^2\Sigma_{1/2}$, et $^2P_{3/2}$) et l'état fondamental très faiblement lié $Rb^+F(^1\Sigma_{1/2})$ doit avoir lieu dans un domaine compris entre 115nm et 130nm.

Les spectres d'émissions expérimentaux[1.43], correspondant à la figure 1.14 confirment ce résultat. Plusieurs émissions intenses sont observées à 121nm, 130nm, 157nm, 160nm, et 164nm. Les émissions à 121nm et 164nm sont dues aux transitions de HeII (l'hélium étant le gaz tampon), et celles à 157nm et 160nm sont attribuées aux états excités de F_2. La bande de forte intensité à 129nm correspond à la transition entre les états $B(^2\Sigma_{1/2})$ et $X(^1\Sigma_{1/2})$ du système Rb/F. Une bande d'émission de fluorescence due à la transition entre les états $C(^2\Pi_{3/2})$ et $A(^1\Pi_{3/2})$, centrée à environ 155nm apparait, recouverte par les émissions de F_2^* et HeII. Lorsque la pression de vapeur augmente la structure de bande devient plus détaillée: cela est dû à la relaxation vibrationnelle des niveaux excités supérieurs. Le pic d'émission à 130,4nm devient très intense lorsque la pression de vapeur augmente de 2 à 6Torr, ce qui signifie que l'auto-absorption par la vapeur de RbF, ainsi que la désexcitation électronique, ne sont est pas très importantes dans cette zone de pression.

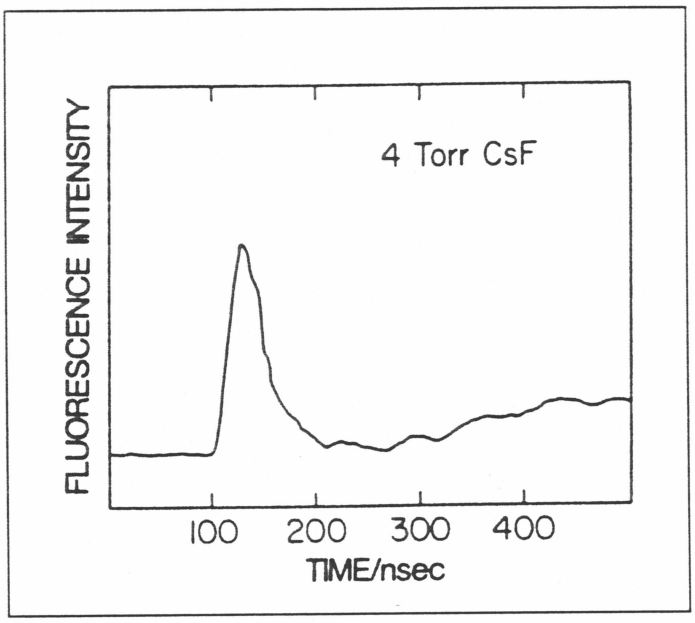


Figure 1.12 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de $Cs^{2+}F^-$ à 184,5nm obtenue en excitant 4Torrs de vapeur de CsF par photoionisation X[1.42].

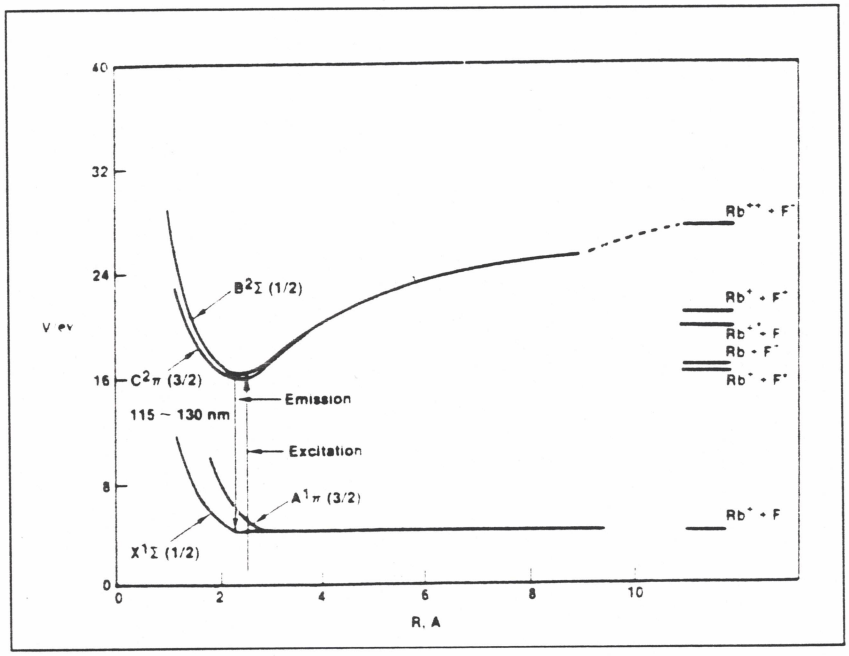


Figure 1.13 Courbes de potentiel du système ionique $(RbF)^+$[1.43]. Les états supérieurs liés $Rb^{2+}F^-$ sont calculés à l'aide d'un modèle de Rittner, tandis que les états inférieurs faiblement liés Rb^+F^- sont calculés avec un modèle de Born-Mayer.

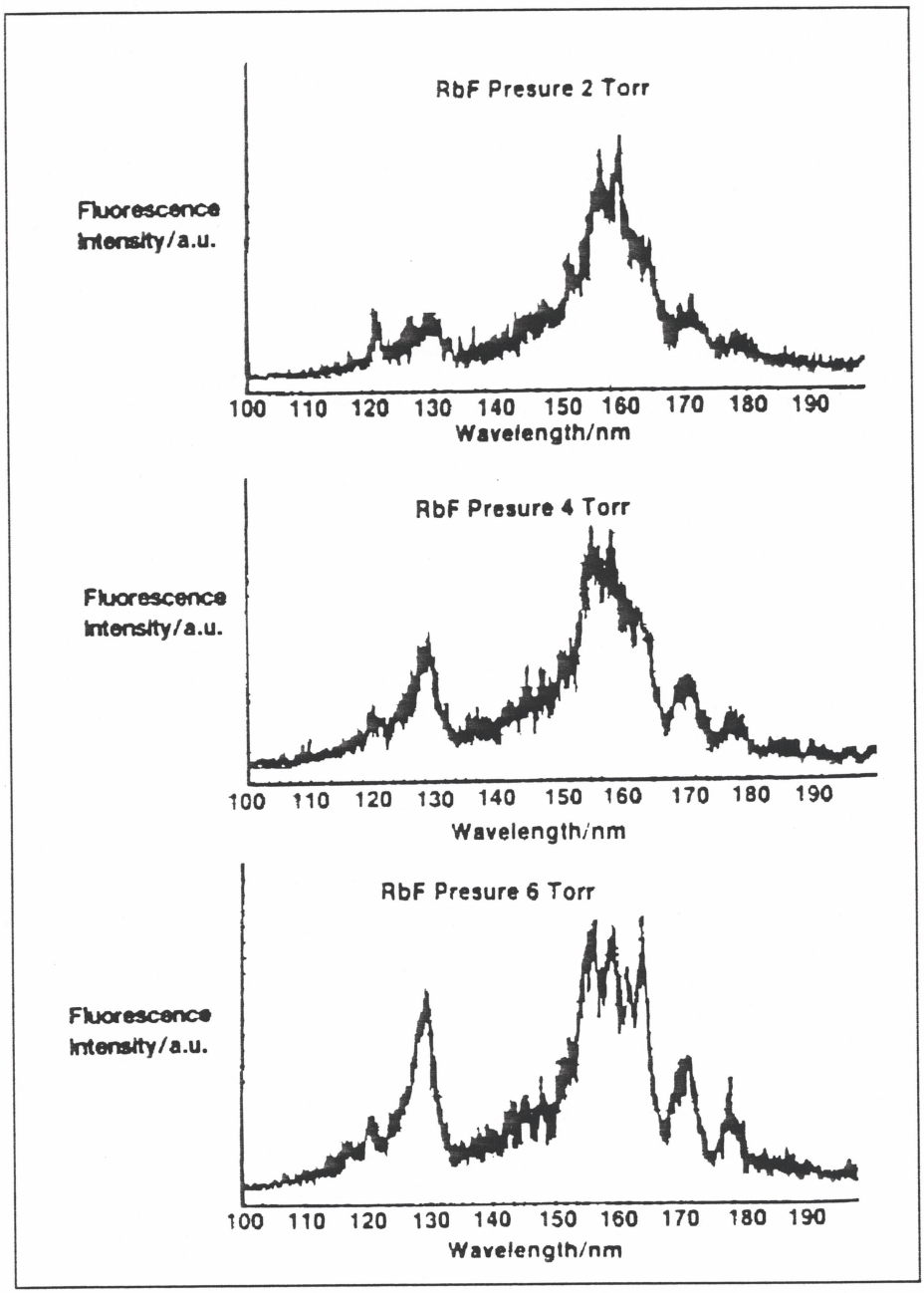


Figure 1.14 Evolution des spectres d'émission du système ionique $(RbF)^+$ en fonction de la pression de vapeur[1.43]. Le gaz tampon est de l'hélium

3.3) Cinétique

Dans son modèle cinétique, Sauerbrey[1.42] considère que seule la photoionisation contribue de manière significative à l'excitation de la vapeur de CsF. Le processus de peuplement des états excimères $Cs^{2+}F^{-}(^2\Sigma_{1/2})$ et $Cs^{2+}F^{-}(^2\Pi_{1/2})$ correspond à la réaction:

$$Cs^{+}F^{-} + h\nu \rightarrow Cs^{2+}F^{-} + e$$

La création de l'état excimère $Cs^{2+}F^{-}$ par les électrons est négligée, car pour des densités électroniques de l'ordre de $10^{15}cm^{-3}$, les processus de collisions avec les électrons sont rapides par rapport au processus d'excitation.

L'auto-absorption de l'émission de fluorescence par le milieu est fortement dépendante de la pression. Les mesures d'absorption permettent d'évaluer la section efficace d'absorption à $(3,1\pm0,3)10^{-18}cm^2$, qui est très inférieure à la section efficace d'émission stimulée $(1,5.10^{-15}cm^2)$.

La décroissance de l'émission de fluorescence de $Cs^{2+}F^{-}$, pour de fortes pressions de vapeur de CsF, est donc certainement due à la désexcitation collisionnelle, et plus probablement à la désexcitation par les électrons. Pour des densités de $Cs^{2+}F^{-}$ de l'ordre de $10^{15}cm^{-3}$, et pour une durée de vie radiative d'environ 1,5ns, la constante cinétique de désexcitation collisionnelle est estimée plus grande que $10^{-7}cm^3s^{-1}$. La constante cinétique pour la désexcitation électronique est donnée par la relation[1.42]:

$$k = 0,071 \frac{\lambda^3}{\sqrt{T_e}} \frac{1}{\tau}$$

ou λ(cm) est la longueur d'onde de la transition, τ(s) la durée de vie radiative, et T_e(eV) est la température électronique. Sauerbrey[1.42] trouve une constante cinétique de $3.10^{-7}cm^3s^{-1}$, pour une température électronique de 1eV.

En combinant l'excitation, la décroissance radiative, et la désexcitation électronique, Sauerbrey[1.42] obtient l'équation d'évolution décrivant le comportement temporel de l'état excimère $Cs^{2+}F^{-}$:

$$\frac{d\left[Cs^{2+}F^{-}\right]}{dt} = P - \left(A + k\,n_e\right)\left[Cs^{2+}F^{-}\right]$$

où A est le coefficient d'Einstein d'émission spontanée ($A=1/\tau$), et n_e la densité électronique. P est un terme de pompage dépendant des sections efficaces de photoionisation et photo-absorption, de la densité de la vapeur de CsF, ainsi que de différents paramètres concernant la source d'excitation.

4) Les systèmes excimères gaz rare/alcalin

4.1) Les molécules neutres (RgA)

La différence entre les énergies d'ionisation et d'excitation des atomes de gaz rare et d'alcalin est si élevée, que l'énergie d'interaction entre ces deux atomes peut être décrite par un modèle de potentiel à un électron. Différents modèles de potentiel ont été utilisés pour toutes les paires gaz rare-alcalin par Pascal et Vandeplanque[1.46]. L'interaction de Van Der Waals est représentée par le couplage dipolaire entre l'électron de valence de l'alcalin, et l'atome de gaz rare, tandis que l'interaction répulsive, résultant du recouvrement de l'électron de valence avec l'atome de gaz rare, est décrite par un pseudo-potentiel à un électron. Dans tous les cas, les différents paramètres permettant le calcul des courbes de potentiels sont déduits de l'état fondamental. La précision avec laquelle sont calculés les états excités dépend du modèle utilisé. Les transitions excimères se produisent entre les états $A(^2\Pi)$ et $X(^2\Sigma^+)$. De telles transitions sont observées aussi bien en absorption qu'en émission. L'étude des raies d'émission, en fonction de la température et de la pression, a permis à Gallagher de déduire les courbes de potentiel de différents systèmes gaz rare/alcalin: Rg/Cs[1.47], Rg/Rb[1.48], Rg/Na[1.49], Rg/Li[1.50].

4.2) Etude théorique des molécules ioniques $(RgA)^+$

En 1985, Basov[1.51],[1.52], Sauerbrey et Langhoff[1.14], ont proposé l'utilisation de molécules ioniques hétéronucléaires du type $(RgA)^+$ pour engendrer des transitions laser, issues d'états excimères, dans le domaine du VUV. La combinaison d'un atome de gaz rare Rg, et d'un ion alcalin A^+, forme l'état fondamental RgA^+ d'un tel système. Cet état moléculaire a la même structure électronique qu'un dimère de gaz rare RgRg'. L'état excimère excité, Rg^+A est formé par un ion gaz rare Rg^+ et un atome alcalin, et présente la même structure électronique que les systèmes neutres alcalin/halogène. L'étude des systèmes Rg/Rg, et A/X, aide quant à la compréhension des systèmes ioniques Rg/A.

4.2.1) Analyse spectroscopique

Pour toutes les combinaisons gaz rare-alcalin, les énergies d'ionisation des atomes de gaz rare sont toujours plus grandes que celles des atomes alcalin ($I_{Rg} > I_A$), comme on peut le voir dans le tableau 1.6.

Dès lors, l'état fondamental des molécules ioniques $(RgA)^+$ ne peut être que l'état $RgA^+(^1\Sigma^+)$ corrélé à l'état asymptotique $Rg(^1S_0)+A^+(^1S_0)$[1.53]. L'énergie de dissociation D_e, ainsi que la distance internucléaire d'équilibre R_e des états $RgA^+(^1\Sigma^+)$, pour toutes les

combinaisons possibles gaz rare/alcalin, sont données dans le tableau 1.7. L'énergie de liaison des molécules ioniques RgA^+ augmente lorsque l'on passe de He à Xe, et de Cs^+ à Li^+.

Les états moléculaires ioniques $Rg^+A(^{1,3}\Sigma^+,^{1,3}\Pi)$ sont corrélés aux états asymptotiques dissociés $Rg^+(^2P)+A(^2S)$. Toutefois, si l'ion gaz rare est He^+, les états asymptotiques sont $He^+(^2S)+A(^2S)$, et les seuls états moléculaires en résultant sont $He^+A(^{1,3}\Sigma^+)$. La structure électronique des ions de gaz rare $Rg^+(^2P)$ étant identique à celle des atomes d'halogène $X(^2P)$, on peut en déduire que l'état lié de la molécule ionique Rg^+A est l'état $^1\Sigma^+$, l'état $^3\Sigma^+$ ayant une énergie de liaison très inférieure. Les termes $^{1,3}\Pi$ correspondent à des états répulsifs. Par comparaison avec les systèmes alcalin/halogène, on peut s'attendre à ce que les molécules ioniques He^+A aient, de tous les systèmes gaz rare/alcalin, la plus faible énergie de liaison. Cette énergie de liaison qui est maximale pour les molécules ioniques Ne^+A ou Ar^+A, diminue quelque peu pour Kr^+A, et devient très faible pour Xe^+A. Ainsi, en procédant par analogie avec les systèmes alcalin/halogène, Basov[1.51],[1.52] estime que les longueurs d'ondes des émissions sont comprises dans une gamme de 70nm (système He/Na) à 250nm (système Xe/Li).

La figure 1.15 représente les courbes de potentiel semi-quantitatives obtenues par Fiedler et Langhoff[1.40] pour la molécule ionique $(XeCs)^+$. La courbe de potentiel de l'état fondamental $XeCs^+$ est très faiblement liée, par suite d'une faible interaction de polarisation. A cause de la grande polarisabilité des atomes alcalins, on peut supposer que les états excités Xe^+Cs, soient fortement liés. Cet état lié peut résulter de la superposition de deux états, dans lesquels l'électron ns de l'atome alcalin est soit localisé près de celui-ci (état Xe^+Cs), soit localisé autour de l'atome de gaz-rare (état Xe^*Cs^+). Les énergies des états asymptotiques de ces deux états sont du même ordre de grandeur. Toutefois, l'énergie des états asymptotiques $Xe+Cs^{+*}$ étant supérieure à celle de états asymptotique $Xe^+ + Cs$, l'état moléculaire ionique Xe^+Cs est stable vis à vis de la prédissociation. Cette dernière hypothèse est valable pour la plupart des systèmes gaz rare/alcalin, sauf pour ceux combinant des gaz rares légers (He, Ne) et des alcalins lourds (Cs, Rb, et éventuellement K).

4.2.2) Analyse cinétique

L'énergie de liaison de l'état fondamental de la molécule hétéronucléaire ionique RgA^+ est telle que pour des températures élevées cet état est presque complètement dissocié en atomes et en ions. Selon Basov[1.52], on peut s'attendre pour les systèmes Rg/A à une inversion de population de 100%, sauf toutefois pour les systèmes Ar/Li, Kr/Li, et Xe/Li, ou l'inversion de population est difficile à obtenir, car le processus de dissociation recombinaison électron-ion des molécules $RgLi^+$ est très lent.

A partir de considérations d'isoélectronicité entre les molécules, Basov[1.52] a proposé des modèles cinétiques relativement simples, permettant de comprendre les principaux processus

Atomes	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Li	Na	K	Rb	Cs
E_I(eV)	24,59	21,56	15,76	14,00	12,31	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89

Tableau 1.6 Energies potentielles d'ionisation pour les gaz rares et les alcalins[1.51].

	D_e(eV)					R_e(nm)				
Ions	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Atomes										
He	0,073	0,034	0,023	0,021	0,015	0,193	0,244	0,286	0,303	0,305
Ne	0,123	0,066	0,04	0,033	0,025	0,208	0,243	0,294	0,316	0,34
Ar	0,309	0,19	0,127	0,086	0,085	0,221	0,269	0,294	0,341	0,348
Kr	0,397	0,22	0,144	0,116	0,118	0,242	0,291	0,324	0,354	0,348
Xe	0,547	0,26	0,21	0,185	0,113	0,251	0,298	0,327	0,355	0,411

Tableau 1.7 Energies de liaisons et distances internucléaires d'équilibre des molécules ioniques RgA^+[1.53].

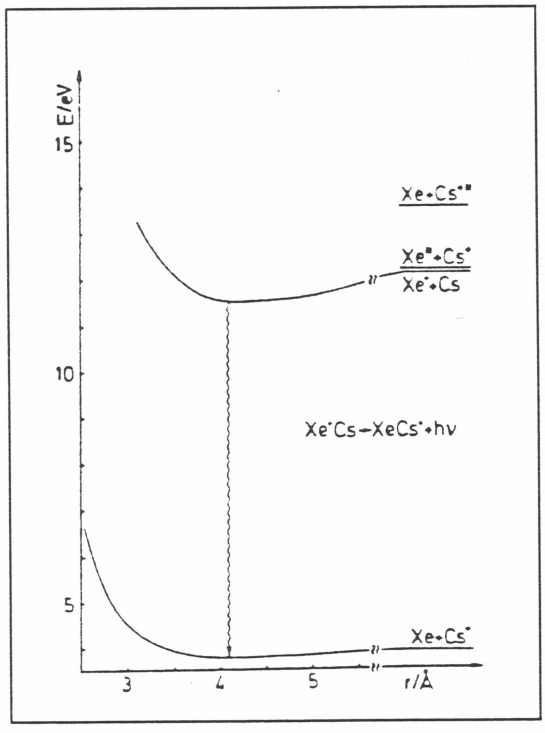


Figure 1.15 Courbes de potentiel semi-quantitatives pour le système ionique $(XeCs)^+$[1.40]. L'énergie de la transition est de l'ordre de la différence des énergies d'ionisation de Xe et Cs.

cinétiques d'un mélange Rg/A excité par faisceau d'électrons, et conduisant à la formation des états excimères $Rg^+A(^{1,3}\Sigma^+)$.

Dans un premier temps, il s'est intéressé au système Na/Ne[1.52], dont il estime la longueur d'onde d'émission de la transition excimère à environ 120nm. Dans le tableau 1.8 sont indiqués les principales réactions cinétiques considérées par Basov.

Les réactions (1) à (4) sont des réactions collisionnelles entre les électrons énergétiques du faisceau d'électrons et les atomes de gaz rare et d'alcalin, créant des ions et des atomes excités. Les réactions (6), (9), (13) et (17) sont des réactions de transfert dans les systèmes de gaz rares. Les constantes cinétiques des réactions (10) et (18) ne sont pas connues, mais si ces réactions ne sont pas d'une importance fondamentale pour la cinétique de formation de l'état excimère, elles jouent un rôle important pour la détermination de la concentration des composantes du "plasma", ainsi que pour l'absorption de rayonnement. Le processus d'ionisation de Penning décrit par la réaction (12) est bien connu. Les réactions de création de dimères d'alcalin (14) et (15) participent à la réduction de la concentration du sodium atomique dans le mélange. Les réactions (5) et (11) correspondent aux processus de formation des états excimères Ne^+Na. La réaction de dissociation recombinaison électron-ion (8), entraîne une réduction de la concentration de l'excimère ionique Ne^+Na.

Pour la plupart des réactions considérées, la constante cinétique est déduite par analogie avec d'autre systèmes, cependant certaines d'entre elles sont complètement inconnues, et seule l'expérience permettra d'en connaître la valeur. D'après ce modèle, et en se basant sur les travaux de Delcroix[1.54], Basov estime la durée de vie de l'état excimère Ne^+Na à environ 1ns.

Une autre analyse qualitative a été faite par Basov pour le système Xe/Cs[1.55]. Les différents processus conduisant à la formation et à la désexcitation radiative de l'état excimère Xe^+Cs, sont indiqués dans le tableau 1.9. Ces réactions sont très voisines de celles citées précédemment dans le cas du système Ne/Na. La formation des états excimères Xe^+Cs découle des processus (3) et (6), ce dernier étant le plus important. La réaction de dissociation recombinaison électron-ion (7), ainsi que la réaction (8), jouent le rôle de réactions de désexcitation pour la formation de l'état Xe^+Cs. Le dépeuplement de l'état fondamental très faiblement lié $XeCs^+$, est possible par un processus du type $XeCs^+ + Cs \longrightarrow Cs^{2+} + Xe$. Aux températures considérées, la proportion de molécules diatomiques Cs_2 dans le mélange est très faible ($< 10^{-2}$ Torr à 400°C), et de ce fait on peut négliger, en première approximation, les processus mettant en jeu ces molécules. Avec ce modèle simple, Basov estime que la durée de vie radiative de l'état excimère $XeCs^+$ est de l'ordre de 4ns.

n°	Réactifs	Produits	Constantes cinétiques
(1)	$Ne+e_b$	$Ne^+ +e+e_b$	
(2)	$Ne+e_b$	Ne^*+e_b	
(3)	$Na+e_b$	$Na^+ +e+e_b$	
(4)	$Na+e_b$	Na^*+e_b	
(5)	$Ne^+ +Na+Ne$	Ne^+Na+Ne	10^{-29} cm^6/s
(6)	$Ne^+ +2Ne$	$Ne_2^+ +Ne$	7.10^{-32} cm^6/s
(7)	$Na^+ +Na+Ne$	$Na_2^+ +Ne$	10^{-29} cm^6/s
(8)	Ne^+Na+e	$Ne+Na^*$	10^{-8} cm^3/s
(9)	$Ne_2^+ +e$	Ne^*+Ne	3.10^{-8} cm^3/s
(10)	$Na_2^+ +e$	Na^*+Na	
(11)	$Ne_2^+ +Na$	Ne^+Na+Ne	10^{-9} cm^3/s
(12)	Ne^*+Na	$Ne+Na^+ +e$	10^{-19} cm^3/s
(13)	Ne^*+2Ne	Ne_2^*+Ne	5.10^{-34} cm^6/s
(14)	$Na^*+Na+Ne$	Na_2^*+Ne	10^{-9} cm^6/s
(15)	$2Na+Ne$	Na_2+Ne	10^{-19} cm^6/s
(16)	Ne^+Na	$Ne+Na^+ +h\nu$	10^{-9} s
(17)	Ne_2^*	$2Ne+h\nu$	
(18)	Na_2^*	$2Na+h\nu$	

Tableau 1.8 Principales réactions intervenant dans la formation de l'excimère Ne^+Na[1.52].

n°	Réactifs	Produits	Constantes cinétiques
(1)	$Xe+e_b$	$Xe^+ +e+e_b$	$0,8P_b/E_{Xe}$ cm^{-3}/s
(2)	$Xe+e_b$	Xe^*+e_b	$0,2P_b/E_{Xe}$ cm^{-3}/s
(3)	$Xe^+ +Cs+Xe$	Xe^+Cs+Xe	10^{-28} cm^6/s
(4)	$Xe^+ +2Xe$	$Xe_2^+ +Xe$	$1,8.10^{-31}$ cm^6/s
(5)	$Cs^+ +Cs+Xe$	$Cs_2^+ +Xe$	10^{-29} cm^6/s
(6)	$Xe_2^+ +Cs$	Xe^+Cs+Xe	5.10^{-9} cm^3/s
(7)	Xe^+Cs+e	Xe^*+Cs	3.10^{-7} cm^3/s
(8)	$Xe_2^+ +e$	Xe^*+Xe	$3,7.10^{-7}$ cm^3/s
(9)	$Cs_2^+ +e$	$2Cs$	3.10^{-8} cm^3/s
(10)	Xe^*+Cs	$Cs^+ +e+Xe$	5.10^{-10} cm^3/s
(11)	Xe_2^*+Cs	$Cs^+ +e+2Xe$	5.10^{-10} cm^3/s
(12)	Xe^*+2Xe	Xe_2^*+Xe	$2,5.10^{-32}$ cm^6/s
(13)	Xe^+Cs	$Xe+Cs^+ +h\nu$	4.10^{-9} s
(14)	Xe_2^*	$2Xe+h\nu$	$4,5.10^{-9}$ s & 10^{-7} s

Tableau 1.9 Principales réactions intervenant dans la formation de l'excimère Xe^+Cs[1.55]. P_b est la puissance de pompage spécifique, et E_{Xe}=21,9eV est l'énergie perdue par un électron du faisceau pour la création d'une paire électron-ion.

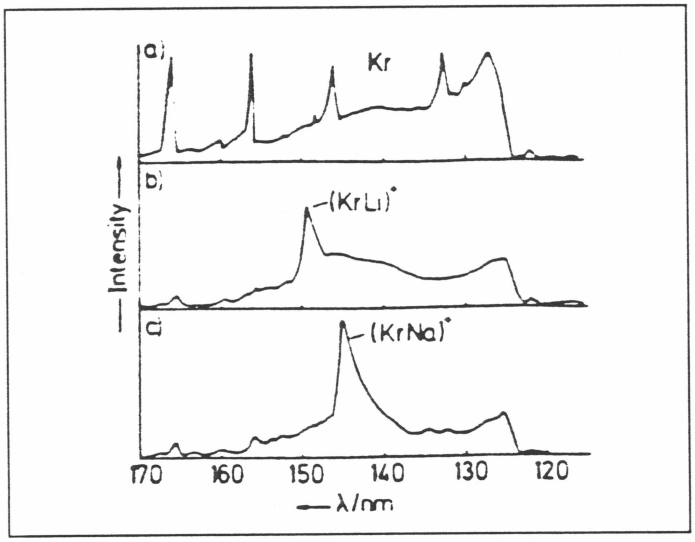


Figure 1.16 Spectre d'émission de la molécule ionique $(KrA)^+$[1.56] obtenu en excitant le système par un faisceau d'ions He^+. La pression du gaz tampon est de 100mbar. Le spectre d'émission du krypton pur montre un fort continuum à 149,5nm, qui diminue d'intensité lorsque la pression d'alcalin augmente.

4.3) Etude expérimentale des molécules ioniques $(RgA)^+$

Depuis 1988, des études expérimentales concernant les systèmes excimères ioniques $(RgA)^+$ ont été effectuées par deux laboratoires:

Université Julius-Maximilians de Würzburg, RFA (H. Langhoff)
Université Rice de Houston, USA (R. Sauerbrey)

Dans ses expériences, Langhoff utilise un faisceau continu d'ions d'argon ou d'hélium (3,6MeV, 100μA)[1.56], pour exciter un mélange de gaz rare et d'alcalin.

Les spectres d'émission de la figure 1.16 correspondant aux systèmes Kr/Li et Kr/Na, ont été obtenus par Langhoff[1.56] en excitant par un faisceau d'ions He^+ les systèmes krypton/alcalin, avec une pression de krypton de 100mbar. Le premier de ces spectres est celui du krypton pur sans alcalin, obtenu à température ambiante, pour lequel on reconnait leux premiers continuums de Kr_2^*, et quelques raies dues à des impuretés (hydrogène, azote, carbone). Lorsque l'alcalin est ajouté, par augmentation de la température, une bande additionnelle étroite dans le VUV apparait, et les intensités des continua de Kr_2^*, et des raies d'impuretés, décroissent. Comme le montre la figure 1.17, ces bandes d'émission sont encore plus prononcées lorsque la pression de krypton est de l'ordre de 35mbar, et lorsque des ions Ar^+ sont utilisés pour l'excitation. Les longueurs d'onde des émissions de fluorescence sont plus élevées pour les alcalins légers, tandis que les intensités augmentent avec les alcalins lourds.

Un comportement analogue est observé lorsque du xénon est utilisé (figure 1.18). Des bandes intenses apparaissent dans le VUV, et les longueurs d'onde décroissent avec l'augmentation de la masse de l'alcalin. On remarquera de plus l'existence d'une structure bordant vers le rouge ces bandes d'émission. D'après Langhoff[1.56], cette structure est due aux transitions entre les premiers niveaux vibrationnels de l'état excimère Rg^+A et l'état fondamental RgA^+. La plus intense des raies de la bande d'émission est attribuée à la transition entre les deux niveaux vibrationnels inférieurs ($v'=0$ et $v''=0$).

Dans le cas des systèmes Ar/K et Ar/Rb, les bandes d'émission obtenues par Langhoff sont centrées à 114,8nm et 114,1nm respectivement, mais ces émissions sont atténuées par l'absorption des fenêtres en MgF_2, qui ont une longueur d'onde de coupure inférieure de l'ordre de 114nm. Pour le système Ar/Na la bande d'émission semble être centrée à 121,5nm, toutefois, cette longueur d'onde coïncide avec la raie Lyman-α de l'hydrogène.

Les résultats expérimentaux obtenus par Langhoff[1.56], en excitant des systèmes gaz rare/alcalin par faisceau d'ions Ar^+ ou He^+, sont présentés dans le tableau 1.10. Toutes les émissions des systèmes Rg/A ont été observées expérimentalement, sauf celle du système Ar/Cs.

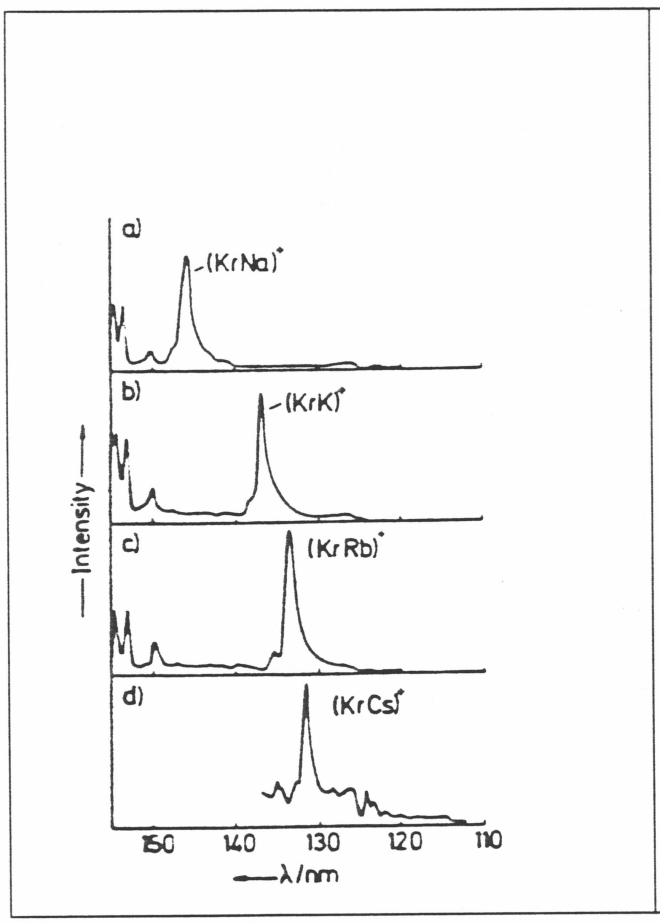


Figure 1.17 Spectre d'émission de la molécule ionique $(KrA)^+$ obtenu en excitant le système par un faisceau d'ions Ar^+. La pression du gaz tampon est de 35mbar. Les transitions se font entre les états excimères Kr^+A, et l'état fondamental KrA^+. Les longueurs d'onde centrales des continua diminuent lorsque la masse atomique de l'alcalin augmente (145,3nm pour Kr/Na, 135,5nm pour Kr/K, 133,8nm pour Kr/Rb, 131,1nm pour Kr/Cs)[1.56].

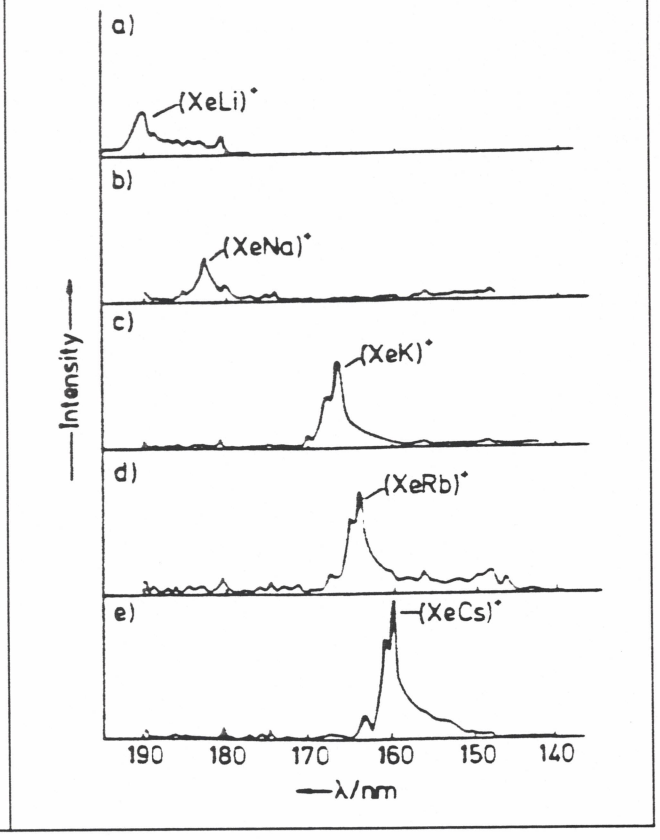


Figure 1.18 Spectres d'émission des molécules ioniques $(XeA)^+$. La pression du gaz tampon est de 20mbar. Les longueurs centrales de ces continua diminuent lorsque la masse atomique de l'alcalin augmente (189,9nm pour Xe/Li, 182,7nm pour Xe/Na, 167,1nm pour Xe/K, 164,1nm pour Xe/Rb, 159,9nm pour Xe/Cs)[1.56].

Système	λ_{exp}(nm)	D_{inf}(eV)	D_{sup}(eV)	I_{Rg}(eV)	I_A(eV)
$(XeCs)^+$	159,9	0,11	0,59	12,13	3,89
$(XeRb)^+$	164,1	0,13	0,52	12,13	4,18
$(XeK)^+$	167,1	0,17	0,54	12,13	4,34
$(XeNa)^+$	182,7	0,28	0,48	12,13	5,14
$(XeLi)^+$	189,9	0,55	0,76	12,13	5,39
$(KrCs)^+$	131,1	0,11	0,81	14,00	3,89
$(KrRb)^+$	133,8	0,12	0,67	14,00	4,18
$(KrK)^+$	135,5	0,14	0,65	14,00	4,34
$(KrNa)^+$	145,3	0,20	0,54	14,00	5,13
$(KrLi)^+$	149,5	0,43	0,75	14,00	5,39
$(ArRb)^+$	114,1	0,09	0,79	15,76	4,18
$(ArK)^+$	114,8	0,12	0,74	15,76	4,34
$(ArNa)^+$	121,5	0,16	0,58	15,76	5,14
$(ArLi)^+$	124,7	0,29	0,78	15,76	5,39

Tableau 1.10 Caractéristiques spectroscopiques des molécules ioniques $(RgA)^+$[1.56]. La longueur d'onde λ se réfère à la transition entre l'état excimère fortement lié Rg^+A, et l'état fondamental répulsif RgA^+. Les énergies de dissociation se rapportent à ces deux états. I_{Rg} et I_A sont les énergies d'ionisation des atomes de gaz rare et d'alcalin.

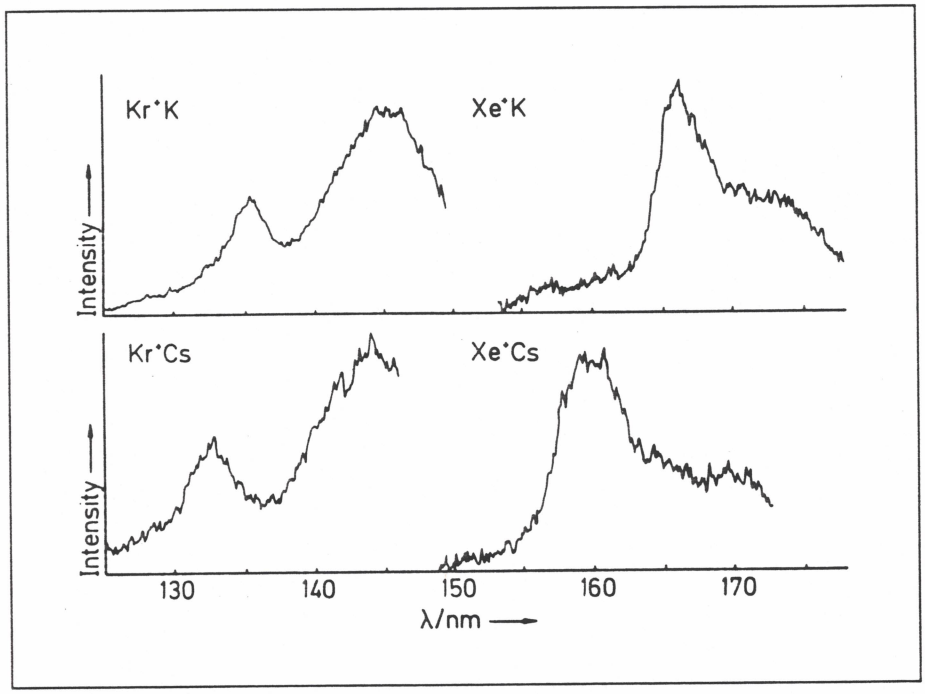


Figure 1.19 Spectres d'émission des molécules ioniques $(KrK)^+$, $(XeK)^+$, $(KrCs)^+$, et $(XeCs)^+$, obtenus en excitant ces systèmes en présence d'un gaz tampon au moyen d'un faisceau d'électrons énergétiques[1.57]. Deux continua sont distincts: l'un est dû aux transitions issues de l'excimère Rg_2^* et l'autre à l'excimère Rg^+A (135,5nm pour Kr^+K, 167,1nm pour Xe^+K, 132,5nm pour Kr^+Cs, et 159,9nm pour Xe^+Cs).

Un autre moyen de "pompage" utilisé par Langhoff est l'excitation du milieu par l'utilisation d'un faisceau d'électrons très énergétiques (1,75MeV, 500A/cm^2, 30J, 30ns)[1.57]. Ce moyen d'excitation nécessite dans le mélange gaz rare-alcalin la présence d'un gaz tampon à haute pression afin d'assurer l'absorption des électrons du faisceau, et le transfert d'énergie.

La figure 1.19 représente les spectres typiques obtenus dans le cas des systèmes Kr/K, Xe/K, Kr/Cs, et Xe/Cs, avec une pression d'hélium de 2bar. L'intensité de l'émission de fluorescence de Rg^+A dépendant de la proportion des mélanges gazeux, ceux ci sont choisis de façon à optimiser l'émission de fluorescence de Rg^+A, par rapport à celle de Rg_2^*. On remarquera que sur les spectres de Kr^+K et Kr^+Cs, en plus des bandes d'émission respectivement centrées à 135,5nm et 132,5nm, on peut observer le continuum d'émission de Kr_2^* à 146nm. Lorsque du xénon est utilisé à la place du krypton, on observe le continuum de Xe_2^* à 172nm.

En faisant varier la densité de pompage à pression constante, les intensités du continuum de Kr_2^* et de l'émission de Kr^+K augmentent de façon quasi proportionnelle à la puissance de pompage. Ce qui montre le peu d'importance du processus de désexcitation de l'émission de fluorescence par le plasma d'électrons. L'intensité de l'émission de Kr_2^* augmente quadrativement avec la pression de krypton et d'hélium. La même dépendance est observée dans la cellule d'expérience, à température ambiante, donc sans vapeur d'alcalin. Ces résultats sont présentés sur les courbes de la figure 1.20.

La figure 1.21 représente, de façon schématique, l'ensemble des processus cinétiques conduisant à la formation de l'état excimère Kr^+K, et correspondant au tableau 1.11, et dont certaines des constantes cinétiques sont déduites des résultats expérimentaux.

Un moyen de pompage identique a été utilisé par Sauerbrey[1.58]. Il consiste en un faisceau d'électrons (1MeV, 20kA, 10ns), excitant un mélange gazeux gaz rare-alcalin en présence d'un gaz tampon à haute pression, dans une cellule à haute température. Les spectres de fluorescence des systèmes Xe/Rb et Xe/Cs ont été observés. Le spectre d'émission de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$ (P_{Ar}=3bar, P_{Xe}=100Torr P_{Rb}=5Torr), correspondant à la figure 1.22, présente une structure distincte de trois pics à 162,6nm, 163,6nm, et 167,6nm.

Selon Millar[1.59], ces trois pics d'émission qui ont le même comportement temporel, correspondent aux transitions issues des états supérieurs $Xe^*Rb^+(1,0^+;0^+)$ et $Xe^+Rb(0^+)$ vers l'état fondamental $XeRb^+(0^+)$ (figure 1.23). L'étude de l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence de Xe^+Rb à 164nm a permis à Millar[1.59] d'estimer la durée de vie radiative de l'état excimère Xe^+Rb à environ 280ns.

Un autre dispositif de pompage utilisé par Sauerbrey[1.60] consiste en un laser KrF (750mJ, 30ns, 2Hz) dont le faisceau est focalisé sur une cible de tantale (5.10^{10}W/cm^2), placée à

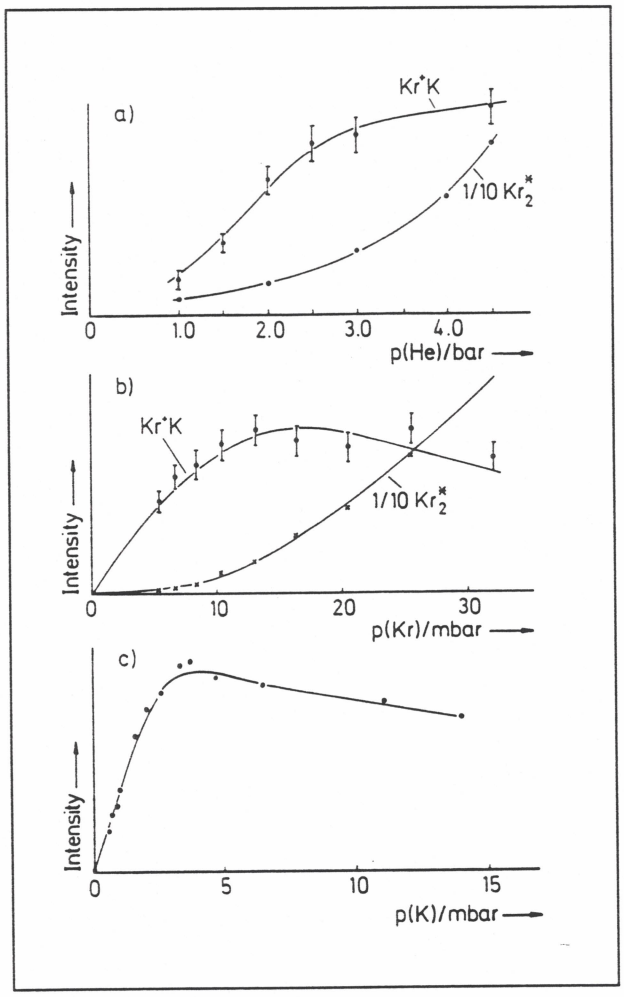


Figure 1.20 Intensité relative du rayonnement émis lors des transitions issues des états excimères Kr^+K (à 135,5nm) et Kr_2^* (à 133,8nm) en fonction des pressions des différents constituants[1.57].

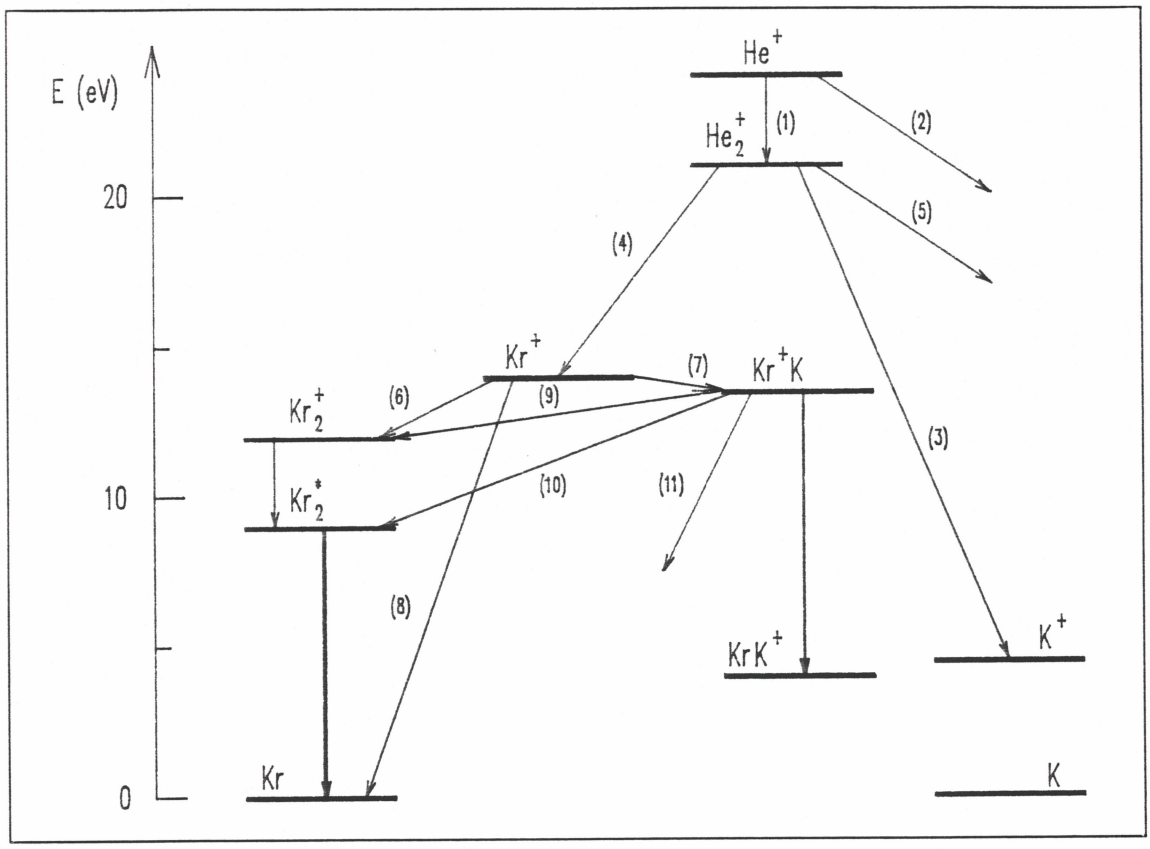


Figure 1.21 Schéma cinétique proposé pour la formation de l'excimère $Kr^+K^{(1.57)}$.

n°	Réactifs	Produits	Constantes cinétiques
(1)	$He^+ + 2He$	$He_2^+ + He$	1.10^{-31} cm^6/s
(2)	$He^+ + K$	*Quenching*	$1{,}1.10^{-9}$ cm^3/s
(3)	$He_2^+ + K + M$	$K^+ + 2He + M$	$0{,}9.10^{-9}$ cm^3/s
(4)	$He_2^+ + Kr$	$Kr^+ + 2He$	2.10^{-11} cm^3/s
(5)	$He_2^+ + Kr + He$	$Kr^+ + 3He$	$1{,}7.10^{-9}$ cm^6/s
(6)	$Kr^+ + Kr + He$	$Kr_2^+ + He$	6.10^{-32} cm^6/s
(7)	$Kr^+ + K + He$	$Kr^+K + He$	$2{,}8.10^{-30}$ cm^6/s
(8)	$Kr^+ + 2e$	$Kr + e$	$6.10^{-20}(0{,}025/Te)^4$ cm^6/s
(9)	$Kr^+K + Kr$	$Kr_2^+ + K$	$1.10^{-18}.A$ cm^3
(10)	$Kr^+K + Kr$	$Kr_2^* + K^+$	$1.10^{-18}.A$ cm^3
(11)	$Kr^+K + e$	*Quenching*	3.10^{-7} cm^3/s

Tableau 1.11 Principales réactions intervenant dans la formation de l'excimère $Kr^+K^{(1.57)}$. A est la probabilité de transition spontanée, et T_e la température électronique.

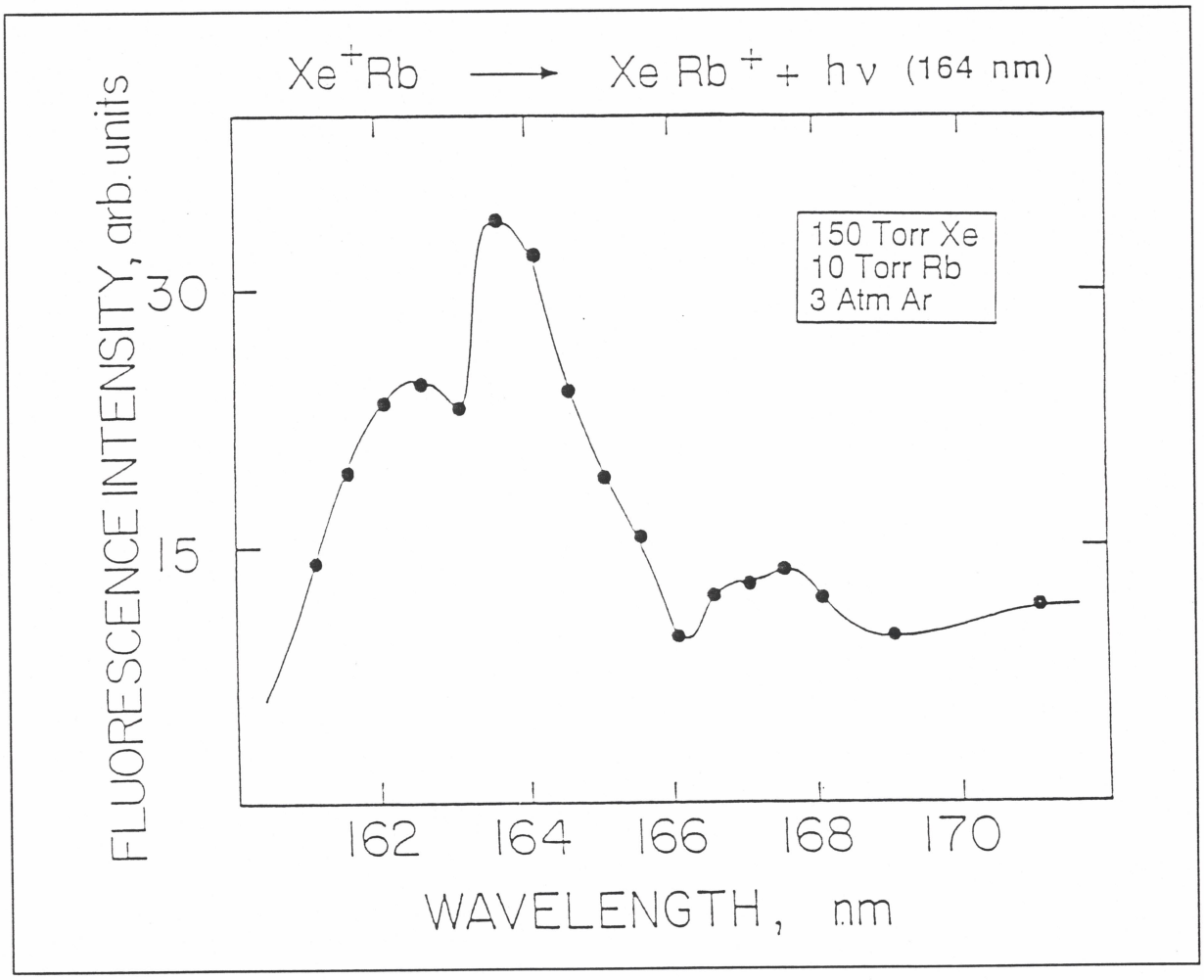


Figure 1.22 Spectre d'émission de fluorescence de $Xe^{+}Rb$ résultant de l'excitation d'un mélange argon/xénon/rubidium par un faisceau d'électrons énergétiques[1.58]. Chaque point correspond à une mesure de l'intensité de fluorescence.

l'intérieur d'une cellule. Les rayons X mous, émis par le plasma produit par l'interaction laser-cible, photoionisent le mélange gazeux gaz rare-alcalin autour de la cible, conduisant à la formation des états excimères Rg^+A. Avec ce système de pompage, Sauerbrey a pu observer le spectre de fluorescence de Xe^+Rb correspondant à la figure 1.24. Dans ces conditions, il estime la durée de vie radiative de l'état excimère Xe^+Rb de l'ordre de 100 à 300ns.

4.4) Conclusion

Selon Basov, Langhoff et Sauerbrey, les excimères ioniques Rg^+A présentent, tout comme les dimères de gaz rare Rg_2^*, des propriétés intéressantes en tant que milieu laser: l'état supérieur lié Rg^+A est facile à obtenir, tandis que l'état inférieur RgA^+ est dissocié.

La formation, et la désexcitation radiative de l'état excimère Xe^+Rb, sont dominées par les processus:

$$Rg^+ + A + Rg \rightarrow Rg^+A + Rg$$

$$Rg_2^+ + A \rightarrow Rg^+A + Rg$$

$$Rg^+A \rightarrow Rg + A^+ + h\nu$$

dont les constantes cinétiques sont estimées par l'analyse des intensités d'émission de Rg^+A et Rg_2^* pour différentes proportions du mélange gaz rare-alcalin.

Par des études théoriques, basées sur l'isoélectronicité, Basov estime que la durée de vie de l'état excimère Rg^+A devrait être de l'ordre de quelques nanosecondes. Alors que les études expérimentales menées par Langhoff et Sauerbrey donnent des durées de vie radiatives de quelques centaines de nanosecondes.

Les études expérimentales effectuées à l'IMFM dans le groupe "Nouveaux Lasers", sont basées sur les principes introduits par Langhoff, et Sauerbrey, avec toutefois des différences importantes en ce qui concerne les caractéristiques du faisceau d'électrons, les cellules d'expériences, et les dispositifs d'acquisition et de diagnostics.

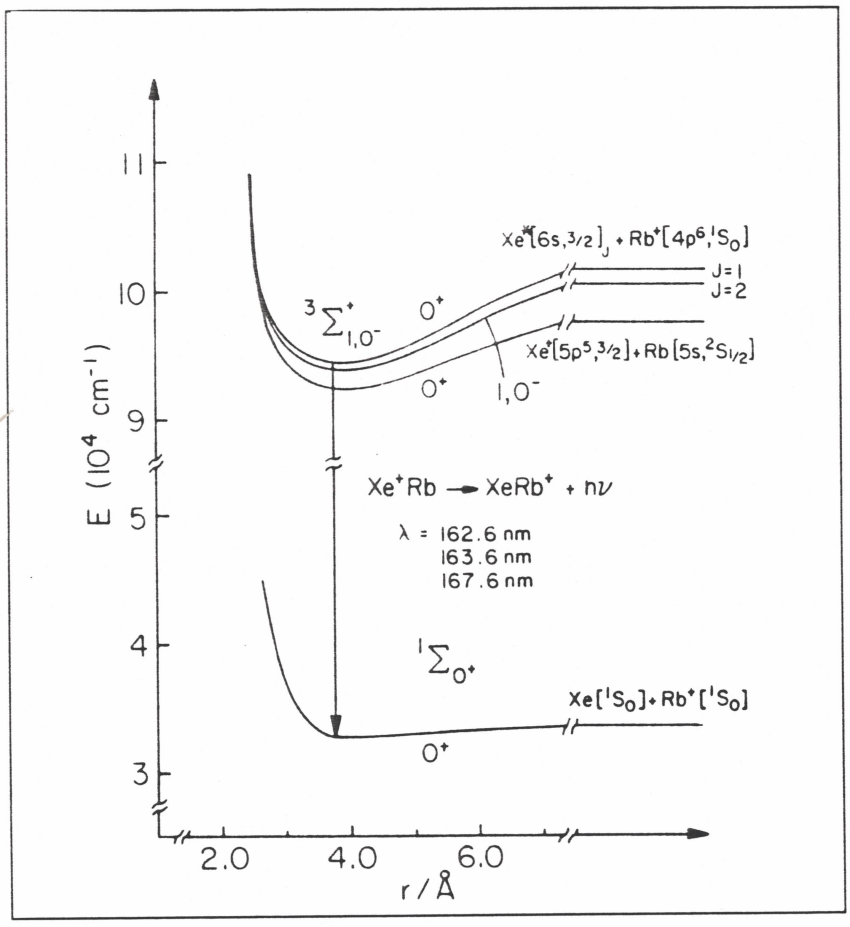


Figure 1.23 Courbes de potentiel qualitatives du système ionique $(XeRb)^+$[1.59].

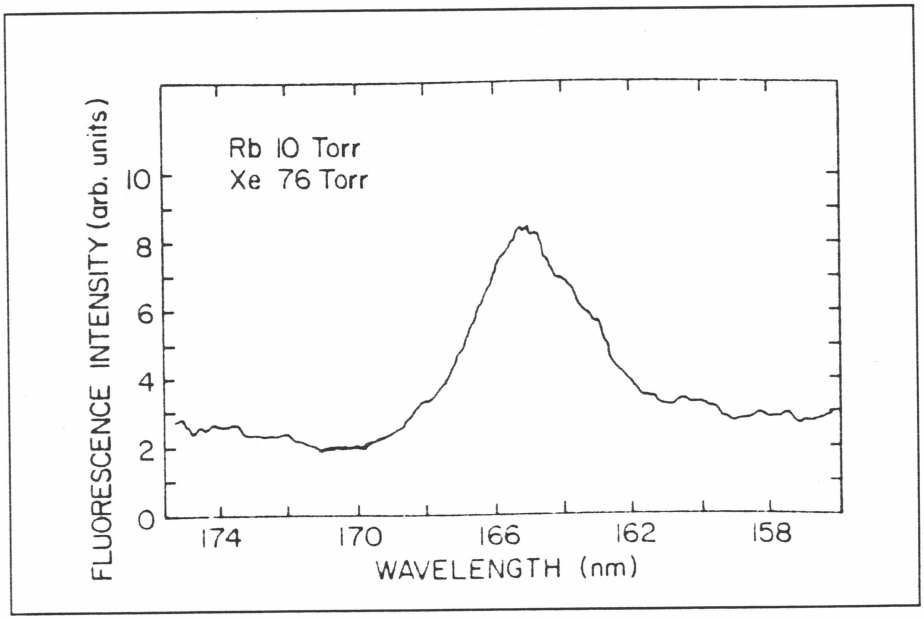


Figure 1.24 Spectre d'émission de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$ résultant de l'excitation d'un mélange xénon/rubidium par photoionisation X[1.60].

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ETUDE DES EXCIMERES IONIQUES GAZ RARE / ALCALIN

DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'ETUDE DES EXCIMERES IONIQUES GAZ RARE/ALCALIN

I) INTRODUCTION

L'étude des émissions dans le VUV de systèmes excimères à haute pression, comprenant des alcalins, qui sont des composés très réactifs à haute température, a nécessité l'étude et la réalisation à l'IMFM d'un dispositif expérimental nouveau et très complexe, dont la mise au point s'est avérée très délicate. Ce travail commencé par J.M. Milles[3.1] a été poursuivi dans le cadre de la présente thèse.

La photographie correspondant à la figure 3.1 montre l'ensemble du dispositif expérimental, constitué essentiellement:

- d'une source d'excitation par faisceau d'électrons relativistes (un canon à électrons pulsé à cathode froide, réalisé à l'IMFM[3.2] et modifié dans le cadre de l'expérience VUV);

- d'une cellule d'expérience à haute pression et haute température, comprenant une double enceinte, permettant de résoudre les problèmes d'étanchéité au vide et à la pression à haute température liés à l'emploi d'alcalins (vapeur condensable);

- d'une chaîne d'analyse optique des spectres VUV émis, comprenant un monochromateur VUV, et soit un photomultiplicateur VUV "solar-blind", soit un détecteur optoélectronique de grande sensibilité, composé d'une barrette de photodiode et d'un convertisseur amplificateur de lumière, permettant l'acquisition des spectres de fluorescence en temps réel.

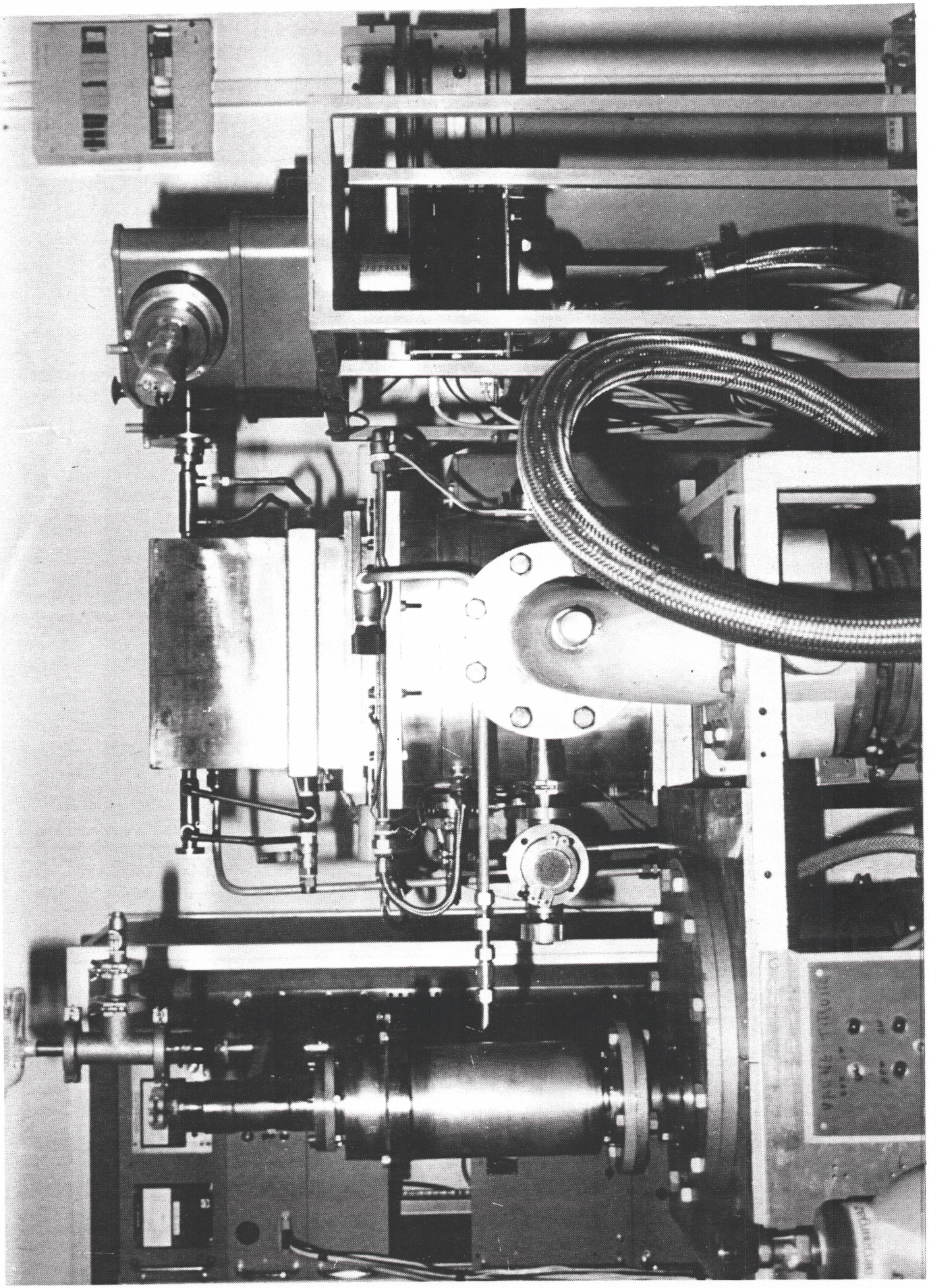


Figure 3.1 Ensemble du dispositif expérimental.

II) LE SYSTEME D'EXCITATION

Un générateur d'électrons relativistes est un dispositif qui génère, accélère, et éventuellement focalise un faisceau d'électrons. Un tel système comprend:

- une source de très haute tension (THT) pulsée à faible impédance (générateur haute tension);

- le canon à électrons proprement dit, comprenant les éléments indispensable à la mise en forme et à la production du faisceau d'électrons: une cellule à vide et une électrode portée à très haute tension et isolée de la masse.

Le canon à électrons utilisé pour l'expérience VUV a été conçu et réalisé à l'IMFM.

1) Le générateur de Marx

L'utilisation d'un générateur de Marx permet la création, de façon relativement commode, d'impulsions de très haute tension, à temps de montée très court, et à rendement relativement élevé. Le principe du générateur de Marx est très simple dans son ensemble: il consiste à connecter très rapidement en série avec la charge, et de manière transitoire, par l'intermédiaire de commutateur haute tension, des systèmes de stockage d'énergie (condensateurs), chargés lentement en parallèle. La décharge se produit au travers d'éclateurs haute tension.

Le générateur de Marx MX 31 utilisé pour l'expérience VUV comprend trois étages de condensateurs de capacité équivalente à 0,1µF, constitués de deux condensateurs en série. Ces étages sont chargés sous une différence de potentiel réglable jusqu'à 100kV (-50kV, +50kV). Le schéma de la figure 3.2 correspond au circuit électrique du générateur de Marx MX 31 de la société Physics International Company, utilisé à l'IMFM..

Les commutateurs sont des éclateurs pressurisés réglables à quelques bars de SF_6, en fonction de la tension de travail, constitués d'une cathode, d'une anode, et d'une électrode de déclenchement à point milieu.

Les différentes résistances électriques du générateur de Marx sont constituées par des tubes souples en matière plastique, remplies d'une solution dosée de sulfate de cuivre, et fermées aux extrémités par des électrodes en laiton. Leur longueur est choisie de façon à ce que l'énergie dissipée par effet Joule, n'entraîne pas d'échauffements irréversibles.

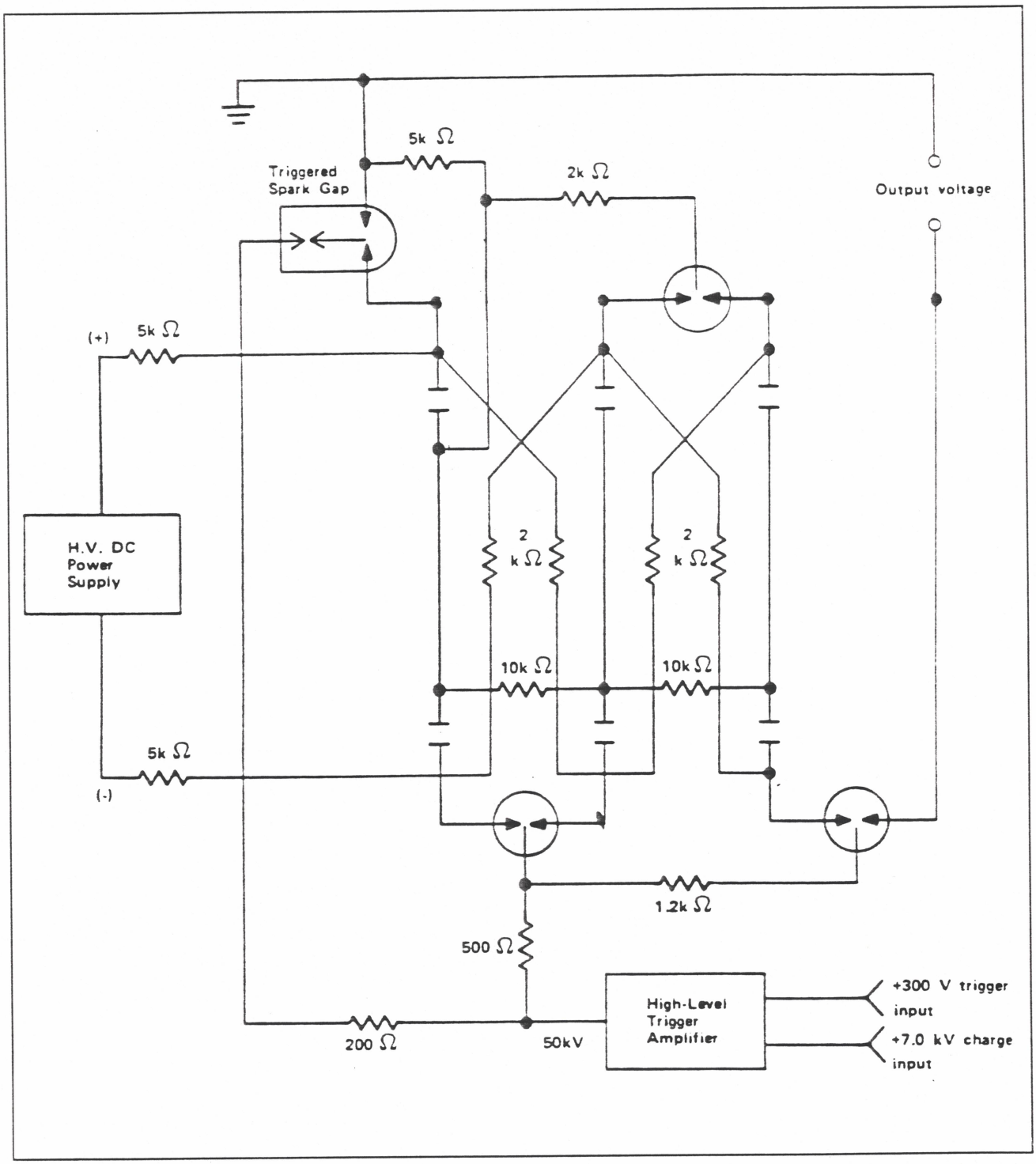


Figure 3.2 Circuit électrique du générateur de Marx MX 31.

L'ensemble de ce dispositif est immergé dans une cuve remplie d'huile déshydratée (Diala C de Shell) afin d'assurer une bonne isolation électrique.

Si on néglige les pertes d'énergie dans l'ensemble du dispositif (quelques %), la tension de sortie délivrée est trois fois celle de la tension de charge:

$$V_s = 3\ V_c$$

Pour la tension de charge maximale V_c=100kV et une capacité C=0,1µF, le générateur de Marx permet de délivrer, théoriquement, des impulsions de 300kV et d'énergie 1,5kJ sur une charge résistive.

2) Le canon à électrons

2.1) Description

le canon à électron utilisé dans le cadre de l'expérience VUV a été conçu et réalisé à l'IMFM[3.2]. La figure 3.3 représente la coupe transversale de ce canon.

Il est constitué d'une enceinte en acier inoxydable (SS 316) de section quasi-elliptique de 35cmx24cm, et d'une hauteur de 35cm, dans laquelle règne un vide de quelques 10^{-6} Torr produit par l'intermédiaire d'un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile.

La cathode froide est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 14cm de long pour un diamètre de 2cm, dont l'émetteur d'électrons est fixé sur ce cylindre. Deux types d'émetteur d'électrons sont utilisés:

- une feuille de feutre de carbone, dont la densité de protubérances importante conduit à une surface d'électrode équivalente de 237cm^2;

- des cylindres constitués chacun d'une feuille de tantale, et présentant une surface d'électrode équivalente de 140cm^2.

Cette cathode est connectée au générateur de Marx par l'intermédiaire d'une traversée isolante en polycarbonate (ce matériau possède un pouvoir d'isolation identique à celle du téflon et présente une meilleure solidité). Pour limiter les pertes dues à la formation de micro-arcs le long de cette traversée, on utilise deux anneaux métalliques ayant un rôle de potentiel flottant, l'un en haut de la traversée, et l'autre en bas.

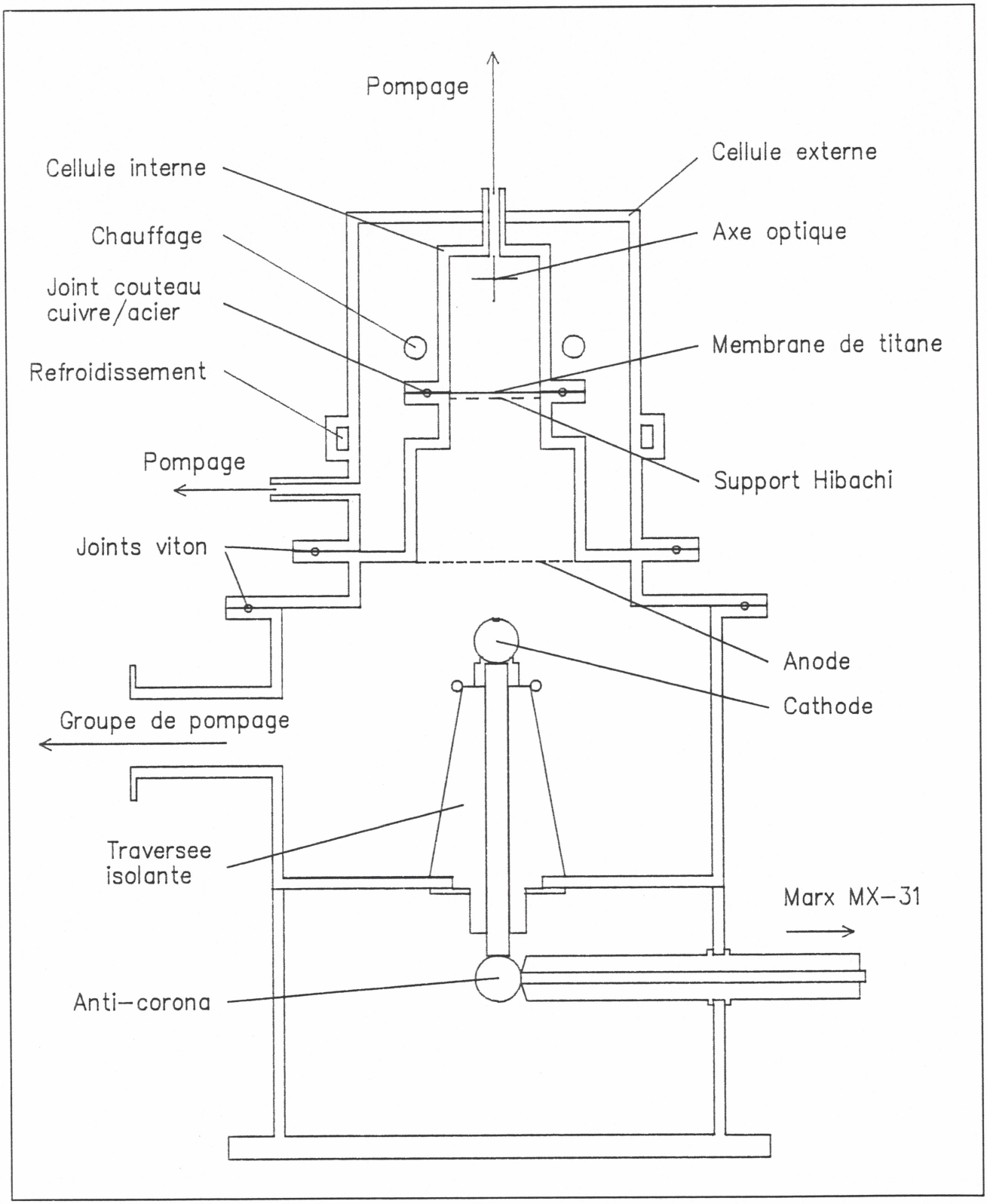


Figure 3.3 Vue en coupe transversale du canon à électrons et des cellules d'expérience.

L'anode au potentiel zéro est une grille de 85% de coefficient de transmission, en acier inoxydable de maillage de 1cm, placée au dessus de la cathode. Cette grille, placée entre le canon et la cellule d'expérience, permet de protéger la fenêtre du canon, constituée d'une feuille de titane d'épaisseur 25µm, contre d'éventuels arcs électriques.

Ce dispositif est conçu de façon à pouvoir ajuster la distance inter-électrodes, par l'intermédiaire de cales, ce qui modifie l'impédance du canon, ainsi que la densité de courant émis, et la durée de l'émission des électrons de haute énergie.

2.2) Caractéristiques du faisceau d'électrons

La mesure de l'impulsion de tension appliquée à la cathode du canon, se fait aux bornes d'un pont diviseur, constitué de résistances électrolytiques, connecté à la sortie du générateur de Marx.

Le courant total débité par le canon est mesuré par un transformateur de grande bande passante (30MHz) de type "Pearson", placé autour de la traversée haute tension reliant le générateur de Marx au canon à électrons.

La mesure de la densité du courant d'électrons issus de la fenêtre du canon, se fait par l'intermédiaire d'une "faraday cup" (figure 3.4) constituée d'une plaque de cuivre qui collecte le flux d'électrons ayant traversé la membrane de titane et le gaz séparant celle ci de la plaque collectrice. Le flux d'électrons est mesuré par un transformateur de courant de type "Pearson" placé sur la connexion de cette plaque avec la masse.

Pour s'affranchir des parasites engendrés par le rayonnement électromagnétique généré lors de la commutation rapide des tensions élevées, les dispositifs d'acquisitions (oscilloscopes Le Croy 125 MHz et 400 MHz) sont placés dans une cage de Faraday, et les signaux sont transmis au moyen de câbles coaxiaux triaxes.

Les évolutions temporelles de la tension de la diode du canon, du courant total traversant la diode, et de la densité de courant transmis à travers la fenêtre, obtenus dans des conditions typiques, sont présentées sur la figure 3.5. Ces enregistrements ont été effectués avec un émetteur en feutre de carbone. La tension de charge du canon est de 240 kV, et la distance cathode/anode est de 4,2 cm.

La chute de la tension maximale mesurée aux bornes des électrodes du canon (220kV au lieu de 240kV), résulte des pertes dans les éclateurs (R~2Ω) dans la traversée alimentant la cathode, et des pertes liées à l'inductance totale du circuit (L.dI/dt) lors de la montée en courant.

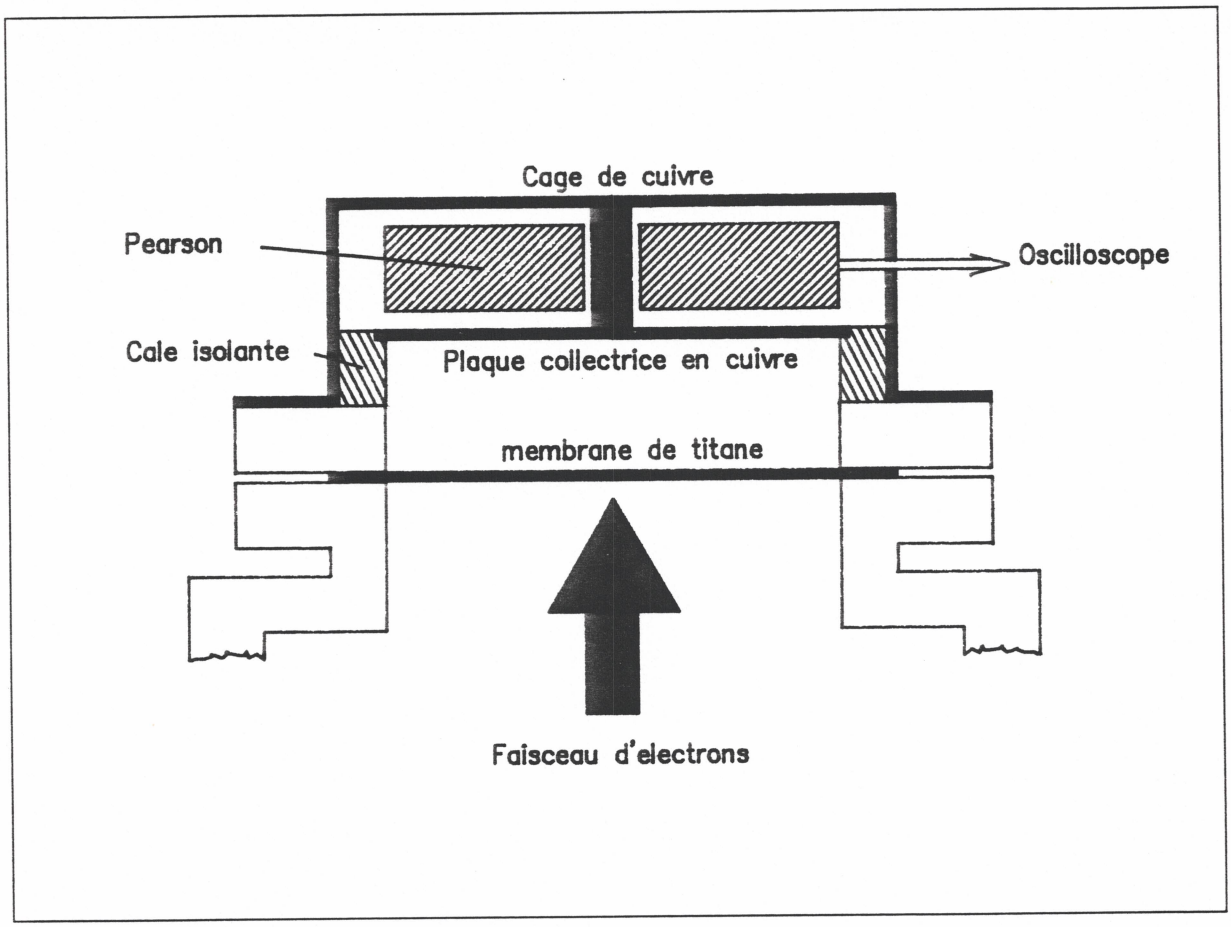


Figure 3.4 Représentation schématique du dispositif de mesure de la densité de courant électronique.

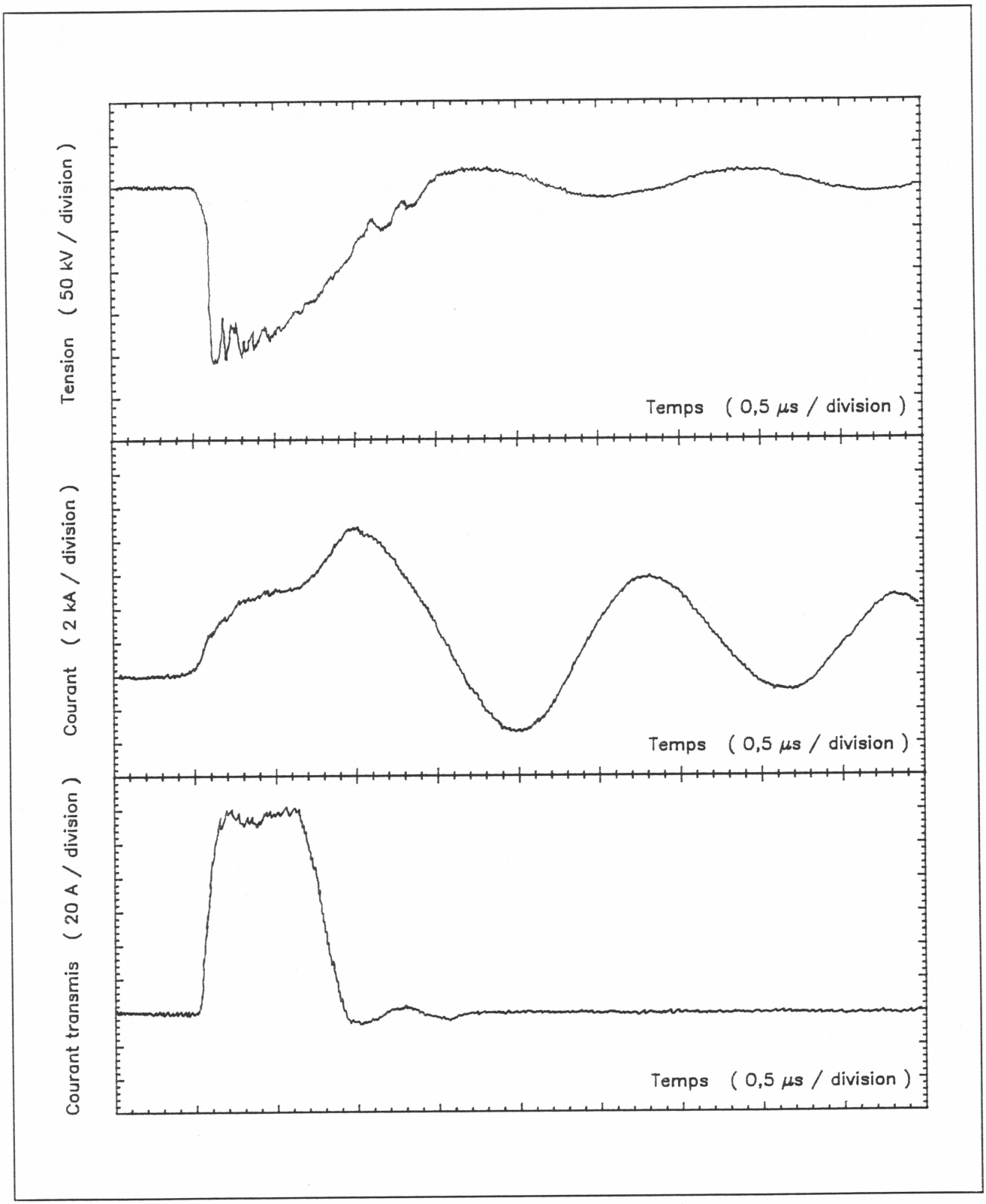


Figure 3.5 Evolution temporelle de la tension aux bornes de la diode, du courant total la traversant, et du courant émis. L'électrode possède un émetteur en feutre de carbone, et la distance inter-électrodes est de 4,2cm. La densité de courant mesurée est de l'ordre de $5A/cm^2$.

Deux phases sont à distinguer sur les enregistrements de tension et de courant.

Une première phase est caractéristique de la monté en tension, qui atteint son maximum (220kV) au bout d'environ 130ns. Ce temps de montée, relativement lent pour un canon à électrons alimenté par un générateur de Marx, est lié à l'inductance de l'ensemble générateur de Marx-canon à électrons, qui a été évaluée à L=2,2μH.

Pendant une seconde phase qui est de l'ordre de 1μs, le courant total produit croît jusqu'à un maximum de 8,6kA, alors que la tension aux bornes des électrodes chute, et devient quasi nulle au bout de 1,4μs, du fait de l'effondrement de l'impédance de la diode.

L'émission des électrons débute avec un retard de 40ns environ par rapport à la montée en tension. Du fait de leur énergie importante, ils traversent la feuille de titane avec peu de pertes et le faisceau d'électrons émis a, dans le cas présent, une densité de courant de $5A/cm^2$ environ pendant une durée de 700ns. Lorsque le plasma d'électrons s'étend et que la tension chute, les électrons deviennent de moins en moins énergétiques, et lorsque la tension seuil d'environ 80kV est atteinte (au bout de 1μs), ils sont absorbés par la fenêtre. Le plasma arrive sur l'anode, la diode est court-circuitée, et un régime d'arc électrique s'installe.

La suppression de ce régime d'arcs électriques, risquant d'endommager la feuille de titane, serait possible en utilisant en parallèle avec la diode, un gros éclateur appelé communément "crow-bar", qui permet de court-circuiter la diode lorsque la tension seuil est atteinte. Toutefois, il s'avère que la durée de vie de la feuille de titane est actuellement de plusieurs milliers de tirs, aussi un crow-bar n'est pas utilisé.

On remarque que les évolutions temporelles des enregistrements du courant total traversant la diode, et du courant émis par le canon à électrons, sont différentes. Ceci est dû au comportement de la membrane de titane: elle va d'autant plus absorber les électrons que leur énergie sera faible.

Lorsque l'on compare les valeurs du courant total traversant l'espace inter-électrodes avec le courant émis au même instant, on constate que l'atténuation est très supérieur à l'ensemble grille/membrane de titane (1,5). On peut supposer que le faisceau d'électrons émis par la cathode puis par le plasma relais n'est pas unidirectionnel mais diverge assez fortement.

La figure 3.6 représente les enregistrements de l'évolution temporelle de la tension de la diode du canon, et de la densité de courant transmis à travers la fenêtre, effectués avec des émetteurs en cylindres de tantale. La tension de charge du canon est de 240kV, et la distance cathode/anode de 2,5cm.

On remarque que dans ces conditions, la tension de charge atteint son maximum (200kV) au

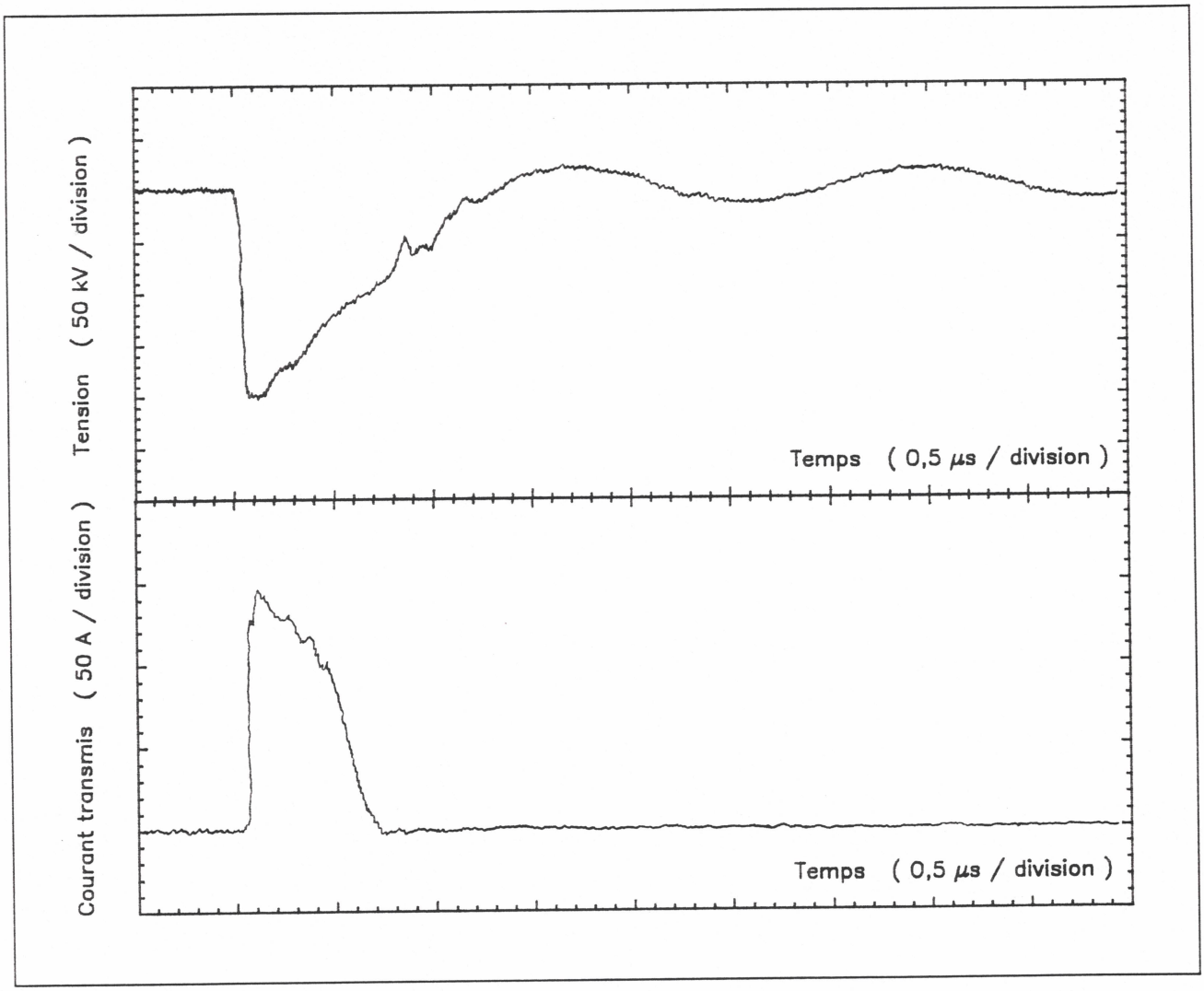


Figure 3.6 Evolution temporelle de la tension aux bornes de la diode et du courant émis. L'électrode possède des émetteurs tantale, et la distance inter-électrodes est de 2,5cm. La densité de courant mesurée est de l'ordre de $7A/cm^2$.

bout d'environ 120ns. L'émission des électrons débute avec un retard de 60ns environ par rapport à la monté en tension. Le faisceau d'électrons émis a une densité de 7A/cm^2 environ, pendant une durée de 400ns.

La figure 3.7 représente différents enregistrements de l'évolution temporelle de la densité de courant transmis. La tension de charge du canon est de 240kV, et la distance inter-électrodes de 2,5cm. On constate que les irrégularités de la source d'excitation sont suffisamment importantes pour espérer obtenir des résultats quantitatifs.

La figure 3.8 représente l'évolution de la densité de courant maximale mesurée émis par le canon à électrons en fonction de la tension aux bornes de la diode du générateur de Marx, et pour différentes valeurs de la distance inter-électrodes. La densité de courant émis peut être augmentée en diminuant la distance inter-électrodes. Toutefois, cette augmentation s'effectue aux dépens de la durée d'émission des électrons très énergétiques.

Une simulation numérique, par la méthode statistique de Monté Carlo, de la traversée d'une membrane de titane de 25µm par les électrons relativistes a été effectuée au cours d'une étude précédente[3.1]. Les résultats correspondent aux courbes des figures 3.9 et 3.10. Dans le domaine d'énergie concerné (0 à 250keV), le comportement de la membrane varie considérablement. Si à forte tension (V=200kV), les électrons émis sont pratiquement tous transmis et ne perdent que 40keV lors de la traversée, il n'en va pas de même en fin d'émission ou lorsque la tension de charge est plus faible.

III) CELLULES D'EXPERIENCE ET SYSTEMES CONNEXES

1) Généralités

Dans les conditions standards de pression et de température, les métaux alcalins se présentent sous forme solide. Dans le domaine de température considéré, la loi de pression de vapeur saturante, en fonction de la température, est donnée par la formule semi-empirique de Dupré:

$$\log P_S = A - \frac{B}{T}$$

où A, et B sont des constantes qui ne dépendent que de la nature du fluide, P_s est la pression de vapeur en Torr, et T est la température en Kelvin. Les coefficients A et B sont donnés dans le tableau 3.1. Les courbes d'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la

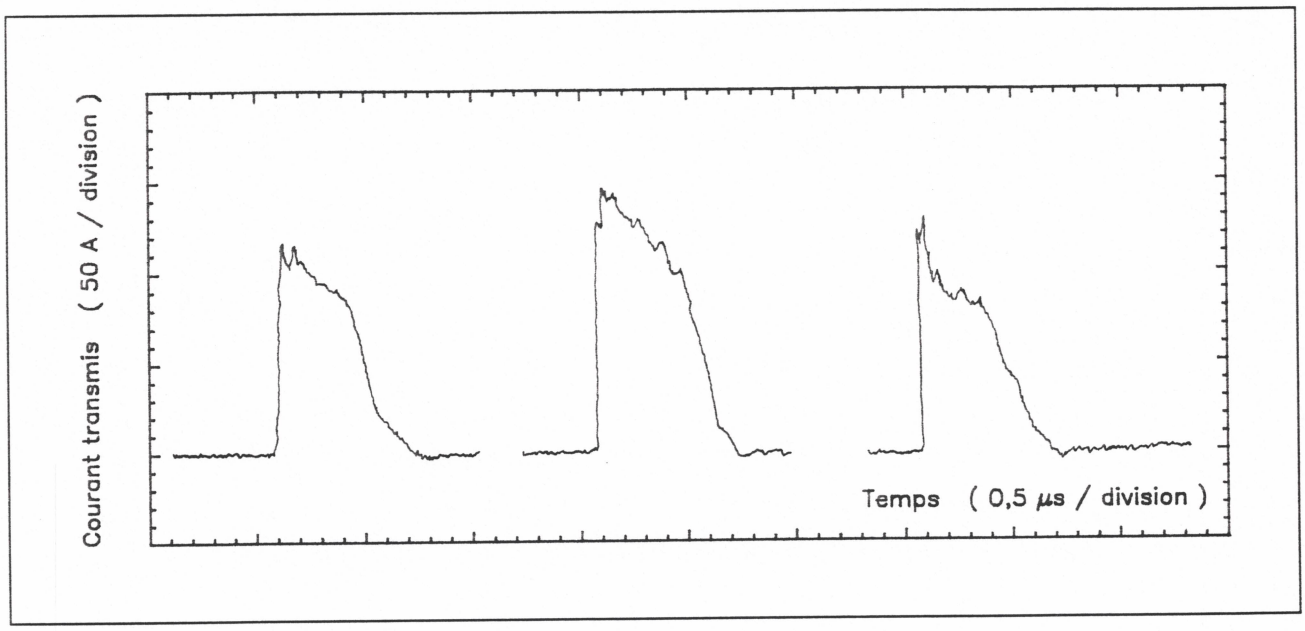


Figure 3.7 Enregistrements de l'évolution temporelle de la densité de courant transmis pour une même tension d'alimentation du canon de 240kV.

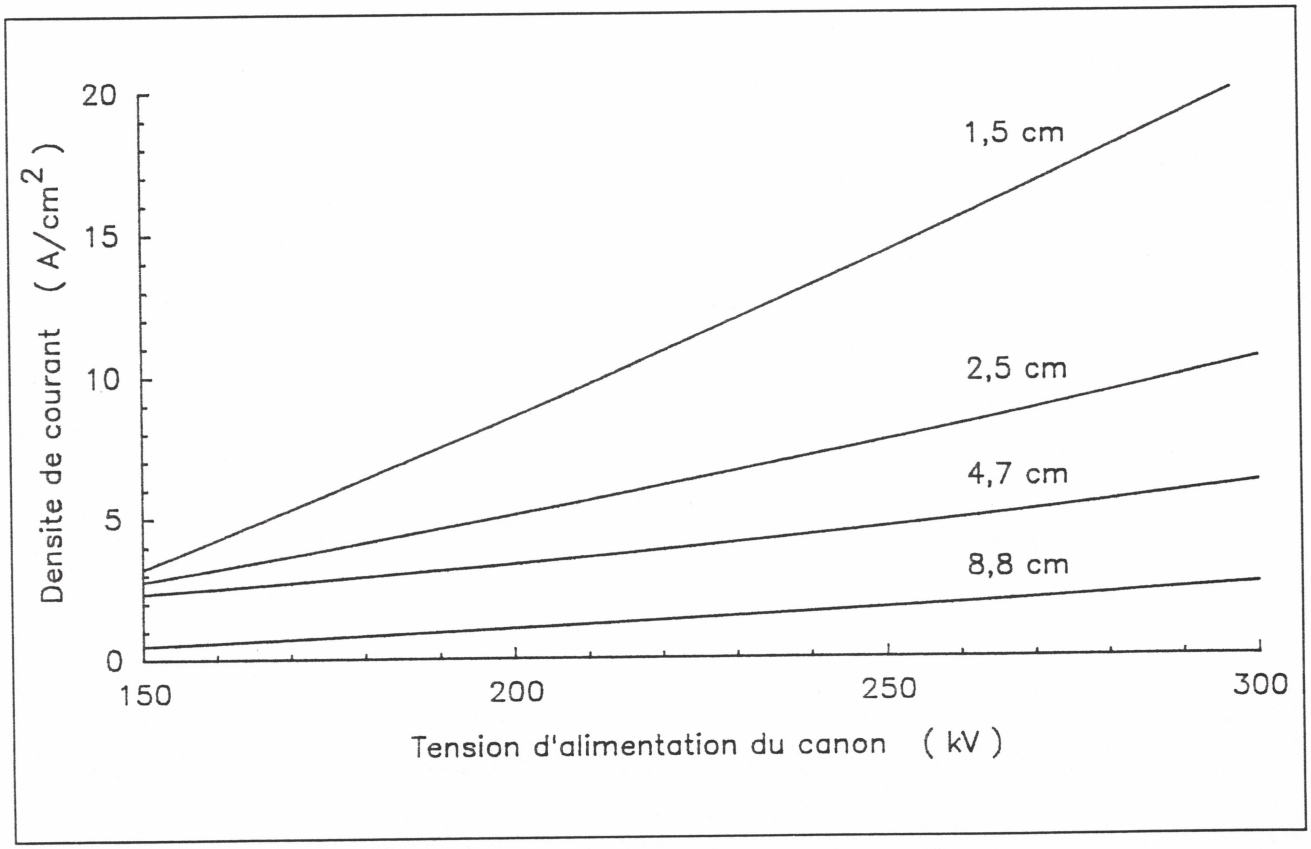


Figure 3.8 Densité de courant émis par le canon électrons en fonction de la tension du générateur de Marx et de la distance inter-électrodes.

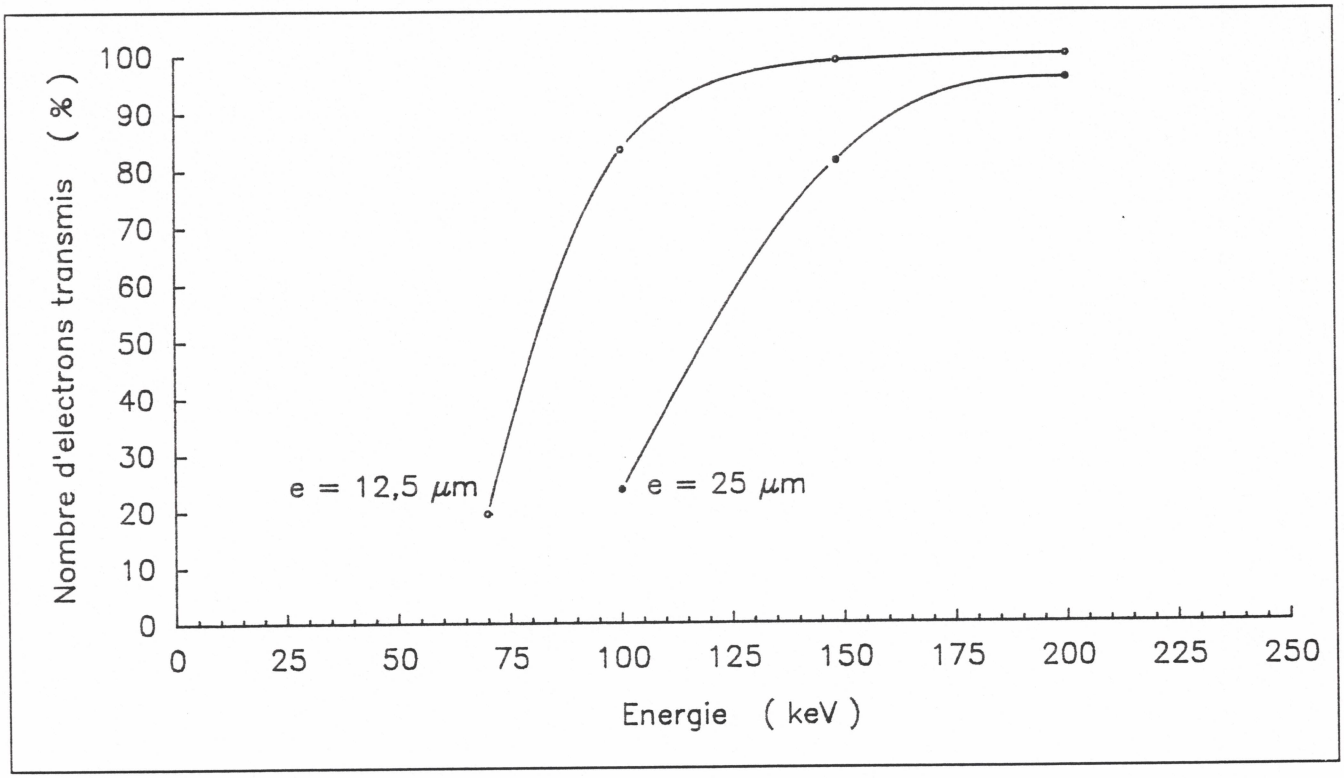


Figure 3.9 Nombre d'électrons relativistes transmis lors de la traversée de feuilles de titane de 12,5μm et de 25 μm d'épaisseur.

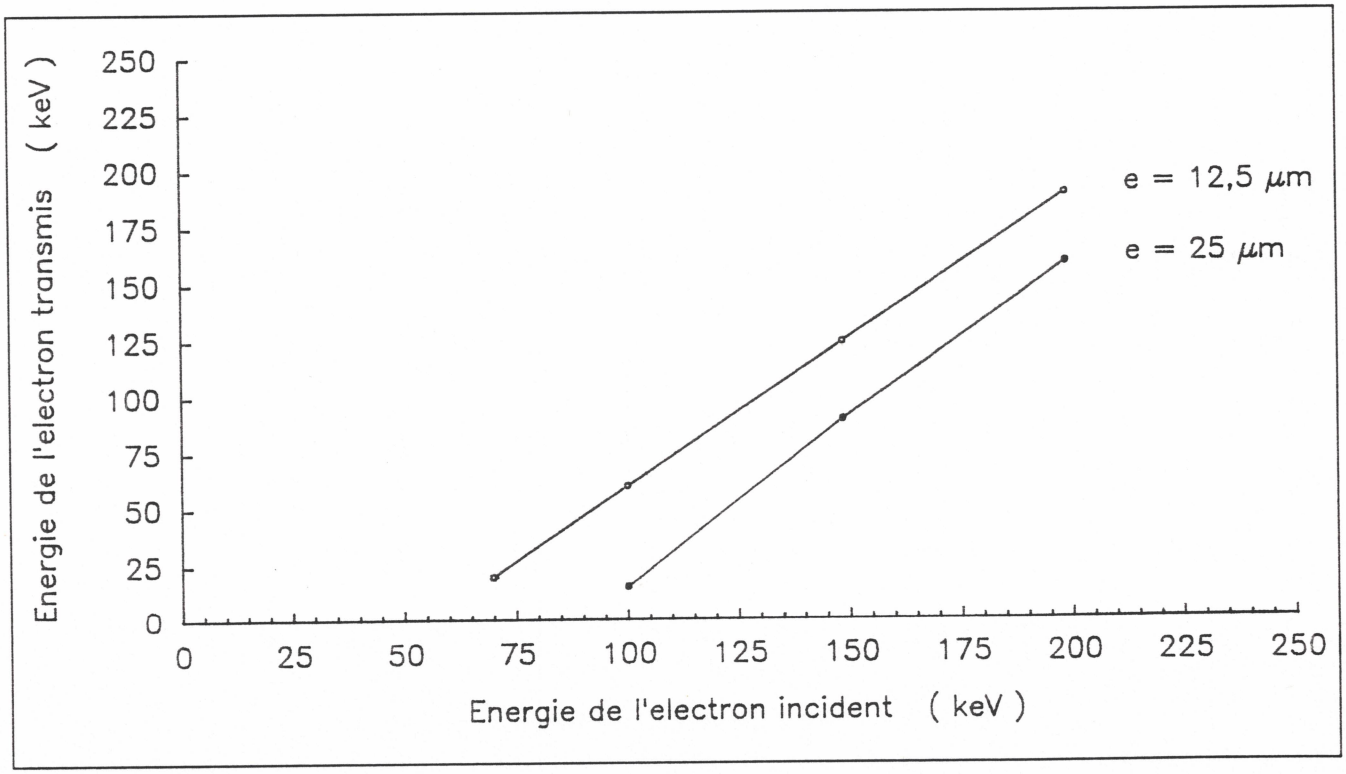


Figure 3.10 Energie d'un électron relativiste après la traversée de feuilles de titane de 12,5μm et de 25μm d'épaisseur.

température du milieu, pour différents alcalins, et pour des pressions jusqu'à 800Torr, sont représentées sur la figure 3.11. La figure 3.12 représente l'évolution des pressions de vapeur saturante du rubidium et du césium, pour des pressions d'alcalin variant de 0 à 20Torr. On constate que pour obtenir des pressions de vapeur d'alcalin de l'ordre de 10Torr, la température devra être de 373°C pour le césium, et de 546°C pour le sodium. Si la pression envisagée est de 100Torr, les températures seront de 513°C et 700°C respectivement.

La cellule d'expérience conçue et réalisée à l'IMFM peut fonctionner à des températures comprises entre 400°C et 700°C, et à des pressions maximales de l'ordre de 2 à 3bar, tout en satisfaisant aux différentes conditions d'étanchéité tant au niveau de canon à électrons, que par rapport à l'extérieur. Pour cela il a fallu utiliser un matériau répondant à ces différents critères: l'acier inoxydable SS-316-L, qui présente à haute température une bonne tenue vis à vis de la corrosion par les métaux alcalins, et dont les propriétés mécaniques à des températures élevées ne sont pas altérées.

De plus, l'ensemble de la cellule doit avoir un taux de pollution faible pour ne pas modifier la cinétique, mais aussi surtout pour réduire au mieux les absorptions dans le VUV. L'étanchéité doit être assurée par des joints non polluants ayant une bonne résistance à la corrosion. Les deux points délicats du dispositif se situent au niveau des étanchéités de la cellule interne avec d'une part la bride d'interconnexion canon/cellule, et d'autre part les fenêtres optiques.

La cellule d'expérience est en fait constituée de deux enceintes imbriquées l'une dans l'autre. L'une intérieure, est disposée à la sortie du canon à électrons, et reçoit le mélange à étudier. La seconde externe, contenant cette cellule interne est à la même pression de gaz rare que le mélange à étudier. Ce type de montage permet de s'affranchir du problème de gradient de pression au niveau des fenêtres de la cellule interne. Il permet également d'éviter une condensation de l'alcalin au niveau des fenêtres de la cellule interne. L'originalité de ce montage repose sur le fait que la cellule interne contenant le mélange est entièrement portée à une température quasi-uniforme ($\Delta T < 40°C$), grâce au dispositif de chauffage placé entre ces deux cellules.

2) La cellule interne

La cellule interne contenant le mélange à exciter, de forme parallélépipèdique ($Lxlxh = 12x2x10cm^3$), est fixée sur le canon à électrons, dont l'interfaçage et l'étanchéité est assurée par un joint métallique de type "couteau interne" mis au point à l'IMFM (figure 3.13).

La hauteur de la cellule a été déterminée par un code de calcul[4.1] de façon à ce que l'axe optique (10cm au dessus de la membrane de titane) soit situé dans une zone où le transfert d'énergie des électrons au milieu actif est le plus important. Toutefois, l'expérience montre que cette valeur

Alcalin	A	B
Na	7,553	5395,359
K	7,183	4434,327
Rb	6,976	3969,480
Cs	6,949	3833,682

Tableau 3.1 Constantes de Dupré pour la loi de vapeur saturante $\log P = a - b/T$ (P en torrs, T en Kelvin).

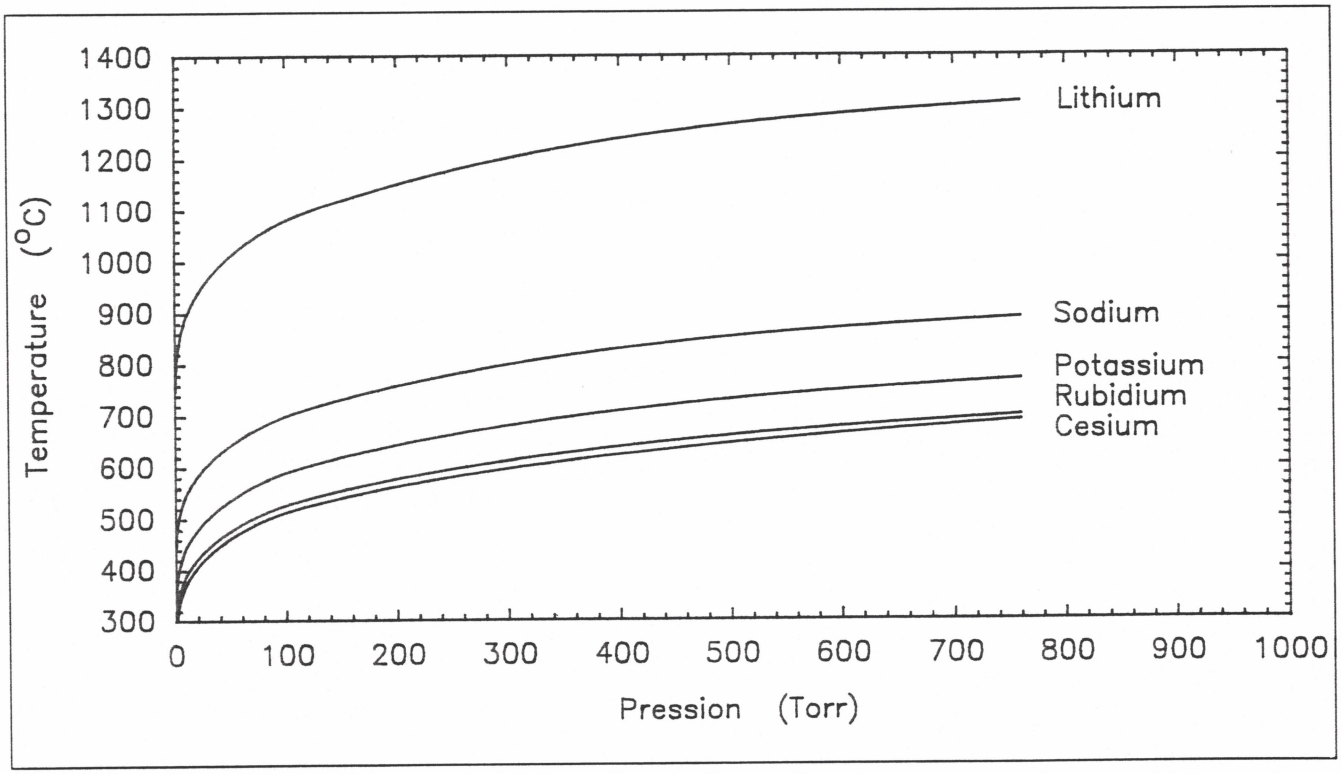


Figure 3.11 Courbes de pression de vapeur saturante pour les alcalins, pour des pressions allant jusqu'à 800Torr.

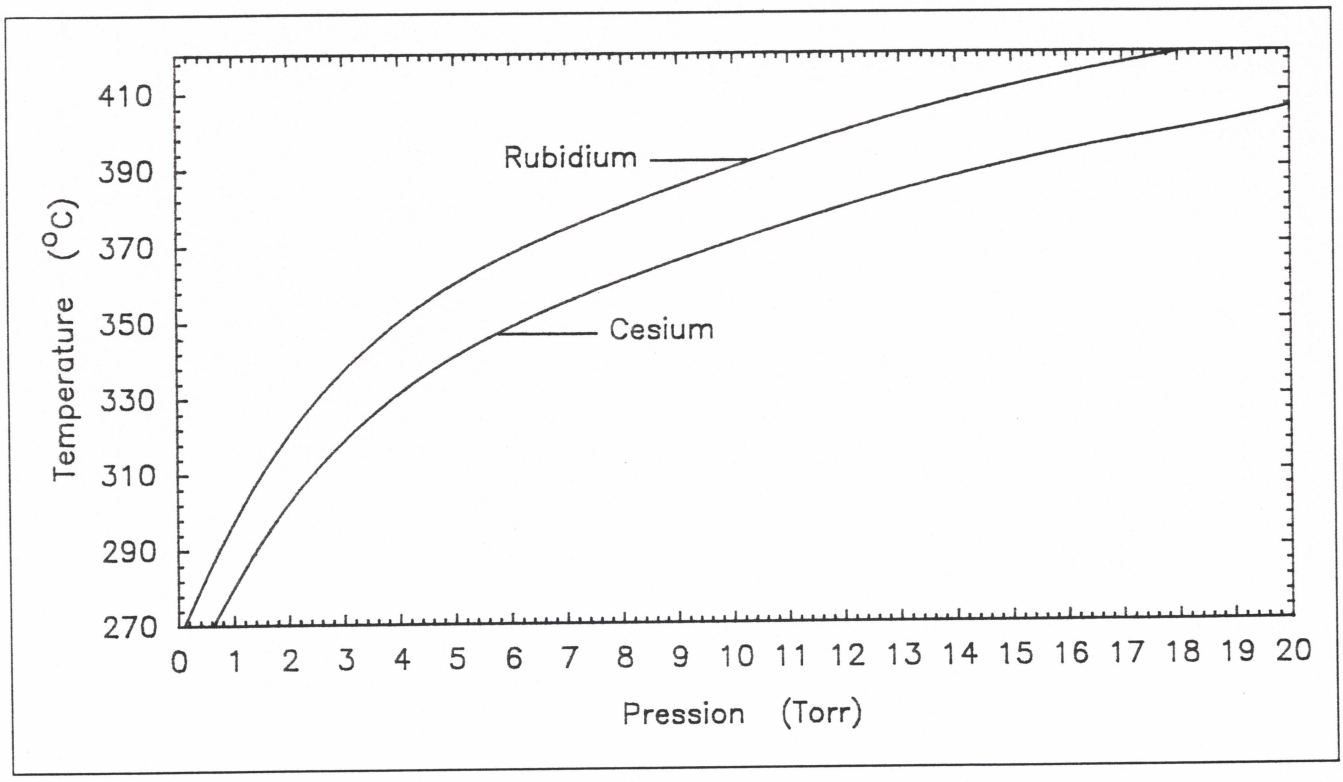


Figure 3.12 Courbes de pression de vapeur saturante pour le rubidium et le césium, pour des pressions allant jusqu'à 20Torr.

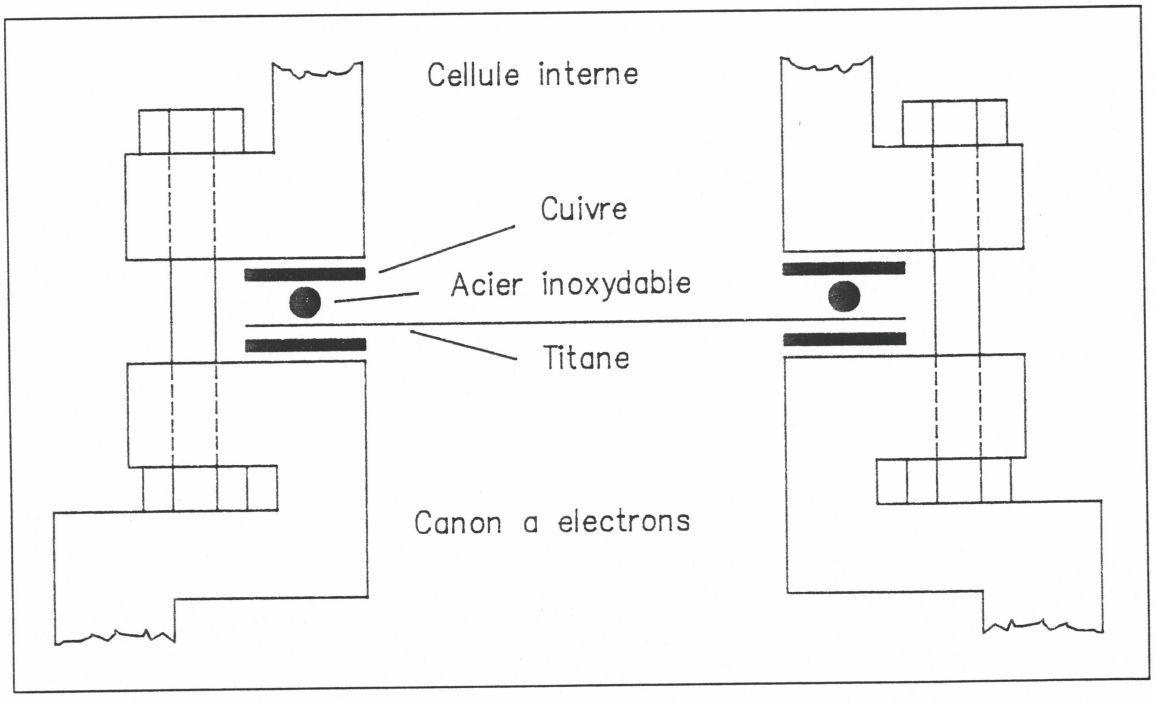


Figure 3.13 Schéma du joint couteau haute température mis au point et utilisé à l'IMFM.

est trop importante pour une pression de 2bar.

Le joint est constitué d'un "sandwich" comprenant un empilement de différents éléments:

- un joint plan en cuivre recuit de 0,5mm;
- une feuille de titane de 25μm ;
- un couteau en fil d'acier inoxydable de diamètre 2mm;
- un autre joint plan en cuivre recuit de 0,5mm.

Ce joint prend place entre deux brides en acier inoxydable, l'une solidaire du canon et l'autre solidaire de la cellule, de 3cm d'épaisseur, l'étanchéité étant alors assurée par l'écrasement de ce joint par l'utilisation d'une boulonnerie en acier inoxydable. Cependant, compte tenu des coefficients de dilatation des différents matériaux, il est nécessaire d'utiliser des cales en acier courant, afin de contrôler les efforts de serrage.

L'étanchéité au niveau des fenêtres optiques est assurée par des joints toriques creux en argent de marque Céfilac, le serrage se faisant par l'intermédiaire d'une bride en acier inoxydable. L'étanchéité ainsi obtenue est très satisfaisante à haute température, la tenue à la pression n'étant pas un problème puisque le gradient de pression est quasi nul au niveau de ces optiques.

Avec ce système de joint, de support, et de brides, il est possible de travailler pendant plusieurs heures avec un mélange à 2bar et 400°C dans la cellule interne, et un vide de l'ordre de 10^{-5}Torr dans le canon.

Sur la partie supérieure de la cellule interne se trouve le dispositif d'admission des gaz et des alcalins. Ce dispositif, constitué d'un soufflet de faible longueur (permettant un rattrapage du jeu dû à des effets de dilatation) et d'un joint couteau classique, assure simultanément le passage des gaz et l'étanchéité au niveau de la cellule externe.

De plus, un support de type "hibachi" permet de soutenir la membrane de titane afin de lui éviter de trop fortes contraintes mécaniques. Cependant, ce support présente un coefficient de transmission vis à vis des électrons de l'ordre de 80%.

3) La cellule externe

La cellule externe contient la cellule interne, le dispositif de chauffage, et les sondes à thermocouples utilisées pour la mesure de la température. Une isolation thermique amovible à base de laine de roche, limite les pertes thermiques par convexion.

Une goulotte de refroidissement située dans la partie inférieure de la cellule permet d'obtenir une zone froide en dessous de celle-ci, dans laquelle se trouvent les passages des thermocouples, ainsi que les traversées électriques isolantes nécessaires à l'alimentation des lampes de chauffage.

Dans la zone froide se trouve l'alimentation en gaz de la cellule externe, tandis qu'à la partie supérieure, en zone chaude, se trouve le dispositif d'alimentation en gaz et en alcalin de la cellule interne, l'étanchéité étant assurée par un joint couteau classique.

4) Dispositifs de pompage et d'admission des gaz et des alcalins

4.1) Groupe de pompage

Deux groupes indépendants assurent le pompage dans l'ensemble cellules-dispositif d'admission, et dans le canon à électrons: chacun de ces groupes étant constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile placées en série.

Il est ainsi possible de maintenir une vitesse de pompage constante, tout au long de l'expérience, dans le canon à électrons.

Avec ce type de dispositif, un vide dans la gamme 10^{-5}-10^{-6}Torr est obtenu dans le canon, et dans l'ensemble constitué par les cellules.

4.2) Admission des gaz et des alcalins

L'ensemble du dispositif de pompage et d'admission est représenté de façon schématique sur la figure 3.14. La partie haute température du dispositif de remplissage se trouve au dessus de la cellule externe, et comprend le dispositif d'admission en alcalins, ainsi qu'un dispositif de chauffage par lampes halogènes, facile à mettre en oeuvre, d'une puissance de 2,5kW. Les vannes de marque NUPRO se trouvant dans cette zone chaude, qui sont entièrement en acier inoxydable, permettent l'admission des gaz et des alcalins à haute température.

Le rubidium ou le césium purs réagissent très violemment en présence d'air. Pour remédier à ce problème, on dispose de sac à gants, qui sont en fait de une version souple de boite à gants, permettant de charger les ampoules de quartz contenant l'alcalin (1g par ampoule) dans le réservoir, sous atmosphère d'argon. L'ampoule y est cassée, puis introduite dans son réservoir rendu étanche par la fermeture de la vanne. La pression dans ce réservoir est de l'ordre du bar. Le réservoir contenant l'alcalin est ensuite placé à la verticale de la traversée inter-cellules, l'admission dans la cellule interne se faisant à haute température par l'ouverture de la vanne chaude.

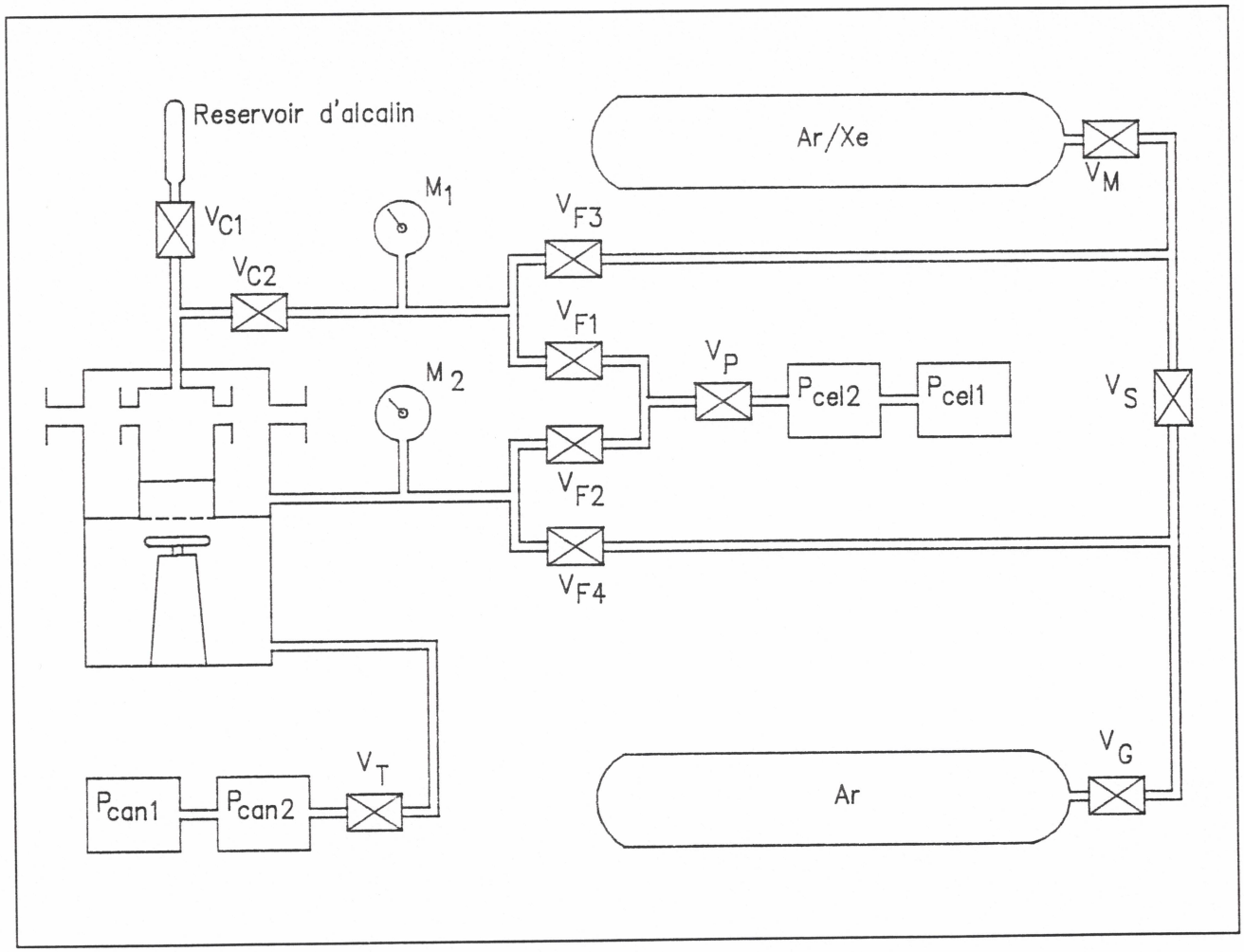


Figure 3.14 Schéma d'ensemble des dispositifs de pompage et d'admission des gaz.

5) Dispositifs de chauffage et de régulation

Le chauffage des cellules est assuré par deux ou quatre lampes halogènes tubulaires d'une puissance unitaire de 1kW. L'utilisation de lampes halogènes permet un chauffage propre, sans pollution, de la cellule interne. Pour fonctionner à des températures inférieures à 500°C une puissance de 2kW est suffisante: dans ce cas, seules les deux lampes halogènes inférieures sont utilisées. La puissance de chauffage peut être variée par l'utilisation d'un alternostat.

Un régulateur de température, de marque Chauvin Arnoux, permet de maintenir une température constante au niveau de la cellule interne avec une précision de 10°C environ. Trois à quatre sondes thermocouples de type K (chrome-inconel) permettent d'effectuer une cartographie thermique grossière de la cellule, la régulation se faisant par l'intermédiaire du thermocouple placé au niveau de la membrane de titane. Avec ce dispositif, on obtient un gradient de température entre la membrane et les fenêtres optiques de la cellule interne inférieur à 30°C.

Le chauffage du dispositif d'admission des alcalins est assuré par une série de cinq lampes halogènes de 500W disposées sur une plaque de cuivre servant de support et permettant une meilleure régulation en température. La cartographie thermique se fait par l'intermédiaire de trois sondes thermocouples placées au niveau du réservoir, de la traversée, et de la vanne chaude. La régulation s'effectue par l'intermédiaire d'un alternostat. Une puissance de l'ordre de 1,5kW est suffisante pour obtenir au niveau du réservoir d'alcalin une température de quelques dizaines de degrés supérieure à celle de la cellule interne. Ce gradient de température est nécessaire pour assurer le transfert, par diffusion, de l'alcalin vers la cellule interne.

La mise en place d'un régulateur de température pour ce dispositif d'admission est prévue.

6) Procédure de remplissage

Le schéma de la figure 3.14 représentant l'ensemble du dispositif de pompage et de remplissage des différentes cellules, permet de suivre la procédure de remplissage utilisée lors de chaque expérience. Au début de la procédure toutes les vannes sont fermées, à l'exception de la vanne tiroir de sécurité V_T, qui reste ouverte pendant toute la durée de l'expérience.

Après le chargement de l'ampoule de rubidium dans le réservoir, les vannes de pompage V_P, V_{F1}, V_{F2}, V_{F3}, V_{F4}, et V_{C2} sont ouvertes afin d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-5}Torr dans les deux cellules. La vanne V_P est ensuite fermée, et les vannes V_S, et V_G sont ouvertes jusqu'à obtenir une pression d'argon de l'ordre du bar. Toutes les vannes sont alors fermées à l'exception de la vanne V_{C2}.

A partir de ce moment commence la mise en température de l'ensemble du dispositif. Lorsque la température de travail est atteinte (400°C pour du rubidium au niveau de la membrane de titane), l'opération précédente est répétée deux où trois fois afin de purger les cellules de toutes impuretés.

Une fois la purge effectuée, les vannes V_{F3} et V_M sont ouvertes afin de remplir la cellule interne d'un mélange xénon/argon à 1bar, ainsi que les vannes V_{F4} et V_G pour remplir la cellule externe d'argon à 1,1bar. Toutes les vannes sont ensuite fermées. La vanne chaude d'admission de l'alcalin V_{C1} est ouverte. L'alcalin pénètre ainsi dans la cellule interne par gravité et diffusion. La vanne du réservoir V_{C1} est ensuite fermée.

L'expérience peut alors débuter par la mesure de la densité d'alcalin dans la cellule interne, qui s'effectue par spectroscopie d'absorption.

IV) MESURE DE LA PRESSION D'ALCALIN

1) Introduction

Pour une température donnée, la définition de la pression de vapeur d'alcalin est basée sur la transition des éléments entre phase condensée et phase vapeur. Le point de départ est l'équation de Clausius Clapeyron:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

où P est la pression de vapeur saturante, T la température du composé en phase liquide, ΔH la chaleur latente d'évaporation, et ΔV le changement de volume accompagnant la transition de la phase condensée à la vapeur.

En négligeant le volume de la phase condensée, cette équation devient:

$$\frac{\partial(\ln P)}{\partial T} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

où R est la constante des gaz parfait.

La variation d'enthalpie ΔH dépendant de façon polynomiale de la température, on établit la loi de variation:

$$\log P = A - \frac{B}{T} + C \log T + DT + \cdots$$

On peut se limiter, en première approximation, aux deux premiers termes de cette loi, et la relation obtenue est connue sous le nom de formule de Dupré:

$$\log P = A - \frac{B}{T}$$

où P est la pression d'alcalin, et T la température du milieu. Pour les alcalins, les constantes A et B sont tabulées dans le tableau 3.1, pour P en Torr et T en Kelvin. Les courbes de pression de vapeur saturante établies à partir de cette relation, pour le Rubidium et le Césium, et pour des pressions comprises entre 0 et 20Torr sont reproduites sur la figure 3.12.

La température de la cellule d'expérience est contrôlée à l'aide de thermocouples, placés au niveau des fenêtres de celle ci et de la membrane de titane. Un dispositif de régulation permet de maintenir la température à une valeur définie avec une précision de $\pm 10°C$. Cependant, la température du milieu gazeux à l'intérieur de la cellule n'est pas connue avec précision, et de plus, celle ci peut ne pas être uniforme en tous points. Il est important de noter qu'une faible variation de température peut entraîner des différences importantes de la pression de la vapeur d'alcalin (une variation de 2,5% de la température entraîne une variation de 20% de la pression de vapeur).

La température n'étant pas connue directement avec précision, il est nécessaire d'utiliser une méthode indirecte pour le calcul de la pression de vapeur d'alcalin dans la cellule d'expérience. La méthode choisie pour cette mesure, est la spectroscopie d'absorption d'un spectre continu issu d'une lampe de lumière blanche par certaines raies de résonance de l'alcalin.

Dans le cas du rubidium, les raies de résonance à 420,2nm et 421,6nm sont utilisées. Le tableau 3.2 donne les caractéristiques de ces raies de résonance, ainsi que celles d'autres alcalins.

2) Propriétés générales des lignes d'absorption

Lorsqu'un faisceau de lumière parallèle, issu d'une source optique émettant un spectre continu traverse une cellule contenant un mélange gazeux, l'intensité du rayonnement transmis peut présenter une raie d'absorption centrée à une fréquence ν_0 suivant une distribution en fréquence similaire à celle décrite par la figure 3.15.

Alcalin	λ (nm)	g_1	g_2	A ($10^8 s^{-1}$)
Na	589,0	2	4	0,622
	589,6	2	2	0,618
K	404,4	2	4	0,0124
	404,7	2	2	0,0124
Rb	420,2	2	4	0,018
	421,6	2	2	0,015
Cs	455,5	2	4	0,018
	459,3	2	2	0,008
Li	323,3	2	6	0,012

Tableau 3.2 Raies de résonances atomiques utilisées pour le calcul, par spectroscopie d'absorption, de la pression d'alcalin dans la cellule d'expérience.

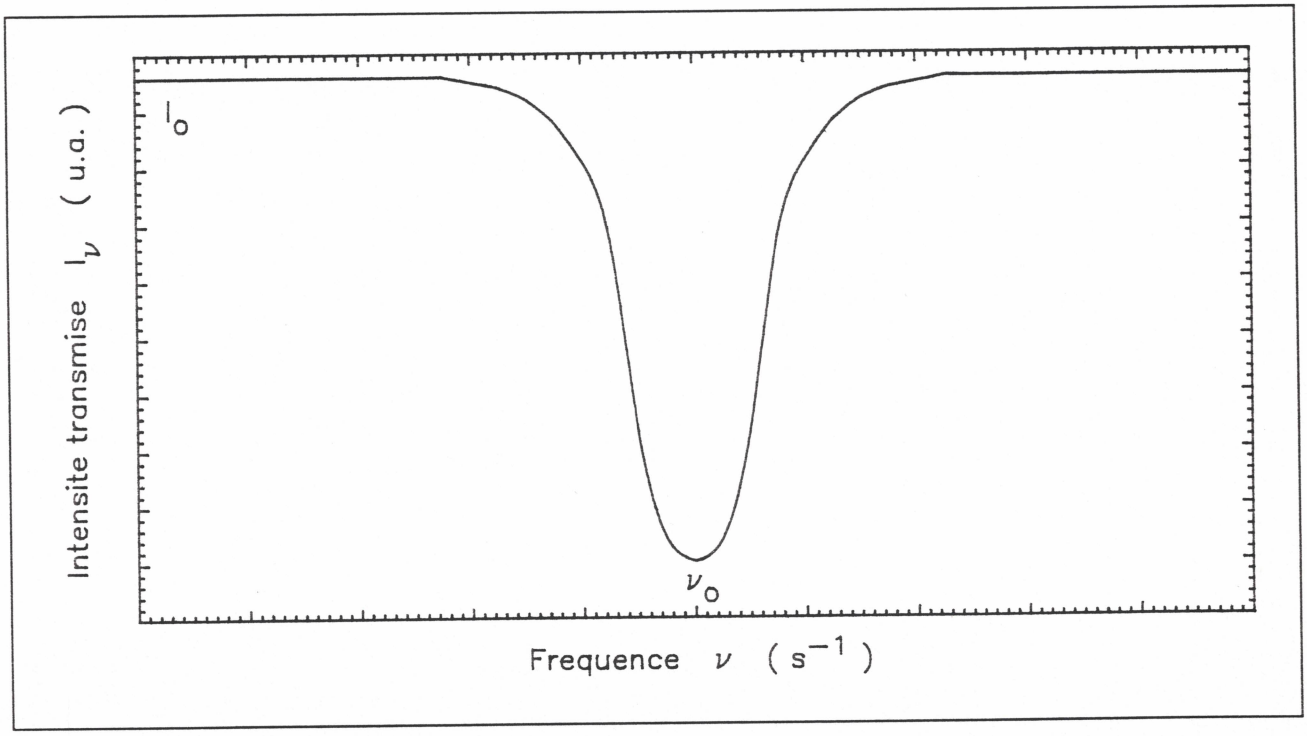


Figure 3.15 Distribution en fréquence d'une raie d'absorption.

Si on considère une source optique de faible intensité, et si on fait l'hypothèse de non réabsorption, le rapport $I(\nu,l)/I(\nu,0)$ entre l'intensité incidente et celle transmise, est donnée par la relation:

$$\frac{I(\nu,l)}{I(\nu,0)} = \exp(-k(\nu)l)$$

où $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption du gaz, et l l'épaisseur de gaz traversé par le faisceau.

Généralement, le coefficient d'absorption $k(\nu)$ d'une raie d'absorption centrée en ν_0, dont la courbe de la figure 3.16 montre le profil, est donné par une expression qui est fonction de la fréquence ν, de la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$, et de la valeur maximum du coefficient d'absorption $k(\nu_0)$:

$$k(\nu) = k(\nu_0)\, f(\nu)$$

Ce coefficient d'absorption dépend de la nature des molécules de gaz, de leur mouvement, et de leur interaction avec les molécules d'un gaz tampon.

En intégrant le coefficient d'absorption sur toutes les fréquences, nous obtenons la relation fondamentale:

$$\int_0^\infty k(\nu)d\nu = \frac{\lambda_0^2}{8\pi\,\tau}\,\frac{g_j}{g_i}\,N$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la raie d'absorption, τ la durée de vie radiative de l'état excité, g_j et g_i les dégénérescences des états excité "j" et fondamental "i", et N la densité d'atomes responsables de la formation de la raie.

Un rappel très sommaire de la théorie d'Einstein du rayonnement, relative à l'absorption, est présenté en annexe III.

3) Les différents processus d'élargissement

Il existe généralement cinq processus contribuant à la formation des raies d'absorption dans un gaz, et chacun d'entre eux peut être considéré comme un agent responsable de la largeur de ces raies[3.3].

Ces processus sont les suivant:

- **l'élargissement Naturel** $\Delta\nu_N$, dû à la durée de vie finie de l'état excité;

- **l'élargissement Doppler** $\Delta\nu_D$, dû aux déplacements des atomes du gaz tampon;

- **l'élargissement de Lorentz** $\Delta\nu_L$, dû aux collisions entre les atomes du gaz avec ceux d'un autre gaz (gaz tampon);

- **l'élargissement de Holtsmark** $\Delta\nu_H$, dû aux collisions avec des atomes absorbants de même espèce;

- **l'élargissement Stark** $\Delta\nu_S$, dû aux collisions entre atomes et ions.

Les élargissements de Lorentz et de Holtsmark sont classés comme des élargissements de pression, car ils dépendent tous deux de la pression, soit d'un gaz étranger, soit du gaz absorbant.

Dans la plupart des cas, un ou deux de ces processus sont négligeables par rapport aux autres. Dans notre cas, on ne tiendra pas compte des élargissements de Holtsmark (faible pression d'alcalin) et Stark (la proportion d'ions est nul avant l'excitation du mélange).

3.1) L'élargissement naturel

L'élargissement naturel produit un profil de raie de forme lorentzienne, dont le coefficient d'absorption k(ν) est donnée par la relation:

$$k(\nu)_N = \frac{C_N}{1 + \left(\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_N} \right)^2}$$

où C_N est une constante de proportionnalité. L'élargissement naturel est inversement proportionnel à la durée de vie de l'état excité, donc proportionnel au coefficient d'émission spontané $A_{j,i}$:

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi\,\tau} = \frac{1}{2\pi} \sum A_{j,i}$$

3.2) L'élargissement Doppler

L'élargissement Doppler conduit à un profil de raie gaussien, dont le coefficient d'absorption k(ν) est:

$$k(\nu)_D = k_0 \exp\left[-\ln 2 \left(2\left(\nu - \nu_0 \right) / \Delta\nu_D \right)^2 \right]$$

où $\Delta\nu_D$ est la largeur Doppler de la raie, dépendant de la fréquence de la raie d'absorption, de la température absolue T, et de la masse molaire M du composé, est donnée par la relation:

$$\Delta\nu_D = \frac{2\sqrt{2\ln 2\, R}}{c} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

La quantité purement idéale k_0, qui représente l'absorption maximum (donc pour $\nu=\nu_0$) lorsque seul l'élargissement Doppler est présent, se calcul en intégrant le coefficient d'absorption sur toutes les fréquences:

$$\int_0^\infty k(\nu) d\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\, k(\nu)\, \Delta\nu_D$$

et nous obtenons:

$$k_0 = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{g_j}{g_i} \frac{\lambda_0^2}{4\pi\, \Delta\nu_D} \frac{N}{\tau}$$

On remarque que le coefficient k_0 est proportionnel à la densité d'atomes alcalins.

3.3) L'élargissement de Lorentz

L'élargissement de Lorentz résulte des collisions entre les atomes absorbeurs du gaz et ceux d'un autre gaz. Il résulte de l'augmentation de la pression du gaz tampon une modification de la forme des raies d'absorption (figure 3.17):

- élargissement des raies d'absorption;
- décalage de la fréquence correspondant à l'absorption maximum;
- asymétrie des raies absorption.

L'élargissement de pression produit un profil de raie de forme lorentzien, dont le coefficient

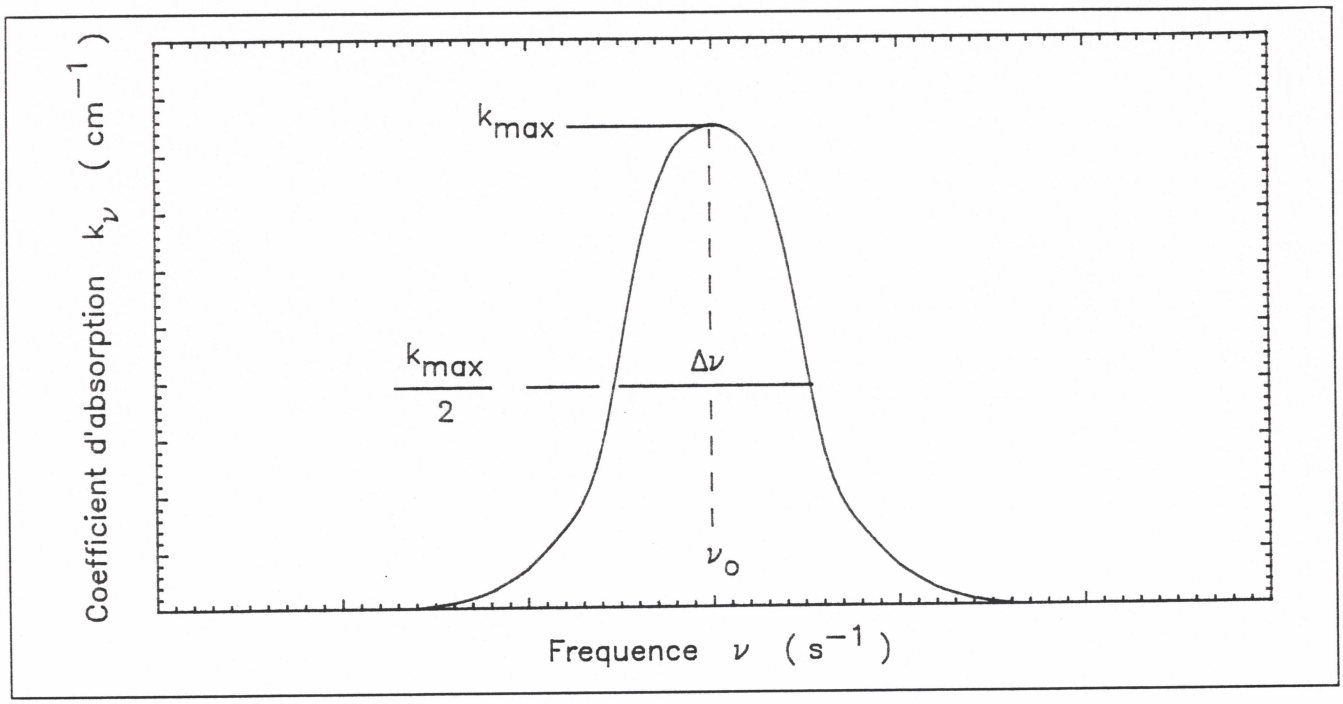


Figure 3.16 Variation du coefficient d'absorption avec la fréquence.

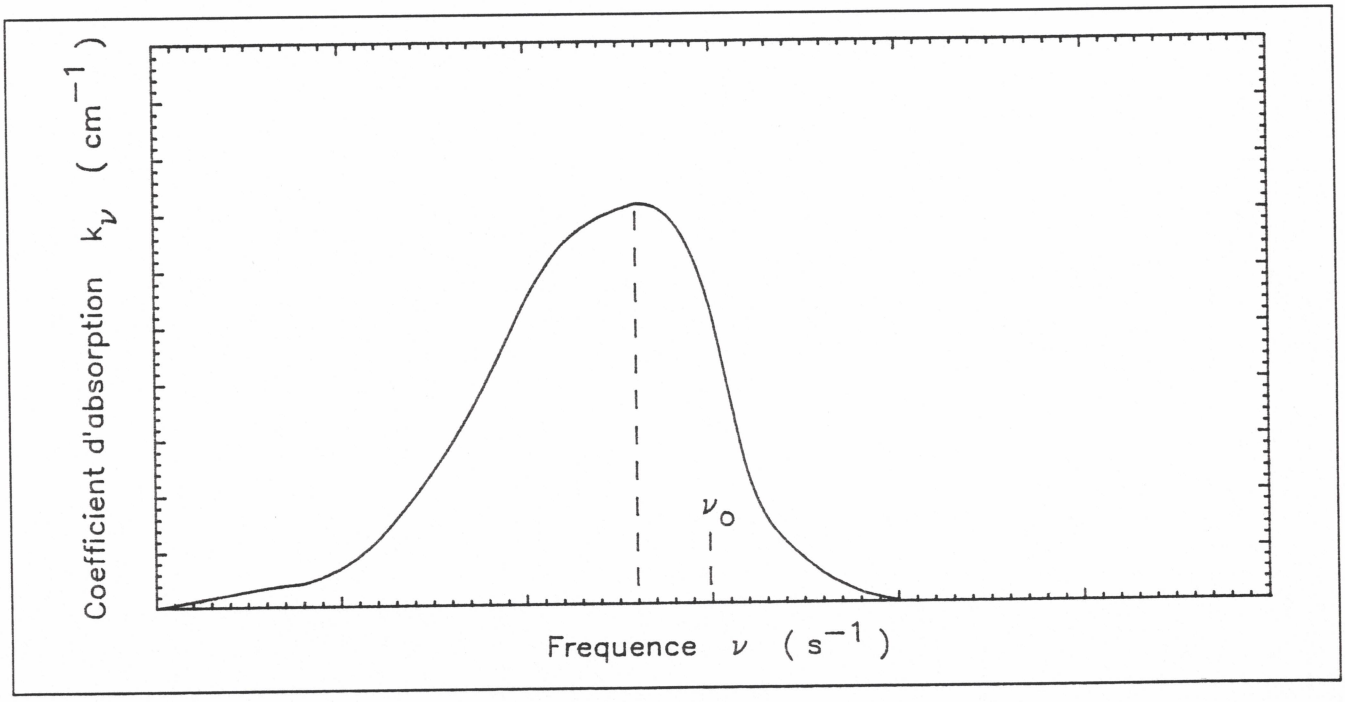


Figure 3.17 Effet de l'élargissement de Lorentz sur une raie d'absorption.

d'absorption k(ν) est donné par la relation[3.3]:

$$k(\nu)_L = C_L \frac{1}{1+\left(\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_L}\right)^2}$$

où C_L est un coefficient de proportionnalité, et $\Delta\nu_L$ la largeur de Lorentz définie par la relation:

$$\Delta\nu_L = \frac{2}{\pi}\sigma_L^2 N' \sqrt{2\pi RT\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{M'}\right)}$$

$\sigma_L{}^2$ est la section efficace de collision pour l'élargissement de Lorentz, N' la densité d'atomes de gaz tampon, et M' la masse molaire des atomes du gaz tampon.

La densité N' d'atomes du gaz tampon est reliée à la pression partielle de celui-ci par la relation des gaz parfaits P=N'kT, où k est la constante de Boltzmann.

On remarquera que pour un gaz donné la largeur de Lorentz est proportionnelle à la densité d'atomes du gaz tampon, et à la racine carrée de la température.

4) Coefficient d'absorption global

La forme résultant de toutes ces causes d'élargissement est la convolution des différents profils. Cette opération complexe de convolution de profils lorentzien et gaussiens a été étudiée par Voigt puis par Reiche[3.3].

Une expression approchée pour le coefficient d'absorption d'un gaz, lorsque les trois processus sont présents (élargissement naturel, Doppler, et de Lorentz), peut être obtenue par une méthode due à Reiche, dans laquelle on ne tient pas compte de l'inter-dépendance entre les élargissements Doppler et de Lorentz. L'expression du coefficient d'absorption est ainsi donnée par la relation:

$$k(\nu) = \frac{2k_0}{\pi(\Delta\nu_N + \Delta\nu_L)} \int_0^{\infty} \frac{e^{-(2\delta\sqrt{\ln 2}/\Delta\nu_D)^2}}{1+\left(\frac{2}{\Delta\nu_N + \Delta\nu_L}(\nu - \nu_0 - \delta)\right)^2} d\delta$$

où k_0 est le coefficient d'absorption maximum lorsque seul l'élargissement Doppler $\Delta\nu_D$ est

présent, $\Delta\nu_N$ est l'élargissement naturel, $\Delta\nu_L$ est l'élargissement de Lorentz, et δ est le coefficient d'intégration.

En introduisant les quantités:

$$\omega = \frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2} \qquad a = \frac{\Delta\nu_N + \Delta\nu_L}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2} \qquad x = \frac{2\delta}{\Delta\nu_D}\sqrt{\ln 2}$$

le coefficient d'absorption global $k(\nu)$ se met sous la forme:

$$k(\nu) = k_0 \frac{a}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{a^2 + (\omega - x)^2} dx$$

Ce type de profil résultant de la combinaison d'un profil gaussien et d'un profil de Lorentz est appelé profil de Voigt.

L'intégrale intervenant dans cette relation ne peut pas être exprimée sous une forme analytique simple, et doit être calculée numériquement.

5) Profil en intensité des raies d'absorption

Jusqu'à présent, le cas d'une seule raie d'absorption a été considéré. Or pour des pressions de gaz tampon de l'ordre du bar, les raies de résonance du rubidium à 420,1nm (1) et 421,6nm (2) ne sont pas résolues. L'expression du coefficient d'absorption doit donc être fonction des coefficients d'absorption de chacune des deux raies.

D'après Reiser et Wyner[3.4], le coefficient d'absorption total est donné, en première approximation, par la somme des coefficients d'absorption correspondant à chacune des deux raies de résonance:

$$K_\nu = k_1(\nu) + k_2(\nu)$$

Le rapport $I(\nu,l)/I(\nu,0)$ entre l'intensité incidente et celle transmise, est ainsi donné par la relation:

$$\frac{I(\nu,l)}{I(\nu,0)} = e^{-K_\nu l}$$

où l est l'épaisseur de gaz traversée par le faisceau.

Un traitement numérique (annexe IV) permet de calculer facilement le profil des raies d'absorption. Les courbes des figures 3.18 et 3.19 correspondent à des profils de raies d'absorption pour différentes valeurs de pression de gaz, et de température. On constate que pour des pressions de rubidium inférieures à 5Torr, on peut distinguer les deux raies de résonance du rubidium.

Les courbes de la figure 3.20 représentent l'évolution de la largeur théorique totale des raies d'absorption pour une pression de xénon de 100mbar, des pressions d'argon de 300mbar, 500mbar, 900mbar, et 1bar, et des pressions de rubidium de 0 à 15 Torr.

A l'aide de ces courbes on peut, connaissant la largeur expérimentale de la raie d'absorption, en déduire la pression de rubidium dans la cellule. Toutefois, pour des valeurs différentes des pressions de xénon et d'argon il est nécessaire de procéder à une nouvelle évaluation de la pression de rubidium.

Pour une évaluation plus rapide de la pression de rubidium il est avantageux d'utiliser une autre méthode, appelée méthode de l'aire équivalente.

6) Méthode de l'aire équivalente

Du fait de l'élargissement de Lorentz la partie du rayonnement incident correspondant au centre de la raie est totalement absorbée (figure 3.21). On définit[3.3] le coefficient d'absorption total A_T égal à 2π fois le rapport entre l'énergie absorbée E_A et l'intensité incidente I_0 par la relation:

$$A_T = 2\pi \frac{E_A}{I_0} = 2\pi \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-K_\nu l}\right) d\nu$$

Si on fait l'hypothèse que la forme des ailes de l'absorption est due uniquement à l'élargissement collisionnel, alors le coefficient d'absorption K_ν est donné par la relation:

$$K_\nu = \frac{\alpha \beta}{4c \mu^2}$$

avec:

$$\alpha = \frac{4\pi N e^2 f}{m} \qquad \beta = 2\pi \Delta\nu_L \qquad \mu = 2\pi(\nu - \nu_0)$$

Dans le but d'évaluer A_T, il est avantageux de remplacer le spectre continu de faible

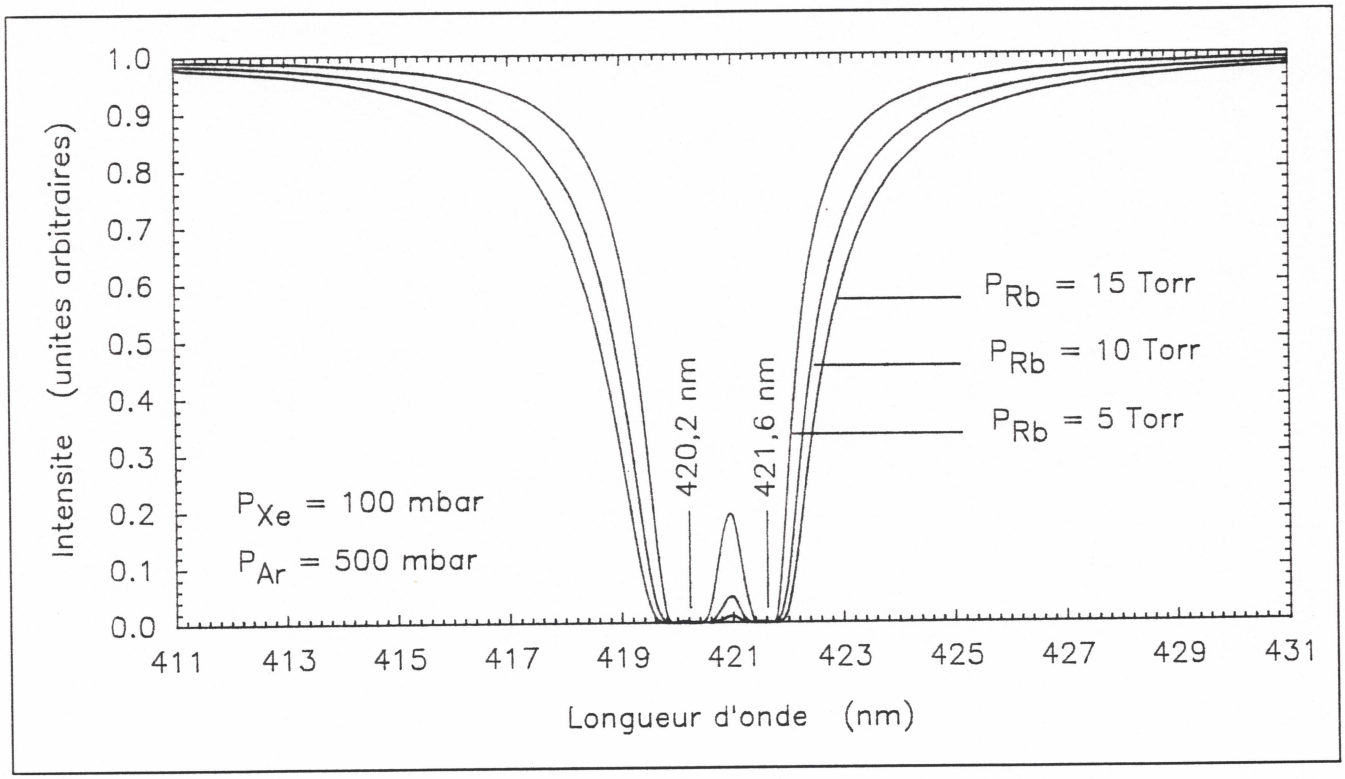


Figure 3.18 Profils des raies d'absorption du rubidium dans un mélange argon/xénon/rubidium, pour des pressions d'argon de 500mbar, de xénon de 100mbar, et de rubidium de 5Torr, 10Torr, et 15Torr.

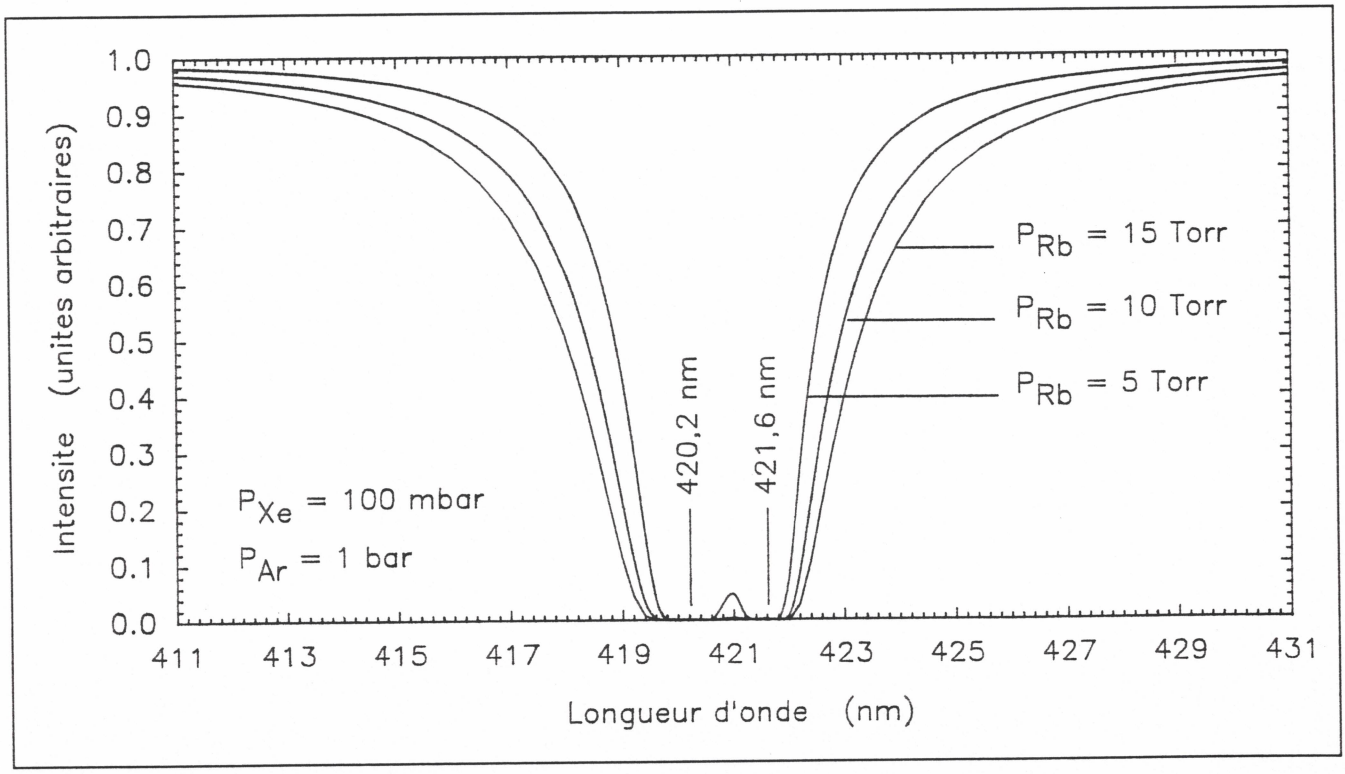


Figure 3.19 Profils des raies d'absorption du rubidium dans un mélange argon/xénon/rubidium, pour des pressions d'argon de 1bar, de xénon de 100mbar, et de rubidium de 5Torr, 10Torr, et 15Torr.

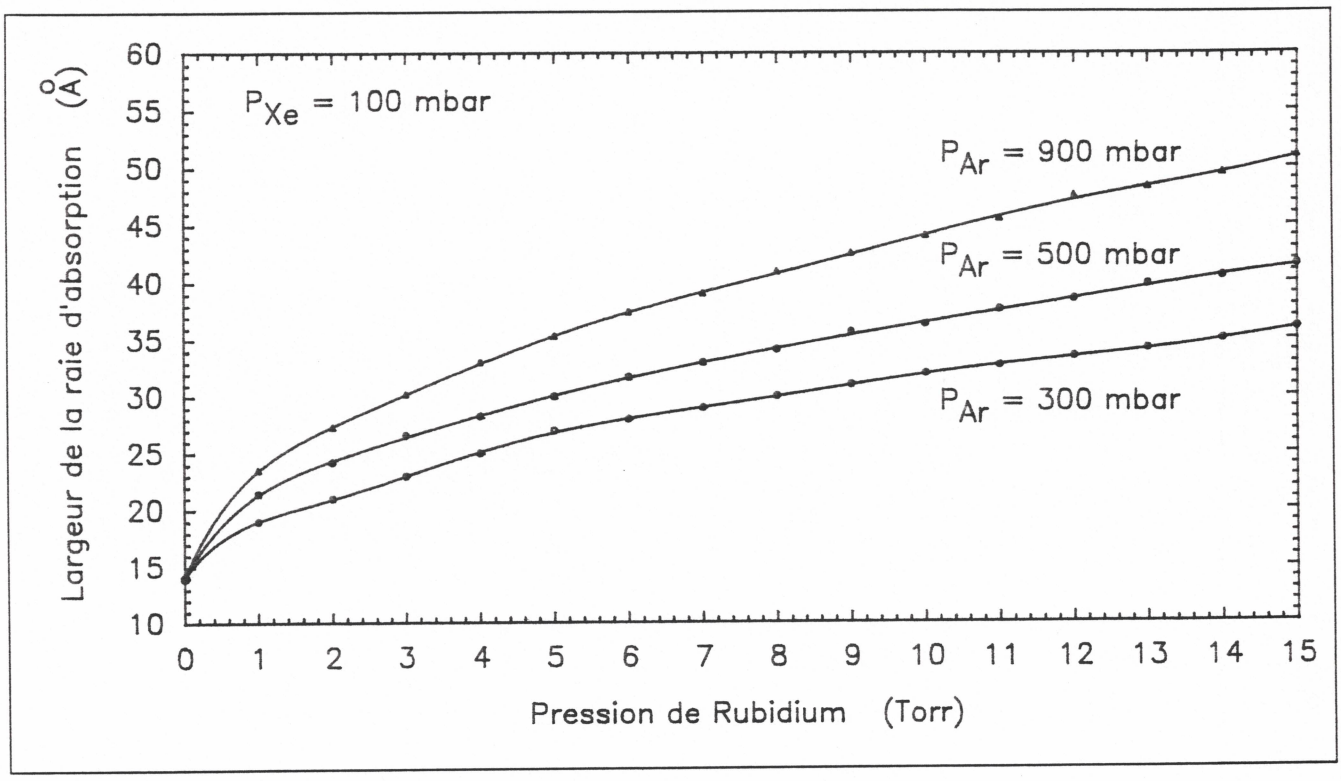


Figure 3.20 Evolution de la largeur des raies d'absorption en fonction de la pression de rubidium, pour une pression de xénon de 100mbar, et des pressions d'argon de 300mbar, 500mbar, et 900mbar.

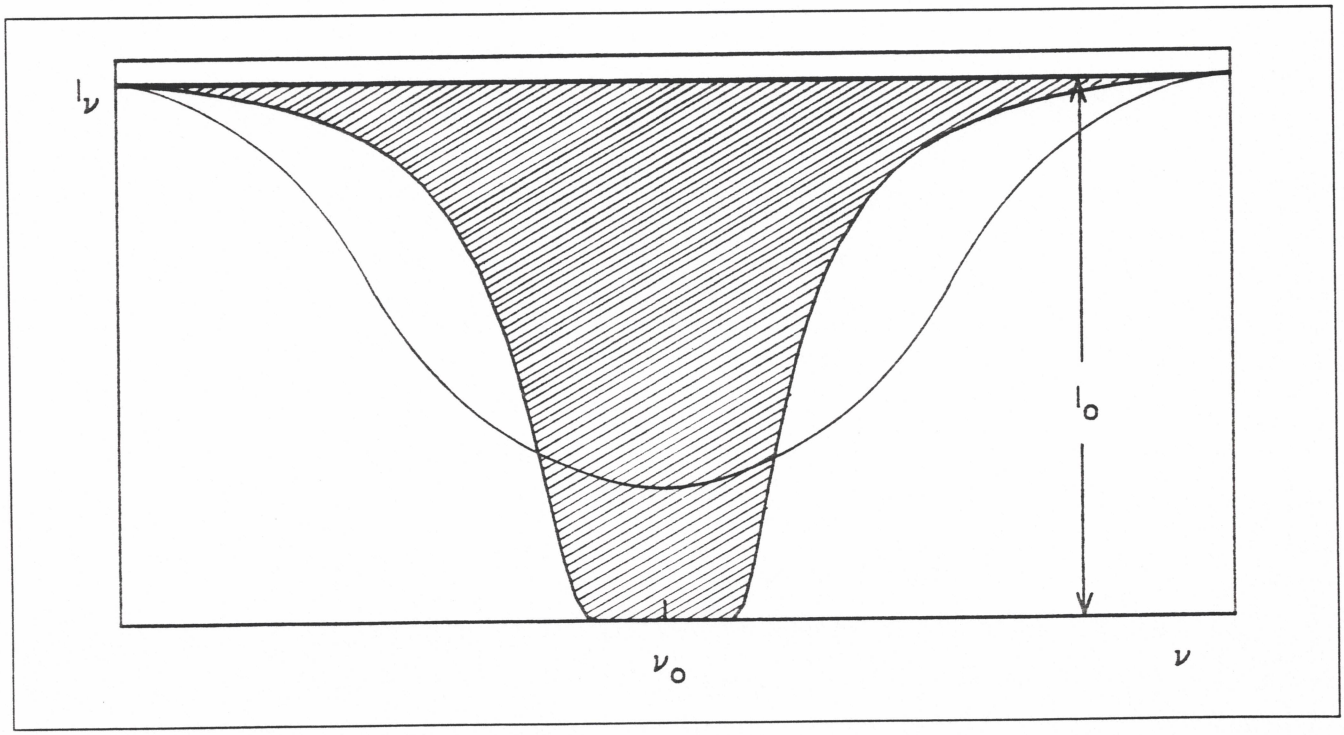


Figure 3.21 Principe de mesure de la pression d'alcalin par la méthode de l'aire équivalente. La partie hachurée correspond à l'énergie absorbée par le milieu.

intensité I_0, par une distribution gaussienne $I_0 \exp(-q^2 \mu^2)$ dans laquelle on fera tendre q vers 0 pour une distribution continue. L'absorption totale A_T est donnée par:

$$A_T = \int_0^{\infty} \left(\exp\left(-q^2 \mu^2\right) - \exp\left(-q^2 \mu^2 - \frac{\alpha \beta l}{4 c \mu^2} \right) \right) d\mu$$

soit:

$$A_T = \frac{\sqrt{\pi}}{q} \left(1 - \exp\left(-2q \sqrt{\frac{\alpha \beta l}{4 c}} \right) \right)$$

d'où pour un spectre continu:

$$A_T = \sqrt{\frac{\pi \alpha \beta l}{c}}$$

En remplaçant les quantités α et β par leur expression on obtient:

$$A_T = \sqrt{\frac{8\pi^3 e^2}{mc} N l f \Delta\nu_L}$$

Pour le rubidium les deux raies de résonance à 420,2nm (1) et à 421,6nm (2) ne sont pas résolues, nous aurons donc d'après Reiser et Wyner[3.4]:

$$A_T = \sqrt{\frac{8\pi^3 e^2}{mc} N l \left(f_1 \Delta\nu_{L_1} + f_2 \Delta\nu_{L_2} \right)}$$

Ainsi, la densité d'atomes de rubidium dans la cellule d'expérience est proportionnelle au carré de l'aire de la courbe d'absorption:

$$N = \frac{mc A_T^2}{8\pi^3 e^2 l} \frac{1}{f_1 \Delta\nu_{L_1} + f_2 \Delta\nu_{L_2}}$$

En exprimant les diverses quantités en terme de longueur d'onde, et de durée de vie des états excités, la densité de rubidium dans la cellule est donnée par l'expression:

$$N = \frac{A_T^2}{\pi l c} \frac{1}{\frac{g_{j_1}}{g_{i_1}} \frac{\Delta\lambda_1}{\tau_1} + \frac{g_{j_2}}{g_{i_2}} \frac{\Delta\lambda_2}{\tau_2}}$$

L'absorption totale A_T est déterminée expérimentalement à partir de l'aire décrite par la courbe donnant l'intensité transmise d'un faisceau de lumière ayant un spectre d'intensité incidente continu. Les largeurs sont calculées à partir des données expérimentales: pression d'argon, pression de xénon, et température.

La pression de rubidium dans la cellule d'expérience est alors donnée en appliquant la loi des gaz parfaits:

$$P = N k T$$

Cette méthode permet d'obtenir une évaluation rapide de la pression de rubidium.

7) Mesure de la pression de rubidium dans le mélange argon/xénon/rubidium

Le dispositif expérimental de mesure de l'intensité transmise consiste à placer à l'une des extrémité de la cellule d'expérience une source de lumière blanche, le faisceau lumineux traverse le mélange gazeux sur une longueur de 190mm, et le spectre d'absorption est visualisé à la sortie de la cellule par le monochromateur associé à un photomultiplicateur.

La figure 3.22 représente les courbes d'absorption expérimentales, obtenues à 2.00 heures d'intervalle, correspondant au début et à la fin de la même expérience, dans les conditions suivantes:

- pression d'argon: 300 mbar
- pression de xénon: 100 mbar
- pression calculée de rubidium: 10 Torr
- température de la cellule: 400 °C

Les deux raies ne sont pas résolues. Cependant ces courbes présentent deux minimums secondaires correspondant aux raies de résonance du rubidium à 420,2nm et 421,6nm respectivement. La résolution du spectromètre ($\Delta\lambda$=4Å), ne permet pas d'obtenir une intensité complètement nulle aux longueurs d'ondes de résonance.

La courbe théorique, correspondant à celle la figure 3.23, et calculée suivant la méthode décrite précédemment représentée sur cette figure est obtenue pour les mêmes valeurs de pression d'argon et de xénon. Cette courbe d'une largeur de 3,2nm est obtenue pour une pression de rubidium de 10Torr, ce qui correspond à une température de l'ordre de 390°C au niveau de l'axe optique de la cellule d'expérience.

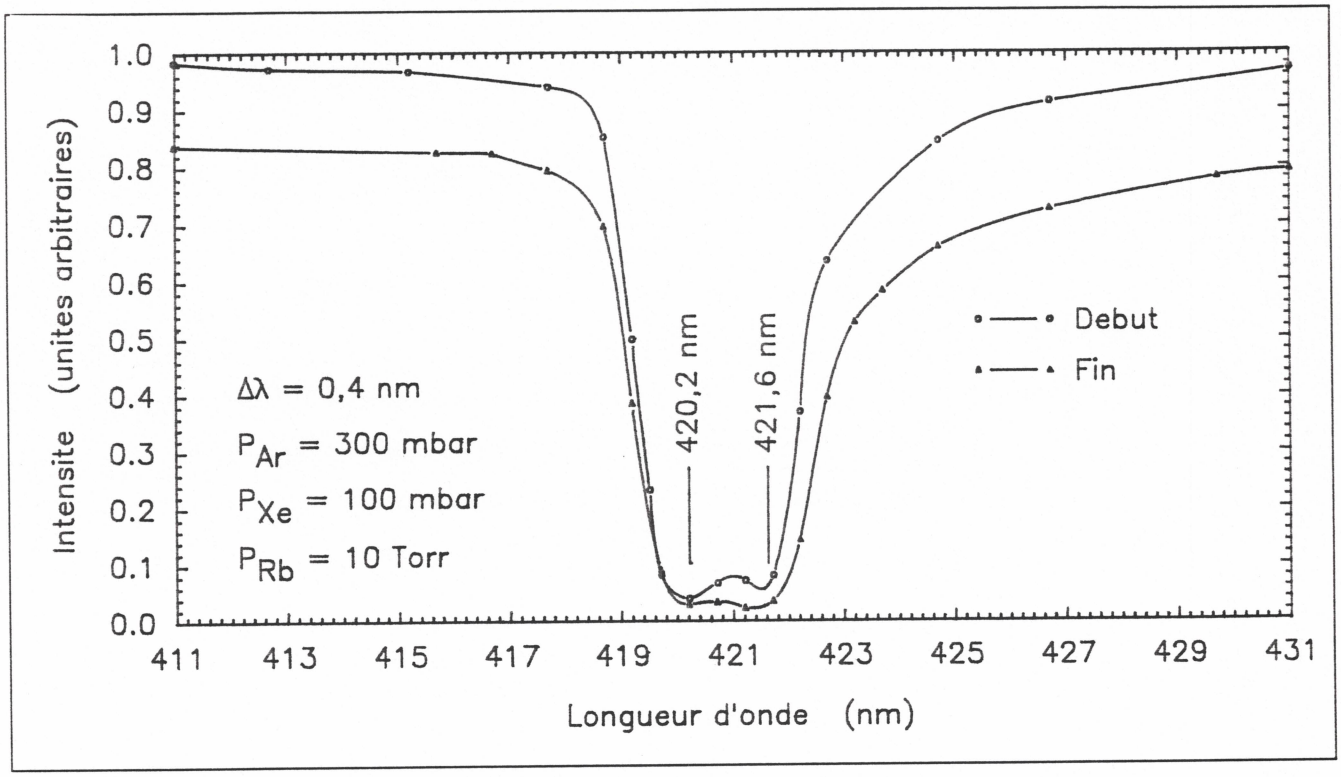


Figure 3.22 Spectres expérimentaux d'absorption du rubidium obtenu pour des pressions de xénon de 100mbar, d'argon de 300mbar, et de rubidium de 10Torr. Le fond continu observé à la fin de l'expérience résulte d'un dépôt de rubidium sur les optiques en MgF_2.

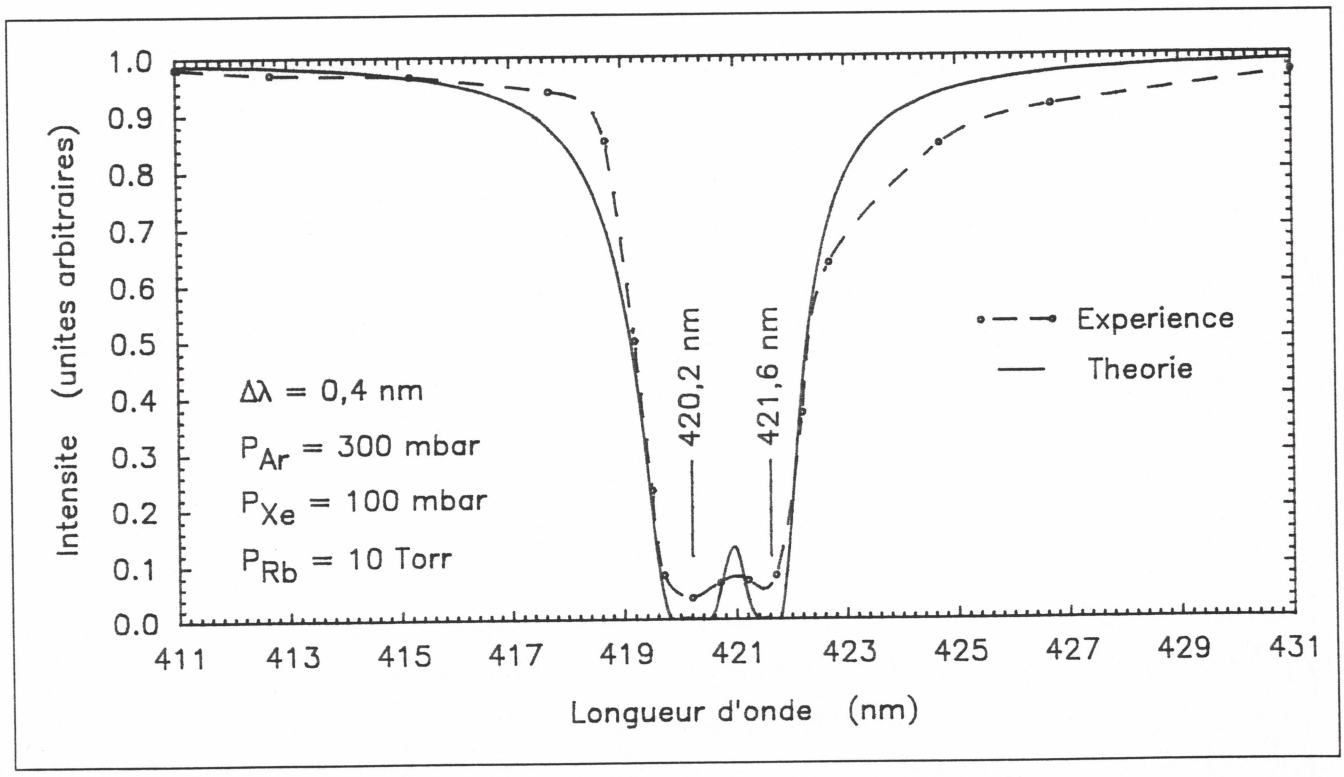


Figure 3.23 Spectres théorique et expérimental d'absorption du rubidium obtenus pour des pressions de xénon de 100mbar, d'argon de 300mbar, et de rubidium de 10Torr.

Cette mesure de la pression de rubidium est tout à fait satisfaisante, et permet de vérifier le bon accord théorie-expérience. Cependant cette méthode théorique est fastidieuse car on doit procéder par étapes successives. En effet, on ne connaît avec précision que les valeurs initiales des pressions de xénon et d'argon: on doit donc estimer la valeur de la pression de rubidium qui nous donnera une certaine largeur. Suivant ce résultat, on corrigera la valeur de la pression de rubidium jusqu'à obtenir une largeur correspondant à celle de la courbe expérimentale.

Bien que donnant de bons résultats il sera préférable, pour une première estimation de la pression de rubidium, d'utiliser la méthode de l'aire équivalente.

L'absorption totale A_T est déterminée expérimentalement à partir de l'aire décrite par la courbe donnant l'intensité transmise. L'acquisition de la courbe expérimentale ayant été réalisée point par point on peut calculer très facilement l'aire de cette courbe, et donc l'absorption totale, par un traitement informatique, ce qui permet ainsi une évaluation de la pression de rubidium.

L'aire de la courbe expérimentale de la figure 3.23 donne une absorption totale de $6{,}8.10^{12}s^{-1}$, ce qui permet d'estimer la pression de rubidium dans la cellule à 11Torr, donc une température de l'ordre de 393°C au niveau de l'axe optique. Ce résultat est tout à fait correct pour une première évaluation.

Comme on le constate, le calcul de la pression de rubidium dans la cellule peut se faire en deux étapes: une première étape utilisant la méthode de l'aire équivalente pour une première estimation de la pression; puis dans un second temps, le calcul complet des raies d'absorption théoriques pour une meilleure évaluation de la pression de rubidium, donc de la densité. Bien évidemment, l'hypothèse d'une densité homogène de l'alcalin, sur tout le chemin optique dans la cellule interne, est nécessaire dans tous les cas.

V) SYSTEMES DE DETECTION ET D'ACQUISITION DES EMISSIONS VUV

1) Introduction

La détection des émissions de fluorescence, induites par l'excitation au moyen d'un faisceau d'électrons énergétiques d'un mélange gaz rare-alcalin à haute température, est essentiel pour la mesure des paramètres caractéristiques du milieu excité, pour l'identification de l'état émetteur (densité et durée de vie de l'état supérieur de la transition, sections efficaces d'excitation et d'émission, etc. ...), ainsi que pour l'étude de l'influence des différents paramètres expérimentaux (proportion des gaz et vapeurs, énergie des électrons du faisceau, durée du pompage, etc. ...).

Pour ces études spectroscopiques un monochromateur VUV de type VM502 de Acton Research Corporation fonctionnant sous vide poussé a été choisi. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire turbo-moléculaire disposée en série. Le vide ultime atteint dans le monochromateur est inférieur à 5.10^{-5}Torr (limite de saturation de la jauge).

L'utilisation en tant que monochromateur, se fait par l'adjonction d'un photomultiplicateur VUV adapté à la sortie du monochromateur, et fonctionnant sous vide: le spectre enregistré représente l'évolution temporelle de l'intensité d'une émission (avec une résolution $\Delta\lambda$ de 4 à 40Å).

L'étude spectrale détaillée du spectre (intégrée dans le temps), se fait en transformant le monochromateur en spectrographe. Pour cela un spectromètre VUV numérique a été développé à l'IMFM. Il est constitué d'un monochromateur VUV, un convertisseur amplificateur de lumière, une barrette de photodiodes, et deux analyseurs de transitoire, pilotés par un micro-ordinateur qui numérisent le signal correspondant au spectre.

2) Les matériaux optiques du VUV

Le VUV ($\lambda < 200$nm) est un domaine spectral pour lequel il existe peu de matériaux optiques à faible absorption.

Le matériau optique le plus communément utilisé pour des fenêtres optiques dans le domaine du VUV est le fluorure de lithium (LiF) qui possède, de tous les matériaux optique, la longueur d'onde de coupure la plus faible ($\lambda_c = 104$nm). Cependant, sa fragilité dans des conditions mécaniques extrêmes, et sa haute hygroscopie, en rendent son utilisation très délicate.

D'autres matériaux, de longueur d'onde de coupure plus élevée, sont utilisés dans le domaine du VUV: le fluorure de magnésium (MgF_2, $\lambda_c = 114$nm), le fluorure de calcium (CaF_2, $\lambda_c = 122$nm), le fluorure de strontium (SrF_2, $\lambda_c = 128$nm), le fluorure de barium (BaF_2, $\lambda_c = 134$nm), le saphir (Al_2O_2, $\lambda_c = 141$nm), et le quartz (SiO_2, $\lambda_c = 160$nm). Les courbes de la figure 3.24 représentent les variations en transmission de fenêtres planes, d'épaisseur 3mm, en fluorure de lithium, en fluorure de magnésium, et en saphir.

Le matériau optique qui a été retenu, est le fluorure de magnésium (MgF_2), dont la longueur d'onde de coupure est de 114nm, et qui possède une bonne résistance mécanique dans des conditions extrêmes. De plus la transmission de ce matériau en fonction de la température est connue. La figure 3.25 montre la variation de la longueur d'onde de coupure de ce matériau en fonction de sa température, qui augmente avec celle ci: de 114nm à 25°C à 120nm à 400°C. Une autre caractéristique très intéressante du fluorure de magnésium est sa faible solubilité dans l'eau.

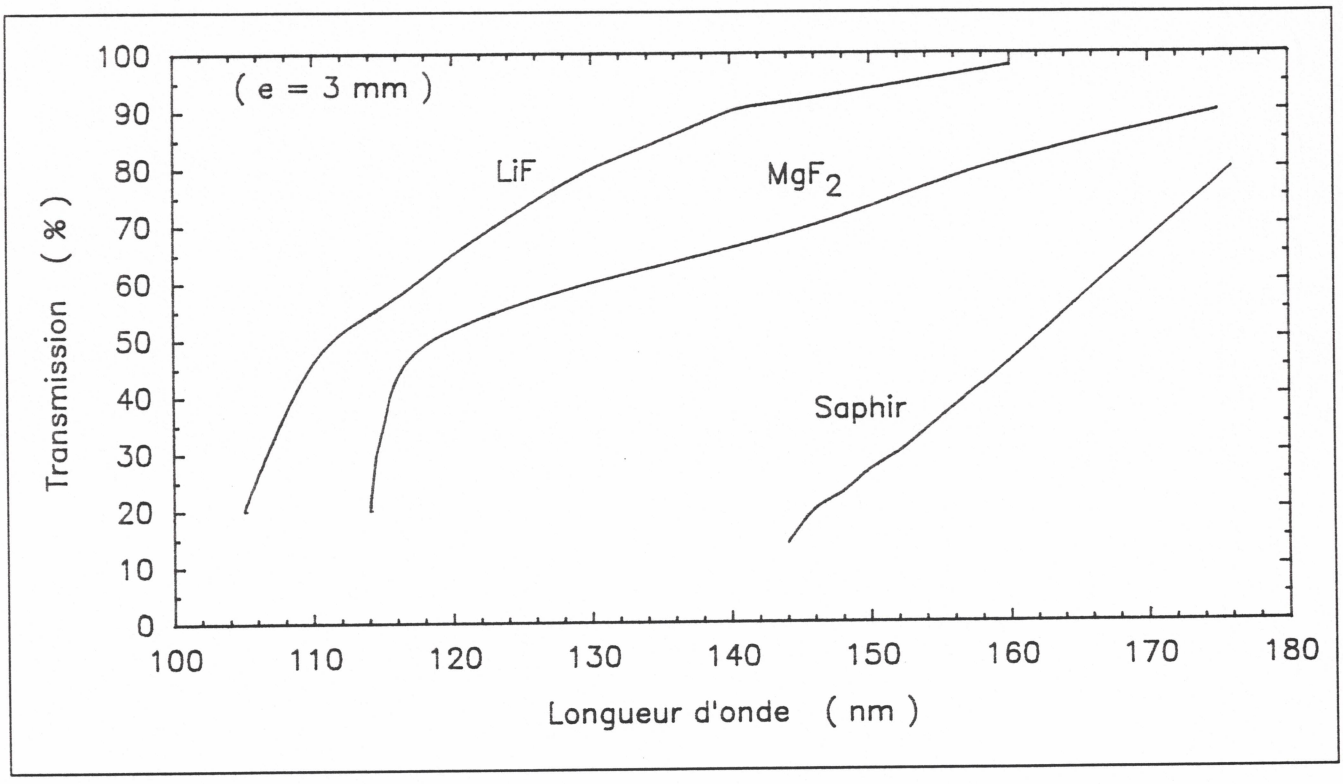


Figure 3.24 Transmission optique de différents matériaux, de 3mm d'épaisseur, utilisés dans le domaine du VUV.

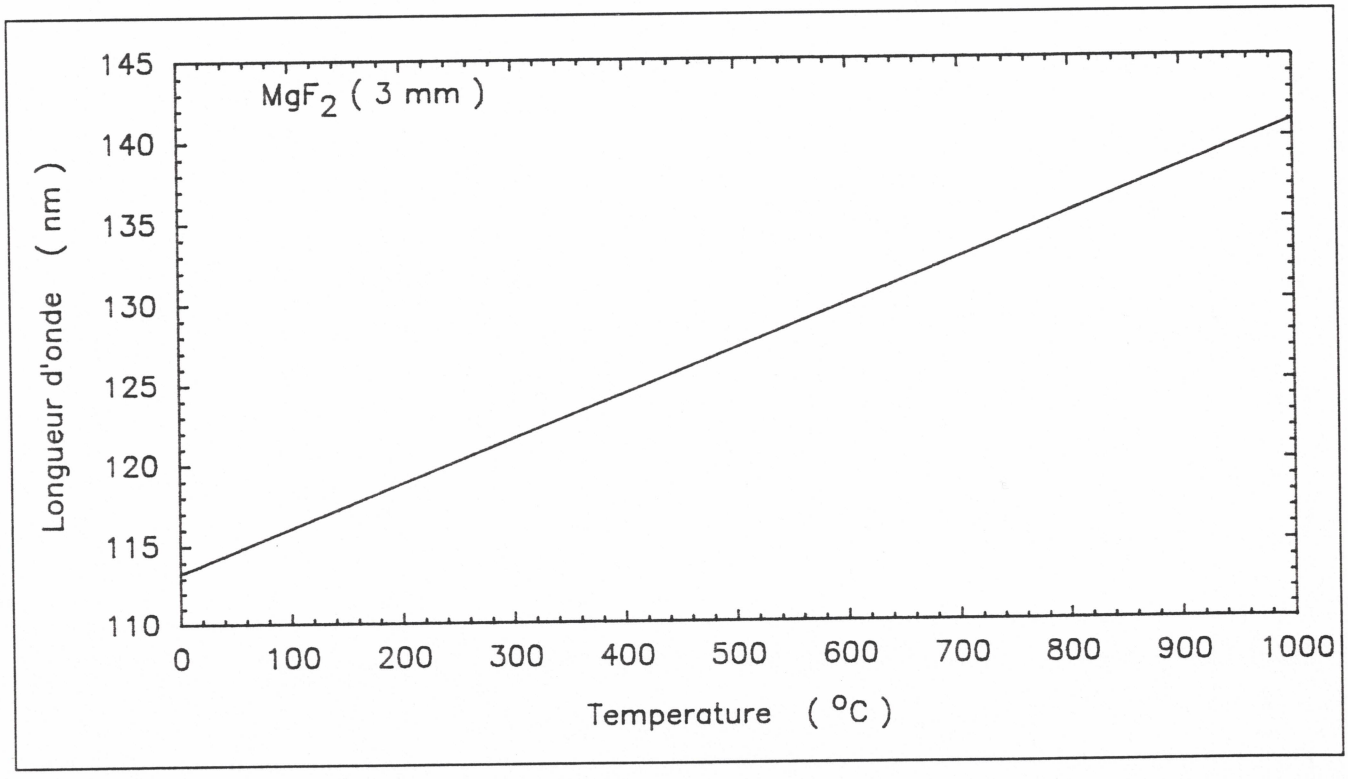


Figure 3.25 Longueur d'onde de coupure d'une fenêtre en MgF_2 en fonction de la température.

3) Le monochromateur VUV

3.1) Le monochromateur VUV VM502

Le monochromateur VUV VM502 d'Acton Research Corporation est de type Seya-Namioka: le réseau concave peut tourner autour d'un axe vertical passant par le centre de celui-ci. Les fentes d'entrée et de sortie étant fixes, elles ne restent donc pas sur le cercle de Rowland, et la condition de focalisation horizontale n'est pas parfaitement remplie pour toutes les longueurs d'ondes. En effet, lorsque le réseau tourne, une des fentes se trouve à l'intérieur du cercle de Rowland tandis que l'autre se trouve à l'extérieur. Cependant, la défocalisation reste assez faible (de 0,1mm à 0,3mm environ) sur une largeur spectrale relativement importante, car l'angle entre la fente d'entrée, le centre du réseau, et la fente de sortie, est optimisé à 64° de façon à minimiser la défocalisation. On dispose donc d'un monochromateur présentant une résolution limite de 0,4nm pour une largeur de la fente d'entrée de 100µm, dans la bande 30-550nm.

Le monochromateur VUV VM502 a été choisi pour sa luminosité, sa facilité d'emploi, et sa gamme spectrale étendue. Il possède en outre un réseau holographique concave corrigé pour réduire les aberrations. Ce réseau, qui travail à l'ordre -1, est traité spécialement pour le VUV (couches d'aluminium et de MgF_2), et présente une réflectivité supérieure à 80% jusqu'à 110nm.

Ses caractéristiques sont les suivantes:

Longueur focale:	0,20 m
Ouverture:	f/4,5
Nombre de traits:	1200 traits/mm
Résolution maximale:	4nm/mm
Angle entrée/sortie:	64°

L'étude du champ image, indispensable pour la transformation du monochromateur en spectrographe a été réalisée, et est présentée en annexe V.

3.2) Le photomultiplicateur VUV

L'étude de l'évolution temporelle de l'intensité d'une raie d'émission est intéressante pour évaluer la durée de vie de l'état excité. Nous disposons pour cela d'un photomultiplicateur VUV C604 de THORN EMI, de type "solar-blind", associé au monochromateur VUV VM502 d'Acton Research Corporation.

Ce photomultiplicateur vient se fixer derrière la fente de sortie du monochromateur par

l'intermédiaire d'une bride étanche au vide. Sous certaines conditions, la haute tension d'alimentation requise pour le fonctionnement de ce tube peut produire des décharges par arc au niveau de la photocathode, lorsque celle ci est à proximité d'une masse (potentiel nul): il faut donc utiliser ce photomultiplicateur à une tension inférieure à la tension claquage V_{cla} de Paschen, qui est fonction du produit entre la pression de gaz P et la distance d entre la photocathode et la masse:

$$V_{cla} = fct(P.d)$$

Toutefois, un vide inférieur à 5.10^{-5}Torr dans le monochromateur, et au niveau de la photocathode du PM VUV, permet de s'affranchir de ce problème.

La tension optimum d'utilisation du PM VUV dépend de l'application et de la sensibilité des appareils d'acquisition. Le graphe de la figure 3.26 représente le rendement quantique et la sensibilité cathodique radiale, celui de la figure 3.27 les courbes du signal et du bruit de fond.

On constate que l'évolution du signal est quasi-linéaire (en échelle logarithmique) à partir d'une tension d'alimentation de 1,6kV. De plus l'étude de la réponse du photomultiplicateur pour une tension d'alimentation de 2kV (figure 3.28) montre qu'elle est parfaitement linéaire pour des signaux inférieurs à 250mV crête.

3.3) Etalonnage du monochromateur

Le monochromateur VUV peut être utilisé dans un domaine de longueurs d'ondes comprises entre 100nm et 550nm. Le réglage de la longueur d'onde centrale s'effectue par la rotation du réseau autour de son axe, et la longueur d'onde est relevée sur un compteur numérique. L'utilisation de ce monochromateur nécessite son étalonnage, c'est à dire la connaissance de la longueur d'onde réelle en fonction de celle affichée.

Bien que cet étalonnage puisse se faire sur le seul monochromateur, il a été choisi de l'effectuer avec le monochromateur monté derrière les cellules, dans sa configuration d'expérience. Cela nous a permis de vérifier l'alignement optique de la chaîne complète.

Une lampe spectrale à basse pression de mercure de marque Oriel (réf. 6035), dont le très large spectre d'émission (184,9nm à 579,1nm) est parfaitement connu, est utilisée. Cette lampe au mercure se place simplement derrière la fenêtre de la cellule externe.

Le photomultiplicateur utilisé dépend du domaine spectral d'étude: pour le domaine s'étendant entre 100nm et 320nm nous utilisons le PM VUV sous vide, tandis que pour le domaine s'étendant de 200nm à 500nm nous utilisons un PM UV classique.

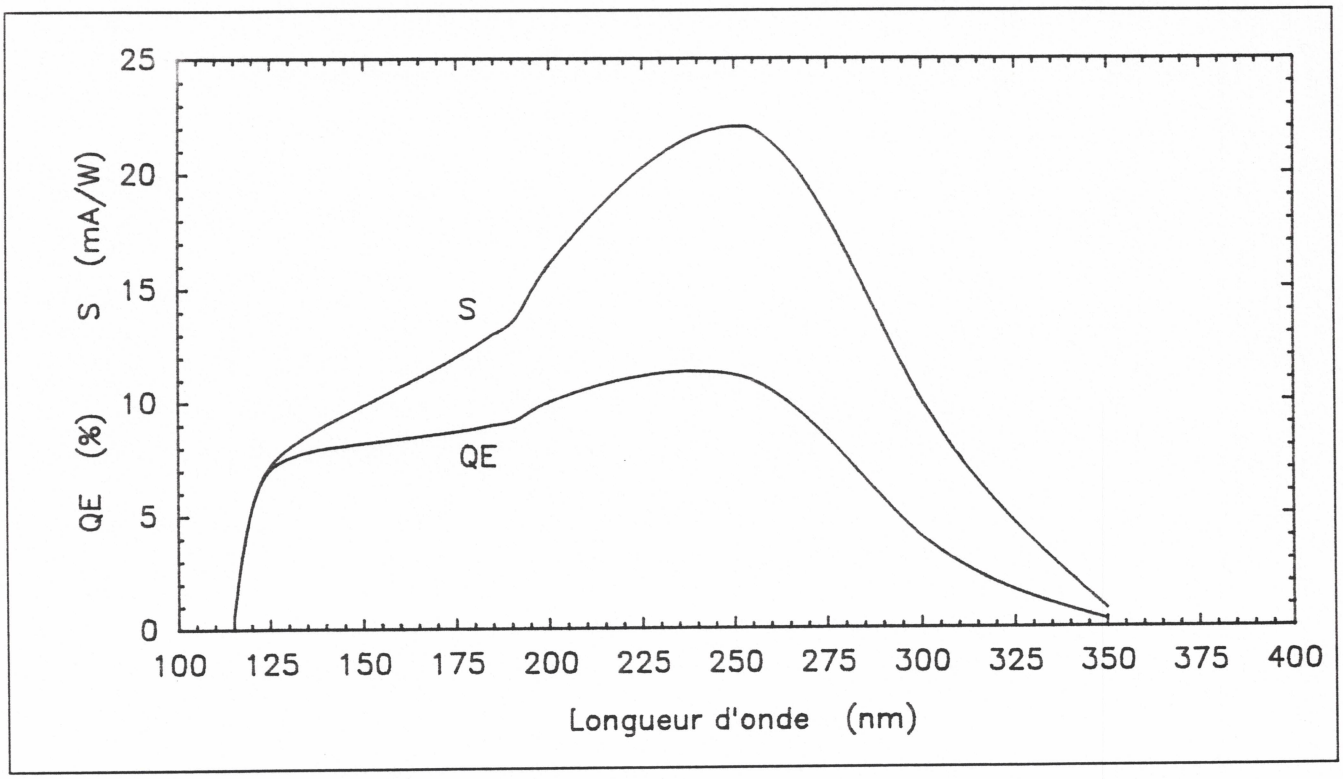


Figure 3.26 Rendement quantique et sensibilité cathodique radiale du photomultiplicateur VUV.

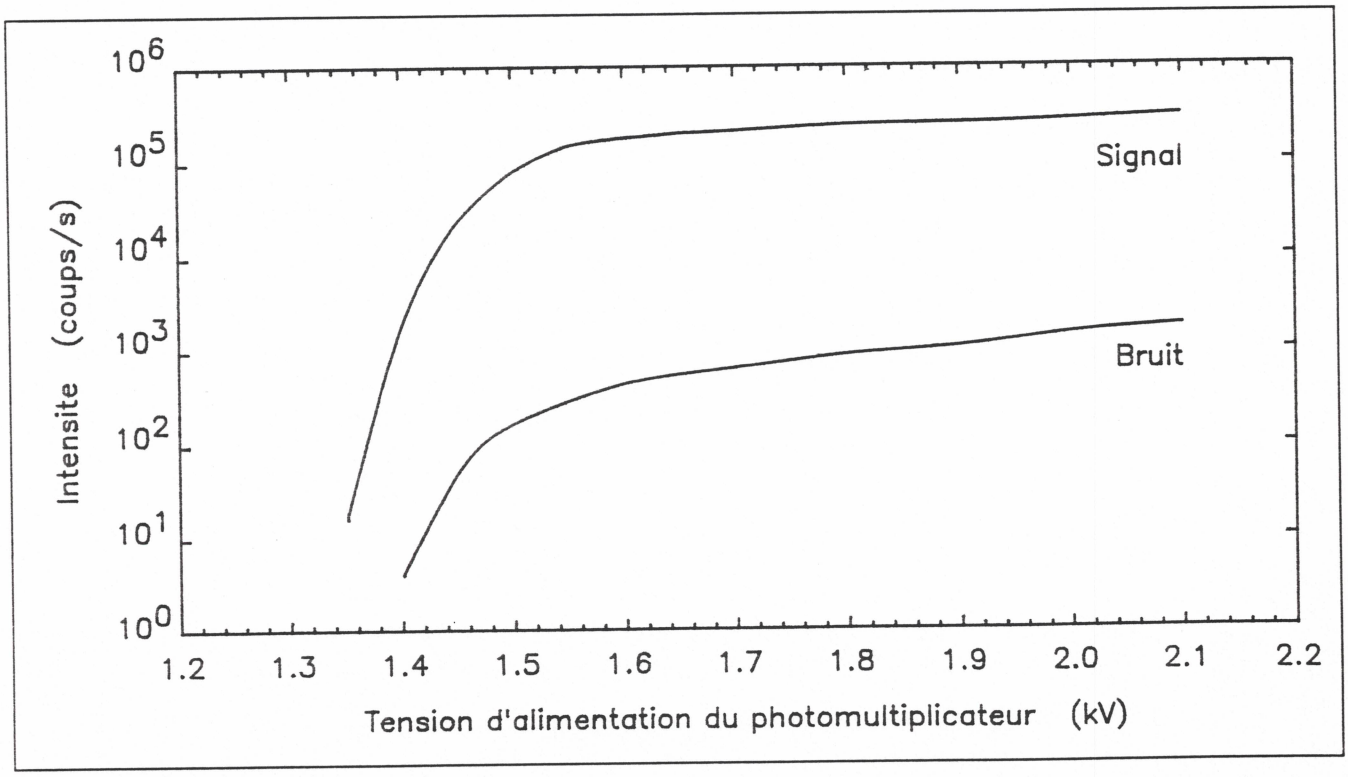


Figure 3.27 Signal et bruit de fond du photomultiplicateur VUV à 250nm.

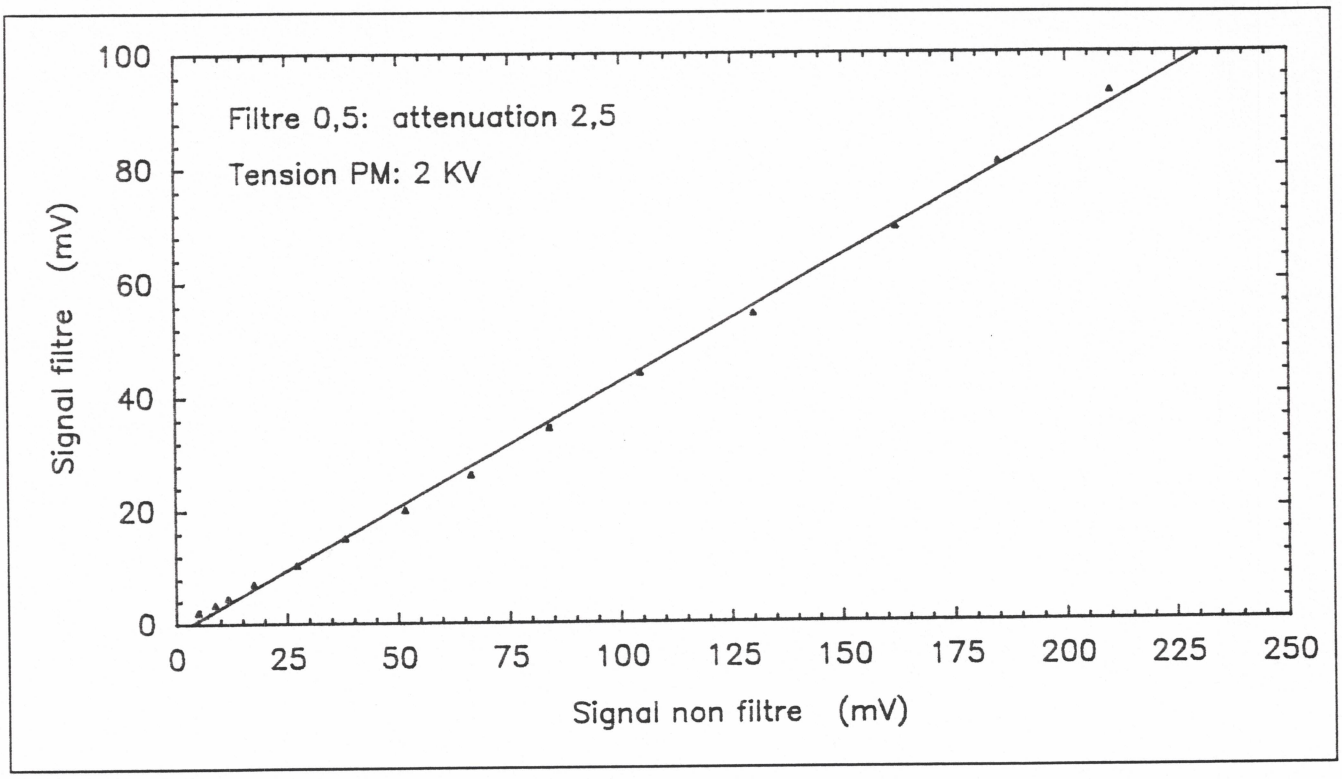


Figure 3.28 Linéarité de la réponse du photomultiplicateur VUV à 172nm.

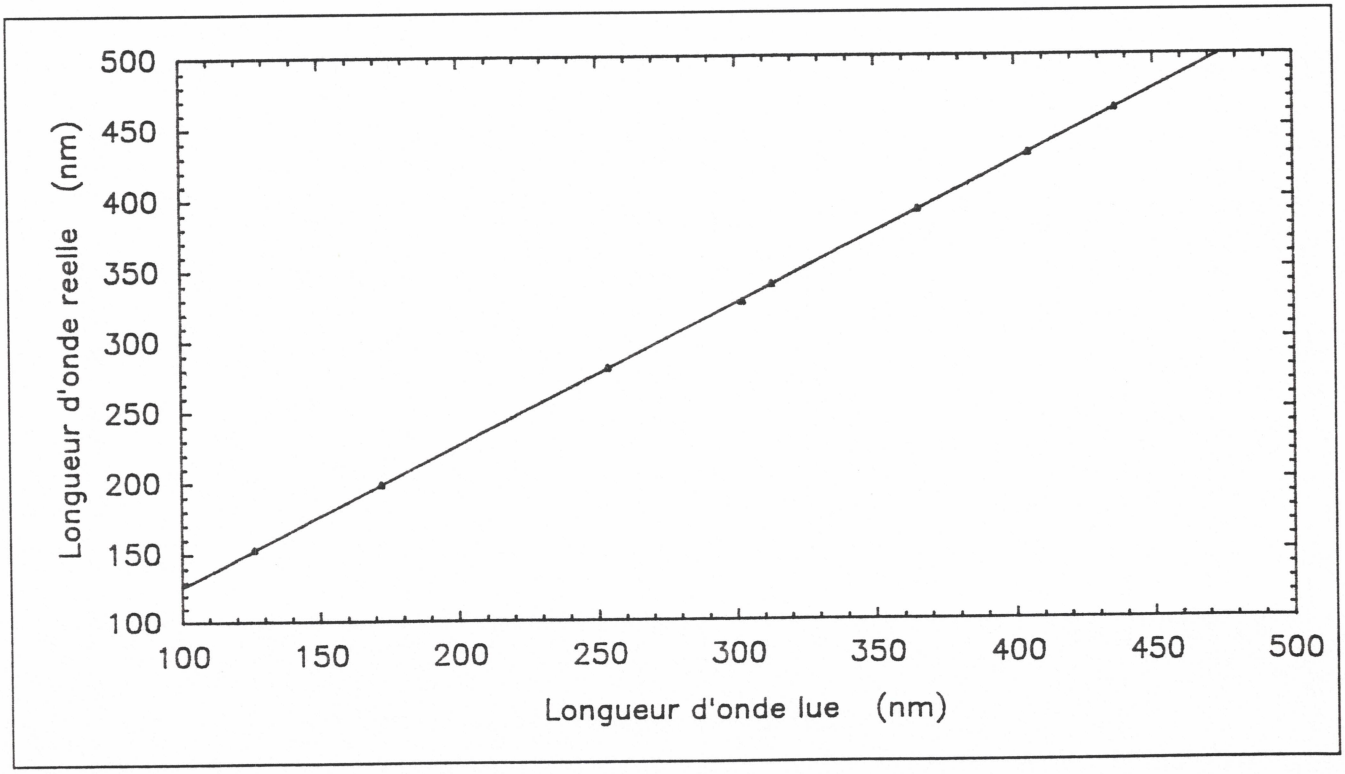


Figure 3.29 Courbe d'étalonnage du monochromateur VM 502. Les sources spectrales utilisées sont des lampes au mercure et au deutérium.

La courbe d'étalonnage du monochromateur VUV correspondant à la figure 3.29 est parfaitement linéaire dans le domaine d'étude considéré: le décalage entre la longueur d'onde réelle et la longueur d'onde lue est donc constante dans ce domaine. Nous avons ainsi:

$$\lambda_{lue} = (\lambda_{réelle} + 26,7)\ nm$$

4) Le spectrographe VUV

Un spectrographe VUV permettant l'enregistrement spectral des spectres de fluorescence des émissions d'excimères du type $(RgA)^+$ a été réalisé au laboratoire, afin de pouvoir l'adapter aux besoins de cette expérience. La transformation du monochromateur en spectromètre a nécessité la fabrication d'un port de sortie étanche au vide. Ce port de sortie, qui prend la place de la fente de sortie du monochromateur, possède deux degrés de liberté:

- un en translation suivant l'axe centre du réseau - fente de sortie, qui permet de régler la focalisation;

- un en rotation autour d'un axe vertical perpendiculaire à l'axe de focalisation, et permettant de régler le détecteur tangentiellement au champ image.

L'étude des émissions de fluorescence VUV du milieu actif nécessite de disposer d'outils de détection extrêmement sensibles. La solution choisie associe un intensificateur-convertisseur de lumière à galettes de microcanaux, et une barrette de photodiodes. L'intensificateur-convertisseur de lumière joue un double rôle: il amplifie la lumière VUV en lumière visible, tout en la convertissant. Le couplage entre l'intensificateur-convertisseur et la barrette de photodiodes se fait à l'aide d'une galette de fibres optiques, ce qui impose une réduction de la longueur utile de la barrette de photodiodes: seules 700 photodiodes sur 1024 sont ainsi utilisées.

Le spectrographe est décomposé en quatre éléments:

- le monochromateur VUV d'Acton Research Corporation;
- le port de sortie conçu à l'IMFM;
- un intensificateur-convertisseur de lumière "solar-blind" Hamamatsu V2697U-07;
- une barrette de photodiodes Réticon 1024 SF, commandée par micro-ordinateur.

L'ensemble intensificateur-convertisseur et barrette, qui constitue l'analyseur optique multicanaux ou **OMA**, présente des avantages nombreux: sensibilité élevée dans le domaine de la spectroscopie VUV, fiabilité, rapidité de l'acquisition, ...

4.1) L'intensificateur-convertisseur de lumière

Les galettes de microcanaux se présentent sous la forme d'une plaque de verre à forte teneur de plomb, constituée par la juxtaposition de microcanaux élémentaires, chacun d'entre eux jouant le rôle d'un multiplicateur d'électrons. Après assemblage des microcanaux individuels, la galette reçoit un traitement physico-chimique qui transforme l'intérieur de ceux-ci en une couche à haute résistivité dont le coefficient d'émission est supérieur à l'unité. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux faces de la plaque, la surface interne de chaque canal devient une dynode continue, qui remplit également la fonction de diviseur résistif de tension.

Un électron qui pénètre dans un canal par l'extrémité portée au potentiel le plus bas est accéléré par le champ électrique axial et frappe la paroi en provoquant l'émission d'électrons secondaires qui vont à leur tour déclencher le même processus. Ainsi, chaque électron incident initie un phénomène d'avalanche, lequel produit en sortie jusqu'à 10^4 électrons, dont l'amplitude fluctue selon une loi de distribution dépendant de plusieurs paramètres.

Ces galettes de microcanaux sont utilisées pour multiplier les électrons issus d'une photocathode disposée à proximité de la face d'entrée, et exciter un luminophore placé en regard de la face de sortie: on obtient ainsi une image amplifiée des informations inscrites sur la photocathode, tout en conservant une résolution spatiale élevée.

L'intensificateur-convertisseur de lumière Hamamatsu V2697U-07, qui est de type "solar-blind", se présente sous la forme d'un cylindre de 45mm de diamètre sur 23mm de long. Il est constitué d'une fenêtre en MgF_2 recouverte d'un dépôt de CsTe jouant le rôle de photocathode VUV, d'une galette à micro-canaux à un étage, d'une anode de phosphore, et d'une fenêtre de sortie en fibres optiques.

Le spectre émis par le phosphore P20 (figure 3.30) présente une largeur de bande de 100nm centré sur une longueur d'onde de 550nm bien adaptée à la réponse spectrale des détecteurs CCD. Ce dispositif permet une augmentation très importante de la sensibilité du détecteur CCD: le seuil de détection de l'ensemble intensificateur-convertisseur est comparable à celui d'un photomultiplicateur VUV classique. La réponse spectrale typique de l'intensificateur-convertisseur de lumière Hamamatsu V2697U-07 est comprise entre 115nm et 320nm (figure 3.31).

4.2) La barrette de photodiodes

Nous avons choisi la barrette de photodiodes RETICON 1024-SF conçue spécialement pour des études spectroscopiques, car elle présente l'avantage de posséder une résolution linéaire et une géométrie photo-sensible bien adaptées aux spectrographes. Cette barrette de photodiodes est un

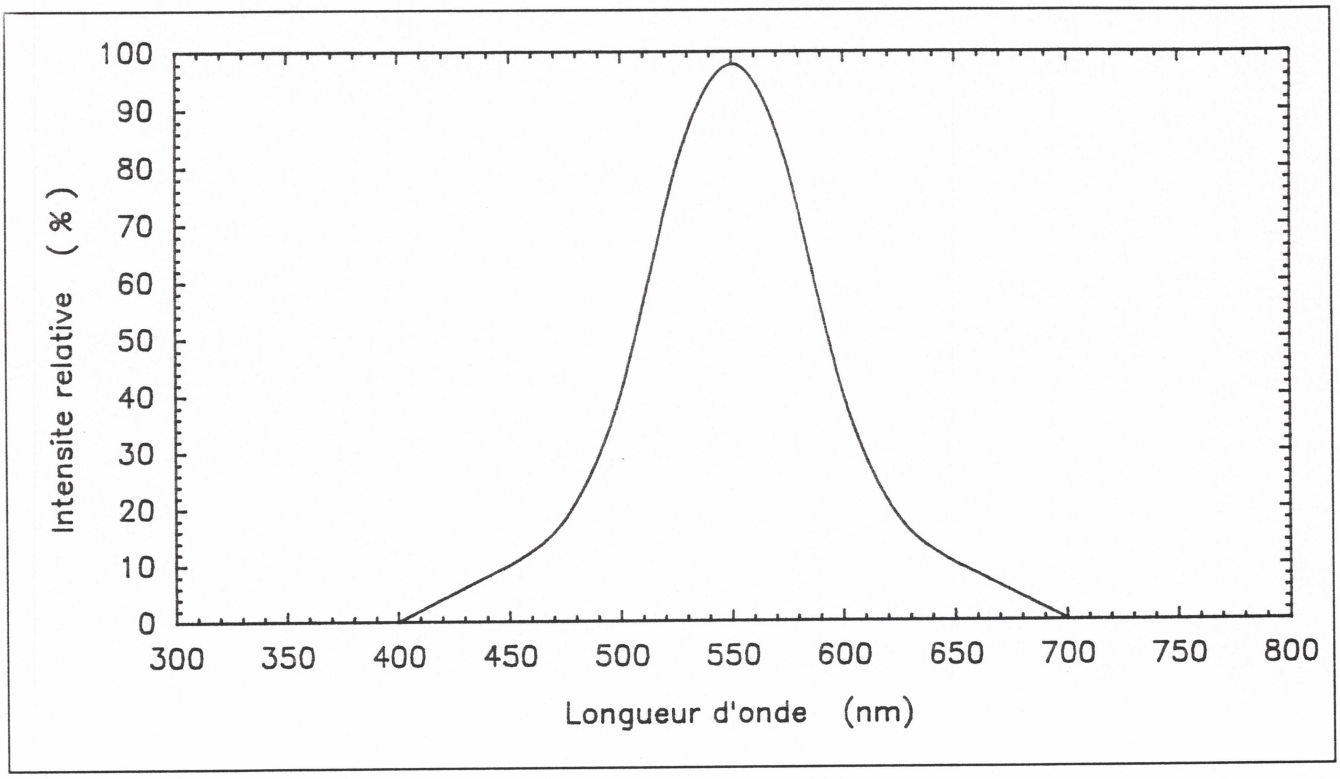


Figure 3.30 Réponse spectrale typique du phosphore P20.

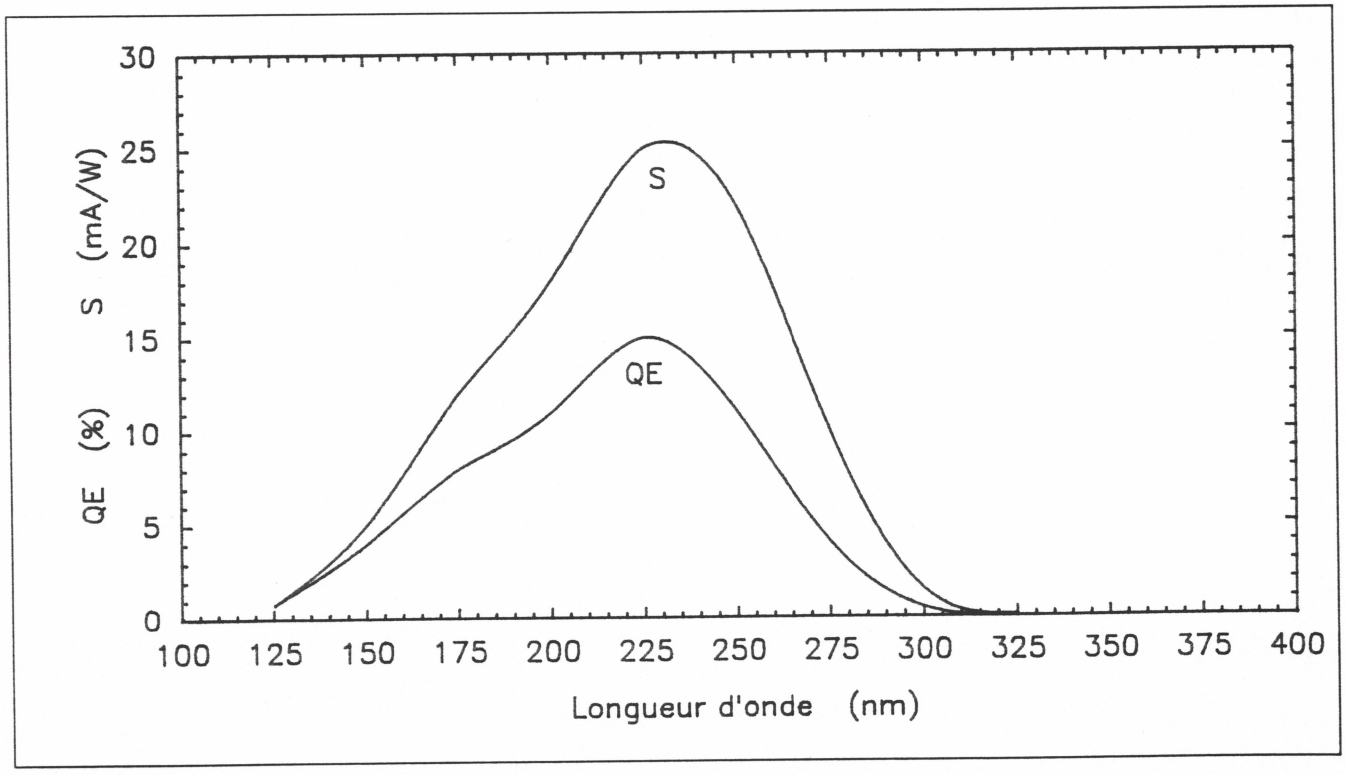


Figure 3.31 Réponse spectrale et rendement quantique de l'intensificateur-convertisseur de lumière.

capteur du type DTC (Dispositif à Transfert de Charge) ou CCD (Charge Coupled Device) en anglais.

4.2.1) Présentation générale

Le détecteur RETICON 1024-SF est une barrette monolithique de silicium de type N contenant 1024 diodes photosensibles de 13µm, espacées de 25µm sur une distance de 25,6mm, correspondant à une densité de 40diodes/mm. La hauteur des éléments photosensibles est de 2,5mm, ce qui donne donc un rapport de 100:1 idéal pour le couplage avec un spectrographe. Une couche d'oxyde de silicium a été déposée sur la surface du détecteur afin de protéger celui-ci.

Les diodes ont été implantées par diffusion de type P dans le substrat de silicium de type N. Les éléments de type N sont photosensibles, tout comme les éléments de type P. Les photons de la lumière incidente arrivant sur une région de type P génèrent des charges qui sont stockées sur cette diode pendant la période d'intégration. Les charges générées par la lumière incidente sur la surface de type N, entre deux régions de type P, se répartissent entre les deux diodes de type P adjacentes.

La figure 3.32 représente le signal de charge en fonction de l'énergie déposée, pour une longueur d'onde de 750nm. La réponse est linéaire, et la charge de saturation est de 14pC pour une énergie déposée de $55nJ.cm^{-2}$ dans le cas d'une fenêtre en fibres optiques.

La réponse spectrale est définie comme le rapport entre la charge de saturation et l'énergie déposée de saturation. Elle est de $2,6.10^{-3}CJ^{-1}cm^{-2}$ à 750nm. La réponse spectrale typique en fonction de la longueur d'onde est représenté sur la figure 3.33. On remarquera que pour une fenêtre en fibre optique, la longueur d'onde de coupure est de 350nm. Le rendement quantique peut être obtenu en divisant la réponse spectrale par l'aire d'une diode photosensible ($6,25.10^{-4}cm^2$), et en multipliant cette quantité par l'énergie par photon (en eV). Le pic de rendement quantique est de l'ordre de 80% à 650nm.

Le courant d'obscurité, typiquement de l'ordre de 5pA par diode à 25°C, est très fortement dépendant de la température comme on peut le voir sur le graphe de la figure 3.34. Le signal qui en résulte est obtenu en multipliant le courant d'obscurité par la durée d'intégration.

4.2.2) Fonctionnement

Le circuit électrique équivalent simplifié du détecteur RETICON 1024-SF est montré sur la figure 3.35. Chaque cellule se compose d'une photodiode et d'une diode de compensation associées toutes deux à un condensateur de stockage. Ces diodes sont connectées simultanément, par l'intermédiaire d'un multiplexeur MOS, à une ligne vidéo et à une ligne de recharge factice.

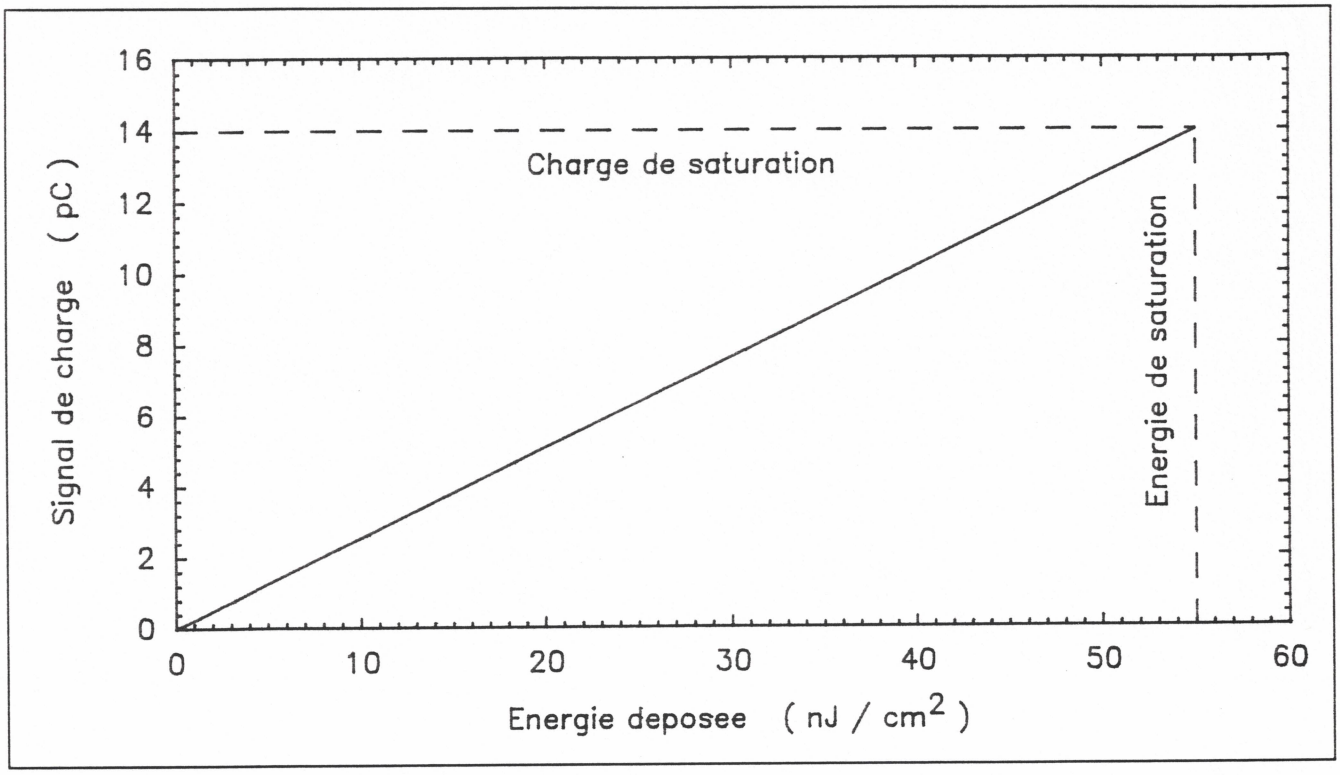


Figure 3.32 Signal de charge du capteur Réticon 1024-SF en fonction de l'énergie déposée.

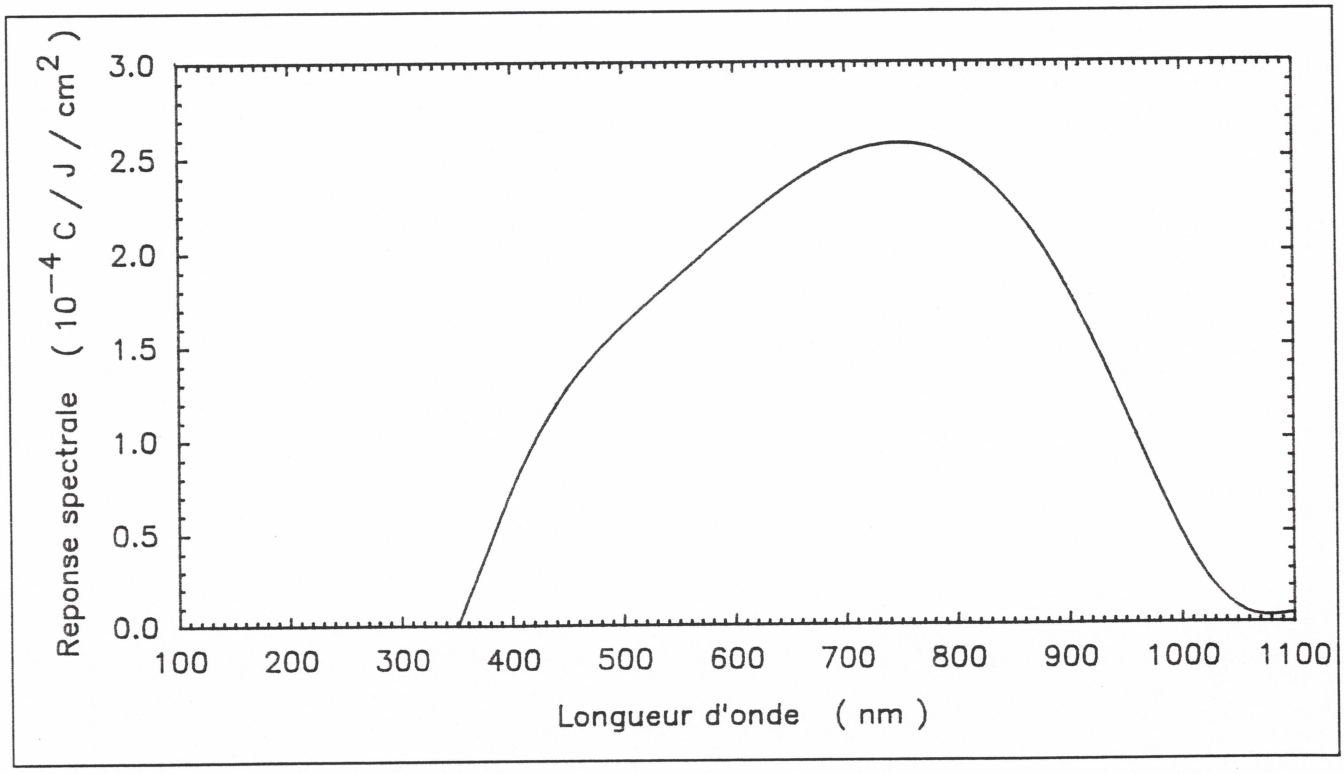


Figure 3.33 Réponse spectrale type du capteur Réticon 1024-SF.

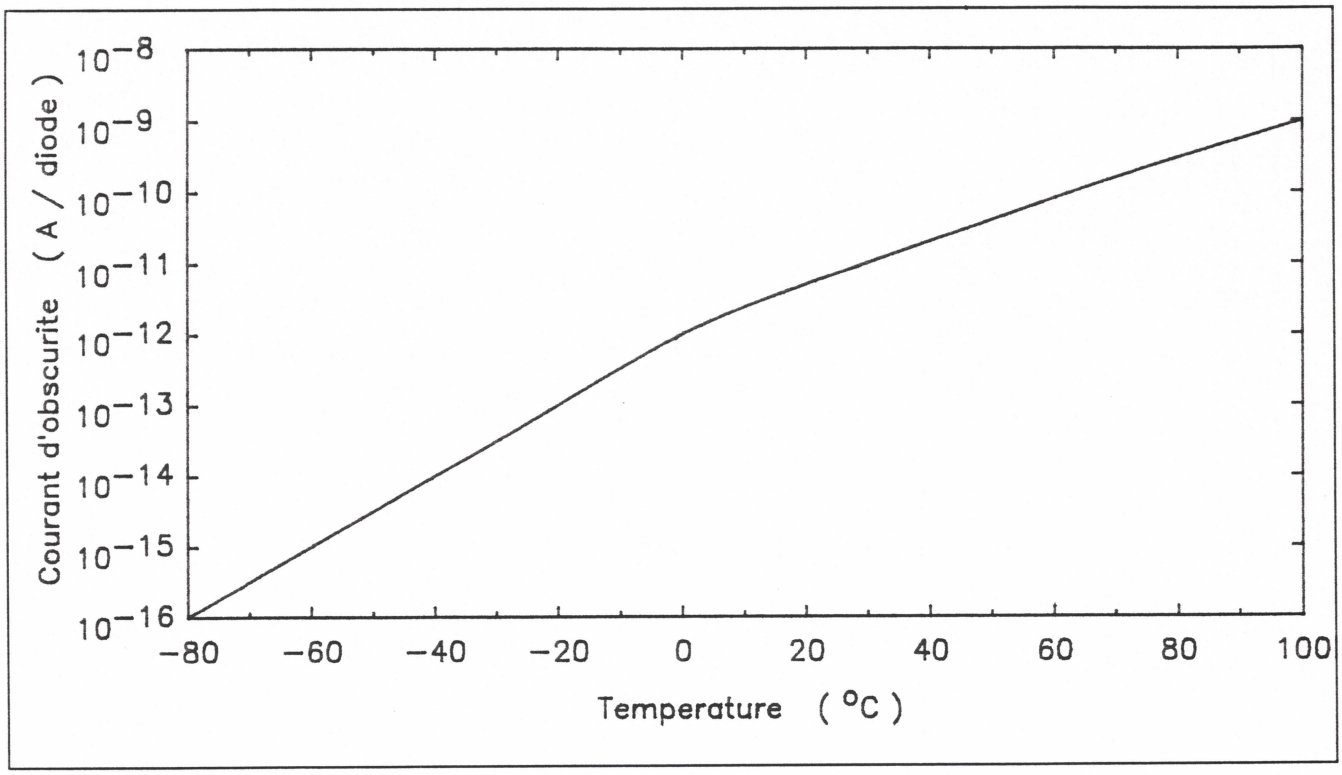


Figure 3.34 Dépendance du courant d'obscurité avec la température du capteur Réticon 1024-SF.

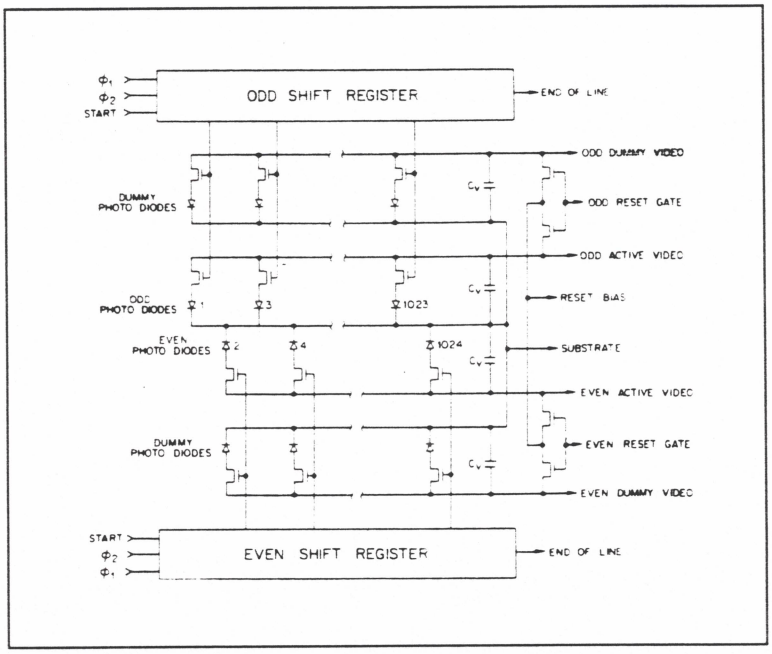


Figure 3.35 Circuit électrique équivalent du détecteur Réticon 1024-SF.

Les transistors d'adressage sont déclenchés en séquence par les registres à décalage, ce qui permet de recharger périodiquement chaque diode photosensible à une tension de 5V tout en stockant une charge Q_{sat} dans son condensateur MOS associé. Les registres à décalage sont contrôlés par des horloges multiphases qui engendrent les impulsions de départ "start". Chaque signal "start" initie la lecture des photodiodes, dont la vitesse est déterminée par la fréquence d'horloge (1MHz, 1µs). Quant au temps d'intégration, il est lié à la durée entre deux "start" ($\Delta t > 1ms$).

Pendant ce temps, la charge de chaque condensateur est détruite par le photo-courant inverse généré par la lumière incidente et traversant la photodiode associée. Cette charge doit être remplacée lors de la lecture suivante. Le signal vidéo est donc un train de 1024 signaux transitoires de charge capacitive directement proportionnelle à la quantité de lumière reçue.

4.2.3) Electronique associée à la barrette

Deux cartes électroniques, associée à la barrette, génèrent les signaux d'horloge et opèrent une mise en forme du signal vidéo. A la sortie des cartes électronique de gestion de la barrette, on dispose des signaux suivants:

- le signal "start", qui est le signal de début de lecture de la barrette
- le signal d'horloge, dont chaque impulsion correspond à la lecture d'une photodiode
- le signal vidéo, qui représente de manière analogique l'éclairement reçue par la barrette
- le signal de synchronisation, permettant de synchroniser certains appareils annexes à une lecture de la barrette
- le signal "end of scan" , qui est le signal de fin de lecture.

4.2.4) Le système d'acquisition des signaux

Le plus grand intérêt du spectrographe numérique, est l'acquisition et l'enregistrement, en temps réel, des signaux rendant compte du spectre lumineux reçu par la barrette de photodiode, ceci avec une grande sensibilité.

L'électronique de gestion de l'expérience envoie, toutes les 5ms, à la barrette de photodiode un ordre de lecture, afin de maintenir un bruit thermique constant. Deux acquisitions du signal sont alors réalisées. La première permet d'enregistrer le bruit de fond, juste avant le déclenchement de l'expérience, tandis que la seconde est commandée après l'excitation du milieu actif à étudier.

Le rôle de la chaîne d'acquisition est donc d'échantillonner, de numériser, et d'enregistrer les signaux issus de l'expérience. Les signaux délivrés par l'électronique associée à la barrette sont constitués d'un train de 1024 impulsions consécutives de 1ms comprises entre 0V et -3V.

L'acquisition des données est effectuée à l'aide d'un ou deux enregistreurs de transitoires LRS-2256-AS de la société Le Croy Research System, installés dans un châssis CAMAC (Computer Automated Measurement And Control), et gérés par un contrôleur de châssis 8901-A Le Croy. La norme CAMAC définit un mode d'interfaçage entre les enregistreurs de transitoires programmables et le châssis de base qui est lui même relié par l'intermédiaire d'un bus IEEE et d'une carte HPIB à un micro-ordinateur Kenitec-386-SX.

Après avoir reçu un signal de déclenchement issu de l'électronique de gestion de l'expérience[3.5], l'enregistreur de transitoires procède à la conversion, puis bloque sa mémoire. Il génère alors un signal LAM (Look At Me) sur le bus CAMAC. Le contrôleur, s'il y est autorisé, met alors la ligne SRQ (Service ReQuiest) à 1 sur le bus IEEE, et les données sont transférées sous forme d'octets à l'ordinateur, qui les convertit en valeurs entières et les stocke dans un fichier.

La figure 3.36 est une représentation schématique de l'ensemble de l'électronique de gestion et d'acquisition de données relative au dispositif expérimental d'étude des émissions VUV.

Le programme de traitement des données est le dernier élément de la chaîne d'acquisition. Il a été créé et développé à l'IMFM[3.6], et il est donc très facile à modifier selon nos besoins. Il est écrit en MS-PASCAL afin de disposer de la bibliothèque de macro-instructions fournie par Hewlett-Packard.

4.2.5) Réglage et étalonnage de la barrette de photodiodes

Le réglage et l'étalonnage de l'OMA (Optical Multichannel Analyser) est indispensable pour pouvoir travailler sur les spectres d'émission VUV. Ce réglage et cet étalonnage s'effectuent avec le spectromètre fixé aux cellules d'expériences.

Seul le domaine VUV (100-200nm) est concerné ici. Une lampe spectrale au Deutérium de marque Hamamatsu, dont le spectre d'émission présente des raies intenses à 121,6nm, 126,0nm, 155,8nm, 158,8nm et 161,2nm, est donc utilisé.

La méthode de réglage est tout à la fois simple et délicate. Les valeurs théoriques de la distance et de l'angle de focalisation, pour une longueur d'onde centrale sont connues. Pour l'étalonnage avec la lampe au Deutérium, dont les deux raies extrêmes sont à 121,6nm et 161,2nm, nous réglons le réseau du monochromateur pour une longueur d'onde centrale de 140nm, ce qui

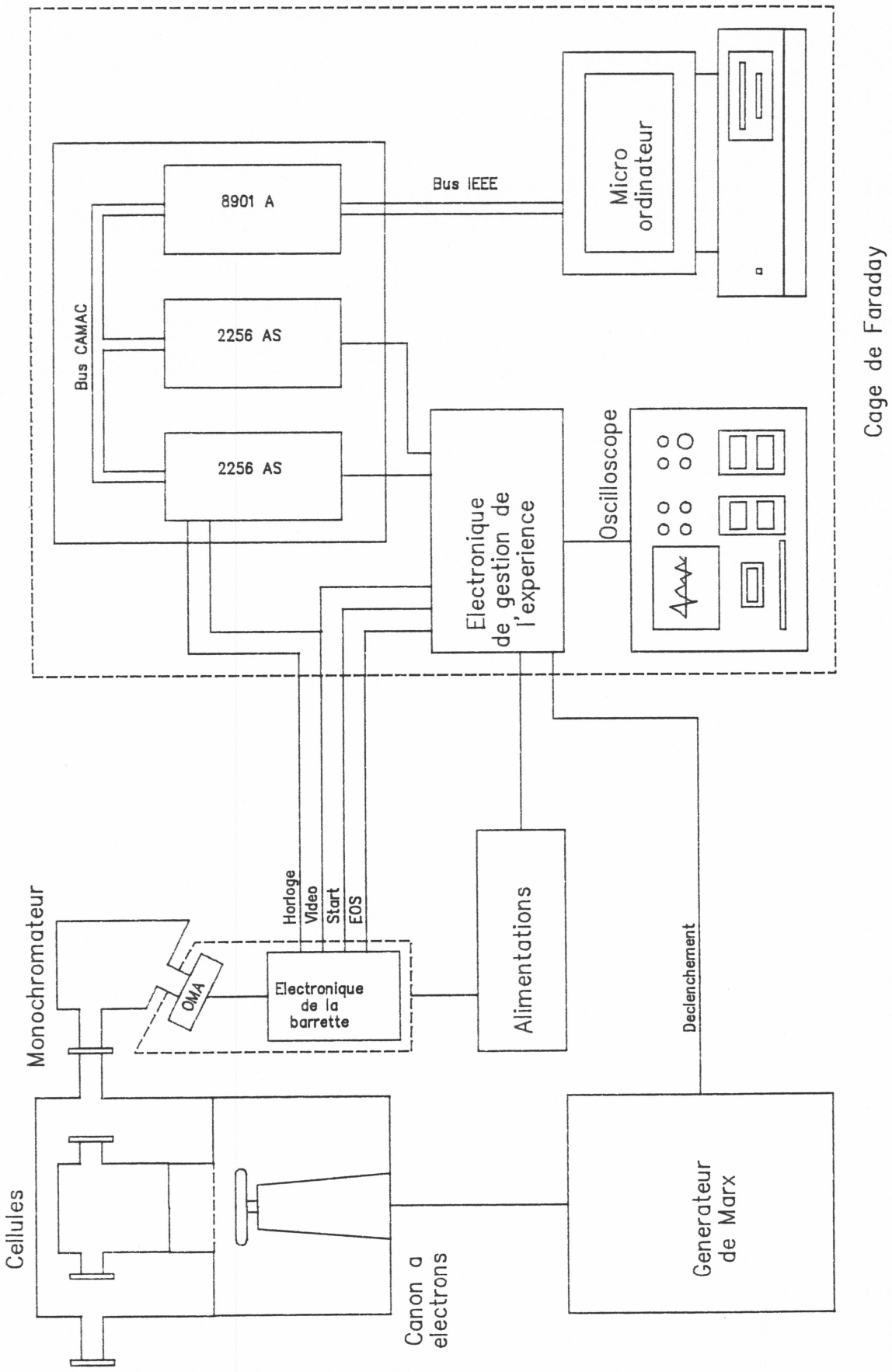


Figure 3.36 Représentation schématique de l'ensemble de l'électronique de gestion et d'acquisition de données relatives au dispositif expérimental d'étude des émissions VUV.

correspond à une distance r_d=188,1mm, et à un angle α_d=28,09° pour le positionnement de l'OMA. Dans un premier temps, l'OMA est réglé de façon approximative avec ces valeurs, puis un premier spectre est enregistré. Nous procédons ensuite à de faibles variations de ces valeurs afin d'optimiser le réglage de l'OMA, et obtenir le "meilleur" spectre.

Les influences des réglages linéaires et angulaires sont les suivants:

- une distance supérieure ou inférieure à celle de focalisation introduit une perte de résolution importante, voir à un aplatissement du spectre, surtout pour les raies peu intenses;

- un angle différent par rapport à celui de focalisation introduit un décalage des raies et une perte de résolution sur les extrémités du spectre.

La figure 3.37 représente le spectre d'émission de la lampe au deutérium obtenu après l'optimisation du positionnement de l'OMA.

5) Les problèmes de bruits électromagnétiques et d'émission de rayons X

Dès les premières observations des émissions de fluorescence des dimères de gaz rare, on s'est aperçu que l'ensemble du dispositif de détection des émissions VUV était très sensible aux parasites électromagnétiques et aux émissions de rayons X. Les parasites électromagnétiques proviennent de la commutation haute tension se produisant dans le générateur de Marx, ainsi que des différents appareils électriques utilisés au laboratoire. Les émissions de rayons X sont inhérentes à l'utilisation d'un canon à électrons.

L'OMA, constitué de l'intensificateur-amplificateur de lumière et de la barrette de photodiodes est très sensible aux parasites électromagnétiques provenant de la commutation haute tension dans le générateur de Marx, de même que certains dispositifs de régulation et d'automatisation (boîtiers de commande de la pompe turbo moléculaire et du monochromateur, régulateurs de température, etc. ...). Le photomultiplicateur VUV, quant à lui, est sensible aux émissions de rayons X créés par le canon à électrons.

Une solution a été trouvée pour atténuer chacun de ces bruits. L'utilisation de plusieurs épaisseur (1cm) de plomb autour du photomultiplicateur, et au niveau du canon à électrons, permet d'atténuer considérablement le bruit dû aux rayons X (pour une tension d'alimentation du photomultiplicateur de 1,8kV, le bruit X est passé de 300mV à 10mV). Les bruits électromagnétiques hautes-fréquences sont très fortement atténués en plaçant les différents détecteurs et boîtiers de commande dans des cages de faraday reliées à la masse.

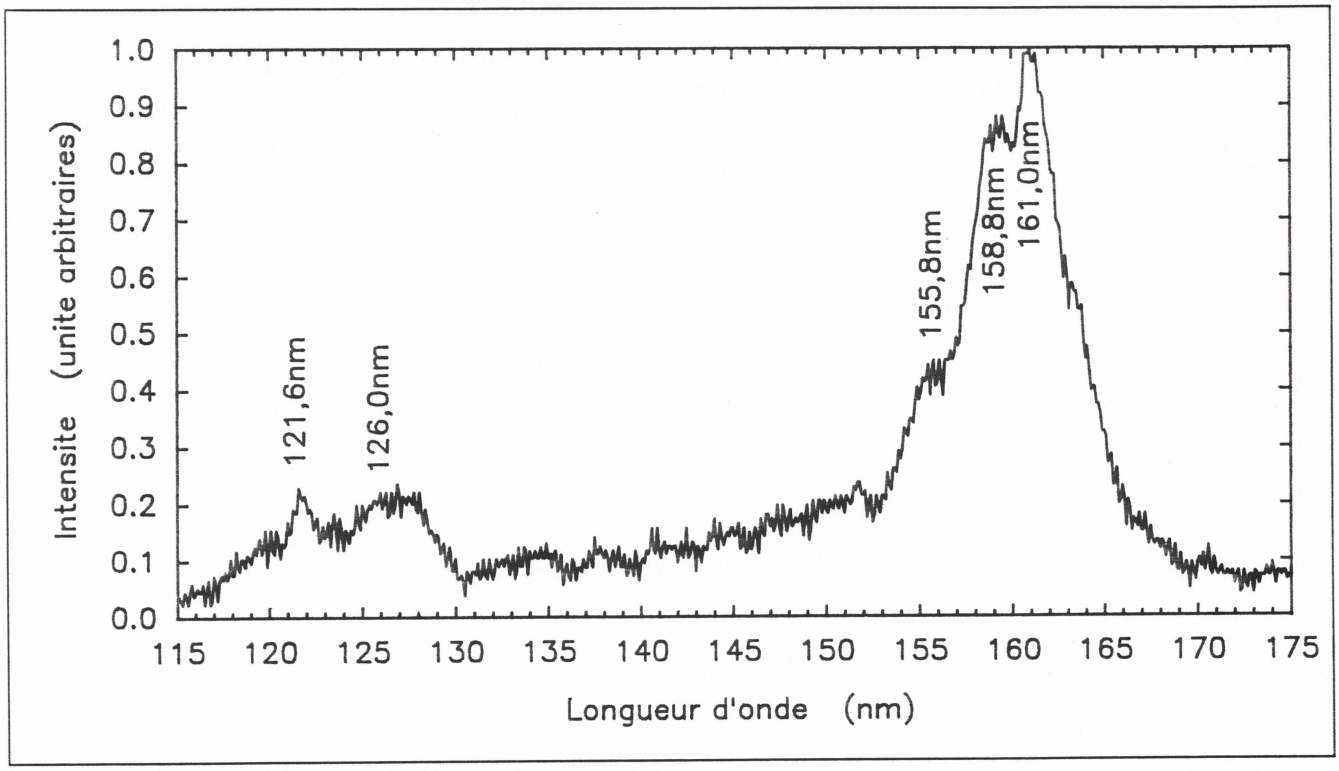


Figure 3.37 Spectre d'émission de la lampe au deutérium obtenu après l'optimisation du réglage de l'OMA.

CHAPITRE II

POTENTIELS D'INTERACTION DES SYSTEMES IONIQUES GAZ RARE / ALCALIN

POTENTIELS D'INTERACTION DES SYSTEMES IONIQUES GAZ RARE/ALCALIN

I) INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré aux différentes méthodes de calcul théorique des courbes de potentiel concernant les systèmes ioniques gaz rare/alcalin $(RgA)^+$. On se propose ici d'indiquer les possibilités, et les limites des méthodes de détermination des courbes de potentiel donnant l'évolution des niveaux d'énergie de la molécule en fonction de la distance internucléaire.

Le calcul des courbes de potentiel fournit des résultats pour guider l'interprétation des résultats expérimentaux et orienter l'étude expérimental. De plus, les courbes de potentiel sont à la base de la modélisation des processus cinétiques conduisant à la formation des états moléculaires depuis leurs précurseurs atomiques.

Les méthodes de calcul pour la détermination des potentiels d'interaction sont de deux types:

- les méthodes *semi empiriques*;
- les méthodes *ab-initio*.

Ces méthodes s'opposent en cela que les éléments de matrice de l'hamiltonien électronique sont calculés exactement dans le cas *ab-initio* et non pas paramétrés de manière à reproduire un ensemble de données expérimentales.

Plusieurs méthodes de calcul des potentiels d'interaction ont été utilisées pour les molécules ioniques $(RgA)^+$, dans le but d'évaluer les énergies de liaisons et les distances internucléaires d'équilibre. Steigerwald[2.1] a utilisé un modèle de potentiel de Rittner modifié, tandis que Mantel et Langhoff[2.2] ont mis en oeuvre une méthode pseudo-potentiel tenant compte du couplage spin-orbite et approchant à 2% près les résultats expérimentaux.

Très récemment, Balasubramanian[2.3] a mis au point une méthode de calcul *ab-initio* des molécules ioniques $(RgA)^+$, en tenant compte ou non du couplage spin-orbite, et se plaçant donc dans les cas de Hund (a) ou (c).

II) STRUCTURE DE LA MOLECULE IONIQUE $(XeRb)^+$

L'ion moléculaire $(XeRb)^+$ a été choisi comme étant un des meilleurs candidats pour une analyse de la faisabilité d'une cinétique laser, à cause de sa production de fluorescence élevée. La disponibilité d'optiques appropriées, la haute intensité de l'émission de $(XeRb)^+$ par rapport à d'autres molécules ioniques $(RgA)^+$, les sections efficaces de photoionisation faibles du rubidium à 164nm, ont constitué d'autres critères de sélection pour le choix de ce système. Le groupe dirigé par Sauerbrey travaille également sur un tel système[2.3],[2.4],[2.5],[2.6].

Le tableau 2.1 représente la liste des états moléculaires ioniques possibles, établie à partir de la configuration et de l'état électronique des espèces dissociées[2.3].

L'état fondamental dissocié $XeRb^+$ de la molécule ionique $(XeRb)^+$, corrélé à l'état asymptotique $Xe(^1S_0)+Rb^+(^1S_0)$ est, sans ambiguïté, l'état $^1\Sigma^+$ (ou 0^+), qui d'après Viehland[2.7] doit être très faiblement lié (D_e=0,18eV, R_e=3,5Å), du fait de l'interaction de polarisation entre l'atome Xe et l'ion Rb^+.

Les états excimères liés Xe^+Rb de la molécule ionique $(XeRb)^+$ résultent de la combinaison d'un ion $Xe^+(^2P_{3/2})$ ou $Xe^+(^2P_{1/2})$ avec un atome $Rb(^2S_{1/2})$. Ces états moléculaires se désexcitent radiativement vers l'état moléculaire ionique $XeRb^+$, et l'énergie de cette transition est de l'ordre de la différence entre les énergies d'ionisation des atomes Xe et Rb: d'après les données du tableau 1.6, cette énergie peut être estimée à environ 8eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de l'ordre de 150nm.

La configuration électronique de l'ion Xe^+ est $5p^5(^2P)$, et celui de l'atome Rb est $5s^1(^2S)$. D'après les éléments de spectroscopie moléculaire rappelées en annexe I, on observe que la valeur absolue Λ de la projection M_L du moment orbital **L** de la molécule sur l'axe de symétrie peut prendre les valeurs 0 et 1, et que la valeur absolue Σ de la projection M_S du spin **S** de la molécule) peut prendre les valeurs 0 ou 1. De ce fait, la valeur absolue Ω de la projection M_J du moment cinétique total **J**, pourra prendre les valeurs 0, 1, ou 2.

Deux schémas de couplage sont en général choisis pour représenter les états moléculaires possible, le choix étant guidé par l'importance de l'interaction entre le moment angulaire orbital **L** et le moment de spin **S** par rapport au couplage de chacun de ces moments avec l'axe internucléaire: il s'agit des couplages (a) et (b) de Hund.

Dans le cas du couplage (a) de Hund (ou couplage de type **Λ-S**), l'interaction de L et S avec l'axe internucléaire est forte, et les états moléculaires sont caractérisés par la quantité Λ. Ce type de couplage est généralement utilisé pour la notation des états calculés avant la prise en compte du

couplage spin-orbite.

Dans le cas du couplage (c) de Hund (ou couplage de type **ω-ω**), l'interaction entre **L** et **S** devient importante par rapport à l'interaction de ces derniers avec l'axe internucléaire. La classification de ces états se fait suivant la valeur de la quantité Ω. Cette représentation sera utilisée pour la notation des états résultants du calcul incorporant un opérateur de spin-orbite.

La notation spectroscopique des états moléculaires suivant le type de couplage, ainsi que les règles de sélection pour une transition dipolaire, sont rappelées dans l'annexe I. Le tableau 2.2 représente, pour les couplages **Λ-S** et **ω-ω**, la liste des états moléculaires ioniques possibles de la molécule ionique $(XeRb)^+$ en fonction de la configuration électronique moléculaire.

Les énergies de dissociation D_e, ainsi que les distances internucléaires d'équilibres R_e, ne sont pas connues avec précision pour ces molécules ioniques, cependant une estimation en est possible en procédant par analogie avec d'autres molécules. Par exemple, les molécules ioniques Xe^+Rb et $XeRb^+$ possèdent respectivement la même structure électronique que les molécules neutres RbI et XeKr. L'énergie de dissociation de Xe^+Rb doit certainement être plus faible que l'énergie de liaison ionique de la molécule isoélectronique RbI. De plus, l'énergie de liaison de la molécule Xe^+Rb doit être plus élevée que celle de XeKr, puisque la polarisabilité de l'atome alcalin Rb, est bien plus élevée que celle de l'atome de gaz rare Kr. La distance internucléaire d'équilibre, ainsi que l'énergie de dissociation, doivent êtres similaires à celles de l'ion alcalin diatomique $(RbCs)^+$. Les valeurs données dans le tableau 2.3 permettent de vérifier ces hypothèses[2.6].

La valeur expérimentale de l'énergie de liaison de la molécule Xe^+Rb a été déterminée par Fiedler[2.8], en retranchant l'énergie d'ionisation du rubidium (4,18eV) et l'énergie (expérimentale) de la transition (7,575eV à 164,1nm), de l'énergie d'ionisation du xénon (12,13eV), et en ajoutant l'énergie de liaison de l'état inférieur. Cette valeur, certainement comprise entre les valeurs des énergies de liaison des molécules Xe^+Kr et RbI, doit être de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison de $(CsRb)^+$. C'est afin de mieux comprendre les configurations des orbitales moléculaires des états supérieurs, qu'il est nécessaire de calculer les courbes de potentiel des états de la molécule $(XeRb)^+$.

L'électron ns de l'atome Rb, qui a une probabilité de présence (module carré de la fonction d'onde) plus grande près de l'ion Rb^+ que près de l'ion Xe^+, est le principal responsable de la liaison de la molécule Xe^+Rb. De plus, cet état moléculaire est fortement lié, du fait de la grande polarisabilité de l'atome Rb en présence de l'ion Xe^+ (cf. chapitre I).

Il faut cependant remarquer, que dans le cas des gaz rares légers et des alcalins lourds, l'état asymptotique $Rg^*(ns)+A^+$ est énergétiquement inférieur à l'état asymptotique de Rg^+A. Les molécules ioniques corrélées à ces états peuvent donc être instables par prédissociation. Dans le

Etats moléculaires ioniques	Espèces dissociées	Configuration des espèces dissociées	Etats électroniques des espèces dissociées	Energie (cm^{-1})
$^1\Sigma_0{}^+$	$Xe+Rb^+$	$5p^6 + 4p^6$	$^1S_0 + {}^1S_0$	0
$^3\Pi_2$, 1, 0^-, 0^+	$Xe^+ + Rb$	$5p^5 + 4p^6 5s1$	$^2P_{3/2} + {}^2S_{1/2}$	64 128
$^3\Pi_2$, 1, 0^-	$Xe^* + Rb^+$	$5p^5 6s + 4p^6$	$^3P_2 + {}^1S_0$	67 068
1, $^1\Pi_0$	$Xe^* + Rb^+$	$5p^5 6s + 4p^6$	$^3P_1 + {}^1S_0$	68 045
1, 0^-, 0^+	$Xe^+ + Rb$	$5p^5 + 4p^6 5s^1$	$^2P_{1/2} + {}^2S_{1/2}$	74 665
0^-	$Xe^* + Rb^+$	$5p^5 6s + 4p^6$	$^3P_0 + {}^1S_0$	76 197
1	$Xe^* + Rb^+$	$5p^5 6s + 4p^6$	$^1P_1 + {}^1S_0$	77 185

Tableau 2.1 Etats moléculaires ioniques possibles de $(XeRb)^+$ en fonction de la configuration et des états électroniques des espèces dissociées[2.3].

Configurations électroniques	Etats moléculaires	
	Couplage **Λ-S**	Couplage **ω-ω**
$1\sigma^2 2\sigma^2 \pi^4$	$^1\Sigma+$	0^+
$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma\pi^3$	$^3\Pi$ $^1\Pi$	2, 1, 0^-, 0^+ 1
$1\sigma^2 2\sigma^3 \sigma\pi^4$	$^1\Sigma+$ $^3\Sigma+$	0^+ 1, 0^-
$1\sigma^2 2\sigma^2 \pi^3 \pi$	$^3\Delta$ $^1\Delta$ $^3\Sigma-$ $^1\Sigma-$ $^3\Sigma+$ $^1\Sigma+$	3, 2, 1 2 0^+, 1 0^- 0^-, 1 0^+

Tableau 2.2 Configurations électroniques de la molécule ionique $(XeRb)^+$, et états moléculaires en résultant[2.3].

Molécule ionique	D_e (eV)	R_e (Å)
Xe^+Rb	0,55	4,8
Xe^+Kr	0,37	
RbI	3,3	3,18
$(CsRb)^+$	0,60	4,6
$XeRb^+$	0,13	3,9

Tableau 2.3 Comparaison des énergies de dissociation D_e, et des distances internucléaires d'équilibre R_e, pour les molécules ioniques $(XeRb)^+$ et des molécules similaires[2.6].

Rg^*+A^+ (eV)	Cs	Rb	K	Na	Li	*
A^{+*} (eV)	13,35	15,72	20,2	32,9	35,18	Rg^+ (eV)
Xe	12,23	12,51	12,68	13,47	13,73	12,13
Kr	13,83	14,11	14,28	15,07	15,33	13,99
Ar	15,47	15,75	15,92	16,71	16,97	15,76
Ne	20,55	20,83	21,00	21,79	22,05	21,56
He	23,76	24,04	24,21	25,00	25,26	24,58

Tableau 2.4 Etude de stabilité pour les molécules ioniques $(RgA)^+$[2.6].

tableau 2.4 sont indiquées les énergies des états inférieurs de A^{+*} et Rg^*, ainsi que les énergies de première ionisation des gaz rares et des alcalins. On peut voir que pour les systèmes He/Cs, He/Rb, He/K, Ne/Cs, Ne/Rb, Ne/K, Ar/Cs, Ar/Rb, et Kr/Cs, les valeurs asymptotiques de l'énergie de $Rg+A^{+*}$, et/ou de Rg^*+A^+, sont inférieures à celle de l'énergie d'ionisation de l'atome de gaz rare. Ces molécules sont certainement instables. Pour les systèmes gaz rare lourd/alcalin léger, les molécules ioniques Rg^+A sont stables. Jusqu'ici les excimères ioniques Kr^+Cs, Ar^+Rb, Ar^+Cs, et Kr^+Cs ont été observés par Langhoff[2.8], et les excimères ioniques Xe^+Rb, Kr^+Rb, et Xe^+Cs par Sauerbrey[2.4] et nous même.

III) POTENTIELS D'INTERACTION

1) Introduction

Dans la plupart des problèmes atomiques, moléculaires, et de l'état solide, on considère les électrons de valence, et les électrons du "coeur". Il est alors naturel de vouloir réduire les problèmes de systèmes à m électrons (m étant très grand), à celui d'un problème à n électrons, où n est le "petit" nombre d'électrons de valence. La fonction d'onde de ce système à m électrons résulte, dans l'approximation de Hartree-Fock, d'un déterminant constitué par les fonctions d'ondes des électrons de valence et du "coeur", celles ci étant orthogonales. Or le "coeur" peut contenir plusieurs électrons, et l'orthogonalisation peut conduire à plusieurs difficultés mathématiques. La méthode pseudo-potentiel contourne ces difficultés, car au lieu d'orthogonaliser les fonctions d'ondes des électrons de valence, on introduit un "pseudo-potentiel" dans l'équation des électrons de valence. Ce potentiel répulsif a le même effet que l'orthogonalisation: il garde les électrons de valence en dehors du "coeur", c'est à dire que ce potentiel satisfait au principe de Pauli en ce qui concerne les électrons de valence. La formulation de ce type de pseudo-potentiel a été reprise par Szasz et Mc. Ginn[2.9].

Ce type de pseudo-potentiel est donc particulièrement adapté à un système ayant des électrons de valence en interaction avec le "coeur" de ce système. Une grande simplification en résulte: les fonctions d'onde des électrons du "coeur" ne sont pas prises en compte pour le calcul, car les interactions sont remplacées par un pseudopotentiel d'interaction globale.

2)Potentiel de Rittner

Le modèle de potentiel de Rittner (cf. chapitre 1) est le plus simple à utiliser pour le calcul des énergies de liaison d'une molécule diatomique ionique. Cette approche semi-classique qui ne

tient pas compte du couplage spin-orbite, a été utilisé pour le calcul des courbes de potentiel des systèmes ioniques alcalin/halogène et gaz rare/halogène par Steigerwald[2.1], Sauerbrey[2.10], Langhoff[2.11], et Kubodera[2.12].

Dans ce modèle, les atomes et les ions sont traités comme des sphères polarisables. Pour un système constitué d'un atome neutre **A** et d'un ion **I**, l'énergie, qui est fonction de la distance internucléaire de séparation R, est la somme de trois termes:

$$E(R) = E_{BM}(R) + E_D(R) + E_I$$

$E_{BM}(R)$ représente le terme d'interaction répulsive de Born-Mayer, donnant l'énergie de répulsion entre l'atome **A** et l'ion **I** à faible distance internucléaire de séparation:

$$E_{BM}(R) = C\exp\left(-b(R - R_e)\right)$$

où les constantes C et b sont les paramètres de Born-Mayer donnés par Abrahamson[2.13], et R_e la distance internucléaire d'équilibre.

$E_D(r)$ est l'énergie du moment dipolaire induit de l'atome neutre **A**, produit par le champ coulombien de l'ion **I**:

$$E_D(R) = -\frac{1}{2}\frac{\alpha}{4\pi\,\varepsilon_0\,R^4}\,\varepsilon(R)$$

où α est la polarisabilité statique de l'atome neutre **A**, donnée par Radzig et Smirnov[2.14].

$\varepsilon(R)$ est un facteur de correction[2.1] tenant compte des interactions entre noyaux. Pour des distance internucléaire inférieures au rayon d'action R_0 des deux atomes $\varepsilon(R)$ décroît. Pour tenir compte de cet effet, Patil[2.15] suggère que ce facteur de correction peut s'écrire:

$$\varepsilon(R) = \frac{\int_0^R |\Phi(r)|^2\, r^2\, d^3r}{\int_0^\infty |\Phi(r)|^2\, r^2\, d^3r}$$

Dans cette relation $\Phi(r)$ est la fonction d'onde de Hartree-Fock pour l'électron polarisé.

Toutefois, une relation plus simple est proposée par Warwar[2.16]:

$$\varepsilon(R) = \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \text{ si } R < R_0 \qquad \varepsilon(R) = 1 \text{ si } R > R_0$$

Le dernier terme E_I est l'énergie d'ionisation de l'ion **I**.

Des potentiels de ce type ont été calculés par Steigerwald[2.1] pour les molécules ioniques $(XeCs)^+$ et $(XeRb)^+$. Les énergies de liaison calculées par ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, tandis que les valeurs calculées des longueurs d'ondes dévient des résultats expérimentaux de moins de 10%.

Cette approche semi classique semble constituer une bonne méthode pour une première estimation des potentiels d'interaction.

3) Méthode "Quantique" de Hartree-Fock

Selon Millar[2.6], Warwar[2.16] utilise, pour le calcul des courbes de potentiel des molécules ioniques $(RgA)^+$, un traitement similaire à celui utilisé pour l'ion moléculaire H_2^+, à savoir la méthode "quantique" de Hartree-Fock ou **QM** (Quantum Method). Les fonctions d'ondes utilisées pour ce calcul de perturbation ont été calculées, et sont donc tabulées[2.17].

L'excimère ionique Rg^+A est considéré comme étant un système à deux centres, formés par les ions $Rg^+(np^5)$ et $A^+(n'p^6)$, autour desquels gravite l'électron $(n'+1)s$ de l'atome alcalin. L'utilisation des orbitales de Slater, c'est à dire la "combinaison linéaire des orbitales atomiques" ou **LCAO** (**L**inear **C**ombinations of **A**tomic **O**rbitals), conduit à des solutions analytiques. Du fait de la polarisation de l'atome alcalin par l'ion de gaz rare, la fonction d'onde de l'atome polarisé ne présente plus la symétrie sphérique, et s'exprime sous la forme[2.6]:

$$\Phi(r) = (1 + \xi z)\, \Phi_0(r)$$

où ξ est le paramètre variationnel. On tient ainsi compte que la fonction d'onde pour la molécule est perturbée le long de l'axe de symétrie z de la molécule. L'énergie E_e ainsi calculée est fonction du paramètre variationnel ξ, et la condition de minimisation de l'énergie $(dE_e/d\xi=0)$ donne une solution pour l'énergie électronique E_e qui est fonction de la distance internucléaire.

En utilisant la méthode de potentiel de Rittner pour les états inférieurs faiblement liés, et cette méthode, dite méthode **LCAO-QM**, pour les états supérieurs liés, Millar[2.6] a calculé les courbes de potentiels du premier état excité et de l'état fondamental, pour les molécules ioniques $(XeCs)^+$ (figure 2.1) et $(XeRb)^+$ (figure 2.2). Le tableau 2.5 donne les valeurs calculées des énergies de liaison des états inférieurs D_{inf} et supérieurs D_{sup}, ainsi que les distances internucléaires d'équilibre de ces états R_{inf} et R_{sup}, et les valeurs expérimentales connues[2.6].

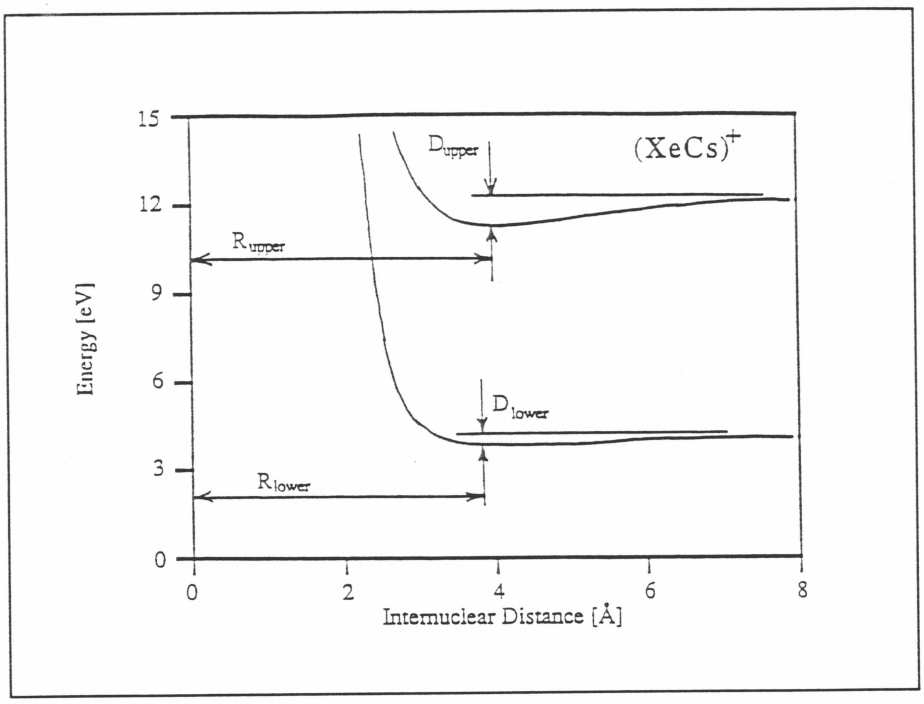


Figure 2.1 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(XeCs)^{+(2.6)}$. La courbe de l'état inférieur est calculée par un modèle de Rittner, et celle de l'état supérieur par une méthode variationnelle.

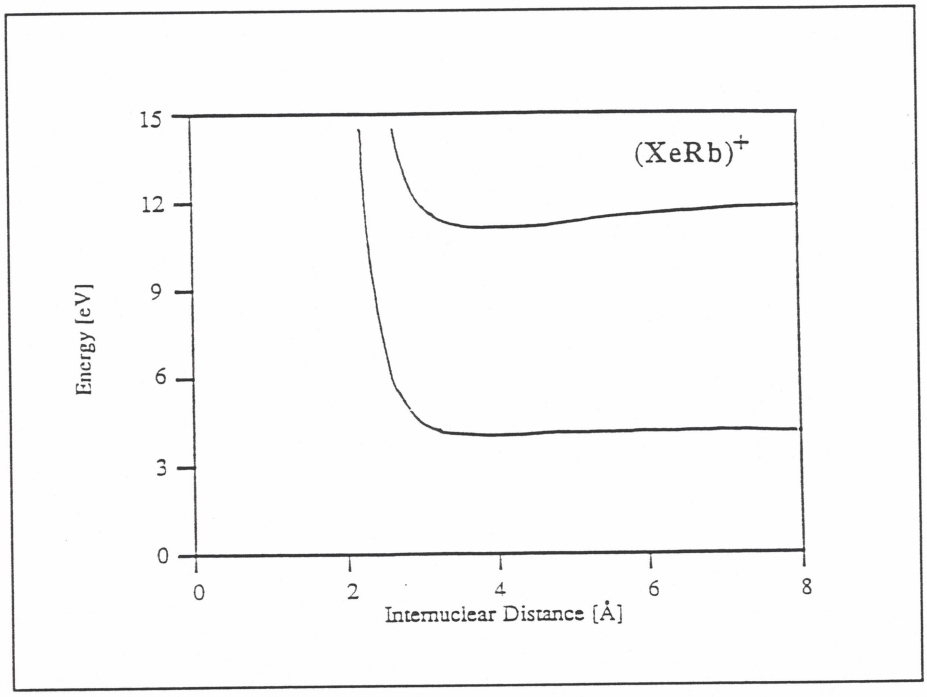


Figure 2.2 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(XeRb)^{+(2.6)}$. La courbe de l'état inférieur est calculée par un modèle de Rittner, et celle de l'état supérieur par une méthode variationnelle.

Système ionique	Théorie quantique					Potentiel de Rittner			Expérience		
$(RgA)^+$	D_{inf} (eV)	D_{sup} (eV)	R_{inf} (Å)	R_{sup} (Å)	λ (nm)	D_{inf} (eV)	D_{sup} (eV)	λ (nm)	D_{inf} (eV)	R_{inf} (eV)	λ (nm)
$(NeNa)^+$	0,01	1,03	3,49	2,91	81					2,4	
$(NeK)^+$	0,01	1,05	3,76	3,39	77					2,8	
$(NeRb)^+$	0,01	1,03	4,02	3,60	76						
$(NeCs)^+$	0,01	0,97	4,18	3,91	74					3,3	
$(ArNa)^+$	0,08	0,99	3,12	2,96	128	0,08	1,62	141	0,16	2,7	121,5
$(ArK)^+$	0,06	1,03	3,44	3,44	119	0,10	1,78	131	0,12	3,0	114,8
$(ArRb)^+$	0,04	1,02	3,70	3,65	117	0,05	0,89	116	0,09	3,4	114,1
$(ArCs)^+$	0,04	0,96	3,86	3,97	113	0,06	1,30	118	0,08	3,6	
$(KrNa)^+$	0,11	0,93	3,23	3,07	154	0,11	1,50	170	0,20	2,9	145,3
$(KrK)^+$	0,08	1,01	3,54	3,49	142	0,12	1,62	154	0,14	3,2	135,5
$(KrRb)^+$	0,06	0,99	3,81	3,70	140	0,06	0,87	138	0,12	3,5	133,8
$(KrCs)^+$	0,05	0,95	3,97	4,02	135	0,04	1,23	142	0,11	3,6	131,5
$(XeNa)^+$	0,19	0,90	3,17	3,17	197	0,40	1,39	208	0,28	3,4	182,7
$(XeK)^+$	0,13	1,00	3,49	3,54	179	0,18	1,50	196	0,17	3,4	167,1
$(XeRb)^+$	0,10	0,98	3,76	3,76	175	0,11	0,88	173	0,13	3,9	164,1
$(XeCs)^+$	0,09	0,94	3,91	4,07	168	0,09	1,20	175	0,11	4,0	159,9

Tableau 2.5 Comparaison des énergies de liaison, des distances internucléaires d'équilibre, et des longueurs d'ondes théoriques, avec les résultats obtenus expérimentalement[2.6]. D_{inf}, R_{inf}, D_{sup}, et R_{sup}, sont les énergies de liaison des états inférieurs RgA^+, et supérieurs Rg^+A.

4) Pseudo-potentiel de Hellmann

4.1) Introduction

Très récemment (1990), Mantel et Langhoff[2.2] ont proposé pour le calcul des courbes de potentiels de la molécule ionique $(RgA)^+$ deux méthodes distinctes, permettant une approche progressive du calcul des courbes de potentiel.

La première de ces méthodes ne tient pas compte des effets de couplage spin-orbite. La courbe de potentiel correspondant à l'état fondamental très faiblement lié $RgA^+(^1\Sigma^+)$ de la molécule ionique $(RgA)^+$, est déterminée directement à partir des données liées aux phénomènes de transports dans les gaz, dont les calculs ont été réalisés par Viehland[2.7], tandis que les courbes de potentiel des états excimères fortement liés $Rg^+A(^{1,3}\Sigma^+)$ sont calculées en utilisant un pseudo-potentiel de Hellmann[2.9],[2.18],[2.19].

La seconde méthode tient compte de l'interaction de spin-orbite de la molécule par l'intermédiaire d'un pseudopotentiel. On ne fera qu'aborder cette méthode de calcul, avec une présentation succincte des résultats obtenus par Langhoff[2.20].

4.2) Potentiel d'interaction pour l'état fondamental

Les potentiels d'interaction des molécules ioniques RgA^+ qui peuvent être calculés directement à partir des phénomènes de transports dans les gaz ionisés, sont fonction de la température T du gaz, et du rapport E/N de l'intensité du champ électrique sur la densité du gaz.

Le calcul des potentiels corrects est devenu possible avec le développement des théories cinétiques à deux et trois températures[2.21] - [2.25], et des techniques pour la détermination itératives des potentiels d'interaction atome-ion, à partir des données de transport[2.26], [2.27].

Viehland[2.23] a développé le programme informatique **INVERT**, qui utilise toutes ces techniques de calcul, pour déterminer les potentiels d'interaction des molécules ioniques RgA^+ en fonction de la distance internucléaire de séparation. Bien qu'aucune hypothèse sur la forme des potentiels ne soit faite dans ce programme, on suppose qu'ils sont répulsifs pour les faibles distances internucléaire de séparation, attractifs pour les grandes distances, et présentent un très faible minimum pour des distances intermédiaires. On suppose aussi que lorsqu'un ion et un atome se heurtent avec une énergie cinétique relative E_k, ils peuvent soit rebondir, soit (si E_k est inférieure à une valeur critique) rester en orbite l'un autour de l'autre pendant une durée indéterminée avec une distance de séparation particulière dépendant du paramètre d'impact initial.

Ce programme permet de calculer ainsi les potentiels d'interaction des molécules ioniques RgA^+ à partir des données des phénomènes de transport, en particulier en utilisant les mobilités (vitesse d'entraînement par unité du champ électrique) des ions et atomes qui sont connues avec une bonne précision.

La figure 2.3 représente la courbe de potentiel de l'état fondamental faiblement lié $XeRb^+(^1S^+)$ obtenue par cette méthode: la profondeur du puits de potentiel (énergie de liaison) est de l'ordre de 0,18eV et la distance internucléaire d'équilibre de 3,49Å.

4.3) Pseudo-potentiel de Hellmann pour les états excités

Dans le cas des molécules ioniques Rg^+A, la liaison est principalement le fait du seul électron **ns** de l'atome alcalin, dont la probabilité de localisation entre les ions A^+ et Rg^+ est grande: un état fortement lié Rg^+A est ainsi créé par interaction d'échange. L'électron de valence **ns** se déplace dans le champ créé par le coeur constitué par les deux ions Rg^+ et A^+, et puisque le coeur est fortement lié, en ce qui concerne l'électron de valence, la méthode pseudo-potentiel proposée par Szasz et Mc. Ginn[2.9] semble être une méthode appropriée pour le calcul des énergies de liaison de la molécule ionique Rg^+A.

Cependant, dans le but d'améliorer le calcul des courbes de potentiel, Mantel[2.2] utilise la procédure introduite par Bellomonte[2.19] pour les ions moléculaires di-alcalins.

Le système de coordonnées choisi est celui des coordonnées ellipsoïdales (figure 2.4): le grand axe est l'axe de symétrie de la molécule, et les foyers sont occupés par les des deux ions Rg^+ et A^+. La distance internucléaire de séparation est notée R, et les distances entre l'électron de valence et les ions Rg^+ et A^+ sont notées r_{Rg} et r_A respectivement.

L'hamiltonien décrivant l'interaction entre Rg^+, A^+, et l'électron de valence, est donné par la relation (en unités atomiques):

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - V(r_{Rg}) - V(r_A) + \frac{1}{R}$$

où Δ est le laplacien, et $V(r_{Rg})$ et $V(r_A)$ les énergies potentielles de chacun des deux ions Rg^+ et A^+ respectivement.

En considérant que l'interaction entre les deux ions varie en 1/R, Bellomonte[2.19] suppose que les deux ions ne sont pas en contact, et que par conséquent l'interaction à courte portée entre eux peut être négligée. Cette hypothèse n'est plus valable pour les grandes distances internucléaires

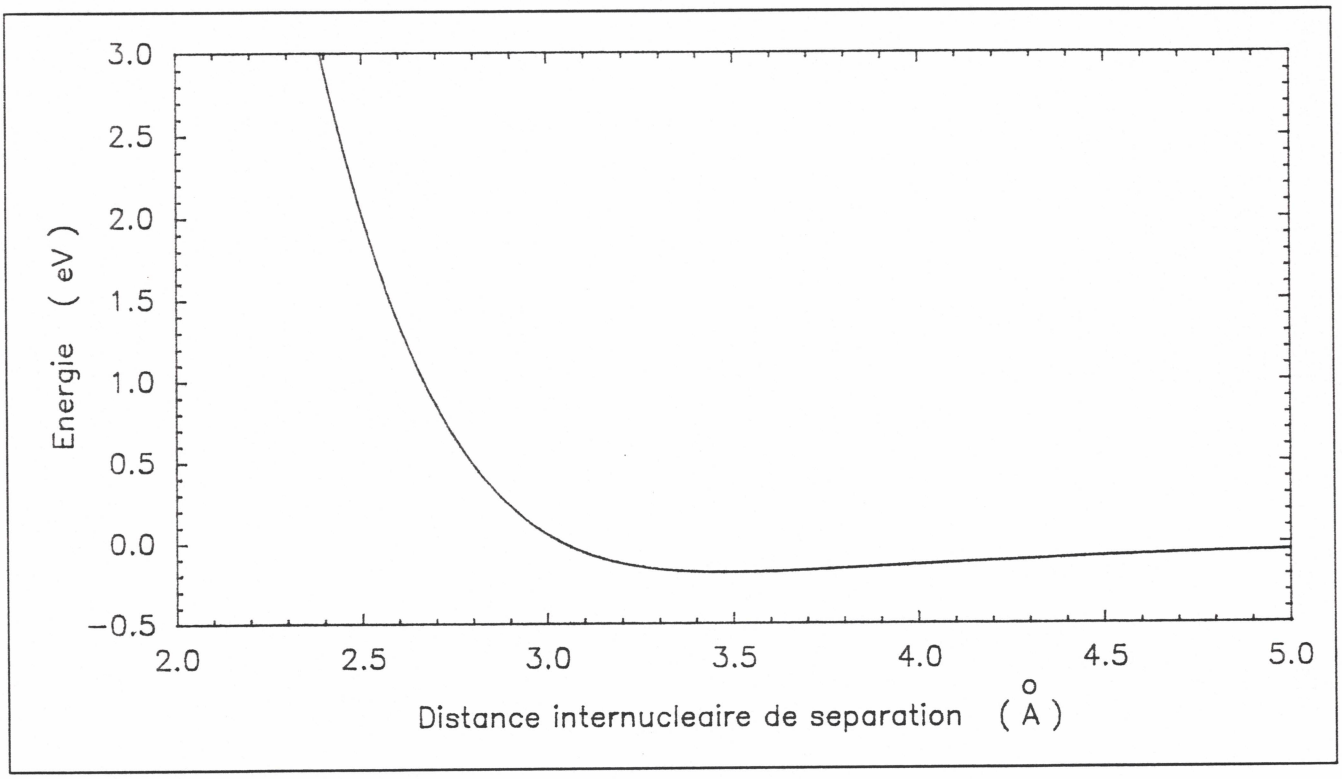


Figure 2.3 Courbe de potentiel de l'état fondamental $^1\Sigma^+$ de la molécule ionique $(XeRb)^+$[2.23].

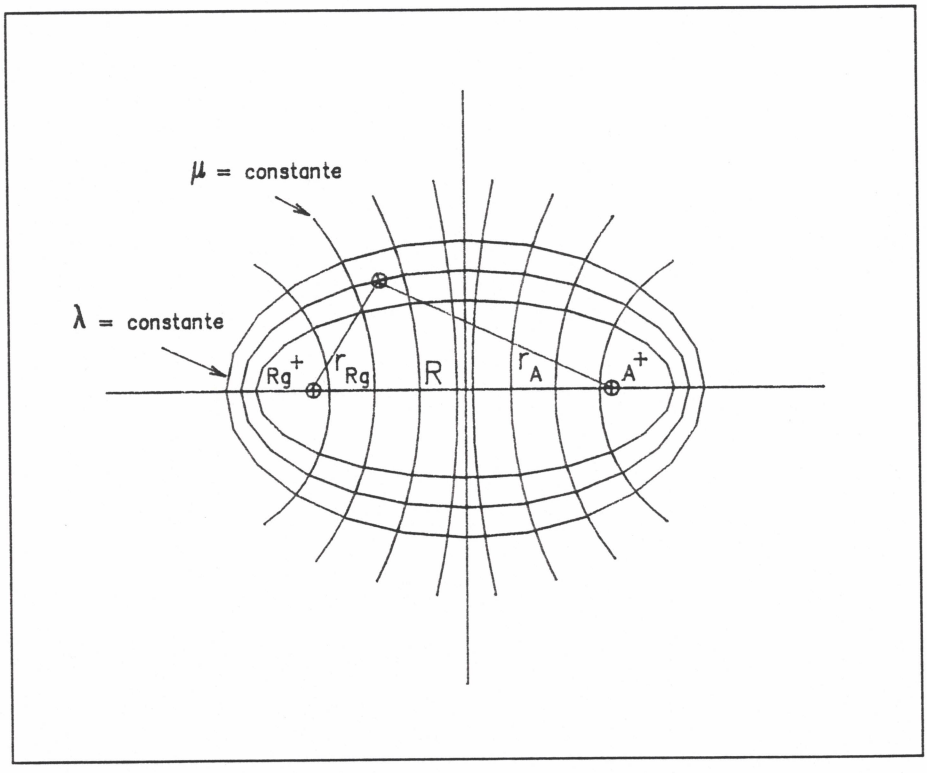


Figure 2.4 Système de coordonnées ellipsoïdales.

de séparation. Cependant cette imperfection n'est pas très importante au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre.

Le pseudo-potentiel moléculaire correct, n'est pas la somme des deux termes $V(r_{Rg})$ et $V(r_A)$, mais plutôt la somme des deux termes $V(r_{Rg},\theta_{Rg},\varphi_{Rg})$ et $V(r_A,\theta_A,\varphi_A)$ (r, θ, et φ, sont les coordonnées de l'électron dans le système de coordonnées sphériques). Cependant, le pseudo-potentiel de Hellmann dans les régions considérées se comporte comme un modèle correct, ce qui justifie cette hypothèse.

Pour décrire l'interaction entre l'électron de valence et chacun des deux ions Rg^+ et A^+, on prend un modèle de potentiel local de type de Hellmann[2.19] (en unités atomiques):

$$V(r) = -\frac{1}{r}\left(1 - Ae^{-2kr}\right)$$

où les valeurs des paramètres A et k sont calculées à partir des valeurs expérimentales de l'énergie des états excités de Rg et des états fondamentaux de A. Toutefois, la plupart des valeurs nécessaires dans le cas présent sont déjà connues[2.2],[2.9], et on a par exemple (en unités atomiques):

Rb:	$A_{Rb}=1,494$	$k_{Rb}=0,330$	Cs:	$A_{Cs}=1,371$	$k_{Cs}=0,275$
Xe:	$A_{Cs}=1,279$	$k_{Cs}=0,243$	Kr:	$A_{Kr}=1,386$	$k_{Kr}=0,292$

La fonction d'onde proposée par Bellomonte[2.19] est donnée par la relation:

$$\Phi(\lambda,\mu)=(\lambda R)^n \exp\left(-(\xi\lambda+\zeta\mu)R\right)$$

où λ et μ sont les coordonnées ellipsoïdales, ξ et ζ les paramètres variationnels, et n un entier choisi de manière à donner l'énergie minimum.

L'énergie E(R) de la molécule ionique Rg^+A, est obtenue par la méthode variationnelle en minimisant l'expression standard de l'énergie:

$$E(R)=\frac{\langle\Phi|\,H\,|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle}$$

Cette valeur de l'énergie E(R) doit satisfaire aux deux équations aux dérivées partielles:

$$\frac{dE(R)}{d\xi}=0 \qquad \frac{dE(R)}{d\zeta}=0$$

Nous avons ainsi un système de deux équations à deux inconnues, nous permettant de calculer les valeurs des paramètres variationnels ξ et ζ. Des éléments de calcul concernant cette méthode sont présentés dans l'annexe II.

Les configurations possibles des ions $Rg^+(n's^2n'p^5)$ sont $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$, et la configuration de l'atome A(ns) est $^2S_{1/2}$. Les états moléculaires possibles sont donc: $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Pi$, et $^3\Pi$. On s'intéresse plus particulièrement aux états moléculaires Rg^+A corrélés aux états asymptotiques $Rg^+(^2P_{3/2})+A(^2S_{1/2})$ (les paramètres de Hellmann considérés correspondent à ce cas de figure).

Dans le tableau 2.6 sont présentés les résultats obtenus par Langhoff[2.2]. Dans les deux premières colonnes sont données les valeurs des paramètres variationnels ξ et ζ en unités atomiques. R_e est la distance internucléaire d'équilibre, et D_e l'énergie de dissociation. La longueur d'onde théorique λ_{the}de la transition est déduite de la relation:

$$h\frac{c}{\lambda} = I_{Rg} - I_A - D_e + U_L(R_e)$$

où I_{Rg} et I_A sont les énergies d'ionisation du gaz rare et de l'alcalin, D_e est l'énergie de dissociation de la molécule Rg^+A, et $U_L(R_e)$ est l'énergie potentielle de la molécule RgA^+ à la distance internucléaire d'équilibre R_e de la molécule Rg^+A.

Cette technique de calcul, relativement simple, pour les premiers états excités des molécules ioniques $(RgA)^+$ semble donner de bons résultats. Les valeurs théoriques des longueurs d'ondes de transition sont en bon accord avec les valeurs expérimentales connues (de l'ordre de 2% environ).

4.4) Couplage spin-orbite

La méthode de calcul proposé par Mantel et Langhoff[2.20], repose sur le fait que les ions moléculaires $(RgA)^+$ sont isoélectroniques aux excimères neutres de gaz rare RgRg', et que par conséquent les structures de bandes observées sur les spectres d'émission doivent se ressembler. La méthode de calcul des courbes de potentiel tenant compte du couplage spin-orbite, proposé par Cohen et Schneider dans le cas des excimères de gaz rares[2.28], doit donc pouvoir s'appliquer pour les molécules ioniques $(RgA)^+$.

La méthode proposée par Cohen et Schneider[2.28] pour la détermination des courbes de potentiel, consiste à calculer les potentiels d'interaction en négligeant dans un premier temps les termes de couplage spin-orbite, puis à effectuer un traitement semi-empirique des effets de couplage spin-orbite. Cette procédure proposée n'étant pas perturbatrice, elle ne se limite pas uniquement au cas des couplages faibles.

Rg	A	ξ(ua)	ζ(ua)	R_e(eV)	D_e(eV)	λ_{the}(nm)	λ_{exp}(nm)
Xe	Li	0,406	0,110	4,64	0,24	189,1	189,9
	Na	0,397	0,084	4,54	0,34	185,2	182,7
	K	0,378	0,031	4,69	0,55	170,2	167,1
	Rb	0,374	0,022	4,80	0,55	166,8	164,1
	Cs	0,366	0,005	4,94	0,68	162,6	159,9
Kr	Li	0,428	0,094	4,23	0,35	148,8	149,5
	Na	0,418	0,066	4,19	0,48	146,7	145,3
	K	0,395	0,015	4,43	0,72	137,7	135,5
	Rb	0,388	0,006	4,56	0,73	135,3	133,8
	Cs	0,378	-0,010	4,71	0,87	133,3	131,6
Ar	Li	0,445	0,077	3,95	0,48	125,0	124,7
	Na	0,489	0,057	3,99	0,61	123,5	121,3
	K	0,399	0,009	4,30	0,87	117,3	114,8
	Rb	0,403	-0,012	4,42	0,88	115,6	114,1
	Cs	0,382	-0,016	4,67	1,03	114,3	113,7
Ne	Li	0,483	0,031	3,43	0,91	81,0	80,3
	Na	0,469	0,013	3,49	1,10	80,7	
	K	0,429	-0,034	3,87	1,45	78,4	
	Rb	0,419	-0,042	4,03	1,47	77,7	
He	Li	0,557	0,026	3,28	1,04	68,4	66,5
	Na	0,463	0,024	3,33	1,22	68,1	

Tableau 2.6 Valeurs des énergies de liaison et de la distance internucléaire d'équilibre pour l'état excimère $Rg^+A^{(2.2)}$, obtenues par l'utilisation de la méthode variationnelle de Hellmann. Les quantités ξ et ζ sont les paramètres variationnels.

Dans ce modèle semi-empirique les effets de couplage spin-orbite sont décrit par un pseudopotentiel de la forme:

$$V_{SO} = \sum_i \chi \, \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

où $\mathbf{l}_i$ et $\mathbf{s}_i$ sont les moments angulaire et de spin des électrons de chacun des atomes, et χ la constante de couplage dépendant des nombres quantiques principaux n_i et angulaires l_i de chacun des électrons des atomes. La seule hypothèse repose sur le fait que la constante de couplage χ, est indépendante de la distance internucléaire de séparation.

Par cette méthode Mantel et Langhoff[2.20] ont pu calculer les courbes de potentiel de l'ion moléculaire $(ArNa)^+$ correspondant à la figure 2.5. Les états correspondant à $\Omega=2$ ont été omis car les transitions dipolaires vers l'état fondamental $\Omega=0^+$ sont interdites.

5) Méthode de calcul *ab-initio*

Dans une étude très récente, Balasubramanian[2.3] a utilisé une procédure de calcul *ab-initio* des potentiels d'interaction de la molécule ionique $(XeRb)^+$. Dans le cas de la molécule ionique $(XeRb)^+$, 90 électrons devraient être pris en compte dans un calcul *ab-initio* complet, ce qui dépasse les possibilités des ordinateurs actuels. Afin de résoudre ce problème, les électrons du coeur de la molécule sont traités globalement par des techniques de pseudo-potentiels. L'utilisation d'une telle méthode, dans le cas de la molécule ionique $(XeRb)^+$, permet de ne considérer que l'interaction des 16 électrons de valence.

Tous les calculs sont réalisés en remplaçant les interactions du coeur de la molécule par un pseudopotentiel tenant compte des effets relativistes et de spin-orbite: potentiels **RECP** (**R**elativistic **E**ffective **C**ore **P**otentials). Par exemple, les électrons extérieurs de valence $5s^25p^6$ de Xe, et $4s^24p^65s^1$ de Rb, participent aux calculs des potentiels d'interaction, tandis que tous les autres électrons et les noyaux sont remplacés par les potentiels **RECP** calculés par Lajohn[2.29] suivant la méthode de Dirac-Fock.

Les interactions entre les électrons de valence sont traités suivant une méthode de calcul auto-cohérente tenant compte de 600 configurations (méthode **CASSCF**: **C**omplete **A**ctive **S**pace multi-configuration **S**elf-**C**onsistent **F**ield), suivie d'une interaction de configuration au premier ordre incluant 41250 configurations (méthode **FOCI**: **F**irst-**O**rder **C**onfiguration **I**nteraction). Ces deux procédures tiennent compte de la plupart des interactions entre les électrons. Les effets de

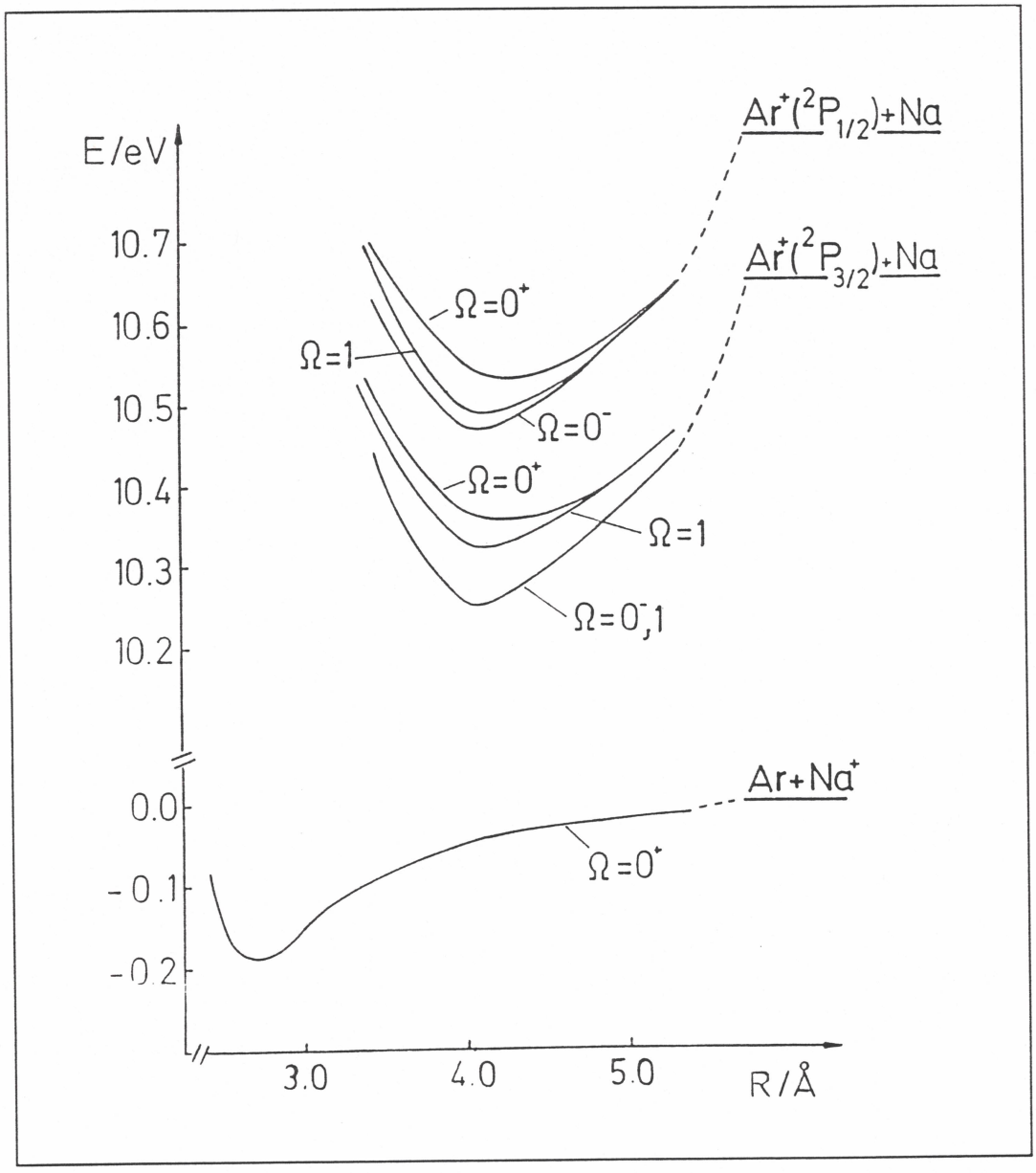


Figure 2.5 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(ArNa)^+$ obtenues en tenant compte du couplage spin-orbite[2.20]. Les états correspondant à $\Omega=2$ sont omis car les transitions dipolaires vers l'état fondamental $\Omega=0^+$ sont interdites.

couplage spin-orbite sont traités par une interaction de configuration relativiste (méthode **RCI**: **R**elativistic **C**onfiguration **I**nteraction).

Selon le tableau 2.2, qui représente les états moléculaires possibles, avec ou sans couplage spin-orbite, suivant la configuration électronique de la molécule ionique $(XeRb)^+$, l'état fondamental de la molécule ionique $(XeRb)^+$ est l'état faiblement lié $^1\Sigma^+$, résultant de la configuration électronique $1\sigma^2 2\sigma^2 2\pi^4$. Les autres états sont des états excités dont certains sont plus fortement liés que l'état fondamental.

La figure 2.6 représente les courbes de potentiel de l'état fondamental et des premiers états excités de la molécule ionique $(XeRb)^+$ obtenues en l'absence de couplage spin-orbite, en utilisant les méthodes **CASSCF-FOCI**. Comme on peut le voir sur cette figure, l'état fondamental $^1\Sigma^+$ corrélé à l'état asymptotique $Xe(^1S)+Rb^+(^1S)$ est faiblement lié, tandis que les états excités $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Pi$, et $^3\Pi$, corrélés à l'état asymptotique $Xe^+(^2P)+Rb(^2S)$ sont liés. Ces courbes sont qualitativement très pratiques pour la compréhension des observations spectroscopiques.

La figure 2.7 représente les courbes de potentiel de $(XeRb)^+$ obtenues avec la méthode **CASSCF-FOCI-RCI** en tenant compte du couplage spin-orbite. L'état fondamental est un état 0^+ très faiblement lié, correspondant à l'état $^1\Sigma^+$ en l'absence de couplage spin-orbite. Seuls les états supérieurs, corrélés aux états asymptotiques $Xe^+(^2P_{3/2})+Rb(^2S_{1/2})$, ont été calculés; les autres états supérieurs, corrélés aux états asymptotiques $Xe^+(^2P_{1/2})+Rb(^2S_{1/2})$, n'ont pas été calculés en détail à ce jour. Les termes entre parenthèses (I), (II), et (III) représentent les niveaux électroniques par ordre croissant de l'énergie.

Les tableaux 2.7 et 2.8 regroupent les constantes spectroscopiques des états moléculaires de la molécule ionique $(XeRb)^+$, avec ou sans couplage spin-orbite, obtenues par ces procédures.

Avec la procédure de calcul **CASSCF-FOCI** Balasubramanian[2.3] trouve un état fondamental $^1\Sigma^+$ très faiblement lié, et quatre états supérieurs liés: $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$, et $^3\Pi$.

L'utilisation de la méthode **CASSCF-FOCI-RCI** donne pour l'état fondamental 0^+ de $XeRb^+$, une très faible énergie de liaison de 0,072eV et une distance internucléaire d'équilibre de 4,03Å, alors que la valeur expérimentale obtenue par Radzig et Smirnov est de l'ordre de 0,13eV[2.13]. Ceci est très probablement dû au fait que le calcul de l'interaction de configuration ne se fasse qu'au premier ordre (méthode **FOCI**).

Le spectre de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$, obtenus par Millar (figure 1.22), montre l'existence de trois pics d'émission, respectivement à 162,6nm, 163,6nm, et 167,6nm. Millar[2.6] attribue ces pics d'émission aux transitions dipolaires entre les états supérieurs 1(II), 0^+(II), et 1(I) et l'état inférieur fondamental 0^+(I) (règles de sélection pour le cas (c) de

Etat	T_e (cm^{-1})	R_e (Å)	ω_e (cm^{-1})	D_e (eV)
$^1\Sigma^+$	0	4,02	36,6	0,078
$^1\Sigma^+$	73 480	5,71	35,4	0,63
$^1\Sigma^+$	74 465	5,23	40,6	0,54
$^3\Pi$	75 571	5,30	35,5	0,37
$^1\Pi$	76 172	5,49	37,4	0,26

Tableau 2.7 Propriétés spectroscopiques des états de la molécule ionique $(XeRb)^+$ sans tenir compte du couplage spin-orbite[2.3].

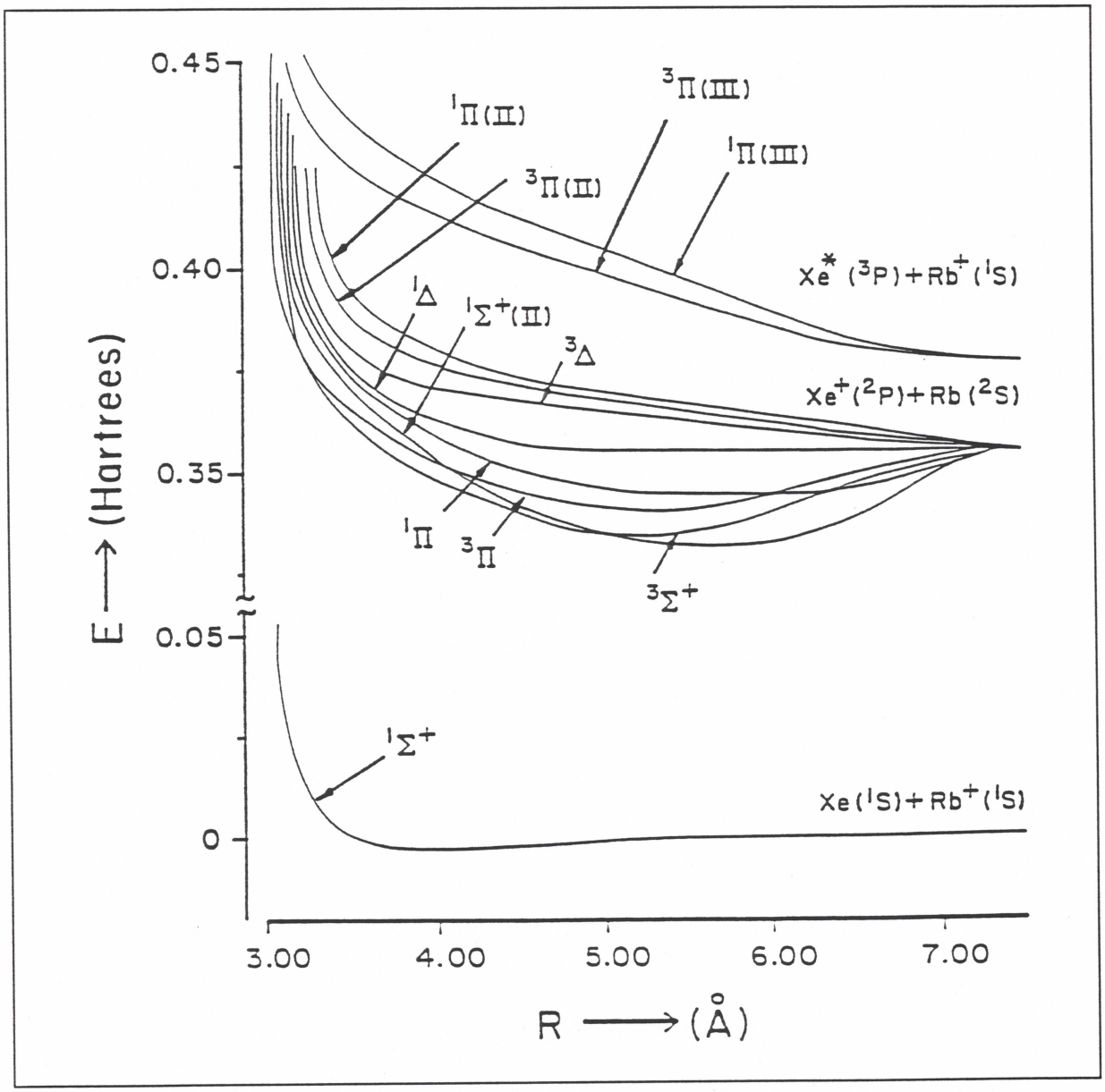


Figure 2.6 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(XeRb)^+$ obtenues par la méthode **CASSCF-FOCI**, sans tenir compte du couplage spin-orbite[2.3].

Etat	T_e (cm^{-1})	R_e (Å)	ω_e (cm^{-1})	D_e (eV)
$O^+(I)$	0	4,03	36,7	0,072
1(I)	61 923	5,48	35,7	0,30
$0^+(II)$	62 951	5,42	44,0	0,16
1(II)	64 076	5,50	36,0	0,03
0^-	64 935	5,16	48,0	0,05
$0^+(III)$	75 670	5,32	33,0	0,06

Tableau 2.8 Propriétés spectroscopiques des états de la molécule ionique $(XeRb)^+$ en tenant compte du couplage spin-orbite[2.3].

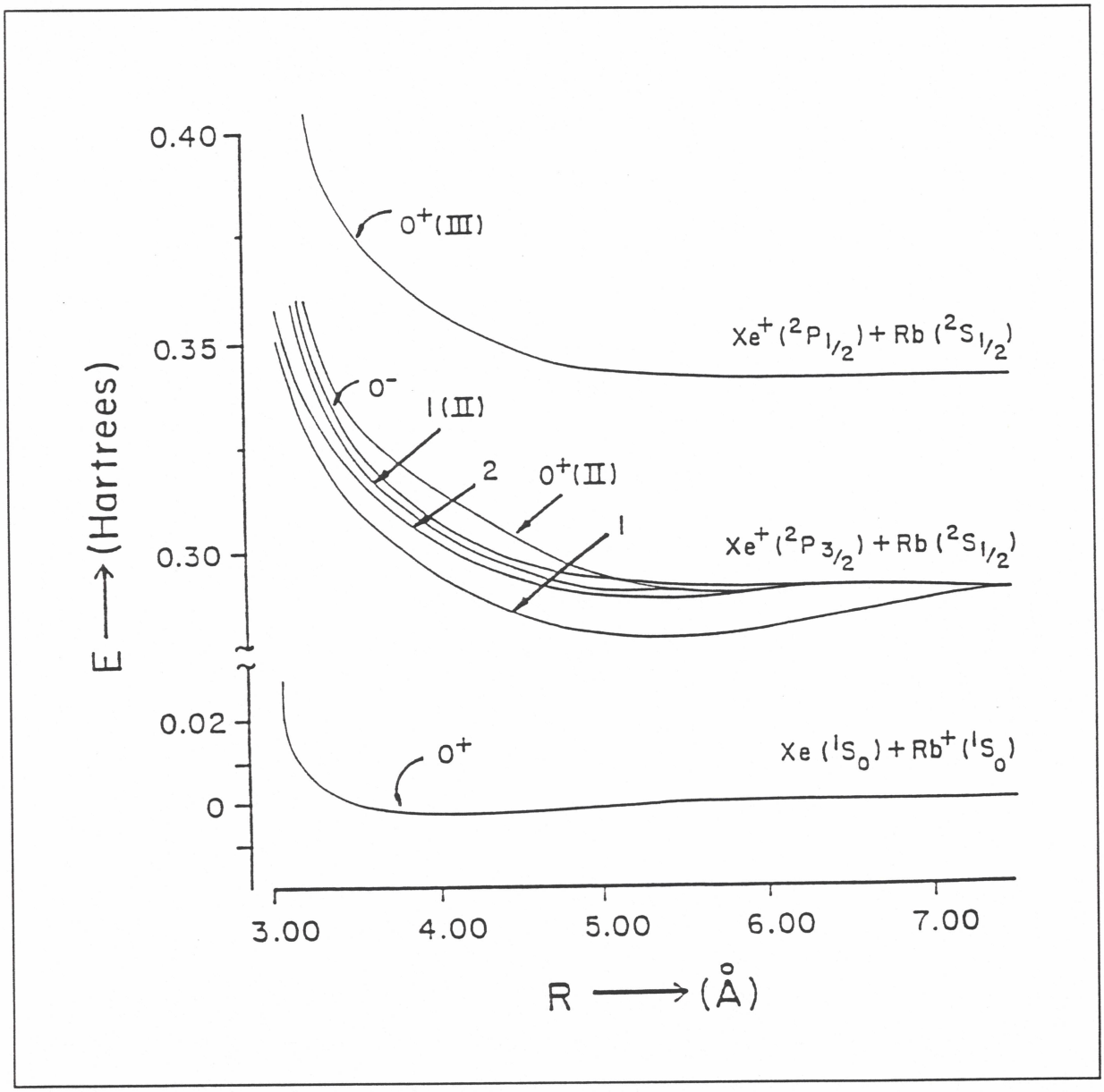


Figure 2.7 Courbes de potentiel de la molécule ionique $(XeRb)^+$ obtenues par la méthode **CASSCF-FOCI-RCI**, en tenant compte du couplage spin-orbite[2.3].

Hund: $\Delta\Omega=0, \pm1, \pm \text{---} > \pm$). Les différences entre les longueurs d'ondes calculées (156,0nm, 159,0nm, 161,5nm) et observées, provient de la procédure de calcul **FOCI**.

Par comparaison avec le couplage de type (a) de Hund, les transitions peuvent se faire entre les états supérieurs $^1\Sigma^+$(II), $^1\Pi$(I), $^1\Pi$(II), et $^1\Pi$(III) et l'état inférieur $^1\Sigma^+$ (règles de sélection pour le cas (a) de Hund: $\Delta\Lambda=0,\pm1$, $\Delta S=0$, $\pm \text{---} > \pm$).

6) Comparaison des méthodes de calcul

Le tableau 2.9 permet de comparer les paramètres spectroscopiques calculés par chacune des méthodes ainsi décrites, dans le cas de la molécule ionique $(XeRb)^+$.

Il apparait que la distance internucléaire d'équilibre pour les états supérieurs est plus grande que celle des états inférieurs, ce qui implique que la transition radiative issue de l'état supérieur se fait vers un niveau vibrationnel élevé de l'état fondamental.

Dans le cas où l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite, le meilleur résultat est obtenu par la méthode de Hellmann utilisée par Langhoff[2.2], la longueur d'onde calculée de la transition est de 166,8nm alors que la longueur d'onde observée est de 163,6nm. Les transitions dipolaires se font entre les états supérieurs $^1\Sigma^+$(II) et $^1\Pi$(I, II, III) et l'état inférieur $^1\Sigma^+$(I), avec une forte probabilité pour la transition entre les états $^1\Sigma^+$(II) et $^1\Sigma^+$(I) à 163,6nm. Il apparait que la méthode pseudo-potentiel de Hellmann, semble être simple à mettre en oeuvre, pour les calculs des courbes de potentiel sans interaction spin-orbite.

La structure étant parfaitement visible sur les spectres expérimentaux, il semble que la méthode de calcul *ab-initio* **CASSCF-FOCI-RCI**, qui tient compte de l'effet de couplage spin-orbite est plus adaptée. Toutefois,les énergies de transition calculées, sont supérieures aux valeurs expérimentales, ce qui peut s'expliquer par le calcul, au premier ordre seulement, de l'interaction de configuration. Dans ce cas, les transition dipolaires se font entre les états supérieurs 1(I), 0^+(II), et 1(II), et l'état inférieur 0^+(I) , et comme on peut le voir sur le spectre d'émission expérimental de la molécules ionique $(XeRb)^+$, avec une forte probabilité pour la transition entre les états 0^+(II) et 0^+(I) à 163,6nm, et des probabilités plus faibles pour les deux autres transitions à 162,6nm et 167,6nm.

Méthode de calcul	D_{inf}(eV)	R_{inf}(Å)	D_{sup}(eV)	R_{sup}(Å)	λ_{the}(nm)	λ_{exp}(nm)
Potentiel de Rittner[2.16]	0,11 [$^1\Sigma^+$(I)]	3,8	0,88 [$^1\Sigma^+$(II)]	3,8	173	163,6
Méthode quantique[2.16] LCAO-QM	0,10 [$^1\Sigma^+$(I)]	3,76	0,98 [$^1\Sigma^+$(II)]	3,76	175	163,1
Pseudopotentiel de Hellmann[2.2]	0,18 [$^1\Sigma^+$(I)]	3,5	0,55 [$^1\Sigma^+$(II)]	4,8	166,8	164,1
Calcul *ab-initio*[2.3] CASSCF-FOCI-RCI (couplage spin-orbite)	0,09 [0^+(I)]	4,1	0,16 [0^+(II)] 0,03 [1(II)] 0,30 1(I)]	5,42 5,50 5,48	156,0 159,0 161,5	162,6 163,6 167,6

Tableau 2.9 Paramètres spectroscopiques pour la molécule $(XeRb)^+$ obtenus par différentes méthodes de calcul, et comparaison avec l'expérience. Entre crochets les états correspondant.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DES DIMERES DE GAZ-RARE ET DES EXCIMERES IONIQUES GAZ RARE / ALCALIN

ETUDE EXPERIMENTALE DES DIMERES DE GAZ RARE ET DES EXCIMERES IONIQUES GAZ RARE / ALCALIN

I) INTRODUCTION

Le dispositif expérimental conçu et réalisé à l'IMFM, et décrit en détail dans le chapitre précédent, permet l'étude des émissions de fluorescence, dans le domaine de Schumann de l'ultraviolet de vide (100-200nm), de systèmes excimères à haute pression et haute température excités par faisceau d'électrons relativistes en régime d'impulsions longues, et relativement faible densité de courant.

Après des considérations énergétiques, la première partie est consacrée aux dimères de gaz rare (Xe_2^* et Ar_2^* en particulier). L'étude des émissions de fluorescence des dimères de gaz rares a pour but essentiel de vérifier le bon fonctionnement et d'étalonner l'ensemble du dispositif expérimental (canon à électrons, cellules, spectrographe, OMA, etc. ...) dans sa configuration finale. Cependant, l'étude du comportement de ces dimères à haute température est également intéressant en tant que telle. Cette étude est effectuée soit à température ambiante (25°C), soit à haute température (400 à 500°C). Enfin, les particularités du présent dispositif expérimental permettent de mettre en évidence certaines caractéristiques de ces émissions. L'étude des différents processus conduisant à l'émission de fluorescence, à partir des gaz rares, permet de mieux comprendre ceux engendrant les émissions des systèmes ioniques gaz rare/alcalin.

La seconde partie concerne les excimères ioniques gaz rare/alcalin. Les spectres de fluorescence des excimères Xe^+Rb et Kr^+Rb sont obtenus par l'excitation, au moyen du faisceau d'électrons relativistes pulsé, des mélanges Ar/Xe/Rb et Ar/Kr/Rb. Toutefois, les mesures sont très sensibles au comportement spatial et temporel de la densité de courant électronique, et il semble donc que les irrégularités de la source d'excitation sont suffisamment importantes pour espérer obtenir des résultats quantitatifs. On se limitera dans ce travail à la présentation des résultats obtenus, à l'interprétation des spectres d'émission observés, et à une estimation du coefficient de gain à faible signal.

II) CONSIDERATIONS ENERGETIQUES

On ne considérera ici que le cas de l'excitation d'atomes de gaz rare par des électrons très énergétiques pour des pressions jusqu'à 2 bar: on ne tiendra compte que de la distribution de l'énergie déposée par les électrons du faisceau nécessaire à la formation d'atomes excités, d'ions, et d'électrons secondaires.

Une étude très détaillée sur la redistribution de l'énergie, et sur le calcul des sections efficaces, dans de l'argon, a été réalisée par Peterson et Allen[4.1]. Du fait de la similitude des structures électroniques, des valeurs des énergies d'excitation et d'ionisation, ainsi que des sections efficaces de collision, on peut supposer que la distribution de l'énergie pour les états excités, les ions, et les électrons secondaires, est du même ordre de grandeur pour les atomes d'argon, de krypton, et de xénon.

D'après Lorents[4.2] l'énergie W nécessaire à la formation d'une paire électron-ion, peut être décrite par la relation:

$$W = \frac{E}{n_i} = \varepsilon_i + \varepsilon_{se} + \frac{n_{ex}}{n_i}\,\varepsilon_{ex}$$

où ε_{ex} est l'énergie moyenne d'excitation, ε_i l'énergie d'ionisation, ε_{se} l'énergie moyenne de l'électron secondaire et n_{ex}/n_i le rapport entre le nombre d'atomes excité et d'ions créés par les électrons relativistes du faisceau.

Si on suppose que la recombinaison des molécules est complète, le rendement R, de production des molécules excimères, peut être exprimé par la relation:

$$R = \frac{n_{ex}}{n_{ex} + n_i}\,\frac{h\nu_m}{\varepsilon_{ex}} + \frac{n_i}{n_{ex} + n_i}\,\frac{h\nu_m}{\varepsilon_i + \varepsilon_{se}}$$

où $h\nu_m$ est l'énergie moyenne de rayonnement de l'excimère.

Les résultats obtenus par Lorents[4.2] pour Ar, Kr, et Xe, sont présentés dans le tableau 4.1. La quantité R représente le rendement radiatif total dans le cas idéal où il n'y a pas désexcitation par des processus collisionnels, ou photo-absorption par le milieu.

Basov, en se basant sur les travaux de Danilychev[4.3], trouve un résultat identique dans le cas de l'argon[4.4], tandis que pour le xénon[4.5] il trouve un taux de production d'ions de 80%, soit un rendement de 50%.

Dans un mélange argon-xénon, la création des paires électron-ion et des atomes dans un premier état excité est donc gouvernée, lors de l'excitation par le faisceau d'électrons, par les processus suivants:

$$Ar + e_p \rightarrow Ar^+ + e + e_p \qquad \chi = 0{,}78 P_p / W_{Ar} \ cm^{-3} / s$$

$$Ar + e_p \rightarrow Ar^* + e_p \qquad \chi = 0{,}22 P_p / W_{Ar} \ cm^{-3} / s$$

$$Xe + e_p \rightarrow Xe^+ + e + e_p \qquad \chi = 0{,}80 P_p / W_{Xe} \ cm^{-3} / s$$

$$Xe + e_p \rightarrow Xe^* + e_p \qquad \chi = 0{,}20 P_p / W_{Xe} \ cm^{-3} / s$$

où $P_p(W/cm^3)$ est la puissance de pompage spécifique, et W_{Rg} l'énergie perdue par un électron e_p du faisceau pour la création d'une paire électron-ion. La perte d'énergie due au "stopping power" des atomes de gaz est négligée dans un premier temps.

III) LES DIMERES DE GAZ-RARES

1) Généralités

Les continua d'émission dans le domaine de l'ultraviolet du vide résultant de processus radiatifs dans les gaz rares, ont souvent fait l'objet de nombreuses recherches théoriques et expérimentales. Les émissions VUV des gaz rares font intervenir plus ou moins directement les quatre premiers niveaux atomiques excités résonnants $ns[3/2]_1$ ($^3P_1$) et $ns'[1/2]_1$ ($^1P_1$), et métastables $ns[3/2]_2$ ($^3P_2$) et $ns'[1/2]_0$ ($^3P_0$) et les deux premiers états moléculaires de plus basse énergie 0_u^+ ($^1\Sigma_u^+$) et $1_u, 0_u^-$ ($^3\Sigma_u^+$). De plus les caractéristiques de ces émissions dépendent fortement de la pression du gaz ainsi que des moyens d'excitation. Le tableau 4.2 rappelle les correspondances entre les différentes notations pour les états atomiques des gaz rares.

L'état excimère lié Rg_2^* peut être décrit comme étant formé par un électron de Rydberg faiblement liant se déplaçant dans le champ de potentiel d'un ion dimère Rg_2^+ dans un état fortement lié $^2\Sigma_u^+$: il en résulte les deux états liés inférieurs $Rg_2^*(m\ ^3\Sigma_u^+)$ et $Rg_2^*(m\ ^1\Sigma_u^+)$. Ces états pairs sont corrélés aux états atomiques asymptotiques $Rg^*(np^5(^2P_{3/2})ms)^3P_2 + Rg(^1S_0)$ et $Rg^*(np^5(^2P_{3/2})ms)^3P_1 + Rg(^1S_0)$.

La figure 4.1 représente les courbes de potentiel des deux états moléculaires de plus basse énergie, ayant pour limite de dissociation les états atomiques $ns[3/2]_2$ ($^3P_2$) et $6s[3/2]_1$ ($^3P_1$). Généralement, leur notation suivant le couplage de Russel-Saunders, respectivement $^3\Sigma_u^+$ et $^1\Sigma_u^+$,

Atome	ε_i (eV)	ε_{ex} (eV)	ε_{se} (eV)	W (eV)	$h\nu$ (eV)	$n_i/(n_{ex}+n_i)$ (%)	R (%)
Ar	15,7	13,2	6,9	26,2	10,0	78	53
Kr	14,0	14,0	6,1	24,3	8,7	74	52
Xe	12,1	9,8	5,3	21,9	7,5	69	54

Tableau 4.1 Rendement de production de rayonnement moléculaire par bombardement électronique de haute énergie[4.2].

Nature du niveau	Désignation		
	Paschen	Racah	Russel-Saunders
Fondamental	$1p_0$		$^1S_0$
Premier métastable	$1s_5$	$ns[3/2]_2$	$^3P_2$
Premier résonnant	$1s_4$	$ns[3/2]_1$	$^3P_1$
Deuxième métastable	$1s_3$	$ns'[1/2]_0$	$^3P_0$
Deuxième résonnant	$1s_2$	$ns'[1/2]_1$	$^1P_1$

Tableau 4.2 Correspondance entre les différentes notations pour les états atomiques des gaz rares pour l'état fondamental, et les premiers états excités résonnants et métastables.

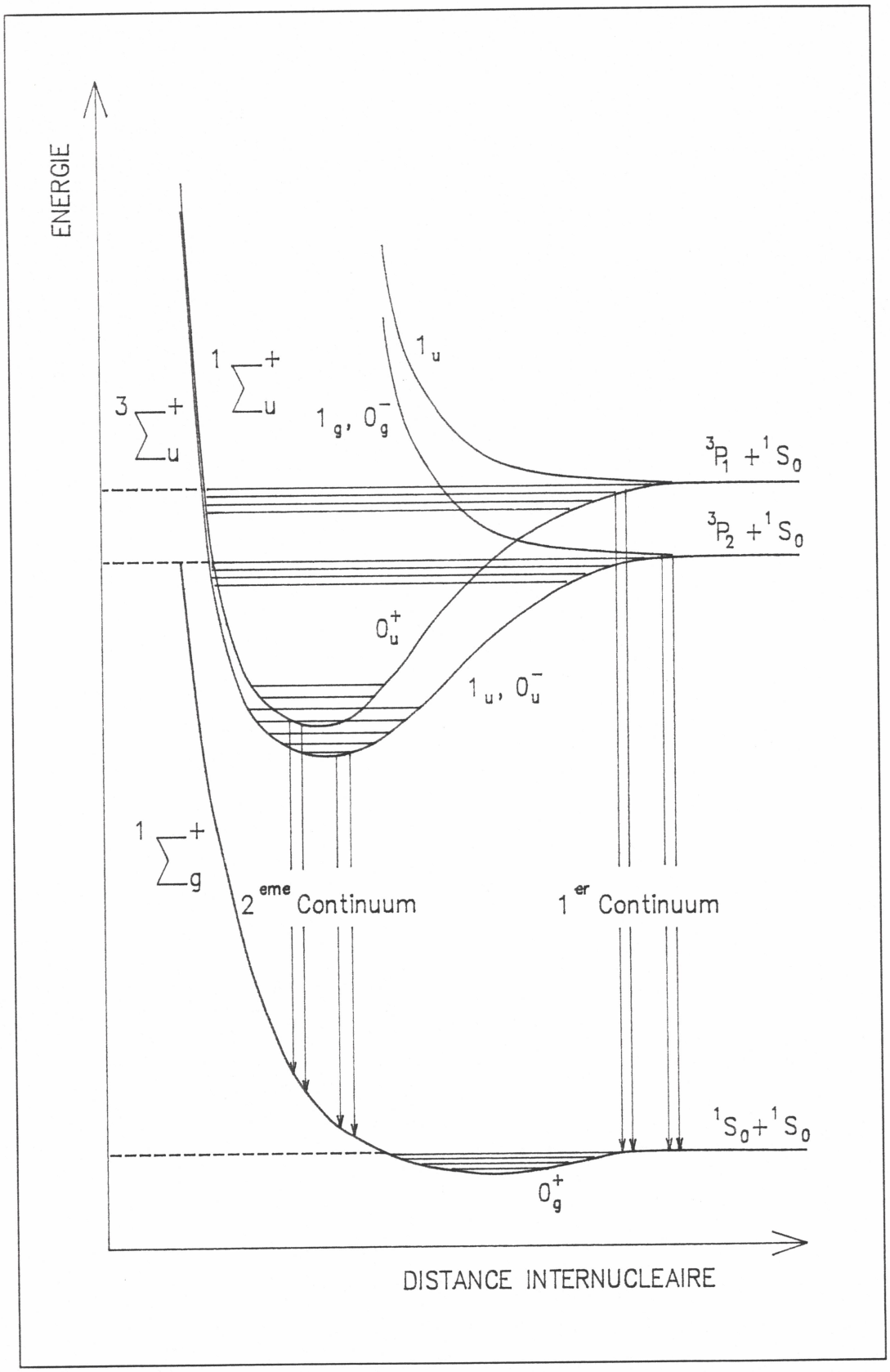


Figure 4.1 Niveaux de potentiels considérés pour expliquer l'émission des continua VUV des dimères de gaz rare.

correspond aux faibles distances internucléaires de séparation. Ces mêmes niveaux, aux grandes distances internucléaires de séparation pour lesquelles le couplage spin-orbite devient important, prennent, dans cette notation, les appellations 1_u,0_u^- et 0_u^+.

L'utilisation potentielle des dimères de gaz rares excités par faisceaux d'électrons relativistes, en tant que source laser de haute puissance, et de très courte longueur d'onde, a été proposée par Basov[4.6],[4.7]. Le premier modèle cinétique pour ces dimères de gaz rares a été formulé par Lorents[4.2]. Koehler[4.8] étudia l'émission de fluorescence des dimères de xénon et d'argon excités sous haute pression (jusqu'à 65 atm) par un faisceau d'électrons énergétiques (1,3MeV, 7kA, 1,6ns), tandis que les études réalisées par Campbell[4.9], Duzy[4.10], et Eckstrom[4.11] ont été effectuées en excitant du xénon à des pressions inférieures à 3atm à l'aide de faisceaux d'électrons de puissances modérées (300kV, 10A/cm^2, 1µs). Les transitions laser dans le domaine du VUV à partir de tels excimères ont été mises en évidence dans le cas de l'argon, du krypton, et du xénon.

L'excitation par faisceau d'électrons des dimères de gaz rare permet d'obtenir facilement, pour les premiers états excités ($^3\Sigma_u^+$) des excimères Ar_2^*, Kr_2^*, et Xe_2^*[4.1], des densités de population de l'ordre de 10^{15}-10^{16}cm^{-3}.

2) Etude expérimentale du spectre d'émission du xénon dans le VUV

Les molécules diatomiques de gaz rare, comme Xe_2^*, servent de modèle pour toute une variété d'excimères. L'étude spectroscopique des émissions de fluorescence est importante pour la compréhension de la formation des états excimères, ainsi que celle de leurs états électroniques. De plus, cette étude permet de mieux comprendre les processus cinétiques mis en jeu pour la formation de l'état excimère Xe_2^*.

2.1) Spectre d'émission du xénon

Les figures 4.2 à 4.9 représentent les spectres d'émission de fluorescence du xénon pur obtenus à température ambiante (300K), et pour des pressions de 40 à 500mbar, au moyen de notre dispositif expérimental. La tension d'alimentation du canon est de 240kV environ, la densité de courant de 5A/cm^2, et la durée du pulse d'excitation de 700ns. Tous ces spectres ont été obtenus au moyen du spectrographe numérique (monochromateur et OMA), avec une résolution de 0,4nm (fentes à 100µm), et avec un réglage de l'angle du réseau correspondant à une longueur d'onde centrale de 172nm.

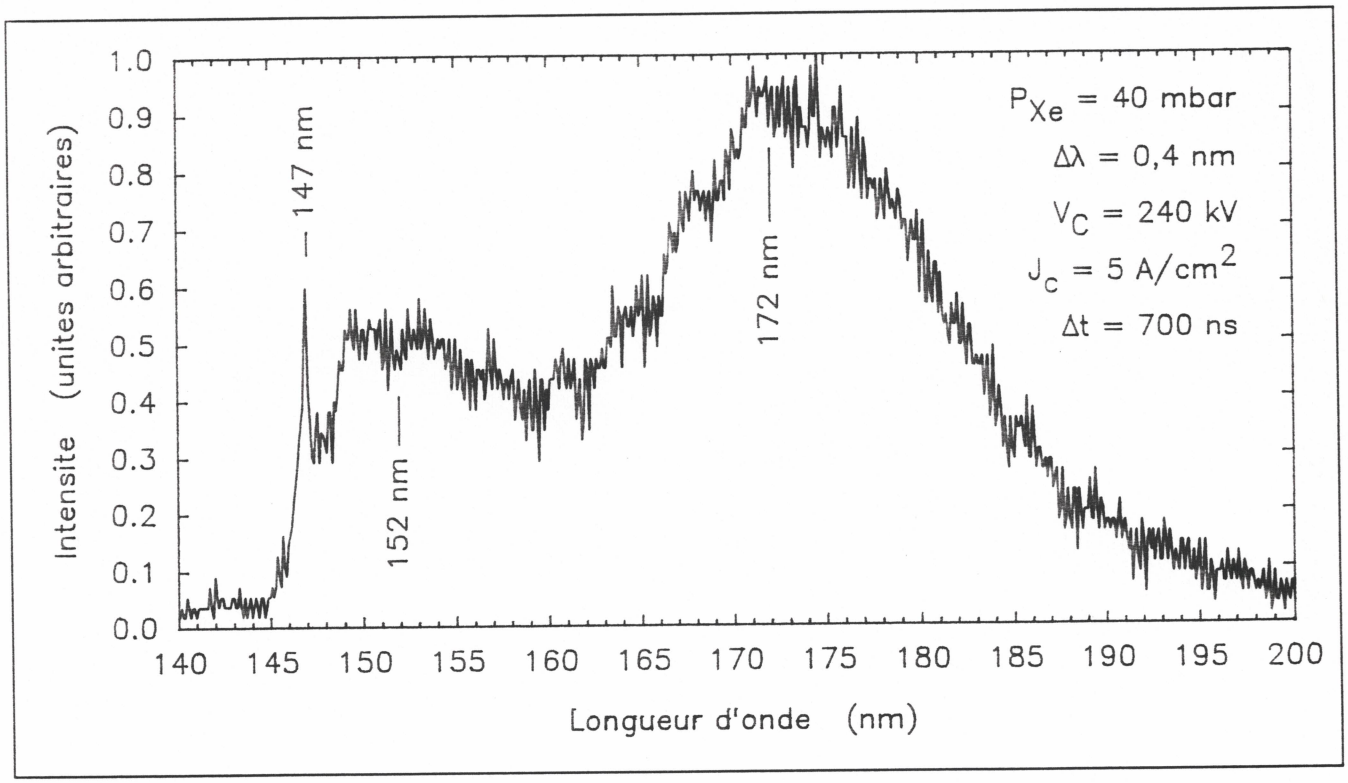


Figure 4.2 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 40mbar de xénon pur. La raie de résonnance à 147nm est issue de l'état atomique $^3P_1$. Les deux continua sont à 152nm et 172nm.

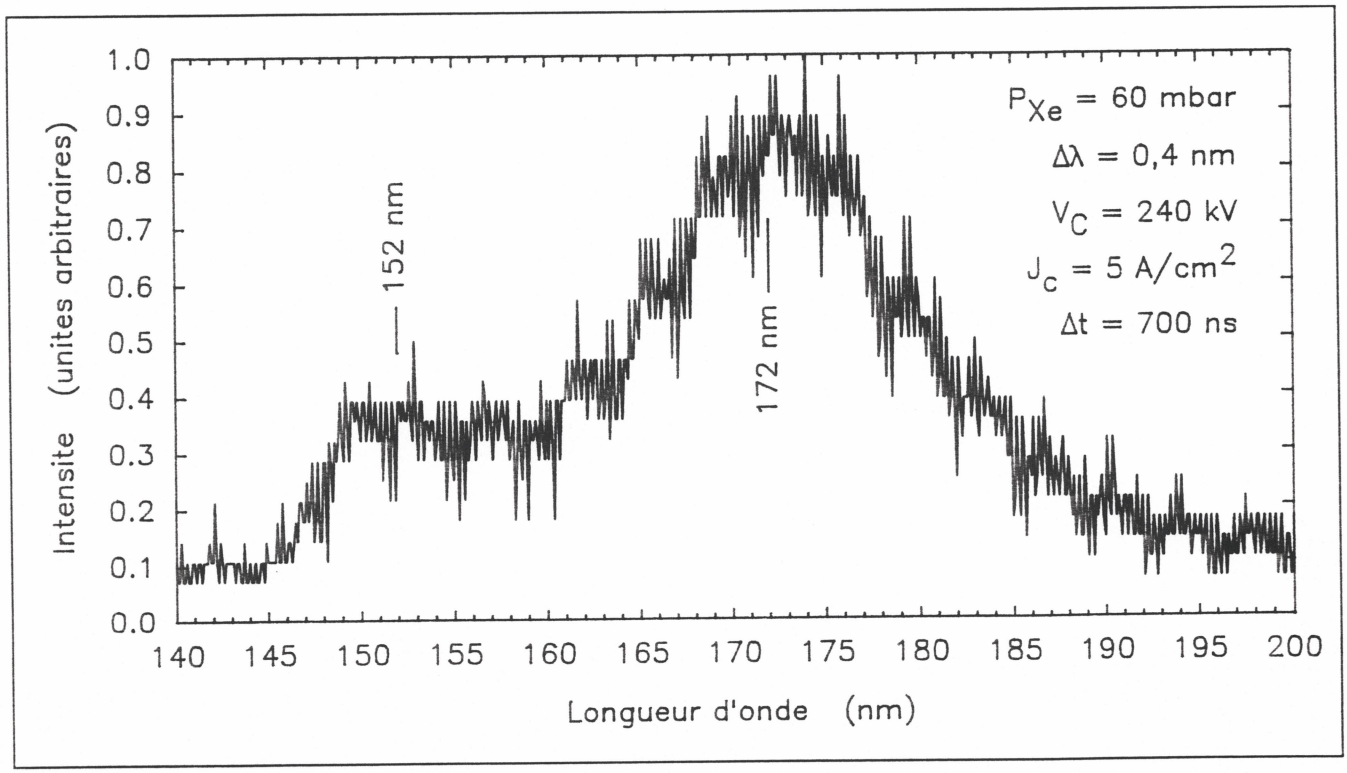


Figure 4.3 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 60mbar de xénon pur. La raie de résonnance à 147nm a disparue, et le premier continuum à 152nm diminue d'intensité.

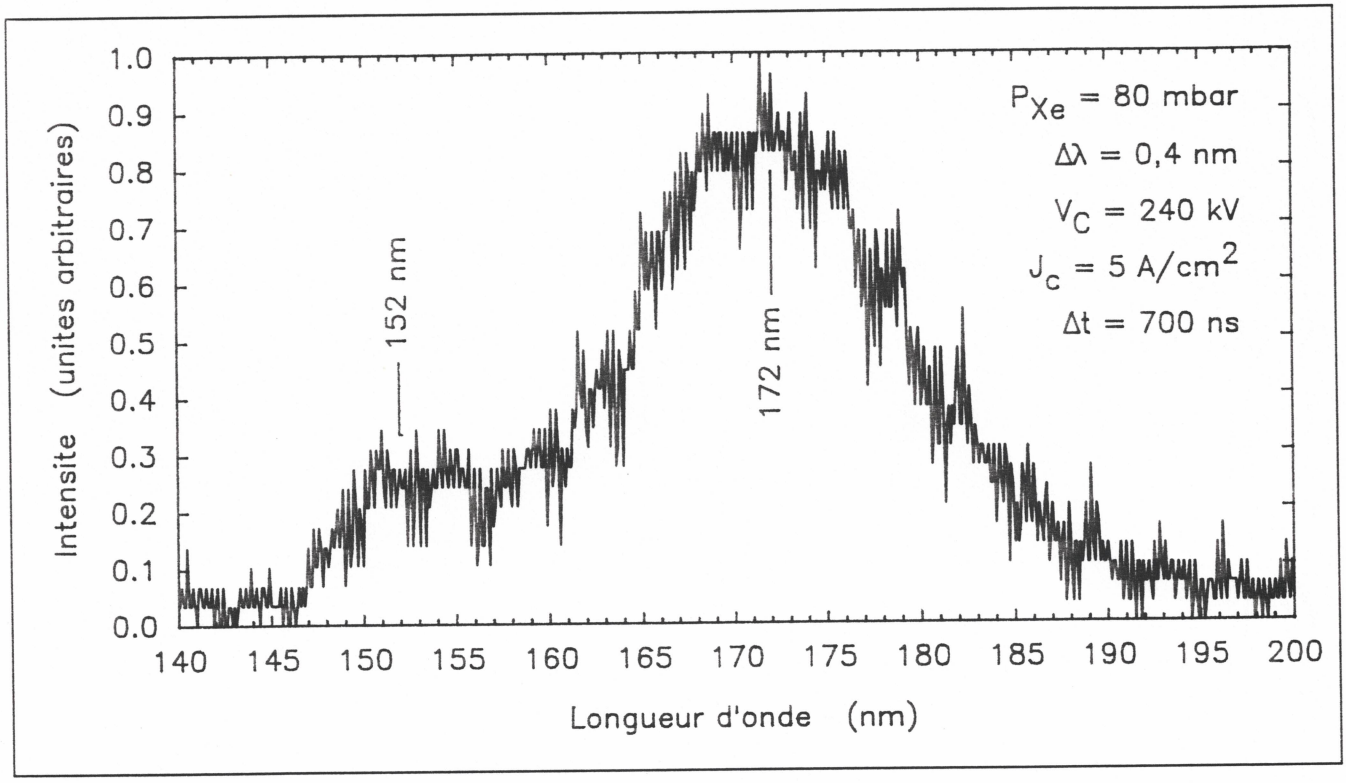


Figure 4.4 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 80mbar de xénon pur. Le premier continuum à 152nm diminue d'intensité par rapport au second à 172nm.

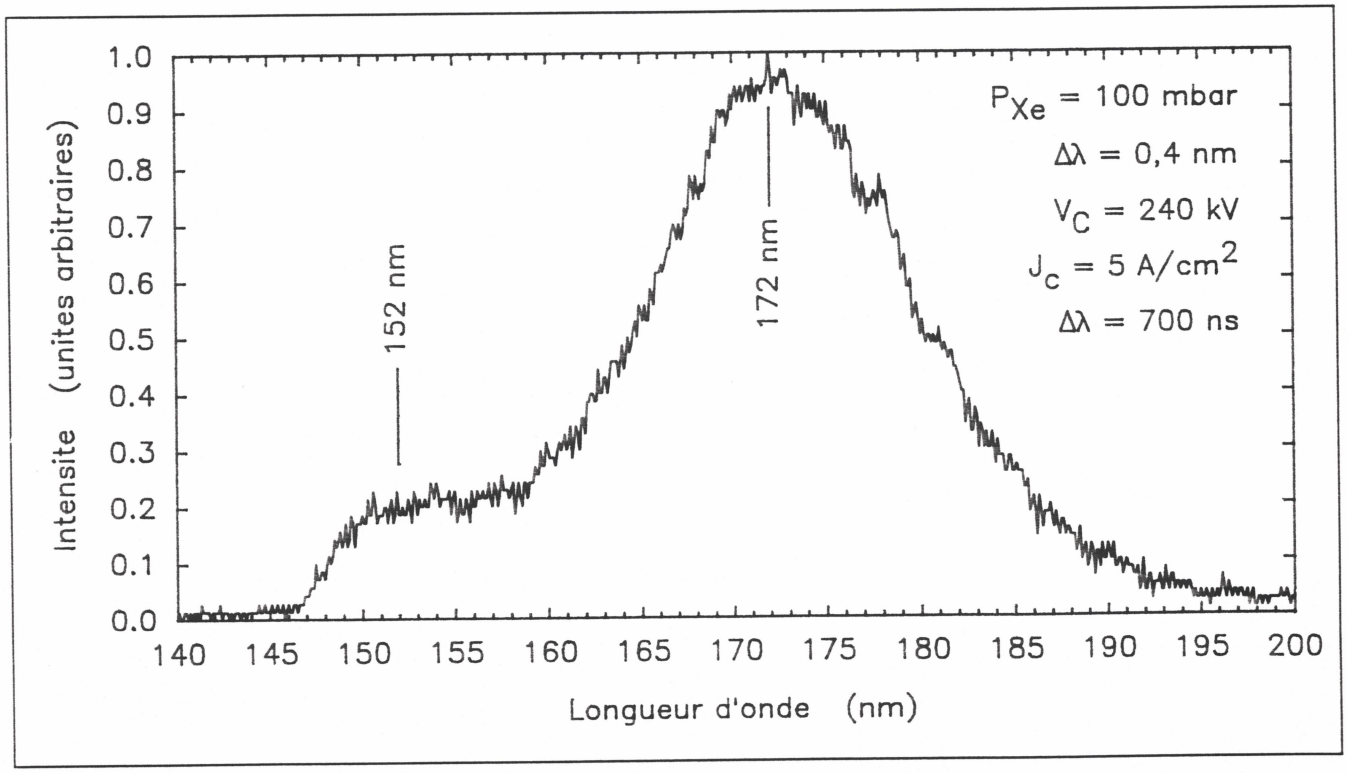


Figure 4.5 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 100mbar de xénon pur. Le premier continuum à 152nm diminue d'intensité par rapport au second à 172nm.

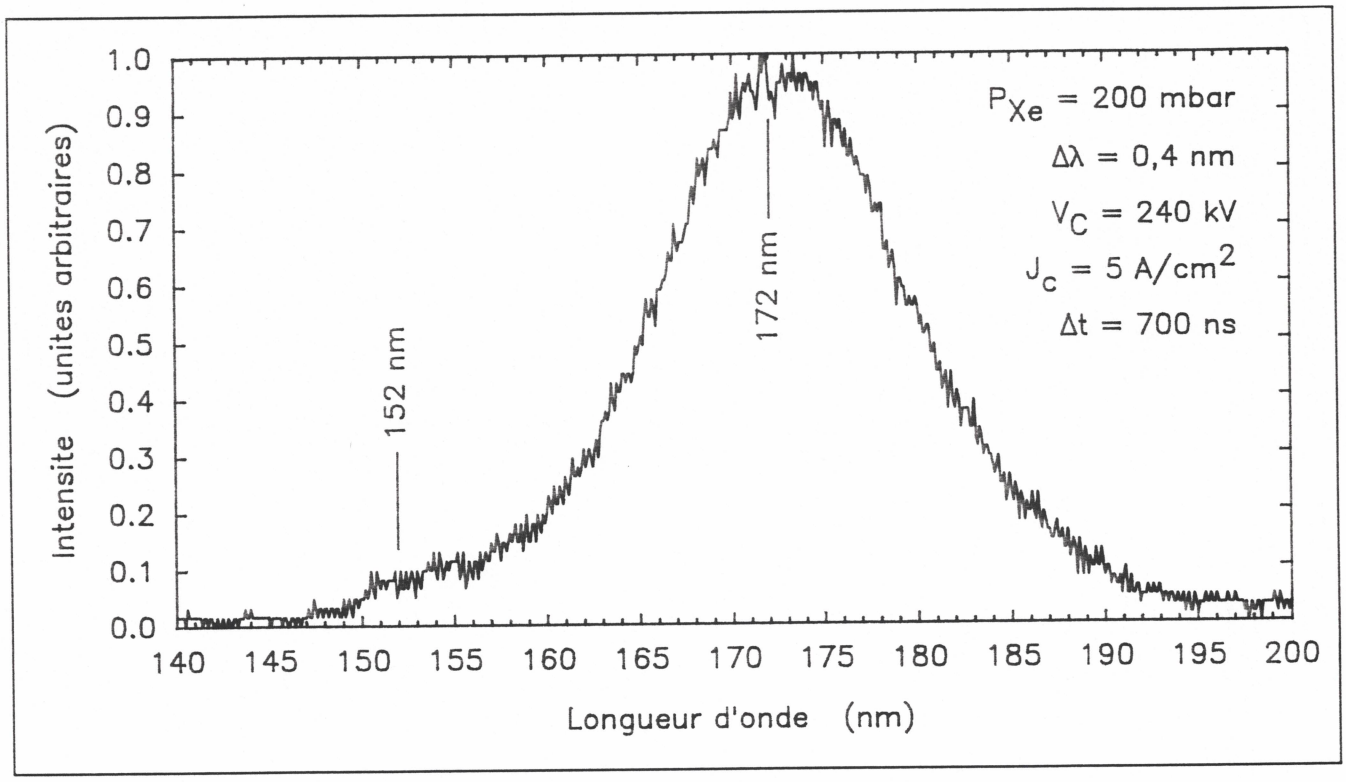


Figure 4.6 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 200mbar de xénon pur. Le premier continuum à 152nm est a peine visible.

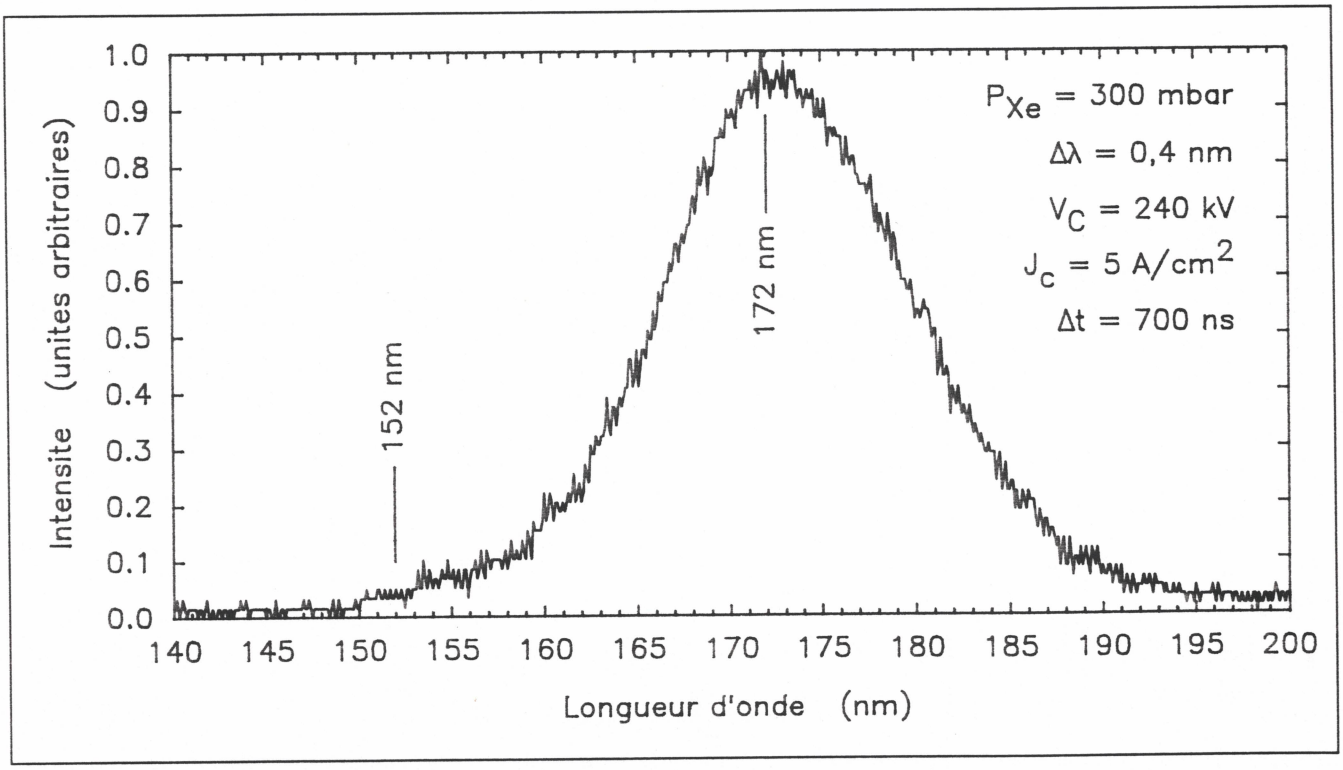


Figure 4.7 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 300mbar de xénon pur. Le premier continuum à 152nm a disparu.

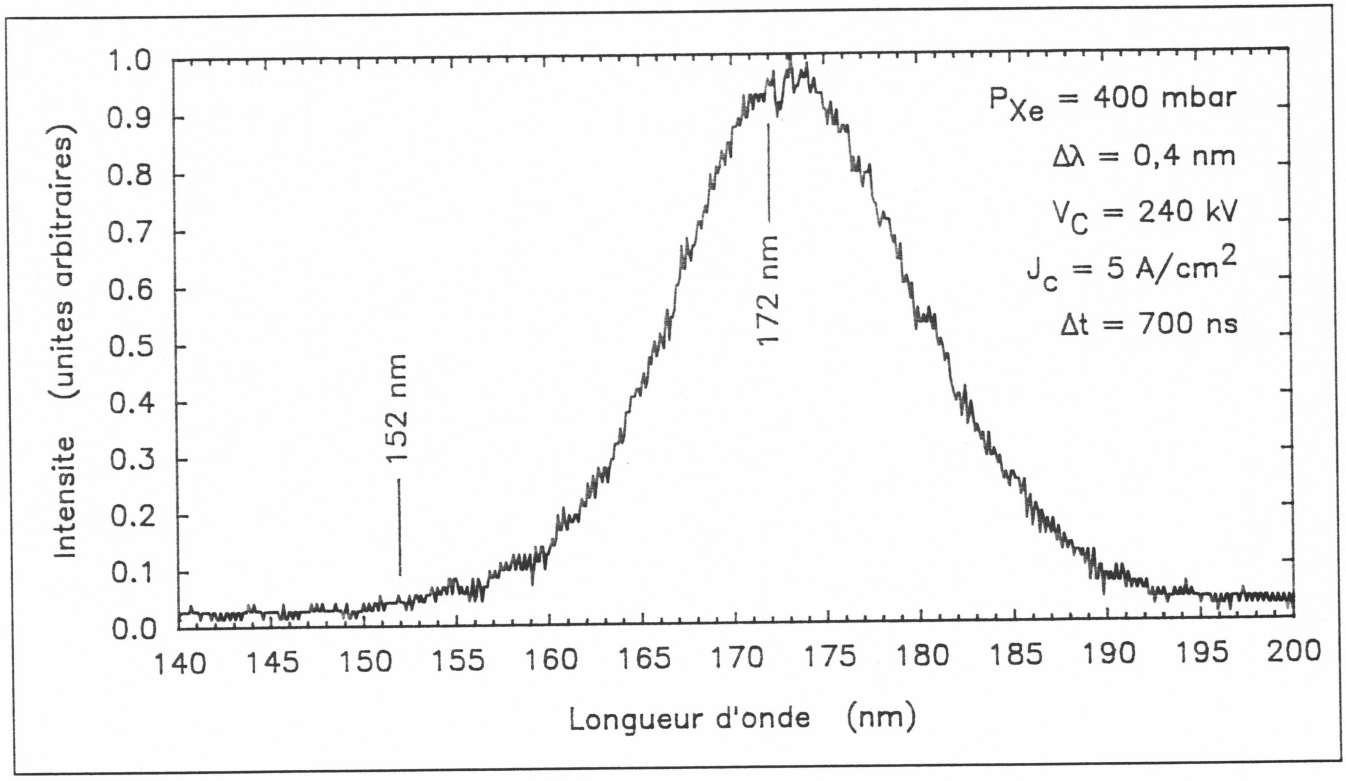


Figure 4.8 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 400mbar de xénon pur. Seul le second continuum du xénon à 172nm est observé.

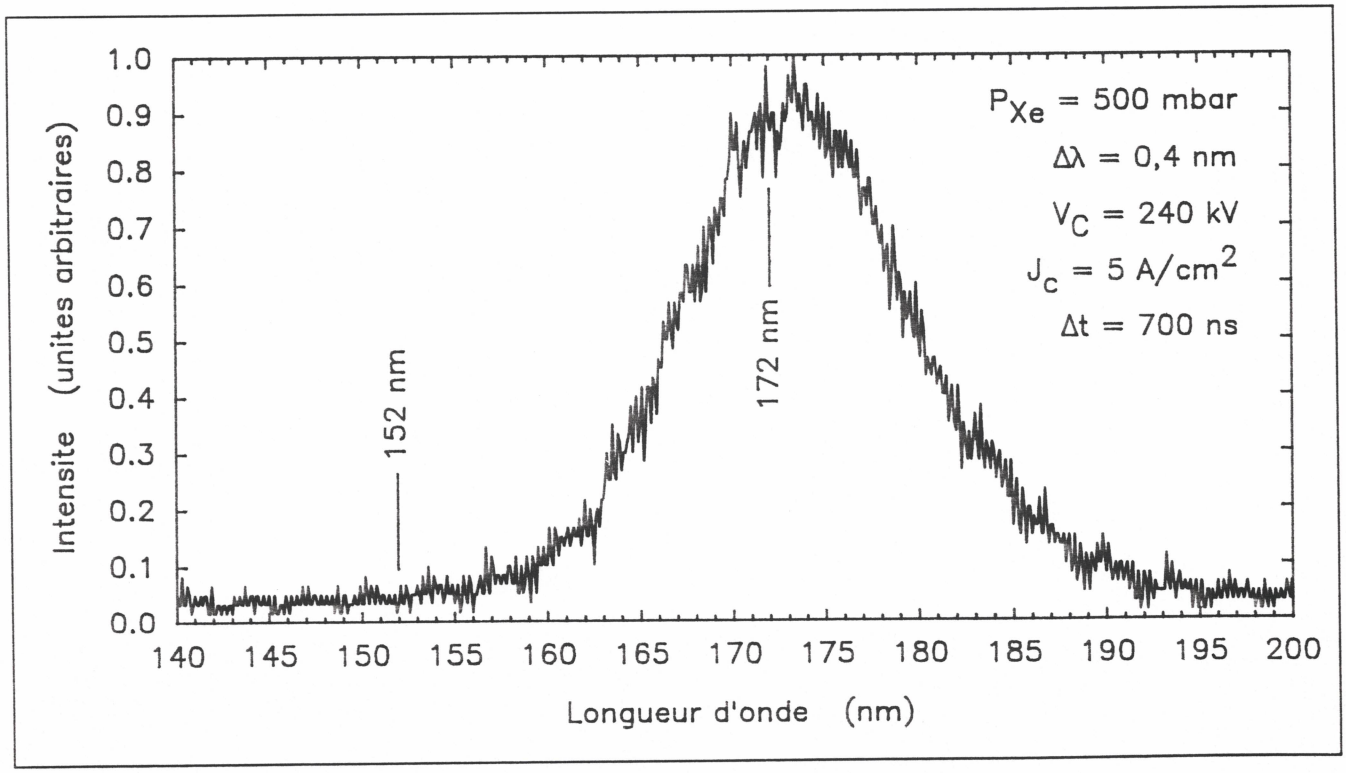


Figure 4.9 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* obtenu dans 500mbar de xénon pur. Seul le second continuum du xénon à 172nm est observé.

Ainsi, dans le domaine du VUV trois émissions du xénon ont pu être observées:

- la raie de résonance à 147nm, provenant des transitions à partir de l'état atomique $6s[3/2]_1$ ($^3P_1$);

- le continuum à 152nm provenant des transitions issues des niveaux vibrationnels élevés ($v>>0$) des états moléculaires 0_u^+ ($^1\Sigma_u^+$) et $1_u,0_u^-$ ($^3\Sigma_u^+$).

- le continuum à 172nm provenant des transitions issues des niveaux vibrationnels bas ($v\sim0$) des états moléculaires 0_u^+ ($^1\Sigma_u^+$) et $1_u,0_u^-$ ($^3\Sigma_u^+$).

La figure 4.10 représentant les niveaux atomiques et les courbes de potentiel du xénon[4.12] permet d'interpréter les spectres d'émission observés. Les niveaux atomiques excités sont notés suivant la notation de Racah.

Le premier continuum à 152nm est attribué à des transitions intervenant à grandes distances internucléaires de séparation depuis les niveaux de vibration élevés des états 0_u^+, et $1_u,0_u^-$, dont les limites de dissociation sont respectivement les états atomiques $6s[3/2]_1+{}^1S_0$ et $6s[3/2]_2+{}^1S_0$, vers l'état fondamental 0_g^+ dont la limite de dissociation est l'état atomique $^1S_0+{}^1S_0$. Le second continuum à 172nm provient des transitions issues des niveaux vibrationnels les plus bas des états 0_u^+ et $1_u,0_u^-$, vers la partie répulsive de l'état fondamental 0_g^+. Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

$$Xe_2^*\left(0_u^+,\ v>>0\right) \rightarrow Xe_2\left(0_g^+\right) + h\nu \quad (\lambda = 152nm)$$

$$Xe_2^*\left(1_u,0_u^-,\ v>>0\right) \rightarrow Xe_2\left(0_g^+\right) + h\nu \quad (\lambda = 152nm)$$

$$Xe_2^*\left(0_u^+,\ v\approx0\right) \rightarrow Xe_2\left(0_g^+\right) + h\nu \quad (\lambda = 172nm)$$

$$Xe_2^*\left(1_u,0_u^-,\ v\approx0\right) \rightarrow Xe_2\left(0_g^+\right) + h\nu \quad (\lambda = 172nm)$$

$$Xe_2\left(0_g^+\right) \rightarrow 2Xe\left(^1S_0\right)$$

Le comportement temporel de ces continua dépend fortement de la population relative des états atomiques 6s, ainsi que des processus conduisant à la formation des excimères. D'après Brodmann[4.13] et Salamero[4.14], les états 0_u^+ et $1_u,0_u^-$ sont créés par des collisions à trois corps, soit directement en faisant intervenir les états $6s[3/2]_1$ et $6s[3/2]_2$:

$$Xe^*\left(6s[3/2]_1\right) + 2Xe\left(^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(0_u^+\right) + Xe\left(^1S_0\right)$$

$$Xe^*\left(6s[3/2]_2\right) + 2Xe\left(^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(1_u,0_u^-\right) + Xe\left(^1S_0\right)$$

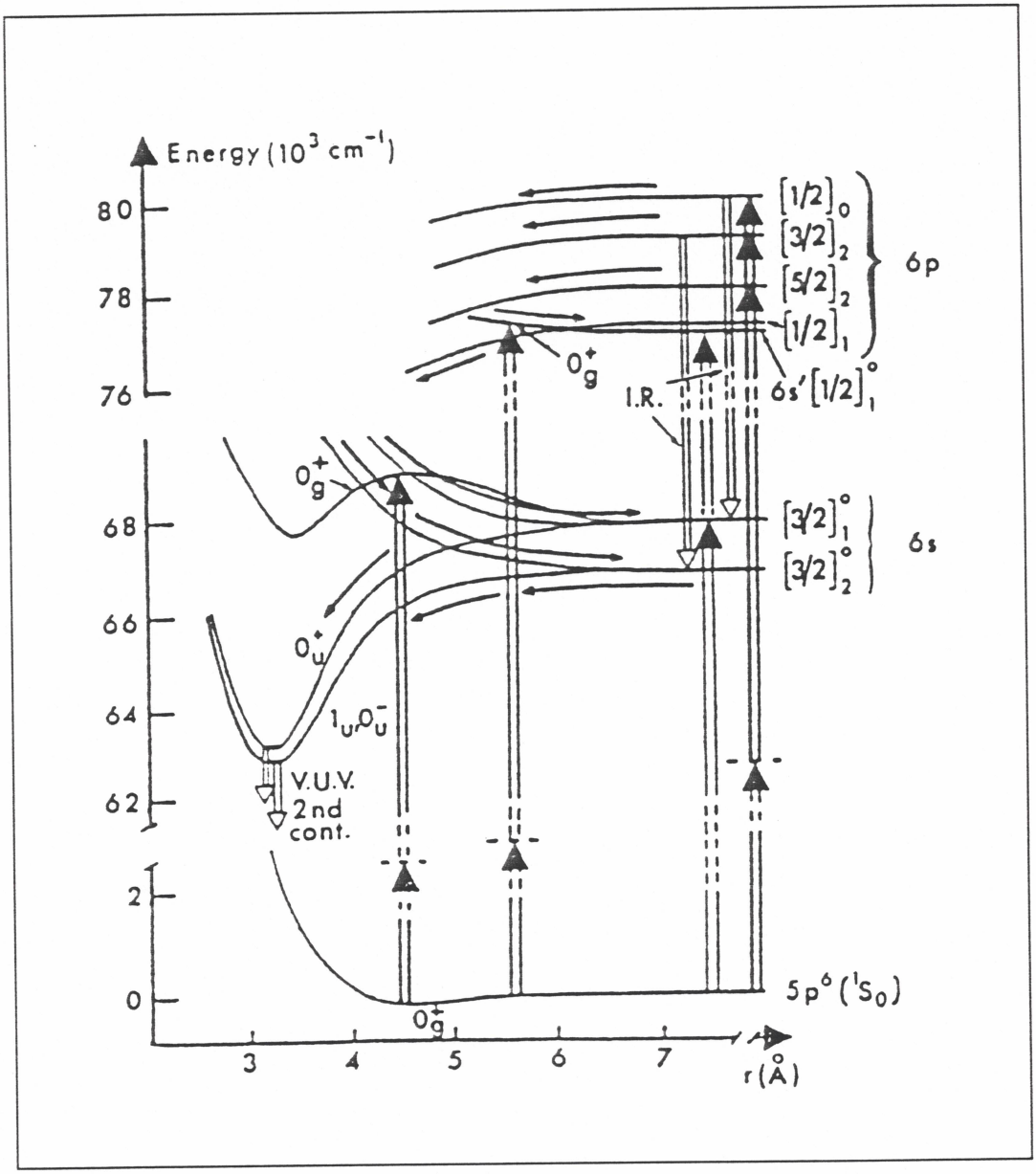


Figure 4.10 Niveaux atomiques et courbes de potentiel du xénon[4.12].

soit indirectement à partir de l'état $6s[3/2]_1$:

$$Xe^*\left(6s[3/2]_1\right) + 2Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(0_g^+\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

$$Xe_2^*\left(0_g^+\right) \rightarrow Xe_2^*\left(0_u^+\right) + h\nu \quad \text{(I.R.)}$$

$$Xe_2^*\left(0_g^+\right) \rightarrow Xe_2^*\left(1_u, 0_u^-\right) + h\nu \quad \text{(I.R.)}$$

On constate que le premier continuum dépend fortement de la pression de xénon et, comme on le verra plus loin, de la température, tandis que le second continuum ne dépend que de la température[4.15],[4.16].

Pour une faible pression de xénon (40mbar), le spectre d'émission (figure 4.2) présente le second continuum centré à 172nm, ainsi que le premier continuum centré à 152nm, auquel s'ajoute, vers le bleu, la raie de résonance à 147nm.

Pour des pressions intermédiaires (entre 40 et 200mbar), la raie de résonance se déplace vers le rouge et diminue d'intensité jusqu'à disparaître complètement, et simultanément le premier continuum diminue d'intensité. En effet, lors de l'augmentation de la pression les états atomiques résonnants $6s[3/2]_1$, responsables de la raie à 147nm, sont détruits dans des collisions à trois corps pour former les états moléculaires 0_u^+ et $1_u, 0_u^-$.

Cependant, d'après Leichner[4.17] et Wieme[4.18], il peut y avoir un transfert direct entre les états atomiques $6s[3/2]_1$ et $6s[3/2]_2$ par l'intermédiaire d'une collision à deux corps:

$$Xe^*\left(6s[3/2]_1\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe^*\left(6s[3/2]_2\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

Aux pressions élevées (supérieure à 200mbar), seule subsiste l'émission centrée à 172nm correspondant au second continuum (figures 4.7 à 4.9). La diminution d'intensité du premier continuum est le résultat d'une compétition entre l'emprisonnement de rayonnement[4.19], et la relaxation vibrationnelle des niveaux de vibration élevés des états 0_u^+ et 1_u, 0_u^-, vers les niveaux vibrationnels les plus bas, ce qui entraîne aux fortes pressions la disparition du premier continuum au profit du second, suivant les processus:

$$Xe_2^*\left(0_u^+,\ v>>0\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(0_u^+,\ v\approx 0\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

$$Xe_2^*\left(1_u, 0_u^-,\ v>>0\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(1_u, 0_u^-,\ v\approx 0\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

A partir de l'ensemble de ces spectres, on observe que la largeur à mi-hauteur du second

continuum diminue lorsque la pression augmente (18nm à 40mbar, et 14nm à 500mbar): cette variation peut être due à la relaxation des niveaux vibrationnels qui, à basse pression, n'est pas complète. On remarque aussi un faible déplacement de la longueur d'onde centrale de ce continuum, qui augmente avec la pression. Toutefois, ce déplacement est surtout visible pour des pressions de xénon très grande, au dessus du bar[4.2].

La raie de résonance, issue de l'état $6s'[1/2]_1$, à 129,6nm n'a pu être observée. Cela provient du fait, que le niveau $6s'[1/2]_1$ est certainement peu peuplé, par la suite d'un très probable transfert d'énergie vers l'état $6p[1/2]_1$[4.12]. De plus, si ce niveau était suffisamment peuplé, la raie de résonance ne serait observable que pour des pressions inférieures à 0,1Torr[4.20].

Dans le domaine de longueur d'onde comprise entre 115nm (longueur d'onde de coupure des fenêtres en MgF_2) et 200nm, aucune autre émission n'a été observée. Toutefois, sur certains spectre d'émission du xénon on peut distinguer des raies d'absorptions de très faible intensité à 165,7nm et 179,8nm: on peut supposer que la raie à 165,7nm (attribuée à du carbone) résulte de l'absorption par des hydrocarbures. Ces impuretés doivent certainement jouer un rôle non négligeable sur la durée de l'émission de fluorescence du xénon.

2.2) Evolution temporelle de l'émission de fluorescence à 172nm

L'étude de l'évolution temporelle de l'émission de fluorescence du xénon à 172nm, est intéressante pour l'évaluation des temps associés à l'ensemble de la chaîne de déclin de l'excimère Xe_2^*. Le calcul des durées de vie radiatives a fait l'objet de nombreuses recherches: l'étude de l'émission de fluorescence du xénon obtenue après photoexcitation sélective a permis a Moutard[4.12] de trouver pour les états excimères relaxés 0_u^+ ($^1\Sigma_u^+$) et $1_u, 0_u^-$ ($^3\Sigma_u^+$) des durées de vie radiatives de 4,5ns et 103ns respectivement.

La figure 4.11 représente l'évolution temporelle de l'émission de fluorescence de l'excimère Xe_2^* à la longueur d'onde de 172nm, ainsi que le profil de la densité de courant (700ns, 5A/cm^2). Cette émission a été obtenue pour une pression de xénon de 500mbar, une tension d'alimentation du canon de 240kV, et avec une résolution de 0,4nm. On observe que l'intensité de l'émission de fluorescence est maximum au bout de 700ns environ, ce qui correspond à la fin du pulse d'excitation, et que la durée de vie apparente de l'excimère Xe_2^* est très longue (quelques microsecondes). L'intensité de l'émission de fluorescence croît avec la pression de xénon ainsi qu'avec la puissance de pompage.

Cependant, les irrégularités du comportement temporel et spatial de la source d'excitation sont trop importantes pour espérer obtenir des résultats quantitatifs de cette évolution temporelle.

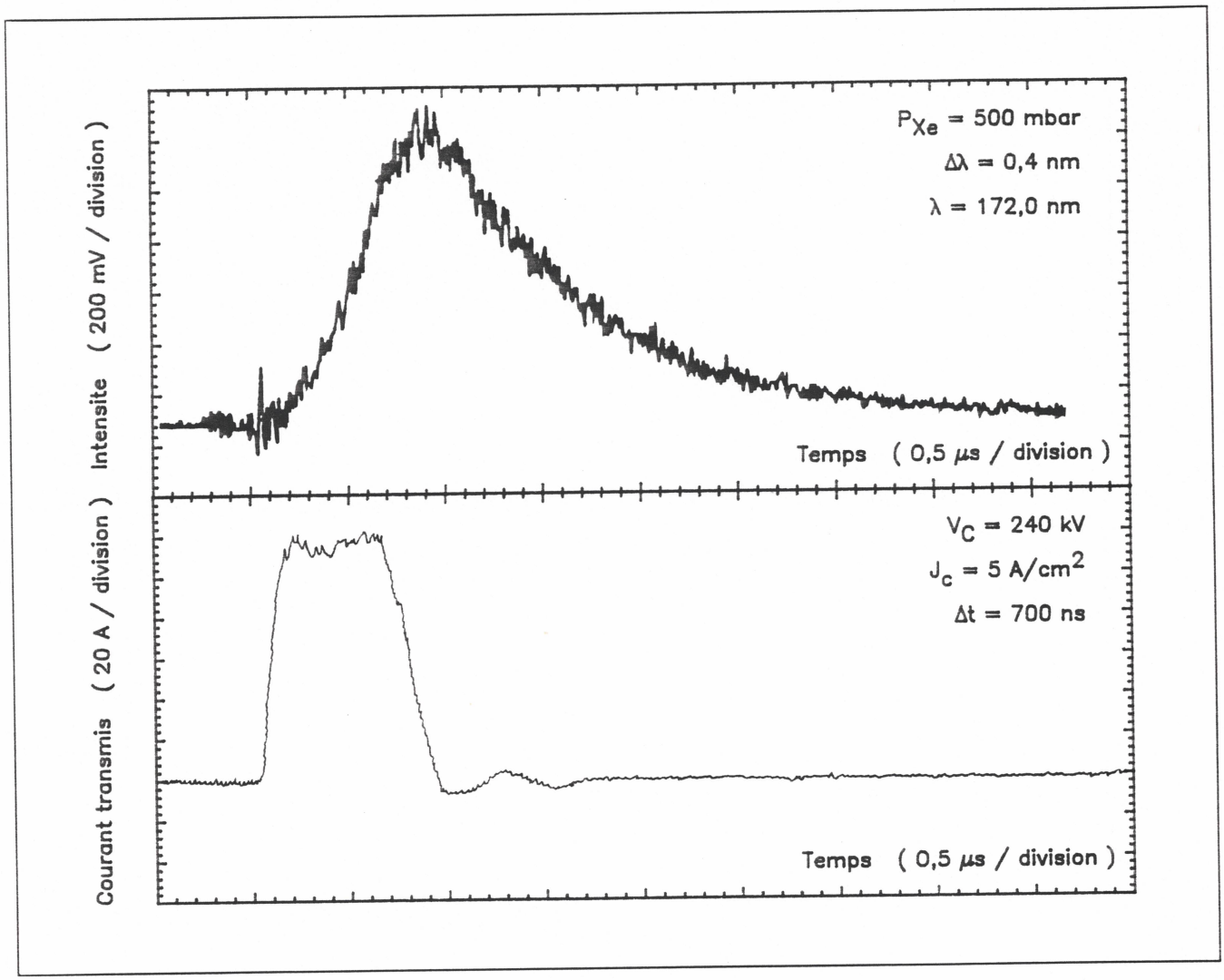


Figure 4.11 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de l'excimère Xe_2^* à 172nm et profil de la densité de courant (5A/cm^2, 700ns). La pression de xénon est de 500mbar. L'intensité de l'émission de fluorescence est maximum au bout de 700ns environ, ce qui correspond à la fin du pulse d'excitation. La durée de vie apparente de l'excimère Xe_2^* est très longue (quelques microsecondes)

3) Etude expérimentale du spectre d'émission de l'argon dans le VUV

Le modèle cinétique de création de l'excimère Ar_2^* est identique, dans ses grandes lignes, à celui du xénon, et des autres dimères de gaz rare (cf. chapitre II), et a fait l'objet de nombreuses études[4.8],[4.16],[4.21].

Dans de l'argon pur, les transitions résonnantes issues des états atomiques $6s'[1/2]_1$ et $6s[3/2]_1$ sont émises respectivement à 104,8nm et à 106,7nm. L'utilisation du fluorure de magnésium, comme matériau optique pour les fenêtres, dans le cas de la présente étude, ne permet donc pas d'observer ces raie de résonances. De même, le premier continuum, issu des niveaux vibrationnels élevés des états excimères 0_u^+ et $1_u,0_u^-$, centré à 110nm, et bordant vers le rouge la raie de résonance à 106,7nm, n'est pas observable. Seul le deuxième continuum centré à 126nm, et issu des états excimères relaxés (v~0) 0_u^+ et $1_u,0_u^-$, est parfaitement observable.

Les figures 4.12 et 4.13 représentent les spectres d'émission de fluorescence à 126nm, obtenus dans de l'argon pur, pour des pressions de 200mbar, et 1bar. Dans ce domaine de pression, la largeur du continuum d'émission reste constant, et égal à 11nm. Sur ces spectres des raies d'absorptions apparaissent: elles sont dues à la présence d'impuretés (hydrogène à 121,6nm, carbone à 124,2nm, azote à 127,4nm, xénon à 129,6nm, oxygène à 131,0nm), dans la cellule d'expérience. La présence de carbone pourrait provenir d'une utilisation antérieure de joints en graphite assurant l'étanchéité des fenêtres en MgF_2 au niveau de la cellule interne.

Un troisième continuum centré à environ 180nm peut apparaître à basse pression, et se déplacer vers le rouge lorsque la pression croît[4.6]. Il est attribué par Cachoncinlle[4.22] aux transitions entre un état lié $Ar^{2+}Ar$ et un état répulsif corrélé à l'état dissocié $Ar^+ + Ar^+$.

4) Etude expérimentale du spectre des mélanges argon/xénon dans le VUV

4.1) Optimisation du mélange argon/xénon

Le rôle de l'argon dans le mélange gazeux est d'augmenter la densité globale du milieu, afin de favoriser le transfert d'énergie des électrons du faisceau pour la création des excimères. Le dépôt d'énergie, issu des processus collisionnels entre les atomes de gaz rare et les électrons du faisceau, qui doit être maximum au niveau de l'axe optique de la cellule situé 10 cm au dessus de la membrane de titane, dépend de plusieurs paramètres:

- l'énergie des électrons issus du faisceau (fonction de la tension de charge du canon);
- le pouvoir d'arrêt (ou "stopping power") du mélange gazeux (fonction des pressions partielles des constituants du mélange).

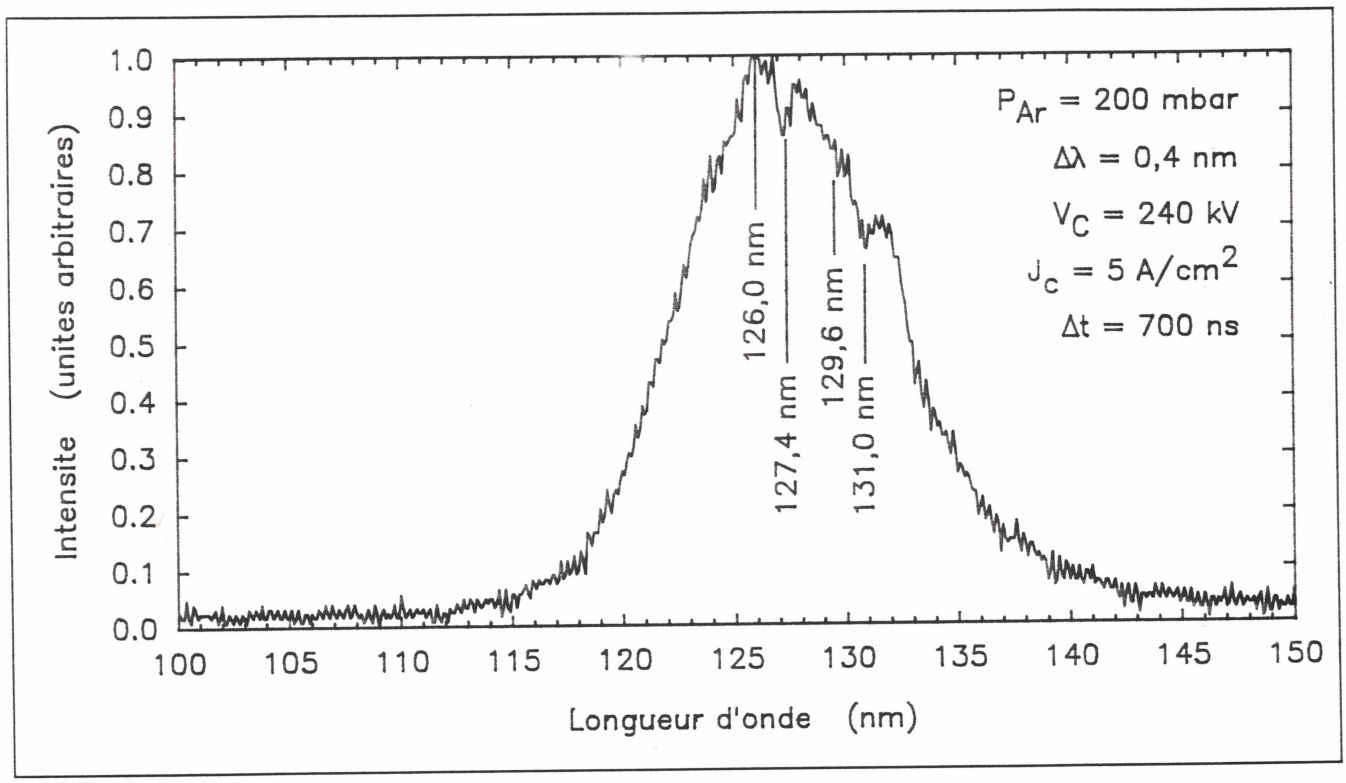


Figure 4.12 Spectre d'émission de Ar_2^* obtenu dans 200mbar d'argon pur. Les raies d'absorptions sont dues à la présence d'impuretés dans la cellule (C, N, O).

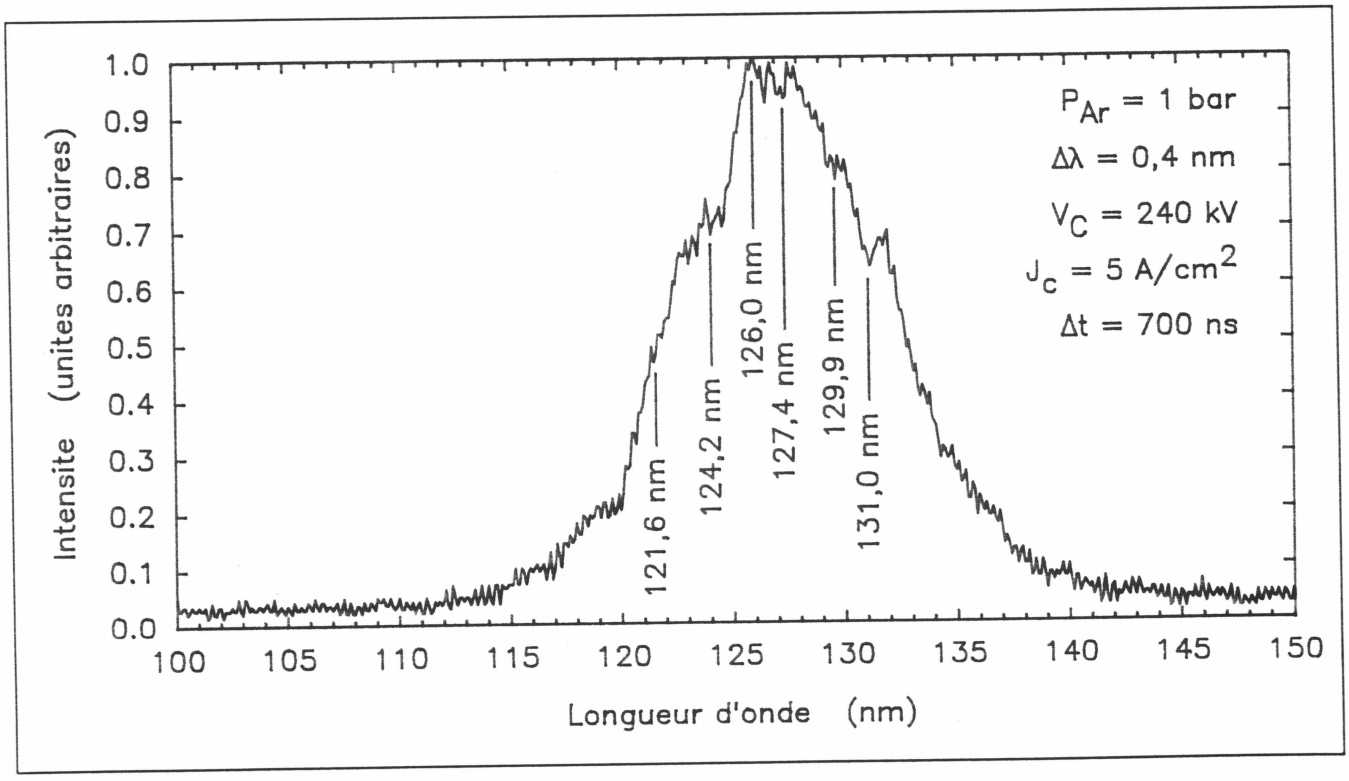


Figure 4.13 Spectre d'émission de Ar_2^* obtenu dans 1bar d'argon pur. Les raies d'absorptions sont dues à la présence d'impuretés dans la cellule (H, C, N, Xe, O).

La quantité d'argon, dans le mélange argon xénon, doit être très supérieure à la quantité de xénon (l'argon qui est plus léger que le xénon possède un "stopping power" inférieur). De ce fait, la pression globale du mélange est proche de celle de l'argon.

Dans un premier temps, l'étude de l'évolution de l'intensité de fluorescence de Ar_2^* à 126nm pour différentes pression d'argon pur, permet d'estimer la pression globale du milieu.

La figure 4.14 représente la courbe d'évolution de l'intensité de fluorescence pour des pressions d'argon comprises entre 0 et 3bar, une tension d'alimentation du canon de 240kV, une densité de courant de 7A/cm^2, et une durée de pulse de 400ns. On observe que la pression optimum d'argon se situe entre 700mbar et 1bar.

Dans le mélange argon/xénon on constate une rapide diminution de l'intensité de fluorescence de Ar_2^* à 126nm, au fur et à mesure que la pression de xénon croît. Le second continuum de l'argon disparaît complètement pour des concentrations de xénon de l'ordre de 0,1%. La raison en sera précisée plus loin.

Dans un second temps, l'optimisation du dépôt d'énergie est effectuée par l'étude de l'évolution de l'intensité de fluorescence du second continuum de Xe_2^* à 172nm.

Les courbes des figures 4.15 et 4.16 ont été obtenues pour des pressions de xénon de 50mbar et 100 mbar, en faisant varier la pression d'argon. On remarque immédiatement que l'intensité de fluorescence de Xe_2^*, donc le dépôt d'énergie au niveau de l'axe optique, est maximale pour une pression d'argon de l'ordre de 900mbar.

La courbe de la figure 4.17 représente l'évolution de l'intensité de fluorescence de Xe_2^* pour une pression d'argon de 900mbar, et pour des pressions de xénon variant de 1 à 100mbar. L'intensité de fluorescence est maximale pour une pression de xénon de l'ordre de 50mbar.

L'étude de l'intensité de fluorescence de Xe_2^* à 172nm, a permis de mettre en évidence la dépendance du dépôt d'énergie, au niveau de l'axe optique des cellules, par rapport aux pressions partielles d'argon et de xénon. Les conditions optimales, afin de favoriser le transfert d'énergie des électrons du faisceau pour la création des excimères, sont les suivantes:

Tension canon:	**240 kV**
Densité de courant:	**7 A/cm^2**
Durée du pulse:	**400 ns**
Pression d'argon:	**900 mbar**
Pression de xénon:	**50 mbar**

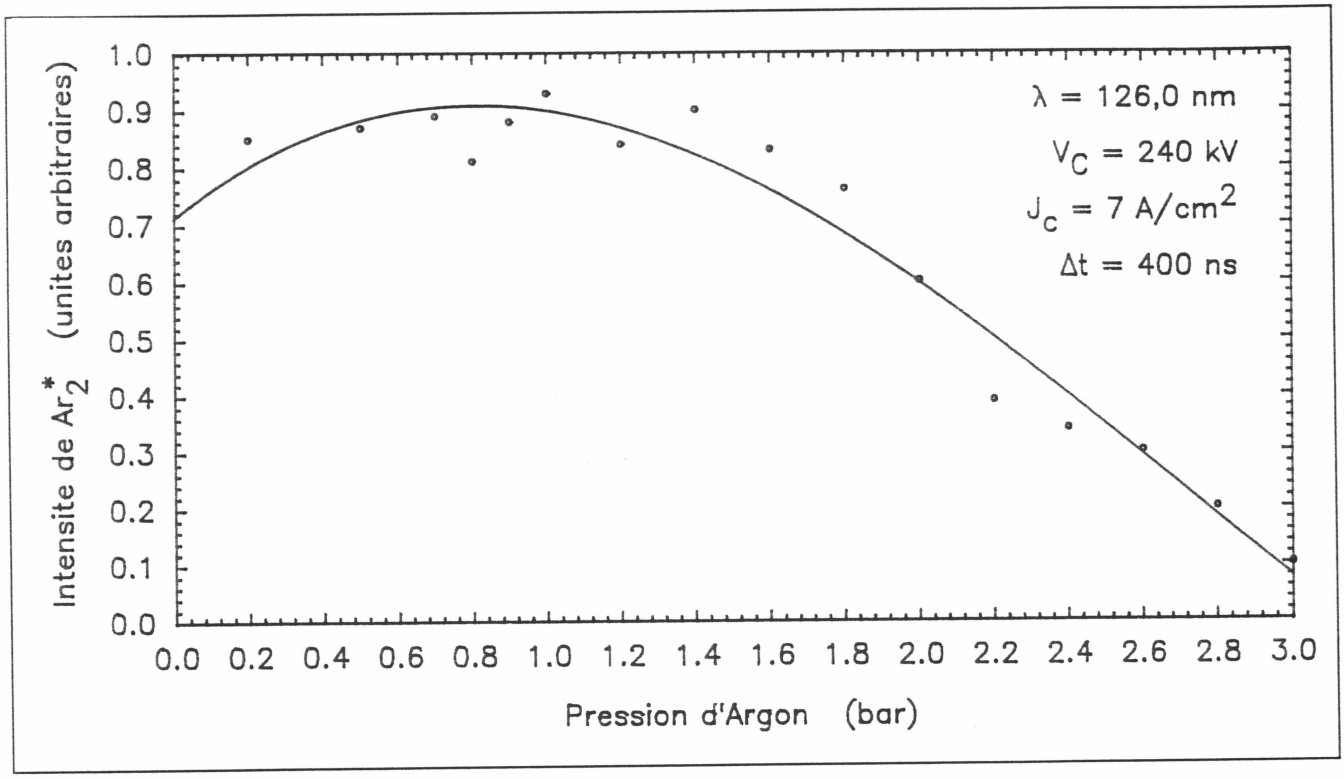


Figure 4.14 Evolution de l'intensité de fluorescence de Ar_2^* à 126nm dans de l'argon pur. L'intensité maximum est obtenue pour une pression d'argon comprise entre 700mbar et 1bar.

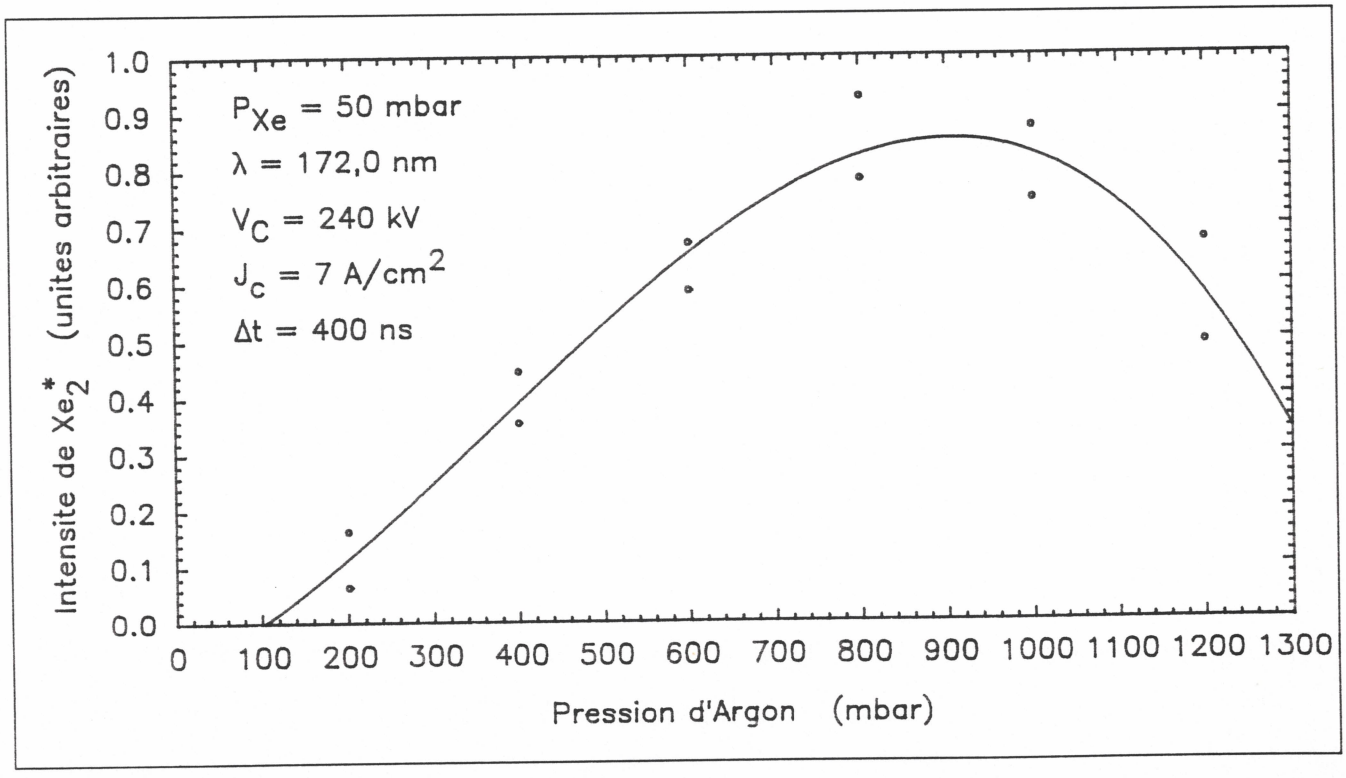


Figure 4.15 Evolution de l'intensité de fluorescence de Xe_2^* à 172nm dans le mélange argon/xénon en faisant varier la pression de l'argon, et pour une pression de xénon de 50mbar.

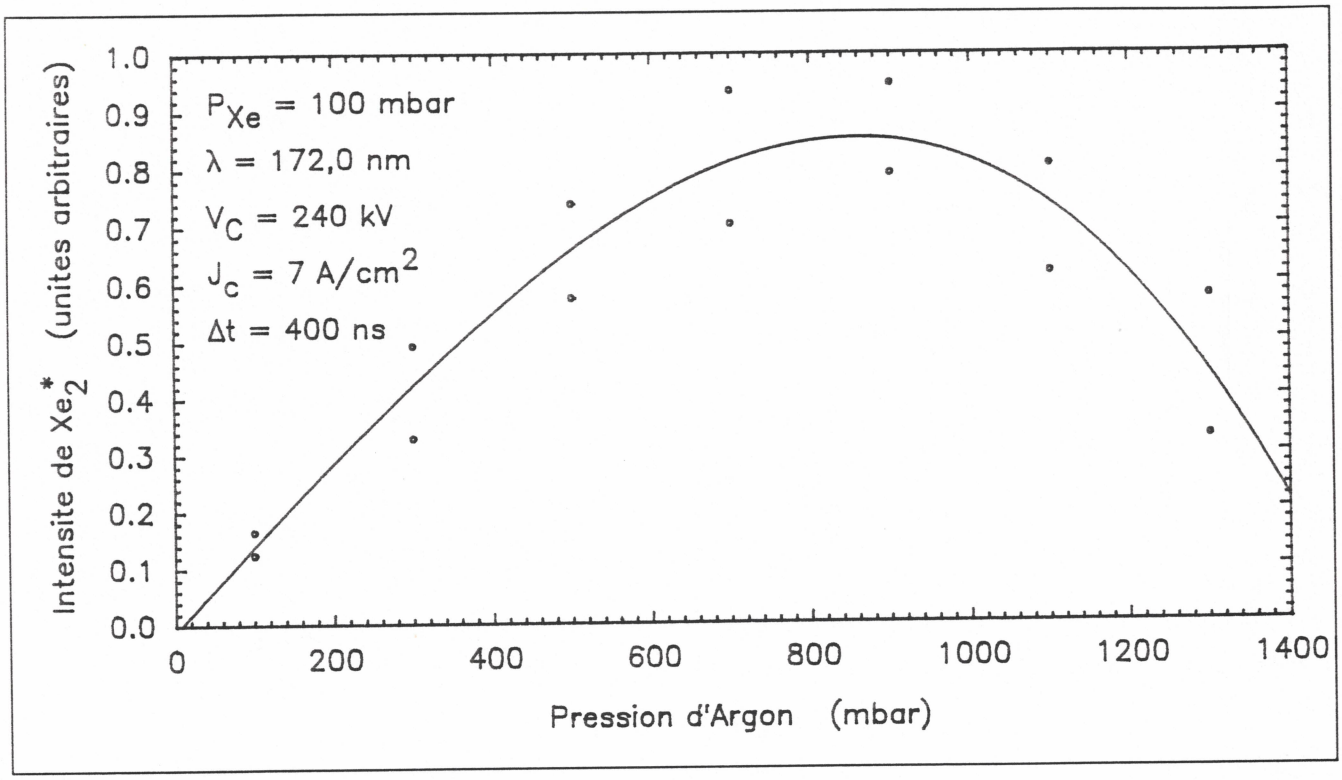


Figure 4.16 Evolution de l'intensité de fluorescence de Xe_2^* à 172nm dans le mélange argon/xénon en faisant varier la pression de l'argon, et pour une pression de xénon de 100mbar.

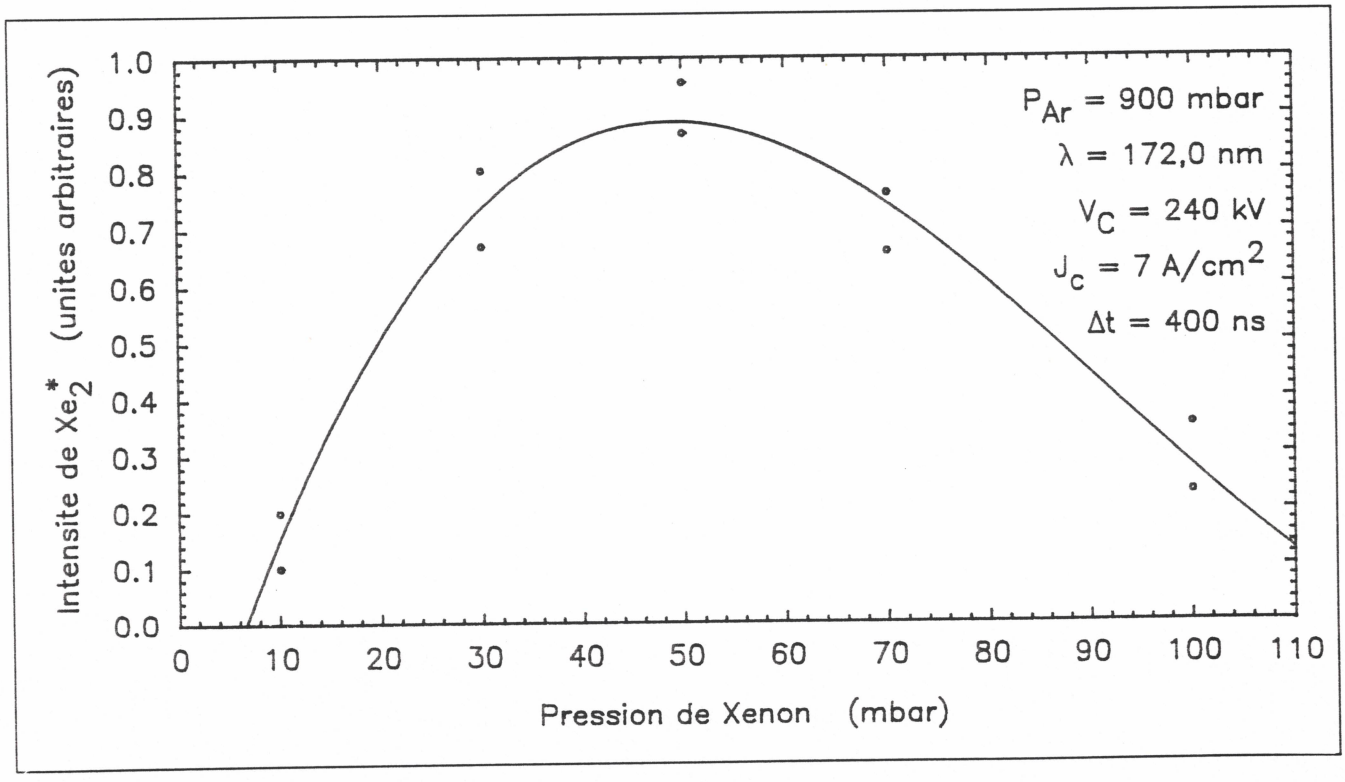


Figure 4.17 Evolution de l'intensité de fluorescence de Xe_2^* à 172nm dans le mélange argon/xénon en faisant varier la pression de xénon, et pour une pression d'argon de 900mbar.

4.2) Etude du spectre d'émission du xénon dans les mélanges argon/xénon

4.2.1) Spectres d'émission

L'étude de l'optimisation du dépôt d'énergie a permis de mettre en évidence certaines des propriétés des spectres d'émission de fluorescence dans les mélanges argon/xénon. Compte tenu des observations effectuées dans de l'argon et du xénon purs, la forme générale du spectre d'émission du mélange argon/xénon doit dépendre essentiellement de la pression du xénon, qui est le gaz rare minoritaire.

Les figures 4.18 à 4.21 représentent les spectres d'émission de fluorescence des états 0_u^+ et $1_u,0_u^-$ à 172nm de l'excimère Xe_2^*, obtenus dans un mélange argon xénon pour une pression d'argon de 900mbar et des pressions de xénon variant de 10 à 100mbar.

On observe que l'émission de fluorescence du second continuum de l'argon à 126nm, issu des états 0_u^+ et $1_u,0_u^-$, diminue d'intensité lorsque la pression de xénon augmente, jusqu'à disparaître complètement pour des concentrations de xénon de quelques pour-cent. De même la raie de résonance du xénon à 147nm issue des états $6s[3/2]_1$ n'est présente que pour des concentrations de xénon inférieures à 4%.

Pour des concentrations de xénon de quelques pour-cent, le continuum d'émission centré à 172nm obtenu dans le mélange argon xénon est similaire à celui obtenu dans du xénon pur, à des pressions de xénon bien plus élevées. La largeur à mi-hauteur du second continuum est de 16 ± 2nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle obtenue précédemment et celle observée par Millet[4.23], dans du xénon pur.

Avec des conditions d'excitations quasi-identiques (faisceau d'électrons de moyenne puissance), Gleason[4.24] a obtenu des spectres d'émissions VUV des mélanges argon xénon comparables à ceux que nous avons obtenus. Les spectres d'émission présentent de caractéristiques similaires lorsque le mélange est excité par une source de particules α[4.25], ou quand l'excitation est sélective[4.26].

4.2.2) Interprétation des spectres d'émission

Toutes ces observations montrent la grande efficacité du xénon en tant que "quencheur" de l'argon qui récupère la majorité de l'énergie d'excitation, et le rôle essentiel des collisions argon-xénon dans le processus de relaxation vers les états Xe_2^*. La figure 4.22 représentant qualitativement les niveaux d'énergie des états atomiques et moléculaires de l'argon et du xénon, et la figure 4.23 relative à la chaîne cinétique des transferts d'énergie dans les mélanges argon xénon, permettent de mieux comprendre les différents processus conduisant à la formation de Xe_2^*.

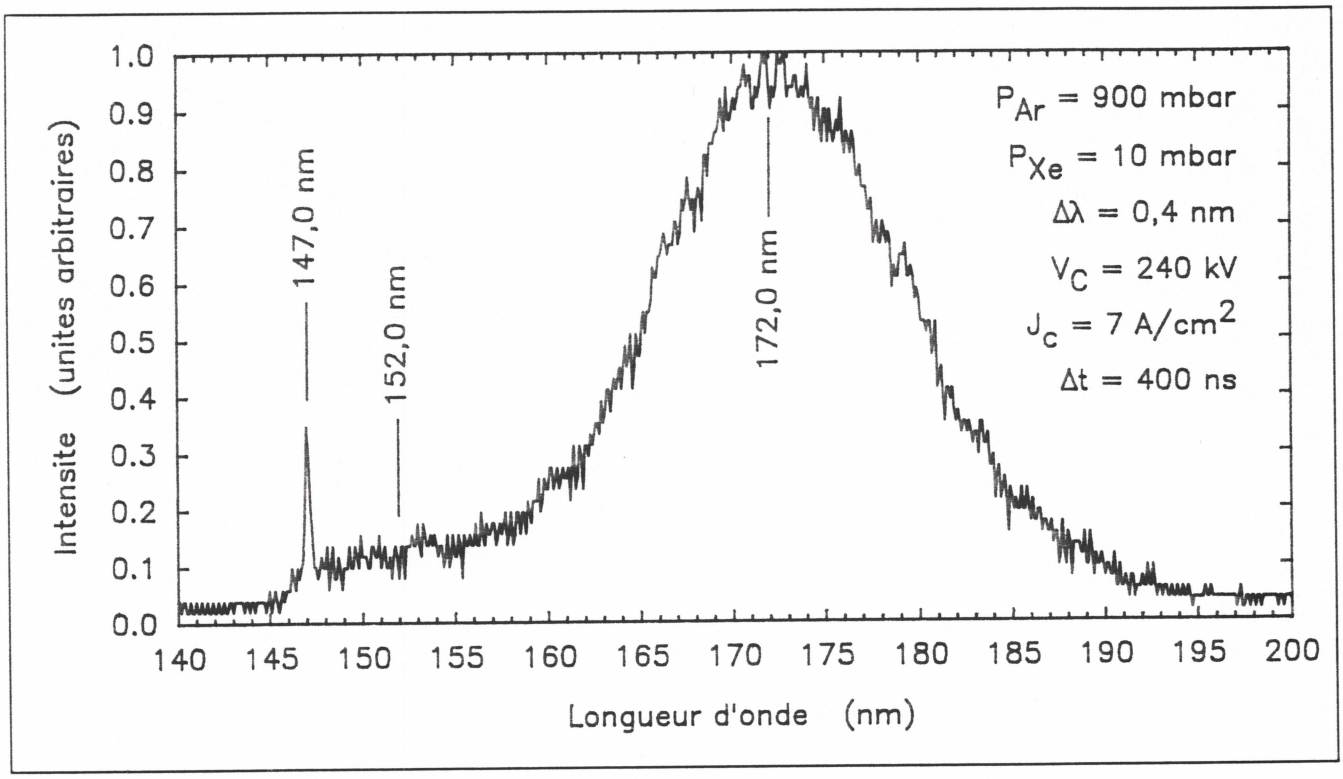


Figure 4.18 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* dans le mélange argon/xénon (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=10mbar). La raie de résonnance à 147 nm est issue de l'état $Xe(^3P_1)$.

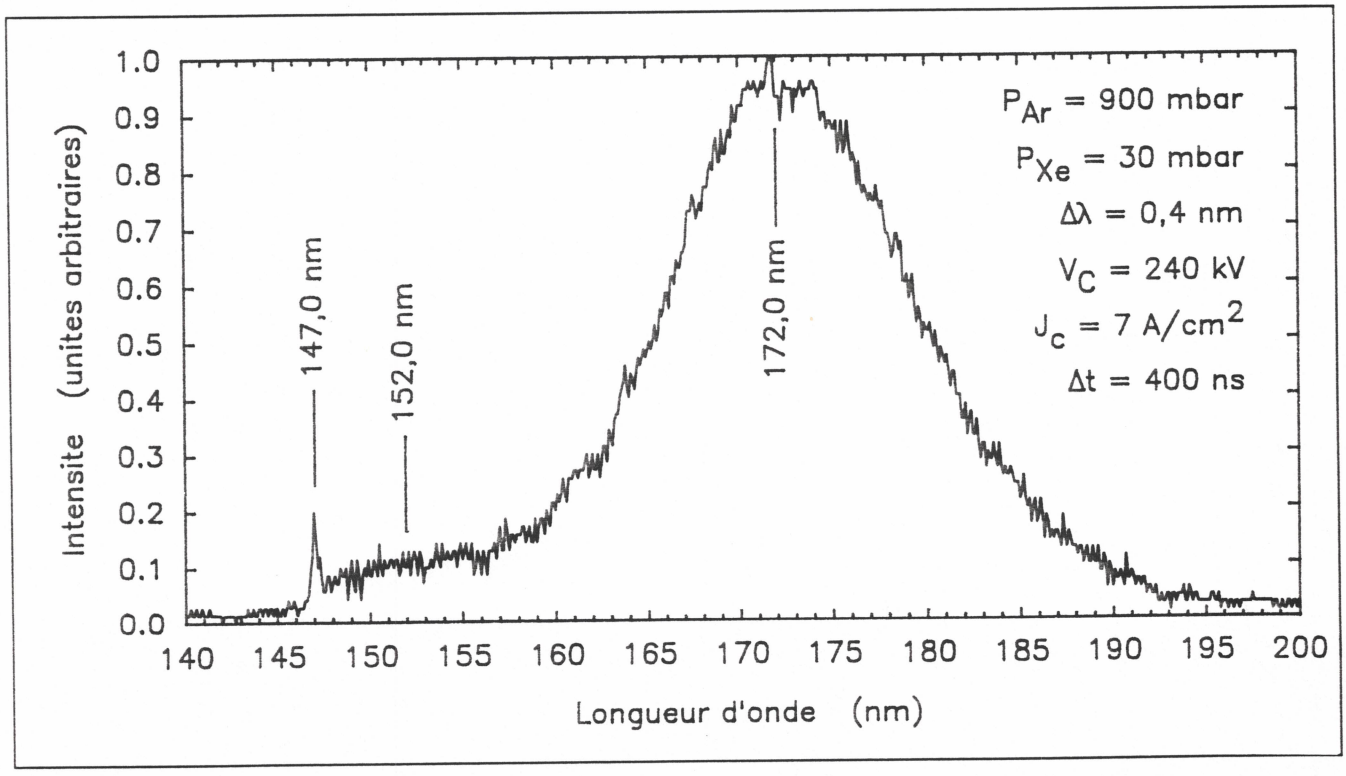


Figure 4.19 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* dans le mélange argon/xénon (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=30mbar). La raie de résonnance à 147 nm est issue de l'état $Xe(^3P_1)$.

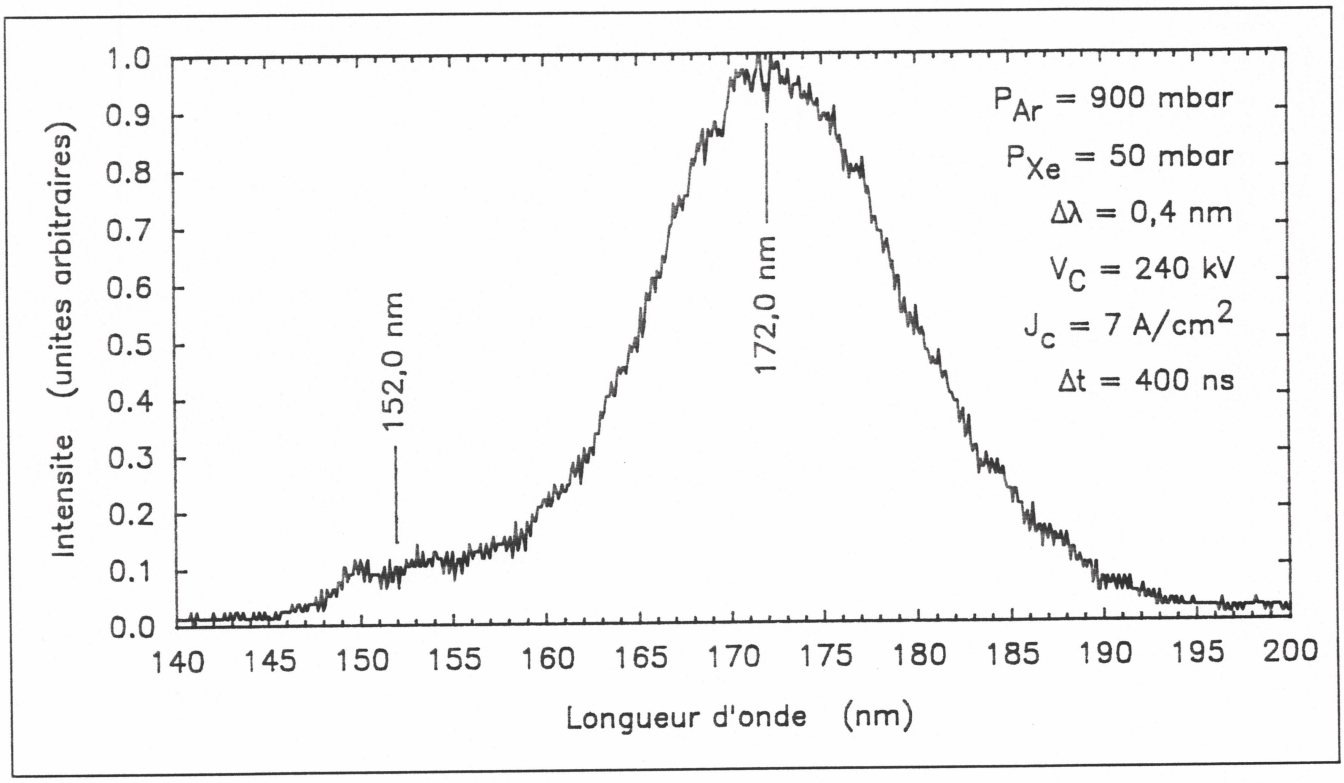


Figure 4.20 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* dans le mélange argon/xénon (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=50mbar). La raie de résonnance à 147 nm du xénon a disparue.

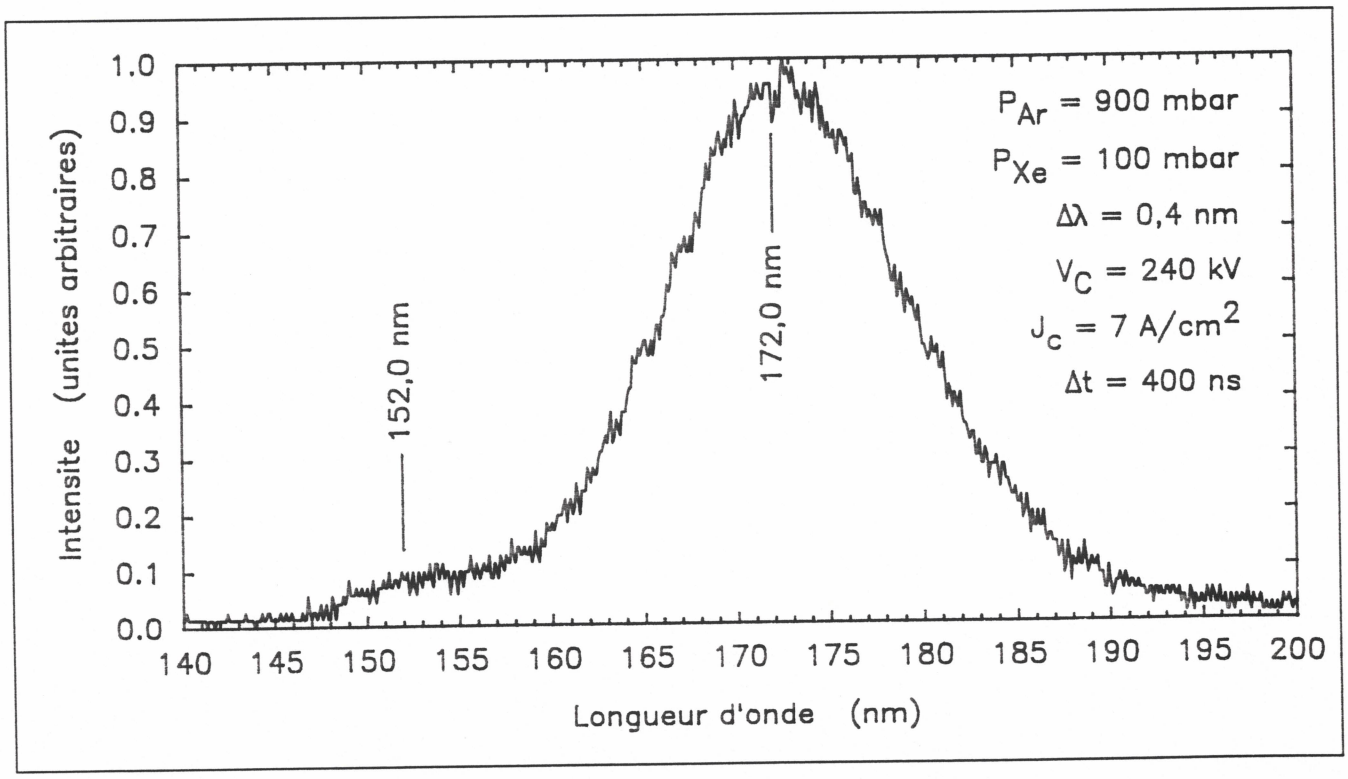


Figure 4.21 Spectre d'émission de fluorescence de Xe_2^* dans le mélange argon/xénon (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=100mbar). Seul le second continuum du xénon à 172 nm est observé.

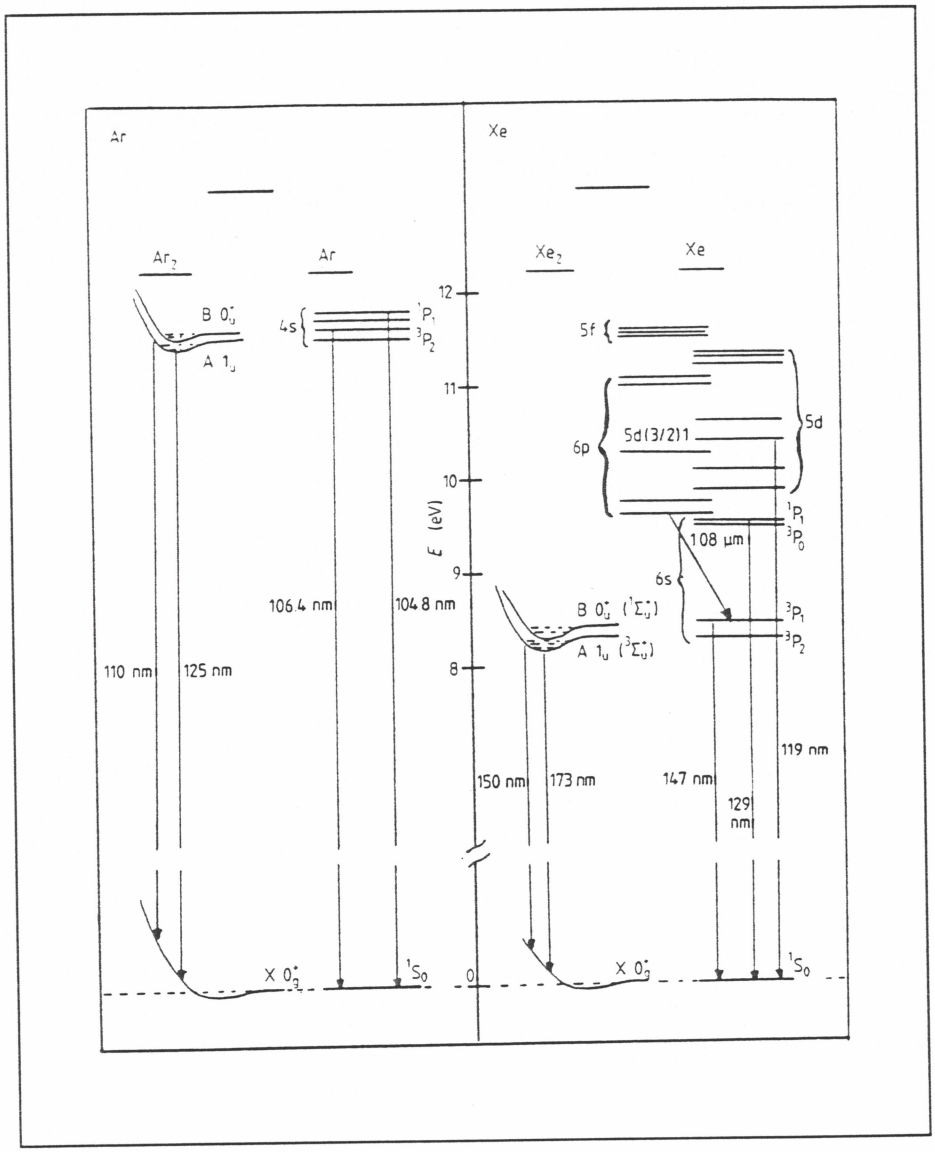


Figure 4.22 Diagramme schématique des niveaux d'énergie des états atomiques et moléculaires de l'argon et du xénon. Les principales transitions radiatives sont indiquées[4.25].

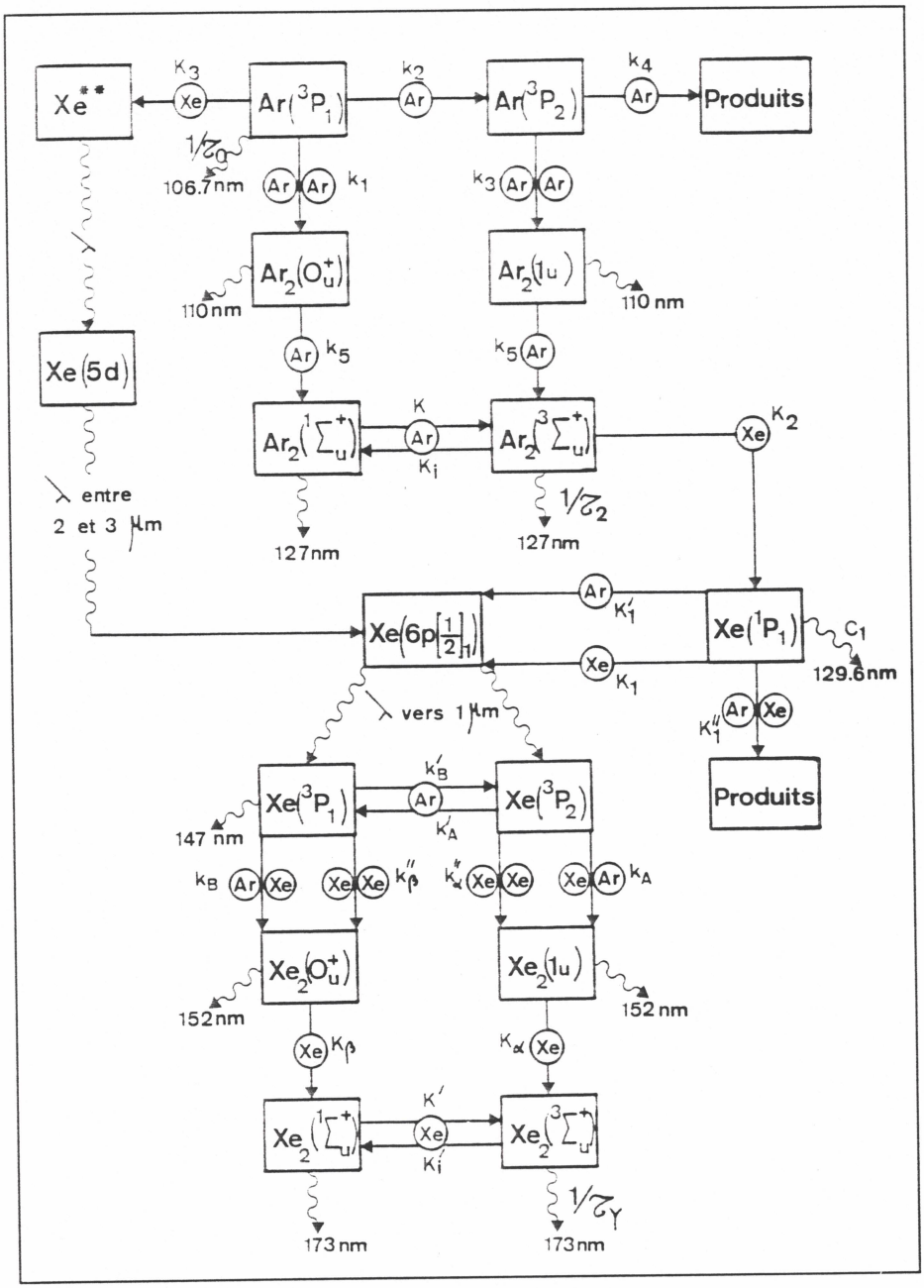


Figure 4.23 Schéma cinétique complet des transferts d'énergie dans les mélanges argon/xénon selon Brunnet[4.25].

La destruction des états excimères $Ar_2^*(0_u^+)$ et $Ar_2^*(1_u,0_u^-)$ montre la grande efficacité des processus de transfert. D'après Cheshnovsky[4.15] et Gleason[4.24], le transfert d'énergie s'effectuant par une collision atome-molécule sont très efficaces:

$$Ar_2^*\left(0_u^+\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe^*\left(6s'[1/2]_1\right) + 2Ar\left({}^1S_0\right)$$

$$Ar_2^*\left(1_u,0_u^-\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe^*\left(6s'[1/2]_1\right) + 2Ar\left({}^1S_0\right)$$

Les états atomiques $Ar^*(6s[3/2])$ et $Ar^*(6s[3/2]_2)$ précurseurs des états moléculaires sont détruit dans des collisions à deux corps[4.24]:

$$Ar^*\left(6s[3/2]_1\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow \text{Produits}$$

$$Ar^*\left(6s[3/2]_2\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow \text{Produits}$$

Le fait que la raie de résonance, issue de l'état $Xe^*(6s'[1/2]_1)$, à 129,6nm n'a pas pu être observée provient de ce que le niveau $6s'[1/2]_1$ est certainement peu peuplé, par la suite d'un très probable transfert d'énergie par une collision à deux corps vers l'état $6p[1/2]_1$[4.12].

A faible concentration de xénon, la raie de résonance issue de l'état $Xe^*(6s[3/2]_1)$ à 147nm ne peut certainement pas résulter d'une excitation directe. D'après Cheshnovsky[4.15], l'état $Xe^*(6s[3/2]_1)$ doit résulter d'une transition radiative, dans le domaine de l'infrarouge (λ=1,08µm), issue de l'état excité $Xe^*(6p[1/2]_1)$.

Lorsque la concentration de xénon dans le milieu augmente, la raie de résonance issue de l'état $Xe^*(6s[3/2]_1)$ se déplace vers le rouge et diminue d'intensité jusqu'à disparaître complètement. D'après Leichner[4.17] et Wieme[4.18] les états atomiques résonnants $6s[3/2]_1$ sont détruits dans des collisions à trois corps pour former les états moléculaires 0_u^+:

$$Xe^*\left(6s[3/2]_1\right) + 2Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(0_u^+\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

$$Xe^*\left(6s[3/2]_1\right) + Xe\left({}^1S_0\right) + Ar\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(0_u^+\right) + Ar\left({}^1S_0\right)$$

Cependant, d'après Leichner[4.17] il peut y avoir un transfert direct entre les états atomiques $6s[3/2]_1$ et $6s[3/2]_2$ par l'intermédiaire de collisions à deux corps:

$$Xe^*\left(6s[3/2]_1\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe^*\left(6s[3/2]_2\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

$$Xe^*\left(6s[3/2]_1\right) + Ar\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe^*\left(6s[3/2]_2\right) + Ar\left({}^1S_0\right)$$

Les états atomiques résonnants $6s[3/2]_2$ sont ensuite détruits dans des collisions à trois corps pour former les états moléculaires $1_u,0_u^-$:

$$Xe^*\left(6s[3/2]_2\right) + 2Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(1_u,0_u^-\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

$$Xe^*\left(6s[3/2]_2\right) + Xe\left({}^1S_0\right) + Ar\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(1_u,0_u^-\right) + Ar\left({}^1S_0\right)$$

Le premier continuum d'émission du xénon, centré à 152nm, apparait sur l'ensemble des spectres obtenus, et diminue d'intensité lorsque la concentration de xénon dans le mélange augmente. Cela est dû à la relaxation vibrationnelle des niveaux vibrationnels élevés des états 0_u^+ et 1_u, 0_u^-, vers les niveaux vibrationnels les plus bas, ce qui entraîne la disparition du premier continuum au profit du second[4.13], suivant les processus:

$$Xe_2^*\left(0_u^+,\ v>>0\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(0_u^+,\ v\approx 0\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

$$Xe_2^*\left(1_u,0_u^-,\ v>>0\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightarrow Xe_2^*\left(1_u,0_u^-,\ v\approx 0\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

De plus, selon Millet[4.13], le mélange des états excimères relaxés ne sera plus à négliger pour des concentrations de xénon élevées:

$$Xe_2^*\left(0_u^+,\ v\approx 0\right) + Xe\left({}^1S_0\right) \rightleftarrows Xe_2^*\left(1_u,0_u^-,\ v\approx 0\right) + Xe\left({}^1S_0\right)$$

L'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence dans les mélanges argon-xénon a été étudiée. La figure 4.24 représente l'évolution temporelle de l'émission de fluorescence à 172nm obtenue dans un mélange argon-xénon, pour une pression d'argon de 50mbar et de xénon de 900mbar, une tension d'alimentation canon de 240kV, une densité de courant de $7A/cm^2$, et une durée de pulse de 400ns. La résolution est de 0,4nm. On observe que la durée de vie apparente de l'excimère Xe_2^* est très longue (quelques microsecondes). D'après Brunet[4.25], l'ensemble des processus liés à la chaîne de déclin de l'excimère Xe_2^* dépend de la pression d'argon, cependant la valeur de la durée de vie radiative de l'état excimère $1_u,0_u^-$ est indépendante de celle ci (τ=103ns).

5) Dépendance de la température sur l'émission à 172 nm du xénon

La conception même du présent système expérimental, a permis de réaliser une étude de l'évolution de l'émission du second continuum de Xe_2^* à 172nm, dans le mélange argon/xénon, en fonction de la température. Une étude a été précédemment réalisée par Cheshnovsky[4.15] et Morikawa[4.16], mais dans la gamme de températures 80-300K. La présente étude expérimentale concerne les évolutions spectrales et temporelle de l'intensité de fluorescence à 172nm pour des

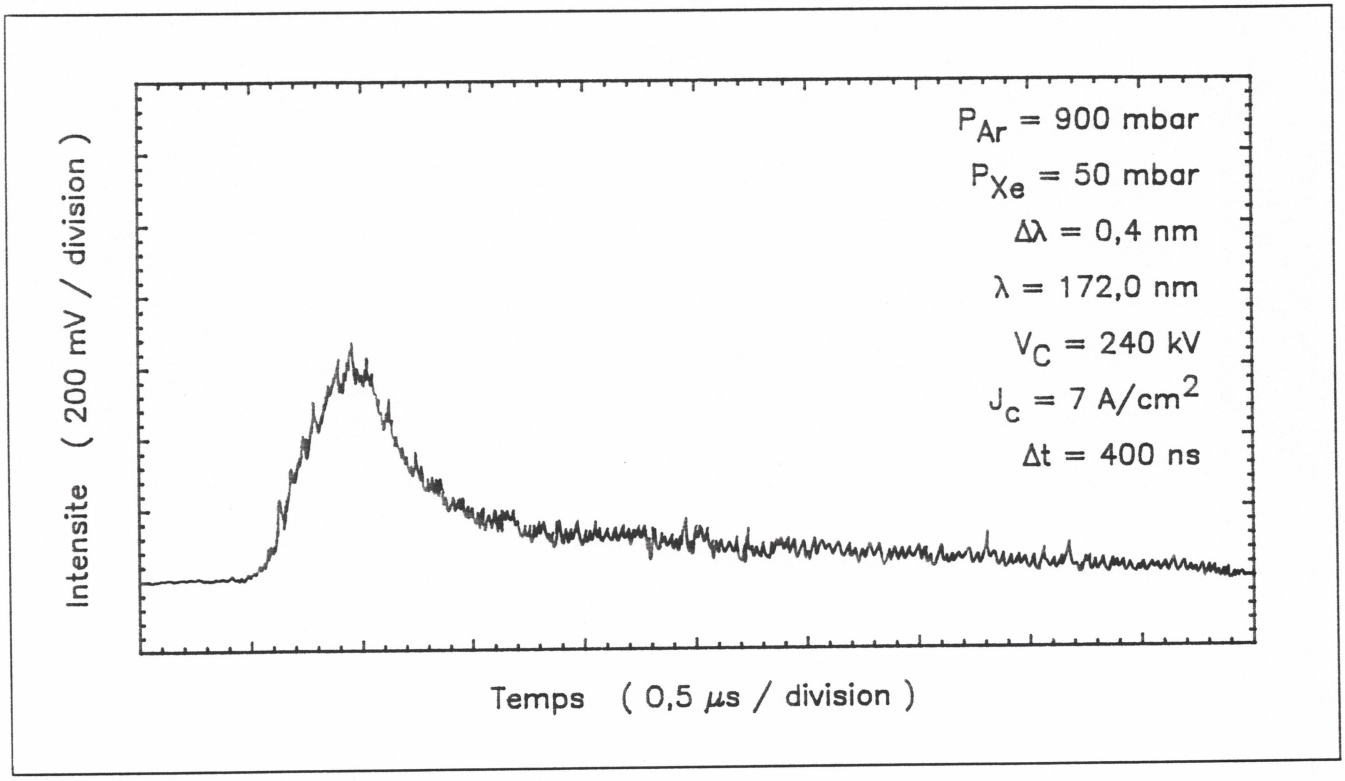


Figure 4.24 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de Xe_2^* dans 900mbar d'argon et 50mbar de xénon. La durée du pulse d'excitation est de 400ns, et la densité de courant de 7A/cm^2.

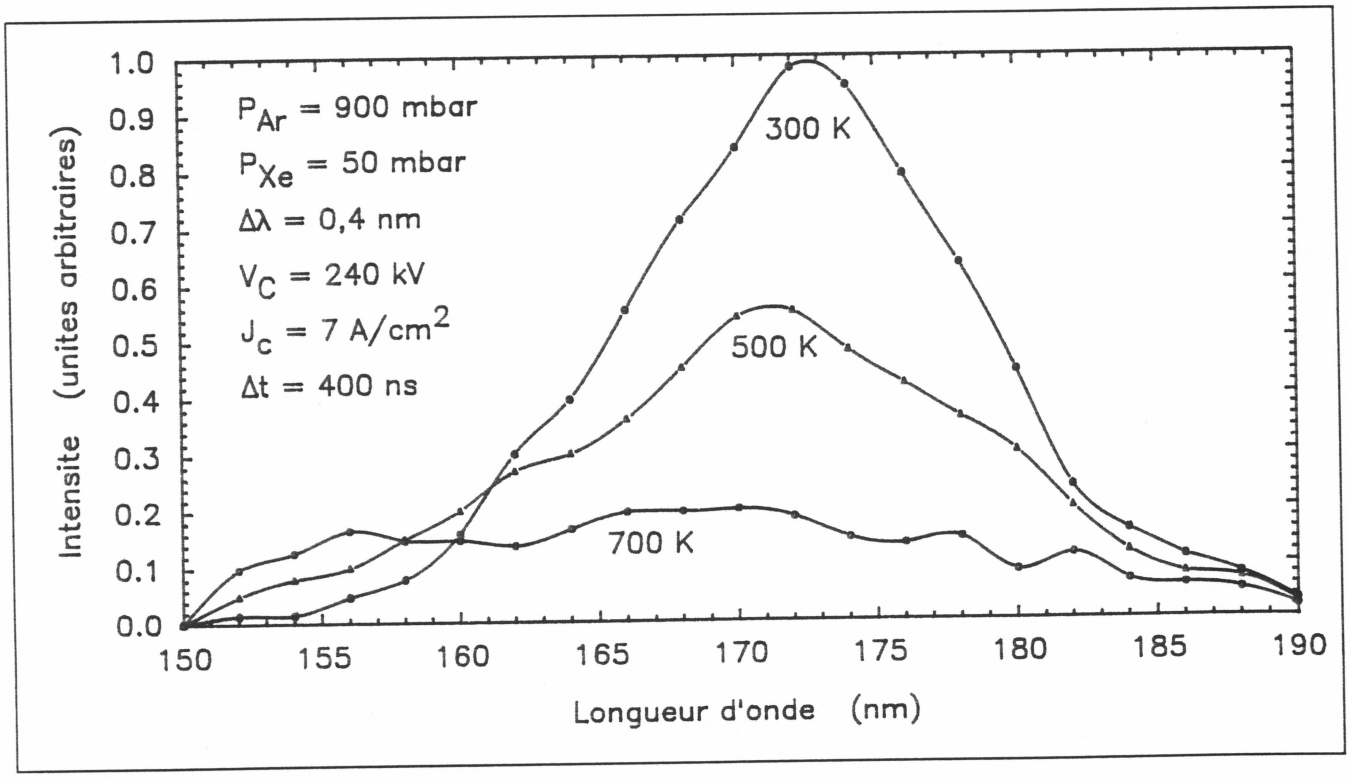


Figure 4.25 Evolution du spectre de fluorescence de Xe_2^* dans 900mbar d'argon et 50mbar de xénon en fonction de la température.

températures comprises entre 300K et 700K. Toutes les mesures ont été réalisées au moyen du photomultiplicateur VUV relié au monochromateur, avec une résolution $\Delta\lambda$=2nm, et pour les conditions expérimentales: P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=50mbar, V_{canon}=240kV, J_c=7A/cm2, Δt=400ns.

La figure 4.25 représente les spectres d'émission de Xe_2^* à 172nm, obtenus à des températures différentes. Les caractéristiques de l'évolution du profil du spectre d'émission avec la température sont:

- un élargissement du second continuum d'émission;
- une diminution très importante de l'intensité au centre de la bande;
- un déplacement vers le bleu du maximum de l'intensité;
- l'apparition d'une structure dans le bleu de la bande d'émission.

Pour expliquer la dépendance en température de l'élargissement du continuum d'émission, Cheshnovsky[4.15] suppose que les états excités relaxés sont approximativement décrit par un potentiel harmonique:

$$V_e(x) = \frac{1}{2} K x^2$$

où $x = R - R_e$, alors que l'état fondamental est représenté par le potentiel répulsif:

$$V_f(x) = \alpha - \beta x$$

Dans une approche semi-classique, le profil de la raie d'émission F(E), correspondant à l'énergie $E(x)=V_e(x)-V_f(x)$, s'exprime en fonction de la température effective T_{eff} et de la fonction de partition Z:

$$F(E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{K x^2}{2 k T_{eff}} \right) \left| \frac{dx}{dE} \right|$$

avec:

$$k T_{eff} = \left(\frac{\hbar\omega}{2} \right) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2 k T} \right)$$

où $\hbar\omega$ est la fréquence d'oscillateur, T la température absolue, et k la constante de Boltzmann. En tenant compte de ces relations, le profil de la raie d'émission est donné par l'expression:

$$F(E(x)) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{K x^2}{2 k T_{eff}} \right) \left| \frac{1}{Kx + \beta} \right|$$

En faisant l'hypothèse justifiée $\beta >> Kx$ (la pente de la courbe de potentiel de l'état fondamental est supérieure à celle de l'état excité), la raie d'émission présente un profil gaussien, et la largeur de la raie d'émission à mi-hauteur est approximativement donnée par la relation:

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_0 \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2\,k\,T}\right)}$$

où $\Delta\lambda_0$ est l'élargissement de la raie dans la limite des basses températures:

$$\Delta\lambda_0 = 2\beta \sqrt{\frac{\hbar\omega \ln 2}{K}}$$

La figure 4.26 représente l'évolution de l'élargissement de la raie d'émission de Xe_2^* en fonction de la température. Chaque point correspond à tir, c'est à dire à une mesure de l'intensité de fluorescence. Les valeurs expérimentales des élargissements trouvées dans le cadre de cette expérience sont en bon accord avec la courbe ajustée aux valeurs expérimentales obtenues par Cheshnovsky[4.15], avec $\hbar\omega = 140 cm^{-1}$ et $\Delta\lambda_0 = 2550 cm^{-1}$, qui a pour équation:

$$\Delta\lambda = 7{,}5\sqrt{\coth\frac{100}{T}} \quad (nm)$$

Parallèlement à cette recherche, le comportement de l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence avec la température a été étudié. On remarque que l'intensité de l'émission de fluorescence décroît avec l'augmentation de la température, alors que la largeur à mi hauteur de cette émission augmente avec elle (figure 4.27). Toutefois, les irrégularités de la source d'excitation ne permettent pas d'effectuer une analyse quantitative de la dépendance avec la température des temps caractéristiques liés au déclin des états excimères $^3\Sigma_u^+$ et $^1\Sigma_u^+$.

Le modèle utilisé par Cheshnovsky[4.15] ne permet pas d'interpréter le décalage vers le bleu du second continuum du xénon à haute température. Morikawa[4.16] attribue ce décalage essentiellement à la variation de la densité, tandis que nos résultats ont été obtenus à densité constante, en faisant varier seulement la température

L'apparition d'une structure dans le bleu de la bande d'émission, la diminution de l'intensité, l'élargissement du second continuum, et l'augmentation de la durée de vie apparente de Xe_2^*, peuvent s'expliquer si l'on suppose que la relaxation vibrationnelle des niveaux de vibration élevés des états 0_u^+ et 1_u, 0_u^-, vers les niveaux vibrationnels les plus bas est un processus plus lent à température élevée. Si cette hypothèse est justifiée, on pourra attribuer la structure dans le bleu au premier continuum du xénon.

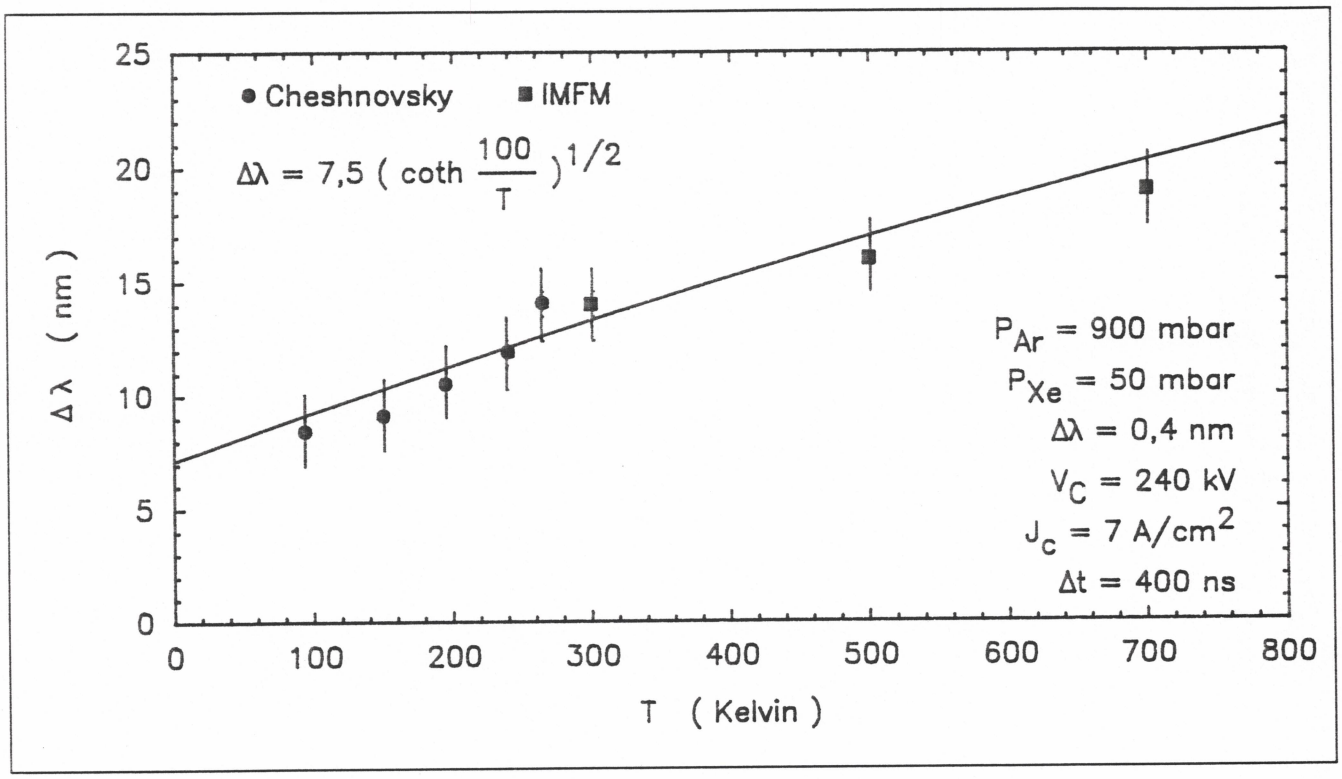


Figure 4.26 Evolution de l'élargissement du second continuum du xénon à 172nm en fonction de la température. La courbe correspond aux valeurs théoriques calculées par Cheshnovsky[4.15].

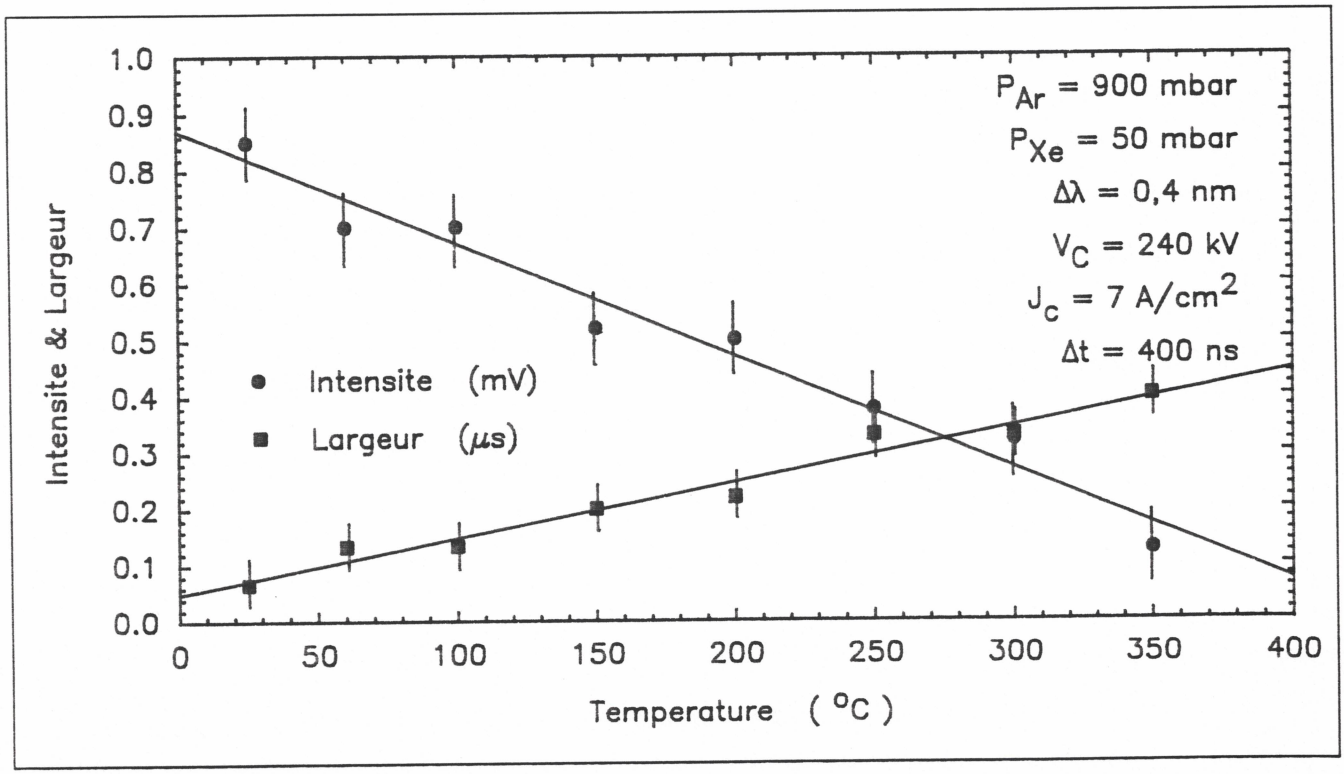


Figure 4.27 Evolution du comportement temporel de l'émission de fluorescence du second continuum du xénon à 172nm en fonction de la température. L'intensité de l'émission décroît avec l'augmentation de température, alors que la largeur à mi-hauteur augmente avec celle-ci.

III) LES EXCIMERES IONIQUES GAZ RARE / ALCALIN

1) Introduction

Le dispositif expérimental conçu et développé pour l'étude des systèmes ioniques $(RgA)^+$, nous a permis d'observer, pour la première fois, les émissions de fluorescence issues de la décroissance radiative des excimères ioniques Xe^+Rb et Kr^+Rb, obtenu par l'excitation, au moyen d'un faisceau d'électrons hautement énergétiques avec une densité de courant relativement faible, d'un mélange gaz rare/alcalin à moyenne pression.

L'analyse des spectres d'émission de fluorescence de la molécule ionique $(RgA)^+$ à 164nm, permet d'évaluer les temps caractéristiques liés au déclin des états excimères Rg^+A, ainsi que l'estimation de la section efficace d'émission stimulée et le coefficient de gain net. Cependant, à cause des irrégularités spatiales et temporelles de la densité de courant, on se limitera à une analyse et une interprétation qualitatives de ces spectres.

2) Spectres d'émission de la molécule ionique $(XeRb)^+$

2.1) Etude spectrale

La figure 4.28 représente le spectre d'émission de fluorescence issu de l'état excimère Xe^+Rb, obtenu pour des conditions optimums correspondant à une tension d'alimentation canon de 200kV, et donc pour des pressions de xénon de 100mbar et d'argon de 300mbar. La durée du pulse d'excitation est de l'ordre de 700ns, et la densité de courant électronique inférieure à $5A/cm^2$. L'optimisation du dépôt d'énergie se fait à 300K, et nous négligeons donc pour le moment l'absorption des électrons du faisceau par les atomes de rubidium, dont la pression partielle est évaluée par spectroscopie d'absorption, en utilisant la méthode de l'aire équivalente. Dans ces conditions expérimentales, et pour une température de 416°C au niveau de la membrane, la pression de rubidium calculée est de l'ordre de 11 Torr, ce qui correspond à une densité de $1,5.10^{17}cm^{-3}$.

L'acquisition de ce spectre a été réalisée point par point en utilisant le photomultiplicateur VUV, et en faisant varier la longueur d'onde du monochromateur. Chaque point correspond à un tir, c'est à dire à une mesure de l'intensité de fluorescence. Malgré la perte de résolution ($\Delta\lambda$=4nm), et un signal bruité de faible intensité (figure 4.29), on remarque que le spectre d'émission de fluorescence de Xe^+Rb, correspondant à la figure 4.28, n'est pas symétrique. Deux émissions sont visibles: une émission intense à environ 164nm, et une autre de plus faible intensité à environ 167,5nm. Aucune autre émission n'a été observé dans le domaine 150-200nm, en

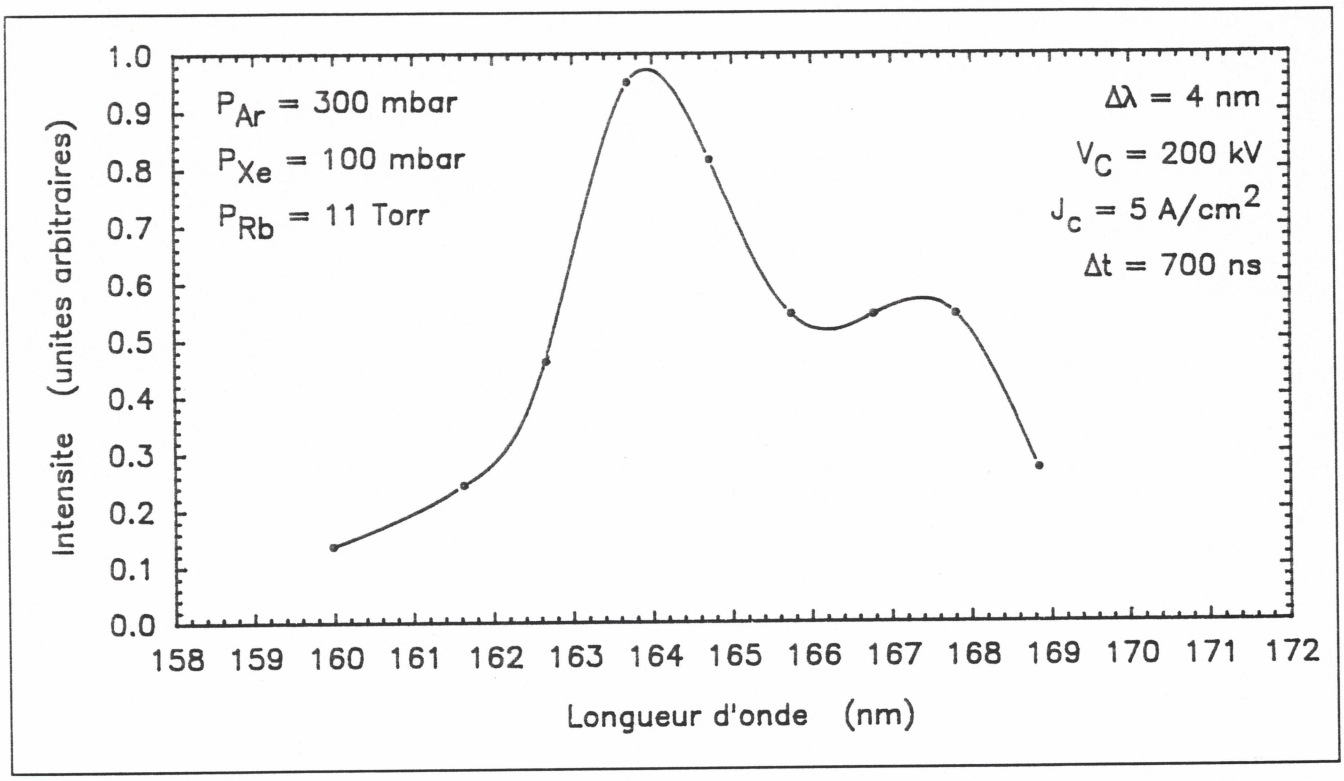


Figure 4.28 Spectre d'émission de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$. Chaque point correspond à une mesure de l'intensité de fluorescence.

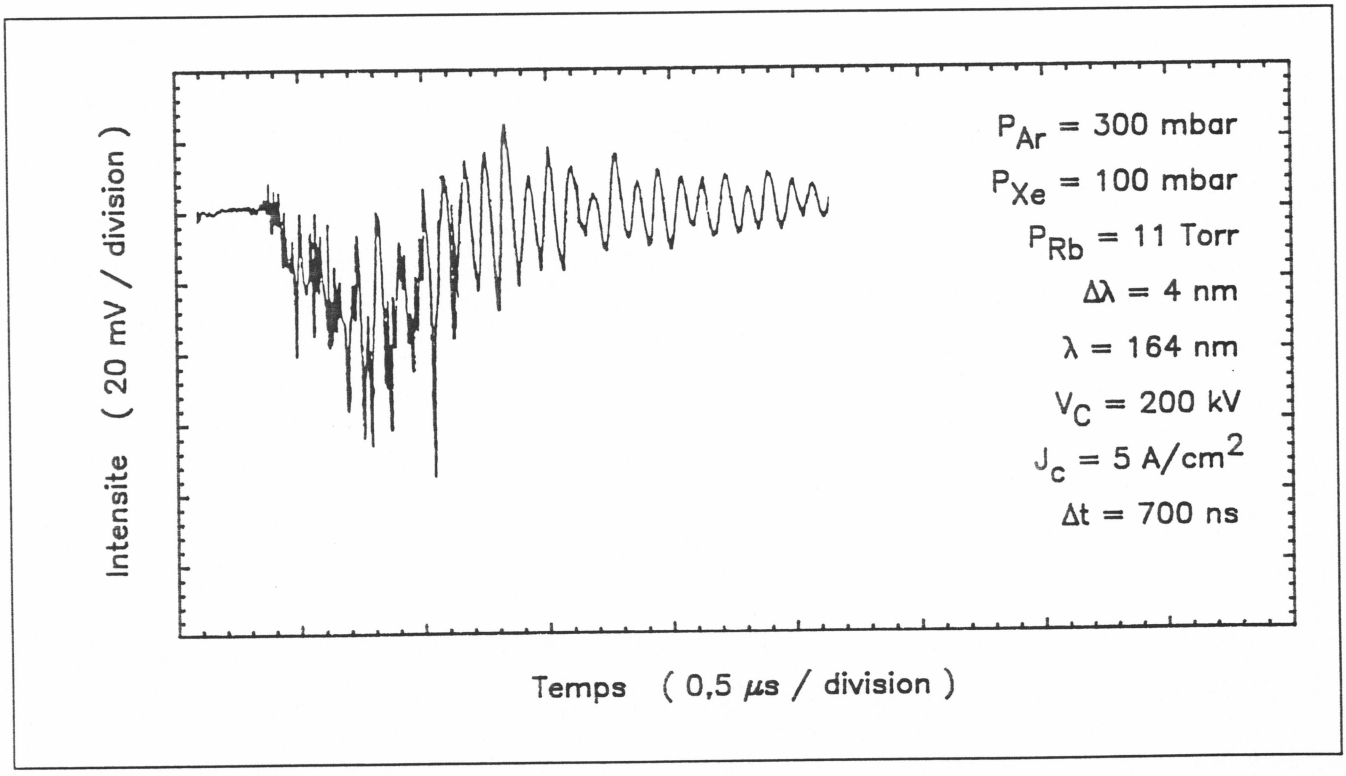


Figure 4.29 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de Xe^+Rb à 164nm. La durée du pulse d'excitation est de 700ns, et la densité de courant inférieure à 5A/cm^2.

particulier l'émission à 172nm, attribuée au second continuum du xénon.

L'utilisation du spectrographe numérique VUV, dont la mise au point de l'OMA s'est avéré longue et très délicate, nous a permis d'obtenir des spectres d'émission de fluorescence issues de la molécule ionique $(XeRb)^+$. Tous les spectres enregistrés avec ce dispositif, ont été obtenus avec une tension d'alimentation du canon de 240kV, pour laquelle le dépôt d'énergie, au niveau de l'axe optique, est optimum pour des pressions d'argon de 900mbar et de xénon de 50mbar. La configuration des électrodes du canon permet d'obtenir des densités de courant électronique de $7A/cm^2$ environ, avec une durée du pulse d'excitation de l'ordre de 400ns. La résolution du spectrographe est de $\Delta\lambda=2nm$.

Malgré la présence de parasites électromagnétiques de haute fréquence provenant de la commutation très haute tension se produisant dans le générateur de Marx, nous avons pu observer le spectre de l'émission de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$ correspondant à la figure 4.30, qui présente une structure de bande constituée de trois pics d'émission: une émission intense à 163,8nm et, de part et d'autre de celle ci, deux autres émissions moins intenses à 162,4nm et 167,6nm. Ces pics d'émission présentent une largeur à mi hauteur de l'ordre de 2nm. On remarquera sur ce spectre l'absence de l'émission de fluorescence à 172nm du second continuum du xénon.

Le spectre de la figure 4.31 a été obtenu par un filtrage numérique: ce spectre filtré résulte de la convolution du spectre initial par une fonction "porte" dont la largeur, répondant au critère de Shannon, correspond à la fréquence du bruit électromagnétique (filtre passe bas).

2.2) Etude de l'évolution temporelle de l'émission de fluorescence

La figure 4.32 représente l'évolution temporelle de l'émission de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$ à 164nm, obtenue pour une tension d'alimentation du canon de 240kV, une densité de courant de $7A/cm^2$, une durée de pulse de 400ns, et des pressions d'argon de 900mbar, de xénon de 50mbar, et de rubidium de 9,5Torr. La résolution du monochromateur étant de 2nm, le signal enregistré correspond à une intensité intégré spatialement.

La figure 4.33 permet de comparer, à des échelles arbitraires, les signaux de la densité de courant électronique (courbe en pointillés) et de l'évolution temporelle de l'émission de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$ à 164nm (courbe pleine). Le signal de fluorescence atteint sa valeur maximum avec un retard de l'ordre de 50ns par rapport à celui du signal d'excitation. D'après Millar[4.27], ce temps de monté relativement rapide renforce l'hypothèse du caractère ionique de ces excimères. Ce signal présente ensuite un palier pendant environ 400ns, et commence à décroître avec un retard de l'ordre de 120ns par rapport au signal d'excitation. On

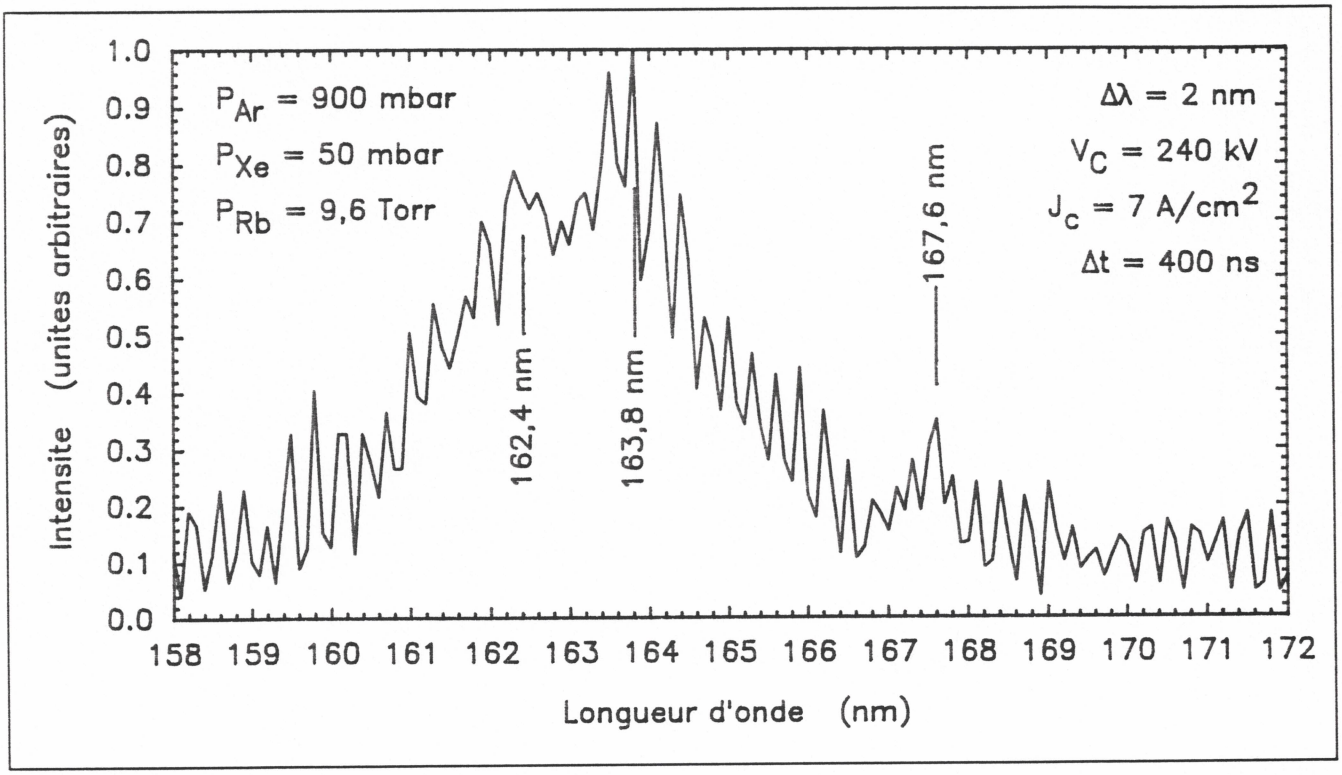


Figure 4.30 Spectre d'émission de fluorescence du système ionique $(XeRb)^+$. Une structure distincte constituée de trois pics d'émission est observée.

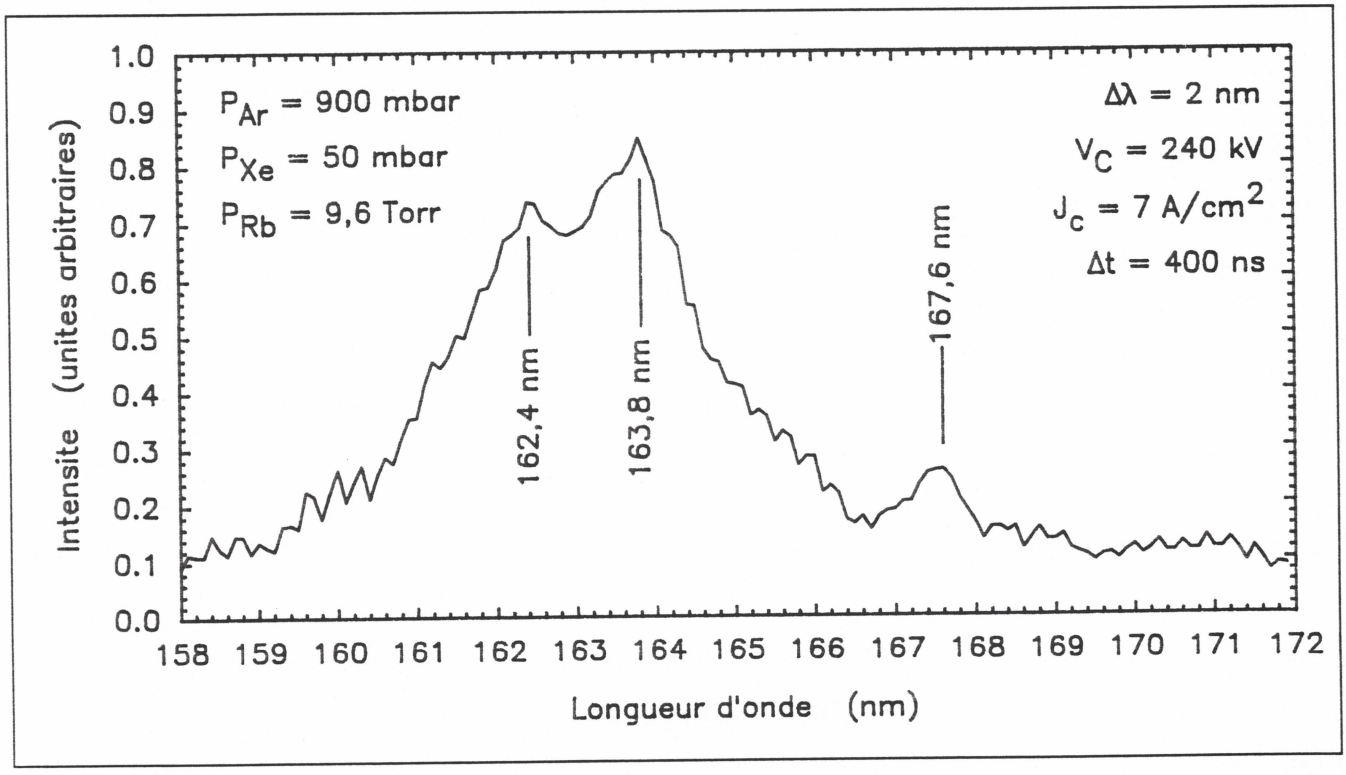


Figure 4.31 Spectre filtré numériquement de l'émission de fluorescence du système ionique $(XeRb)^+$. Ce spectre résulte de la convolution du spectre initial par une fonction porte dont la largeur correspond à la fréquence du bruit électromagnétique.

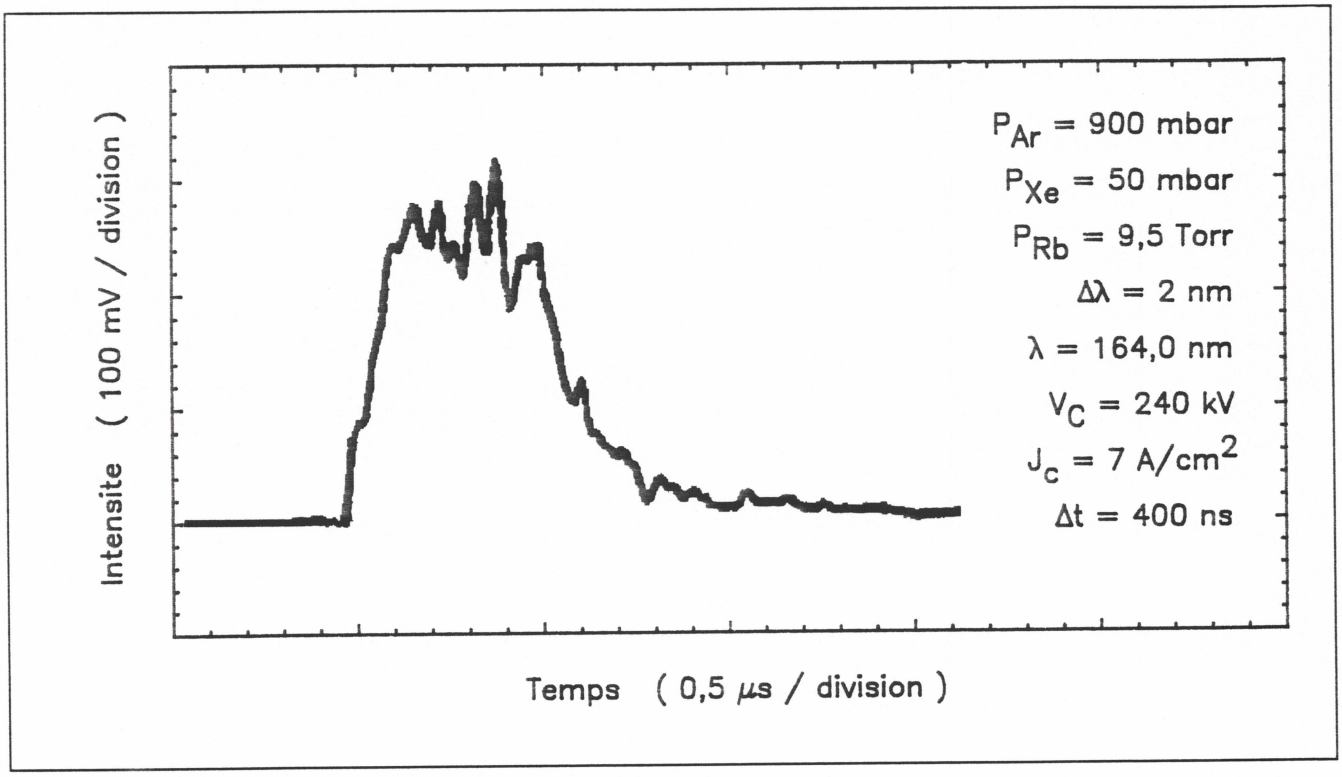


Figure 4.32 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de $Xe^{+}Rb$ à 164nm. La durée du pulse d'excitation est de 400ns, et la densité de courant de $7A/cm^2$.

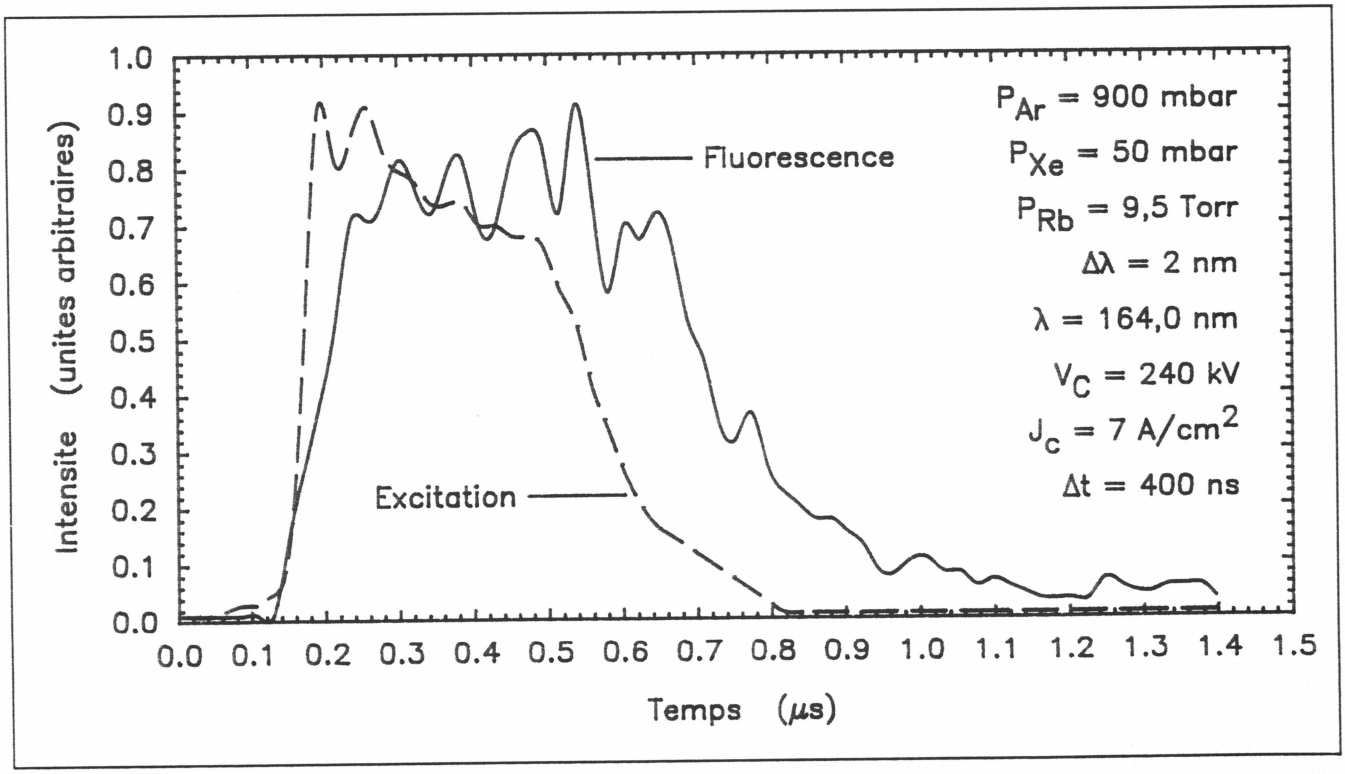


Figure 4.33 Comparaison des évolutions temporelle de l'émission de fluorescence de $Xe^{+}Rb$ à 164nm, et du signal de la densité de courant. La durée du pulse d'excitation est de 400ns, et la densité de courant de $7A/cm^2$.

constate que les décroissances des signaux d'excitation et de fluorescence présentent à peu près les mêmes caractéristiques.

Le temps caractéristique τ_{fluo}, de la décroissance du signal de fluorescence est lié au déclin de l'état excimère Xe^+Rb. La décroissance du signal de fluorescence tient compte de la durée de vie radiative de l'état excimère, de la désexcitation collisionnelle par des particules neutres et chargées, ainsi que de la création simultanée de l'excimère (à cause de la lente décroissance du signal d'excitation).

Toutefois, comme les mesures de fluorescence sont très sensibles au comportement spatial et temporel de la densité de courant électronique, les irrégularités de la source d'excitation ne nous permet pas d'effectuer pour le moment une analyse quantitative de l'évolution temporelle de l'émission de fluorescence des excimères ioniques Xe^+Rb.

2.3) Interprétation des spectres d'émission

Plusieurs modèles de calcul pour les courbes de potentiels des molécules ioniques $(RgA)^+$ ont été proposées par Millar[4.27], Mantel[4.28], et Balasubramanian[4.29] (cf. chapitre II). Toutefois le seul calcul *ab-initio* des potentiels d'interaction de la molécule ionique $(XeRb)^+$, tenant compte des effets de couplage spin orbite (figure 2.8), a été réalisé par Balasubramanian[4.29].

Nous ne considérons dans ce modèle de potentiel d'interaction, que les états excités liés 1(I), 0^+(II), et 1(II), corrélés à l'état asymptotique $Xe^+(^2P_{3/2})+Rb(^2S_{1/2})$, et l'état fondamental très faiblement lié, voir dissociatif, 0^+(I), corrélé à l'état asymptotique $Xe(^1S_0)+Rb^+(^1S_0)$, entre lesquels les transitions dipolaires suivant le cas (c) de Hund sont permises. La figure 4.34 représente qualitativement ces courbes de potentiel. L'état fondamental 0^+(I) résulte uniquement de la contribution de la configuration $^1\Sigma^+$. L'état excité 0^+(II) qui est constitué par des configurations $^1\Sigma^+$ et $^3\Pi$, avec une forte contribution pour l'état $^1\Sigma$, présente une probabilité de transition vers l'état fondamental 0^+(I) élevée, tandis que les états excités 1(I) et 1(II) qui sont constitués par un mélange entre les configurations $^3\Pi$, et $^1\Pi$, ont des probabilités de transition plus faibles.

Selon ce modèle de potentiel d'interaction, on peut attribuer les pics d'émission de la molécule ionique $(XeRb)^+$ aux transitions suivantes:

$$Xe^+Rb(1(I)) \rightarrow XeRb^+\left(0^+(I)\right) + h\nu \qquad \lambda = 162{,}4\,nm$$

$$Xe^+Rb\left(0^+(II)\right) \rightarrow XeRb^+\left(0^+(I)\right) + h\nu \qquad \lambda = 163{,}8\,nm$$

$$Xe^+Rb(1(II)) \rightarrow XeRb^+\left(0^+(I)\right) + h\nu \qquad \lambda = 167{,}6\,nm$$

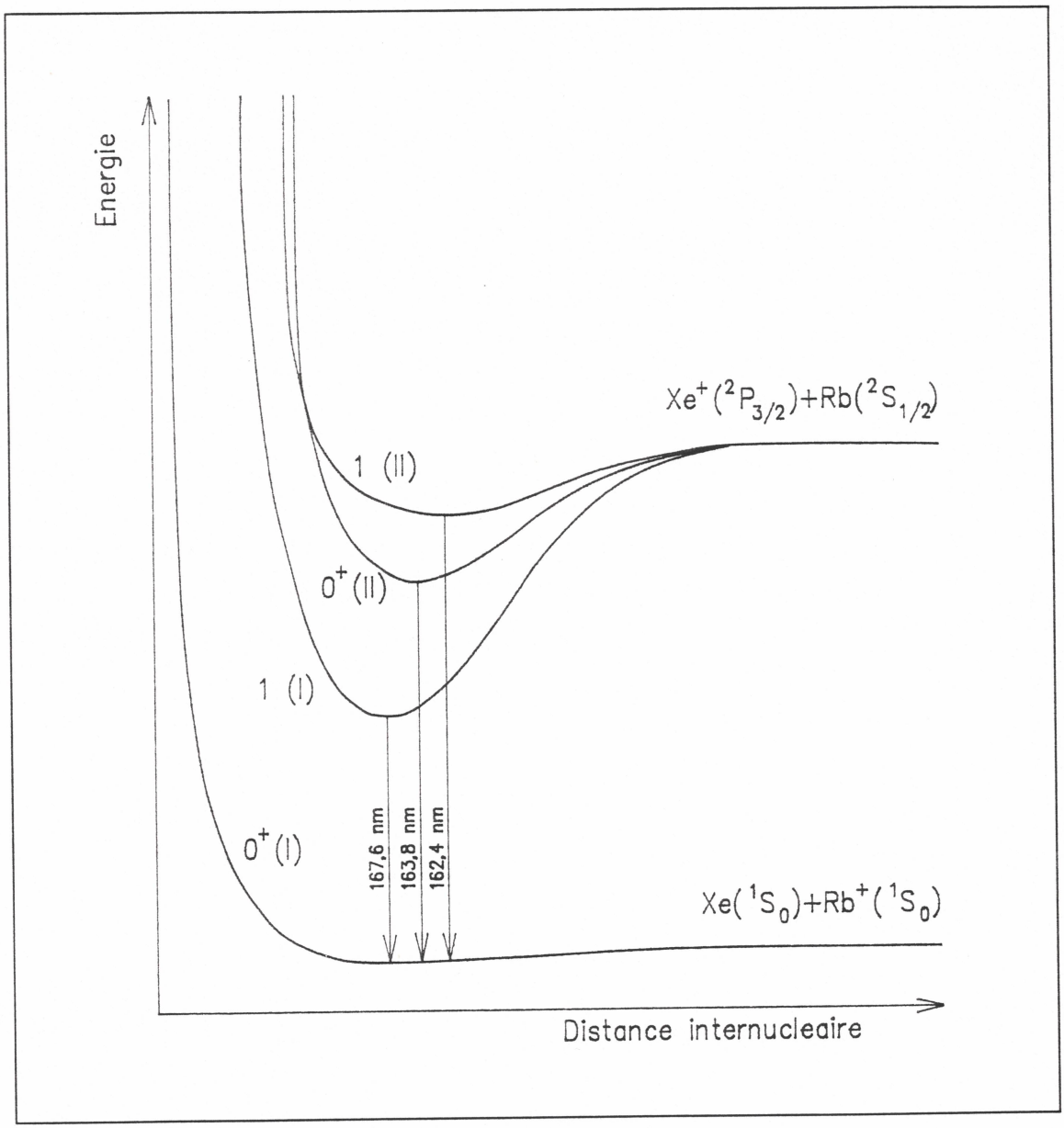


Figure 4.34 Courbes de potentiel qualitatives considérées pour expliquer la structure du spectre d'émission du système ionique $(XeRb)^+$. L'état fondamental $0^+(I)$ résulte uniquement de la contribution de la configuration $^1\Sigma^+$. L'état excité $0^+(II)$ qui est constitué par des configurations $^1\Sigma^+$ et $^3\Pi$, avec une forte contribution pour l'état $^1\Sigma$, présente une probabilité de transition vers l'état fondamental $0^+(I)$ élevée, tandis que les états excités 1(I) et 1(II) qui sont constitués par un mélange entre les configurations $^3\Pi$ et $^1\Pi$, ont des probabilités de transition plus faibles.

La durée de vie radiative de l'état excimère $Xe^+Rb(0^+)$ a été évaluée à environ 280ns par Millar[4.30]. Selon Basov[4.4][4.5], la dissociation de la molécule ionique $XeRb^+$ est un processus très rapide. Nous pouvons donc écrire la réaction de désexcitation radiative de l'excimère Xe^+Rb:

$$Xe^+Rb \rightarrow Xe + Rb^+ + h\nu \qquad A = 3{,}57.10^{-6}\ s^{-1}$$

D'après Basov[4.31], les excimères Xe^+Rb sont créés par des collisions à trois corps, en faisant intervenir les ions Xe^+ et les atomes Ar, Xe, et Rb:

$$Xe^+ + Rb + Xe \rightarrow Xe^+Rb + Xe \qquad k_1 = 1{,}0.10^{-28}\ cm^6 / s$$

$$Xe^+ + Rb + Ar \rightarrow Xe^+Rb + Ar \qquad k_2 = 1{,}0.10^{-28}\ cm^6 / s$$

Les processus de désexcitation collisionnel de l'excimère Xe^+Rb par les atomes et les électrons, dont les constantes cinétiques ont été calculées par Millar[4.30], contribuent de façon prépondérante au déclin de l'état excimère:

$$Xe^+Rb + Ar \rightarrow Xe + Rb^+ + Ar \qquad k_3 = 9{,}0.10^{-14}\ cm^3 / s$$

$$Xe^+Rb + Xe \rightarrow 2Xe + Rb^+ \qquad k_4 = 2{,}0.10^{-12}\ cm^3 / s$$

$$Xe^+Rb + Rb \rightarrow Xe + Rb^+ + Rb \qquad k_5 = 2{,}3.10^{-11}\ cm^3 / s$$

$$Xe^+Rb + e^- \rightarrow Xe + Rb \qquad k_6 = 5{,}0.10^{-9}\ cm^3 / s$$

Ainsi, en tenant compte de ces processus cinétiques de production et de désexcitation collisionnelle et radiative, l'équation d'évolution de l'excimère Xe^+Rb s'écrit:

$$\frac{d[Xe^+Rb]}{dt} = -(A + k_3[Ar] + k_4[Xe] + k_5[Rb] + k_6[e^-])[Xe^+Rb] + (k_1[Xe] + k_2[Ar])[Xe^+][Rb]$$

La disparition de l'émission à 172nm, attribuée au second continuum du xénon, résulte de la désexcitation collisionnelle du dimère Xe_2^* par le rubidium[4.32]:

$$Xe_2^* + Rb \rightarrow 2Xe + Rb^+ + e^- \qquad k_7 = 5{,}0.10^{-10}\ cm^3 / s$$

Un processus identique participe à la disparition du dimère Ar_2^*:

$$Ar_2^* + Rb \rightarrow 2Ar + Rb^+ + e^- \qquad k_8 = 5{,}0.10^{-10}\ cm^3 / s$$

Les principaux processus cinétiques du système Ar/Xe/Rb excité par faisceau d'électrons, et servant de base pour le développement d'un modèle, sont donnés dans le tableau 4.3. Ce modèle

n°	Réactifs	Produits	Constantes cinétiques
		Processus de pompage	
(1)	$Ar+e_p$	$Ar^+ +e+e_p$	$0,78\ P_p/W_{Ar}\ cm^{-3}/s$
(2)	$Ar+e_p$	$Ar^* +e_p$	$0,22\ P_p/W_{Ar}\ cm^{-3}/s$
(3)	$Xe+e_p$	$Xe^+ +e+e_p$	$0,80\ P_p/W_{Xe}\ cm^{-3}/s$
(4)	$Xe+e_p$	$Xe^* +e_p$	$0,20\ P_p/W_{Xe}\ cm^{-3}/s$
		Processus avec les gaz rares	
(5)	$Xe^+ +2Xe$	$Xe_2^+ +Xe$	$1,8\ 10^{-31}\ cm^6/s$
(6)	$Ar^+ +2Ar$	$Ar_2^+ +Ar$	$2,0\ 10^{-31}\ cm^6/s$
(7)	$Xe_2^+ +e$	$Xe^* +Xe$	$3,7\ 10^{-7}\ cm^3/s$
(8)	$Ar_2^+ +e$	$Ar^* +Ar$	$1,0\ 10^{-7}\ cm^3/s$
(9)	$Xe^+ +Rb$	$Rb^+ +Xe$	$3,0\ 10^{-10}\ cm^3/s$
(10)	$Ar^+ +Rb$	$Rb^+ +Ar$	$3,0\ 10^{-10}\ cm^3/s$
(11)	$Xe_2^+ +Rb$	$Rb^+ +2Xe$	$3,0\ 10^{-10}\ cm^3/s$
(12)	$Ar_2^+ +Rb$	$Rb^+ +2Ar$	$3,0\ 10^{-10}\ cm^3/s$
(13)	$Ar^* +Xe$	$Ar+Rb^*$	$3,0\ 10^{-10}\ cm^3/s$
(14)	$Ar_2^* +Xe$	$Ar+Xe^*$	$4,4\ 10^{-10}\ cm^3/s$
(15)	$Ar^* +2Ar$	$Ar_2^* +Ar$	$1,0\ 10^{-32}\ cm^6/s$
(16)	$Ar_2^+ +Xe$	$Xe^+ +Xe+Ar$	$7,2\ 10^{-11}\ cm^6/s$
(17)	$Xe^* +Xe+Ar$	$Xe_2^* +Ar$	$2,3\ 10^{-32}\ cm^6/s$
(18)	$Ar_2^+ +2e$	$Ar_2^* +e$	$1,0\ 10^{-29}\ cm^6/s$
(19)	$Xe^* +2Xe$	$Xe_2^* +Xe$	$1,0\ 10^{-32}\ cm^6/s$
		Désexcitation collisionnelle par le rubidium	
(20)	$Xe^* +Rb$	$Rb^+ +Xe+e$	$5,0\ 10^{-10}\ cm^3/s$
(21)	$Ar^* +Rb$	$Rb^+ +Ar+e$	$5,0\ 10^{-10}\ cm^3/s$
(22)	$Xe_2^* +Rb$	$Rb^+ +2Xe+e$	$5,0\ 10^{-10}\ cm^3/s$
(23)	$Ar_2^* +Rb$	$Rb^+ +2Ar+e$	$5,0\ 10^{-10}\ cm^3/s$
		Recombinaison du rubidium	
(24)	$Rb^+ +Rb+Ar$	$Rb_2^+ +Ar$	$1,0\ 10^{-29}\ cm^6/s$
(25)	$Rb^+ +Rb+Xe$	$Rb_2^+ +Xe$	$1,0\ 10^{-29}\ cm^6/s$
(26)	$Rb_2^+ +e$	$2Rb$	$3,0\ 10^{-8}\ cm^3/s$

Tableau 4.3 Principales réactions intervenant pour la création de l'excimère $Xe^+Rb^{(4.30)}$. P_p est la puissance de pompage spécifique, et W_{Rg} l'énergie perdue par un électron e_p du faisceau pour la création d'une paire électron-ion.

Production et désexcitation collisionnelle de l'excimère Xe^+Rb			
(27)	$Xe^+ + Rb + Xe$	$Xe^+Rb + Xe$	$1,0\ 10^{-28}\ cm^6/s$
(28)	$Xe^+ + Rb + Ar$	$Xe^+Rb + Ar$	$1,0\ 10^{-28}\ cm^6/s$
(29)	$Xe^+Rb + Ar$	$Xe + Rb^+ + Ar$	$9,0\ 10^{-14}\ cm^3/s$
(30)	$Xe^+Rb + Xe$	$2Xe + Rb^+$	$2,0\ 10^{-12}\ cm^3/s$
(31)	$Xe^+Rb + Rb$	$Xe + Rb^+ + Rb$	$2,3\ 10^{-14}\ cm^3/s$
(32)	$Xe^+Rb + e$	$Xe + Rb$	$5,0\ 10^{-9}\ cm^3/s$
Processus radiatifs			
(33)	Xe^+Rb	$Xe + Rb + h\nu$	280 ns
(34)	Xe_2^*	$2Xe + h\nu$	100 ns et 4,5ns
(35)	Ar_2^*	$2Ar + h\nu$	3,2µs et 3,3ns

Tableau 4.3 Principales réactions intervenant pour la création de l'excimère Xe^+Rb[4.30]. P_p est la puissance de pompage spécifique, et W_{Rg} l'énergie perdue par un électron e_p du faisceau pour la création d'une paire électron-ion.

cinétique devra tenir compte du comportement spatial et temporel du faisceau d'électrons. Le traitement numérique du système d'équations différentielles pourra se faire par la méthode d'extrapolation utilisée par Feurer[4.33], pour l'étude de la cinétique du système Ne/Kr/Rb excité par faisceau d'électrons.

Jusqu'à présent, il ne nous a pas été possible de réaliser une étude de l'évolution des spectres d'émission de la molécule ionique $(XeRb)^+$, en fonction des différents paramètres expérimentaux: puissance de pompage, température, pressions partielles des constituants. De plus, les irrégularités de la source d'excitation ne nous permettent pas une analyse quantitative.

2.4) Section efficace d'émission stimulée et gain

Un des paramètres les plus important concernant toute source laser est le coefficient de gain à faible signal G:

$$G = \sigma_{stim}\left[Xe^{+}Rb\right] - \sigma_{abs}\left[Rb\right]$$

où σ_{stim} est la section efficace d'émission stimulée, σ_{abs} la section efficace d'absorption, $[Xe^+Rb]$ la densité d'états excimères, et [Rb] la densité de rubidium.

On définit aussi le gain net G_n par la quantité sans dimension:

$$G_n = \exp GL$$

où L est la longueur de gain (longueur du milieu actif).

D'après Millar[4.30], la photoionisation des atomes de rubidium est le processus dominant pour l'absorption, car l'émission radiative n'est pas assez puissante pour ioniser les atomes de gaz rare: on pourra donc négliger l'absorption par les atomes de gaz rare.

La section efficace d'absorption σ_{abs} pour le rubidium, est donnée par les courbes de Marr et Creek[4.34] correspondant à la de la figure 4.35: à 164nm elle est de $1{,}1.10^{-19}cm^{-2}$.

La section efficace d'émission stimulée est donnée par la relation:

$$\sigma_{stim} = \frac{\lambda^2 A}{8\pi} g(\nu)$$

où A est le coefficient d'Einstein d'émission spontané, qui est l'inverse de la durée de vie τ de l'état

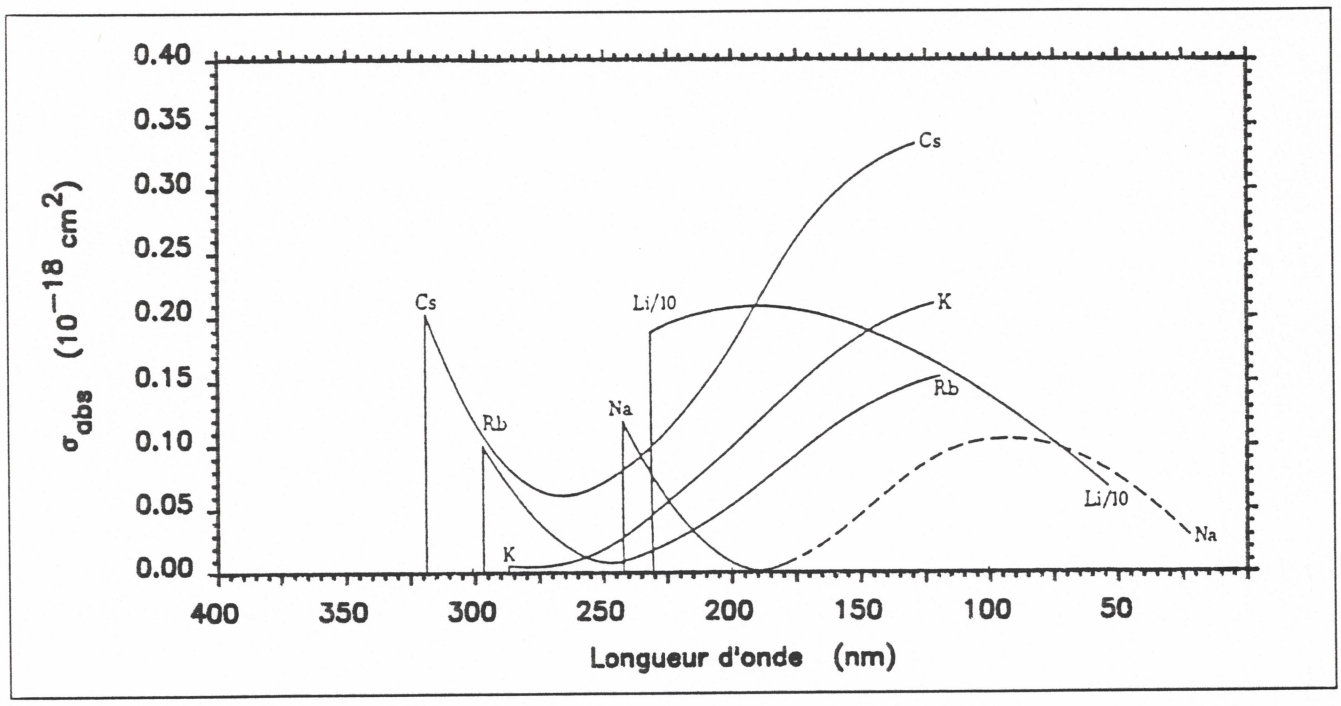


Figure 4.35 Courbes de Marr et Creek des sections efficaces d'absorption des alcalins[4.34].

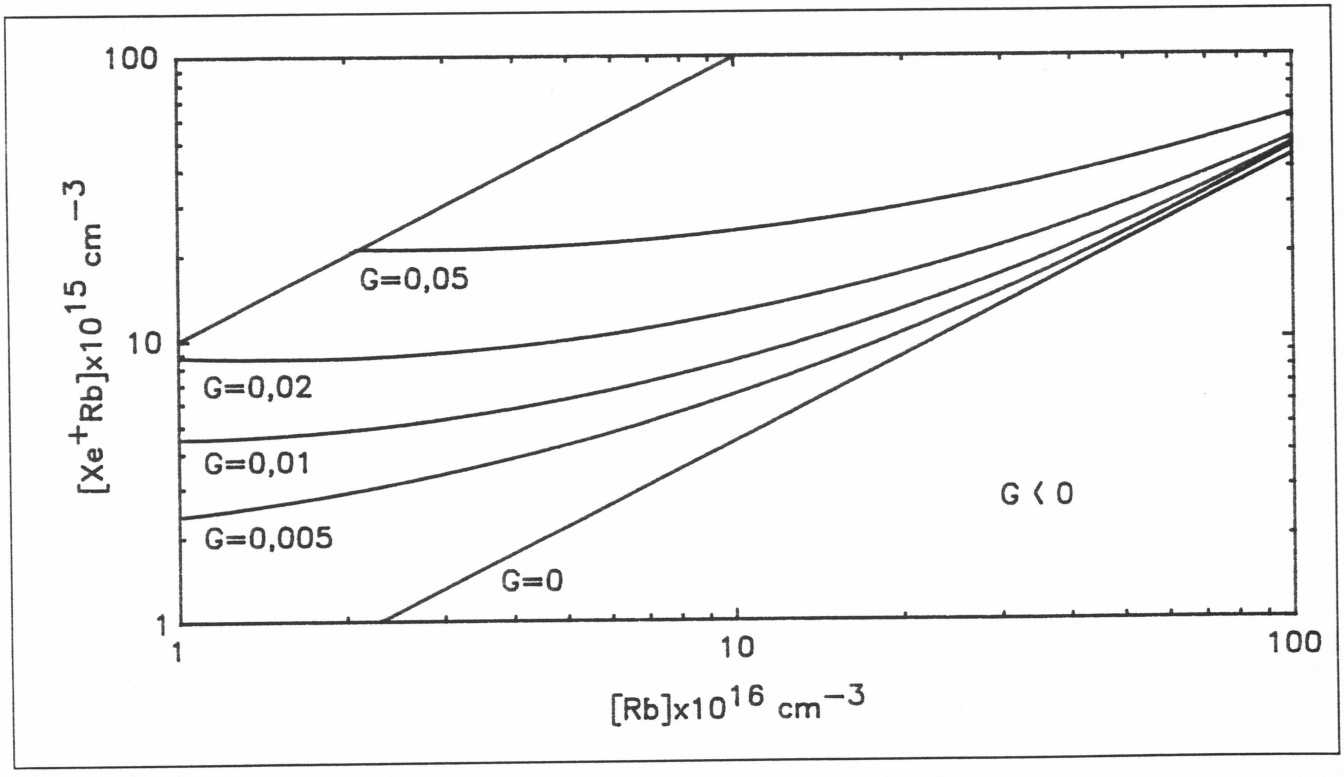


Figure 4.36 Courbes de gain en fonction des densités de rubidium et d'états excimères pour des valeurs de 0,005cm^{-1}, 0,01cm^{-1}, 0,02cm^{-1}, et 0,05cm^{-1}. La zone hachurée correspond au cas impossible où $[Xe^+Rb] > [Rb]$, et la droite de gain nulle délimite la zone où le gain serait négatif.

excimère, λ est la longueur d'onde de la transition, et $g(\nu)$ le profil de la raie d'émission.

La forme exacte du profil de la raie d'émission dépend du processus qui engendre cette émission. Selon Lorents[4.2] et Cheshnovsky[4.15], on peut considérer que la raie d'émission présente un profil gaussien:

$$g(\nu) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{1}{\Delta\nu}\exp\left(-\ln 2\left(2\frac{(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu}\right)^2\right)$$

La valeur $g(\nu_0)$, au centre de la raie, est donnée par la relation:

$$g(\nu_0) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{1}{\Delta\nu}$$

La section efficace d'émission stimulée peut donc se mettre sous la forme:

$$\sigma_{stim} = \frac{1}{4\pi c}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{\lambda_0^4}{\tau\Delta\lambda}$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la raie d'émission, $\Delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur, et τ la durée de vie de l'excimère.

On dispose de tous les paramètres nécessaires pour l'évaluation de la section efficace d'émission stimulée, ainsi que pour l'estimation du coefficient de gain:

$$P_{Rb} = 9{,}5 \text{ Torr}, \quad T = 690 \text{ K},$$
$$\lambda_0 = 163{,}8 \text{ nm}, \quad \Delta\lambda = 2\pm1 \text{ nm},$$
$$\tau = 280\pm50 \text{ ns}^{(4.30)}, \quad \sigma_{abs} = 1{,}1.10^{-19} \text{ cm}^{-2\,(4.34)}$$

Nous obtenons pour la section efficace d'émission stimulée:

$$\boldsymbol{\sigma_{stim} = (2{,}5\pm1).10^{-18} \text{ cm}^{-2}}$$

La condition seuil pour qu'il y ait possibilité d'effet laser est que le coefficient de gain soit positif. Pour une densité de rubidium de $1{,}4.10^{17}\text{cm}^{-3}$ (10Torr de rubidium) cette condition est vérifié si la densité d'états excimères Xe^+Rb est supérieure à 6.10^{15}cm^{-3}.

D'après Sauerbrey[4.35], un gain de $0{,}02\text{cm}^{-1}$ devrait être suffisant pour engendrer un rayonnement cohérent. Dans ces conditions, si la densité de rubidium est de $1{,}4.10^{17}\text{cm}^{-3}$, la densité d'états excimères Xe^+Rb créés doit être supérieure à 5.10^{16}cm^{-3}.

La figure 4.36 représente, en fonction des densités de rubidium et d'états excimères, les courbes de gain pour des valeurs de $0,005cm^{-1}$, $0,01cm^{-1}$, $0,02cm^{-1}$, et $0,05cm^{-1}$. La zone hachurée correspond au cas impossible où $[Xe^+Rb] > [Rb]$, et la droite de gain nulle délimite la zone où le gain serait négatif.

3) Spectres d'émission de la molécule ionique $(KrRb)^+$

Nous avons pu mettre en évidence expérimentalement le spectre d'émission de fluorescence de l'excimère Kr^+Rb à 133,8nm[4.33], à partir d'une excitation par faisceau d'électrons. Ce spectre a été obtenu pour une tension canon de 200kV, une durée de pulse de l'ordre de 700ns, et une densité de courant inférieure à $5A/cm^2$. Les pressions d'argon, de krypton, et de rubidium sont respectivement de 500mbar, 200mbar, et 12Torr. La résolution du monochromateur est de 2nm.

La figure 4.37 montre l'évolution temporelle de l'intensité de l'émission de fluorescence à 133,8nm. On observe que la durée de ce signal très bruité est inférieure à la durée du pulse d'excitation.

La figure4.38 représente le spectre d'émission de la molécule ionique $(KrRb)^+$ obtenu dans ces conditions. Chaque point de ce spectre correspond à une mesure de l'intensité de fluorescence temporelle. On remarque que ce spectre, comme celui de $(XeRb)^+$ n'est pas symétrique. On peut supposer que le spectre d'émission de $(KrRb)^+$ présente les mêmes caractéristiques que celui de $(XeRb)^+$. Toutefois, dans ces conditions expérimentales, la seule conclusion que l'on puisse en tirer, est la présence d'un pic d'émission centré à 133,8nm.

Il semble que ce soit la première fois que le spectre d'émission de fluorescence de Kr^+Rb soit mis en évidence lors de l'excitation du mélange argon/xénon/rubidium par faisceau d'électrons.

4) Conclusion

Au cours de ces expériences il a été possible de mettre en évidence les émissions de fluorescence des molécules ioniques $(XeRb)^+$ et $(KrRb)^+$. Le spectre d'émission de la molécule ionique $(XeRb)^+$, obtenu au moyen de l'OMA, présente une structure distincte constituée de trois pics attribués aux transitions radiatives issues des états excimères $Xe^+Rb(1(I), 0^+(II), 1(II))$. L'évolution temporelle de l'émission de fluorescence à 164nm a été étudiée. Toutefois, les irrégularités spatiales et temporelles de notre faisceau d'électron ne nous permettent pas d'effectuer, actuellement, une analyse quantitative.

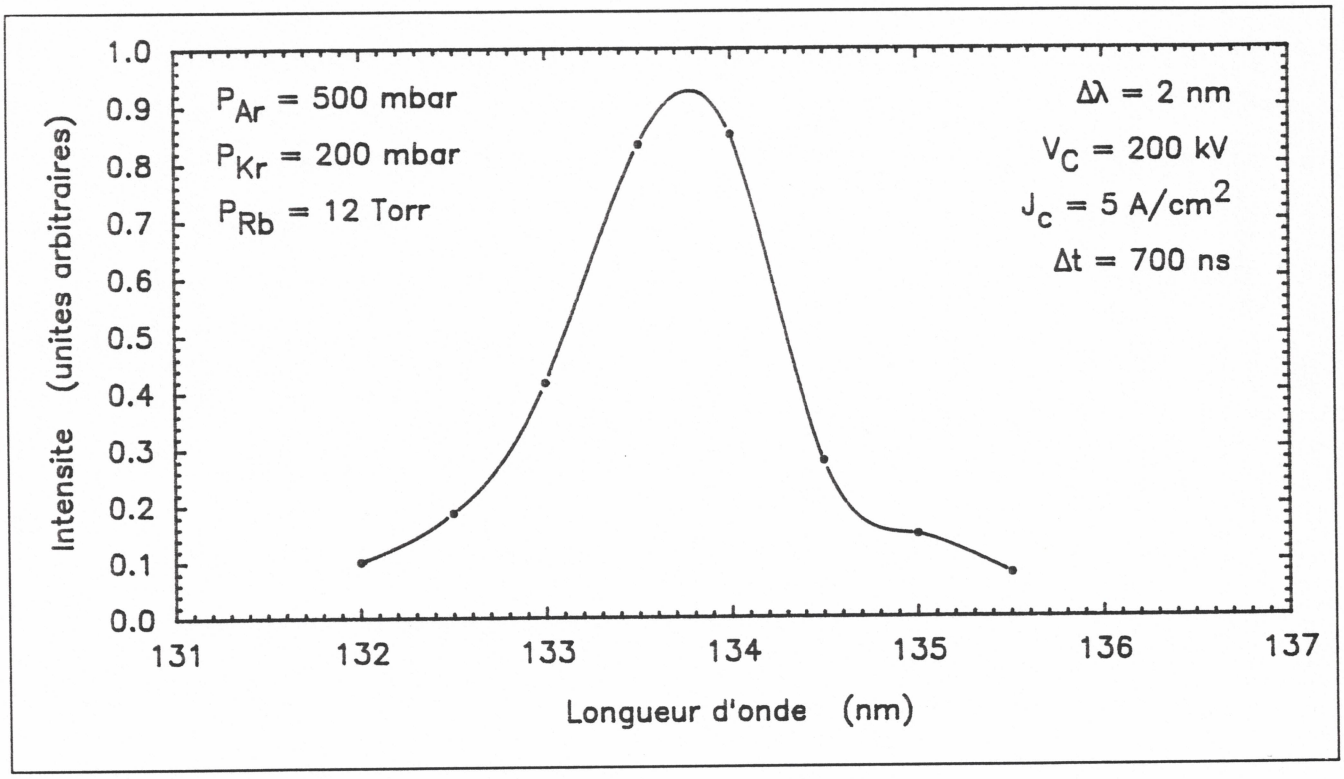


Figure 4.37 Spectre d'émission de fluorescence de la molécule ionique $(KrRb)^+$. Chaque point correspond à une mesure de l'intensité de fluorescence.

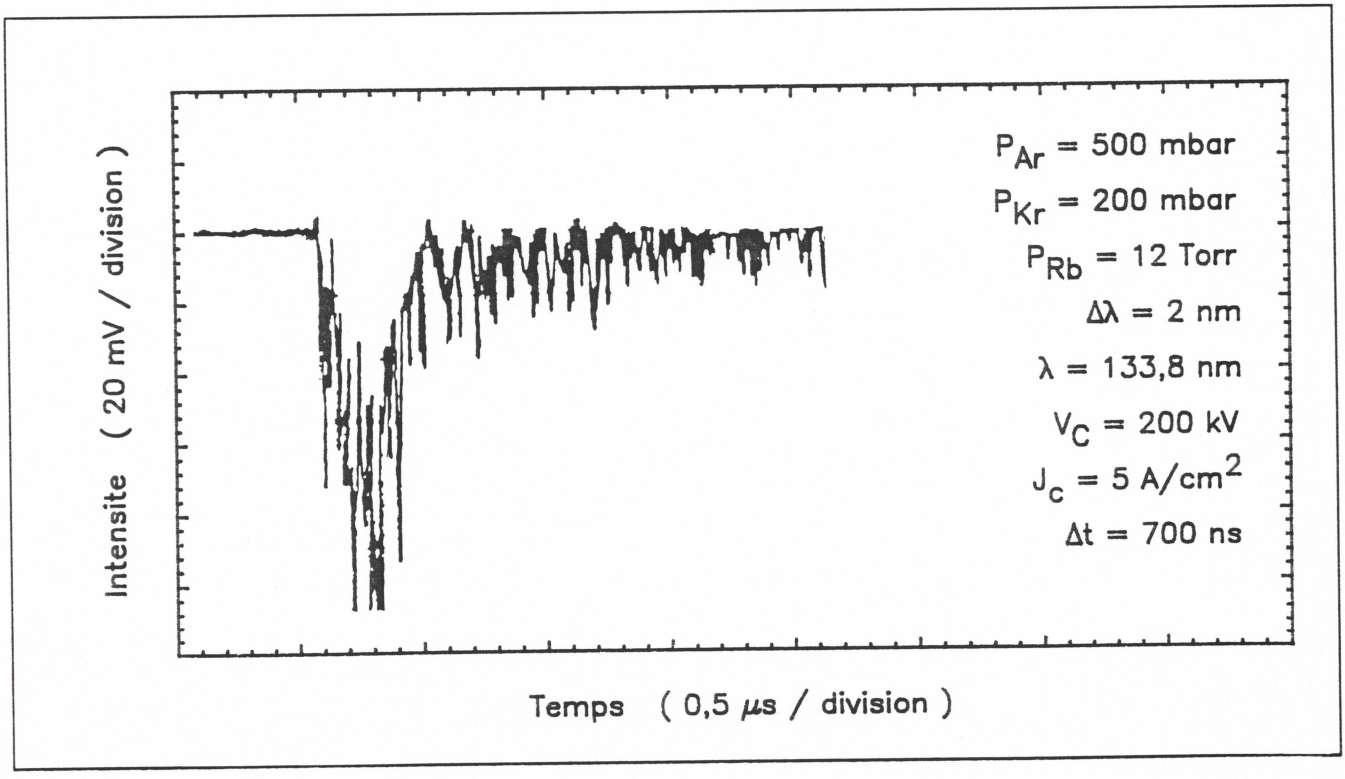


Figure 4.38 Evolution temporelle de l'émission de fluorescence de Kr^+Rb à 133,8nm. La durée du pulse d'excitation est de 700ns, et la densité de courant inférieure à 5A/cm^2.

Lors des prochaines études, il sera indispensable d'améliorer la qualité du faisceau d'électrons et d'optimiser l'ensemble du dispositif expérimental (pression des divers constituants, amélioration du dépôt d'énergie, augmentation de l'énergie de pompage, etc.). Ce travail sera indispensable pour espérer obtenir des résultats quantitatifs. De plus, le développement d'un modèle cinétique, dont les principales réactions sont présentées dans ce travail, ira de paire avec l'étude expérimentale.

CONCLUSION

CONCLUSION

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse est une contribution sur l'étude sur les possibilités d'inversion de population et d'émission laser dans le domaine de l'ultraviolet du vide lors de processus collisionnels induits par l'excitation au moyen d'un faisceau d'électrons relativistes pulsé d'un mélange gaz rare/alcalin, à haute température et haute pression. L'objectif de cette recherche consiste essentiellement en la conception et la mise au point d'un dispositif d'étude des excimères ioniques gaz rare/alcalin, ainsi qu'à l'étude des spectres d'émission de fluorescence de ces systèmes excimères.

Les systèmes ioniques $(RgA)^+$ excités par faisceau d'électrons énergétiques, pouvant conduire à des émissions dans le domaine du VUV, ont été proposés par Basov (Institut Lebedev de Moscou) dès 1985. Les transitions excimères se font entre les états liés Rg^+A, et l'état fondamental faiblement lié, voir dissociatif, RgA^+. D'un point de vue tant théorique qu'expérimental, on s'est intéressé à l'étude du système ionique $(XeRb)^+$.

Les courbes de potentiel du système ionique $(XeRb)^+$ peuvent être calculées par plusieurs méthodes (calculs *semi empiriques* et *ab-initio*). Une synthèse des différentes méthodes de calcul de ces courbes de potentiel est exposée dans ce mémoire. Lorsqu'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite,on peut utiliser pour les courbes de potentiel des états inférieurs et supérieurs, un potentiel de Rittner modifié, toutefois, un pseudo-potentiel de Hellmann pour les états supérieurs conduit à un meilleur résultat. Cependant, l'interprétation du spectre d'émission de ce système nécessite la prise en compte de l'interaction de spin-orbite au sein de la molécule ionique $(XeRb)^+$. La méthode la plus performante actuellement, semble être la méthode de *calcul ab-initio* **CASSCF-FOCI-RCI**, développée par Balasubramanian (Université Rice de Houston), qui consiste à tenir compte de l'interaction spin-orbite des électrons déterminant la structure électronique de l'excimère, et à remplacer l'interaction des électrons du "coeur" de la molécule par un pseudopotentiel représentant l'interaction de configuration.

Un dispositif expérimental original d'étude des excimères ioniques $(RgA)^+$ à haute température et haute pression, excité par faisceau d'électrons relativistes, a été conçu, réalisé, et mis au point à l'Institut de Mécanique des Fluides de Marseille. Le domaine particulier de l'ultraviolet du vide (100 - 200 nm), et l'utilisation d'alcalins, a nécessité des matériaux spéciaux (optiques en MgF_2, cellules en acier inoxydable, joints haute température, etc...). Le système de détection des émissions VUV mis au point pendant cette étude, consiste essentiellement en un spectrographe numérique développé à l'IMFM. Ce spectrographe est composé d'un

monochromateur VUV sous vide, et d'un OMA (Optical Multichannel Analyser) constitué d'un amplificateur convertisseur de lumière "solar blind" (galette de microcanaux), d'une galette de fibre optique, et d'une barrette de photodiodes (capteur CCD). On dispose en plus d'un photomultiplicateur VUV pour l'étude de l'évolution temporelle des émissions de fluorescence. L'étalonnage de ce dispositif a été fait par l'utilisation de lampes spectrales au mercure et au deutérium.

La mesure de la densité d'alcalin dans la cellule d'expérience a été faite par spectroscopie d'absorption saturée. Dans le cas du rubidium, le spectre d'absorption est étudié au voisinage des raies de résonnance à 420,2nm et 421,6nm: pour un mélange argon/xénon/rubidium, la largeur des raies d'absorption est fonction de la pression de rubidium.

L'étude des émissions de fluorescence des gaz rares dans le domaine de l'ultraviolet ont permis de vérifier le bon fonctionnement de l'ensemble du dispositif expérimental. De plus, l'étude expérimentale du spectre d'émission du dimère Xe_2^* à 172nm, obtenu en excitant un mélange argon/xénon (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=50mbar) à haute température (300-800K) au moyen d'un faisceau d'électrons de puissance modéré (300keV, 7A/cm^2, 400ns), a permis de mettre en évidence la dépendance du profil du second continuum d'émission du xénon avec la température: une augmentation de la température provoque une diminution de l'intensité de fluorescence, un élargissement du continuum, et un décalage de la longueur d'onde centrale.

Le spectre de l'émission de fluorescence de la molécule ionique $(XeRb)^+$, obtenue par l'excitation d'un mélange argon/xénon/rubidium (P_{Ar}=900mbar, P_{Xe}=50mbar, P_{Rb}=10Torr) à haute température (700K) au moyen d'un faisceau d'électrons, a été observé. Ce spectre présente une structure distincte constitué de trois pics à 162,4nm, 163,8nm, et 167,6nm. Ces émissions peuvent être attribuées aux transitions dipolaires permises entre les états excimères liés Xe^+Rb 0^+(II), 1(I), 1(II) et l'état fondamental dissocié $Xe+Rb^+$ 0^+(I). En tenant compte de l'absorption due à la photoionisation, un gain d'environ $2.10^{-2}cm^{-1}$ (correspondant à une densité d'états excimère Xe^+Rb de l'ordre de $5.10^{16}cm^{-3}$) doit être suffisant pour engendrer un rayonnement cohérent.

Ces études devraient être poursuivies en augmentant les performances du canon (augmentation de la densité d'électrons relativistes), et en améliorant les qualités du faisceau d'électrons (suppression des irrégularités spatiales et temporelles). L'optimisation de l'intensité des émissions des excimères ioniques sera indispensable pour la recherche d'un effet laser. Enfin, le dispositif original réalisé pourra être utilisé pour l'étude de nouvelles sources UV mettant en oeuvre des vapeurs condensables (cadmium ou zinc) associées à un gaz tampon à haute pression, et excitées par faisceau d'électrons.

ANNEXES

ANNEXE I

SPECTRES DES MOLECULES

I) TERMES ELECTRONIQUE DES MOLECULES

1) Généralités sur les termes moléculaires

Pour des raisons de simplification, nous ne considérerons dans ce qui suit, que les molécules diatomiques homonucléaires ou hétéronucléaires. On notera par les indices 1 et 2 les atomes constituant la molécule.

Du fait de la différence de masse entre les noyaux et les électrons d'un atome, les vitesses de mouvement des noyaux sont très faibles en comparaison de celles des électrons. Ceci permet de considérer le mouvement des électrons, en supposant les noyaux immobiles à des distances données les uns des autres. On détermine ainsi les niveaux d'énergie E_e d'un tel système, ne dépendant que de la distance internucléaire de séparation R entre les deux noyaux, donnant ainsi les termes électroniques de la molécule.

On peut représenter, approximativement, l'énergie de la molécule comme la somme des énergies électronique E_e, de vibration E_v et de rotation E_r:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

On obtient ainsi trois équations d'onde différentielles, dont la résolution nous donnera les énergies électronique, de vibration, et de rotation.

Le système moléculaire est un système quantique au même titre que le système atomique, à la différence près que les électrons ne sont plus soumis au champ d'un seul noyau, mais à celui de plusieurs (deux pour la molécule diatomique). Pour cette raison, le champ agissant sur un des électrons de la molécule, ne possède pas de symétrie centrale (pour le cortège électronique des atomes, celle ci résulte d'approximations). En considérant la distance R entre les deux noyaux comme un paramètre constant, on obtiendra l'équation de Schrödinger:

$$\Delta\Psi_e + \frac{2m}{\hbar^2}(E_e - U)\Psi_e = 0$$

où Ψ_e est la fonction d'onde de l'électron considéré, et U l'énergie potentielle de l'électron dans le champ des deux noyaux.

Les solutions pour E_e positif, correspondent à l'état instable de la molécule, dissociée en deux atomes distant de la quantité R, et possédant une énergie supérieure à leur énergie d'interaction pour une distance de séparation infinie. Les solutions pour E_e négatif, correspondent aux états quantifiés pour lesquels la molécule est stable. L'ensemble des valeurs propres négatives, de l'énergie E_e correspond précisément aux niveaux énergétiques de la molécule (pour une distance R_e entre les noyaux donnée). Les orbitales moléculaires sont décrites par les fonctions d'ondes (fonctions propres) correspondant à ces valeurs de l'énergie.

2) Configuration électronique et orbitales moléculaires

Dans une molécule, l'état de chaque électron, est décrit par une certaine fonction d'onde caractérisant une orbitale moléculaire, et dont les propriétés déterminent le rôle de cet électron dans la liaison chimique. Ces orbitales moléculaires sont déterminées par les nombres quantiques:

n:	nombre quantique principal	(n = 1, 2, 3, ...)
l:	nombre quantique orbital	(l = 0, 1, ..., n-1)
m_l:	nombre quantique magnétique	(m_l = -l, -l+1, ..., l-1, l)
s:	nombre quantique orbital de spin	(s = 1/2)
$\sigma = m_s$:	nombre quantique magnétique de spin	($m_s = \pm$ 1/2)

En plus de ces nombres quantiques, on définit μ, valeur absolue du nombre quantique magnétique m_l:

$$\mu = |m_l| \quad (\mu = 0, 1, 2, \ldots, l).$$

Aux différentes valeurs du nombre quantique μ correspond une lettre grecque, dont la correspondance est la suivante:

$$\mu = 0: \sigma \qquad \mu = 1: \pi \qquad \mu = 2: \delta$$

En utilisant les nombres quantiques n et l, dans le système des noyaux confondus (R = 0), on représente les états de l'électron dans la molécule par les symboles $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\pi$, ..., et dans le système des noyaux séparés (R infini), on représente ces états par $\sigma 1s$, $\sigma 2s$, $\sigma 2p$, $\pi 2p$, ...

On peut donc caractériser approximativement chaque électron de la molécule, par les quatre nombres quantiques: n, l, μ, σ. Et, comme dans le cas de l'atome, tous les électrons ayant les

mêmes valeurs des nombres quantiques n et l, seront appelés équivalents. En vertu du principe de Pauli, le nombre d'électrons équivalents ne peut dépasser 2 pour $\mu=0$, et 4 pour $\mu>0$. Nous avons en effet:

$$\text{pour } \mu = 0 \text{ (électrons } \sigma)$$
$$n_1=n_2,\quad l_1=l_2,\quad \mu_1=\mu_2,\quad \sigma_1=-\sigma_2$$

$$\text{pour } \mu > 0 \text{ (électrons } \pi, \delta, \ldots)$$
$$n_1=n_2=n_3=n_4,\quad l_1=l_2=l_3=l_4,\quad \mu_1=\mu_2=-\mu_3=-\mu_4,\quad \sigma_1=-\sigma_2=\sigma_3=-\sigma_4$$

Ainsi, deux électrons équivalents σ, ou quatre π, ou quatre δ, forment une sous-couche électronique complète (caractérisée par les valeurs $\Lambda=\Sigma\mu_i=0$ et $S=0$). De cette façon les électrons de la molécule forment, comme dans le cas de l'atome, un ensemble de couches et de sous-couches contenant un nombre déterminé d'électrons. L'ensemble des orbitales moléculaires, c'est à dire la totalité des nombres quantiques de tous les électrons de la molécule, détermine ainsi sa configuration électronique, et par suite, ses états d'énergie électronique ou termes moléculaires.

3) Composition de moments cinétiques et nombres quantiques

Dans les molécules diatomiques, le champ est à symétrie axiale autour de l'axe passant par les deux noyaux. C'est pourquoi la projection du moment orbital sur cet axe se conserve, et l'on peut donc classer les termes électroniques des molécules d'après les valeurs de cette projection.

Ainsi, on est amené à définir un certain nombre de moments cinétiques résultants de la composition des moments cinétiques de chacun des atomes la constituant. Les nombres quantiques associés à ces moments cinétiques, permettent de classifier les divers états de la molécule.

Le moment cinétique $\mathbf{L}$ (on notera les quantités vectorielles par des caractères gras), ainsi que sa projection L_z sur l'axe de symétrie, auxquels sont associés les nombres quantiques L et M_L:

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$$
$$\mathbf{L}^2 = L(L+1)\hbar^2$$
$$L_z = M_L\hbar = \left(M_{L_1} + M_{L_2}\right)\hbar$$
$$|L_1 - L_2| \leq L \leq |L_1 + L_2|$$
$$-L \leq M_L \leq L$$

On convient de désigner par Λ la valeur absolue de la projection du moment orbital M_L sur l'axe de symétrie. Ce nombre peut prendre les $L+1$ valeurs entières:

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \ldots, L$$

A ce nombre est associée une lettre grecque, dont la correspondance est la suivante:

$$\Lambda = 0: \Sigma \qquad \Lambda = 1: \Pi \qquad \Lambda = 2: \Delta \qquad \Lambda = 3: \Phi \qquad \Lambda = 2: \Gamma$$

On n'a pas à envisager habituellement des termes en Λ supérieurs.

Le moment cinétique de spin S, ainsi que sa projection S_z sur l'axe de symétrie, auxquels sont associés les nombres quantiques S et M_S:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$$
$$\mathbf{S}^2 = S(S+1)\hbar^2$$
$$S_z = M_S\hbar = \left(M_{S_1} + M_{S_2}\right)\hbar$$
$$|S_1 - S_2| \leq S \leq |S_1 + S_2|$$
$$-S \leq M_S \leq S$$

On convient de désigner par Σ la valeur absolue de la projection du moment cinétique total sur l'axe de symétrie. Ce nombre peut prendre les $S+1$ valeurs entières:

$$\Sigma = |M_S| = 0, 1, 2, \ldots, S$$

Le moment cinétique total **J**, ainsi que sa projection J_z sur l'axe de symétrie, auxquels sont associés les nombres quantiques J et M_J:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$$
$$\mathbf{J}^2 = J(J+1)\hbar^2$$
$$J_z = M_J\hbar = \left(M_{J_1} + M_{J_2}\right)\hbar$$
$$|J_1 - J_2| \leq J \leq |J_1 + J_2|$$
$$-J \leq M_J \leq J$$

On convient de désigner par Ω la valeur absolue de la projection du moment cinétique total sur l'axe de symétrie. Ce nombre peut prendre les $J+1$ valeurs entières positives:

$$\Omega = \Lambda \pm \Sigma = |M_J| = 0, 1, 2, \ldots, J$$

L'introduction des nombres quantiques moléculaires Σ, Λ, et Ω, permet ainsi d'établir une classification des termes moléculaires caractérisant les courbes de potentiel.

4) Propriétés de symétrie des états moléculaires

Comme le montre la relation $\Omega = \Lambda \pm \Sigma$, le nombre de tous les termes Σ, Π, Δ, etc., obtenus à partir d'une paire donnée de termes atomiques, est égal (pour L_1 et L_2 donnés) au nombre de possibilités qui conduisent au nombre Λ correspondant. Les termes de chaque groupe se distinguent par le caractère de symétrie des fonctions d'ondes correspondantes.

Il résulte notamment, de la résolution de l'équation d'onde, que la fonction d'onde Ψ reste la même si l'on change le signe des coordonnées du noyau et des électrons dans le cas des termes dits positifs, alors qu'elle change de signe dans le cas des autres termes dits négatifs: c'est l'opération d'inversion par rapport au centre de charge.

Cette division des termes en positifs et négatifs est très importante dans le cas des termes Σ ($\Lambda=0$). Pour un nombre pair de termes issus d'une paire atomique donnée on en trouve une moitié positive Σ^+ et une autre négative Σ^-. Tandis que pour un nombre impair de termes le nombre des Σ^+ est supérieur à celui des Σ^- si la somme $(L_1+L_2+\Sigma l_{i_1}+\Sigma l_{i_2})$ est paire, et inférieur pour une somme impaire. Les sommes Σl_{i_1} et Σl_{i_2} représentent les sommes des nombres quantiques orbitaux de tous les électrons de chacun des atomes de la molécule dissociée intervenant dans la formation de l'état moléculaire considéré. On rappellera ici que les termes atomiques à Σl_i paire sont dénommés pairs et désignés par le symbole $[L]_g$, tandis que $[L]_u$ désigne les termes impairs à Σl_i impaire.

En ce qui concerne les termes correspondant à $\Lambda>0$, chacun d'entre eux se décompose également en deux termes positif et négatif. Cette décomposition appelée dédoublement Λ, se manifeste par l'existence de deux niveaux rotationnels très rapprochés.

Le tableau A.1 correspond aux états moléculaires issus des états atomiques correspondants pour une molécule formée à partir d'atomes différents (selon Wigner, Witmer, Mulliken et Herzberg)[A.1),(A.2)].

Les considérations précédentes s'appliquent entièrement aux molécules formées d'atomes différents. Dans le cas de molécules à noyaux identiques (molécules diatomiques homonucléaires), le nombre de termes est deux fois plus élevé que pour les molécules à atomes différents (ou à isotopes différents d'un même élément). Toutefois, ce dédoublement des termes a lieu seulement lorsque les états atomiques initiaux sont différents. L'existence de deux états du système ayant la même énergie, témoigne de la dégénérescence de l'état initial (même état atomique des atomes isolés). La résolution de l'équation d'onde montre que lors d'un rapprochement des noyaux les deux

Etats atomiques	Etats moléculaires
S_g+S_g ou S_u+S_u	Σ^+
S_g+S_u	Σ^-
S_g+P_g ou S_u+P_u	Σ^-, Π
S_g+P_u ou S_u+P_g	Σ^+, Π
S_g+D_g ou S_u+D_u	Σ^+, Π, Δ
S_g+D_u ou S_u+D_g	Σ^-, Π, Δ
S_g+F_g ou S_u+F_u	Σ^-, Π, Δ, Φ
S_g+F_uou S_u+F_g	Σ^+, Π, Δ, Φ
P_g+P_g ou P_u+P_u	$\Sigma^+(2)$, Σ^-, $\Pi(2)$, Δ
P_g+P_u	Σ^+, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(2)$, Δ
P_g+D_g ou P_u+D_u	Σ^+, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, Φ
P_g+D_u ou P_u+D_g	$\Sigma^+(2)$, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, Φ
D_g+D_g ou D_u+D_u	$\Sigma^+(3)$, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(4)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ
D_g+D_u	$\Sigma^+(2)$, $\Sigma^-(3)$, $\Pi(4)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ

Tableau A.1 Etats moléculaires issus des états atomiques correspondants pour une molécule formée d'atomes différents selon Wigner, Witmer, Mulliken et Herzberg[A.1),(A.2)].

états reçoivent une énergie différente, ce qui produit le dédoublement de ces termes.

Les fonctions d'ondes correspondant à chaque paire de termes moléculaires se distinguent par leur caractère de symétrie: les unes changent de signe à la permutation des noyaux, et les autres pas. Les termes correspondant aux premières se disent impairs et sont désignés par le symbole $[\Lambda]_u$, ceux des secondes se disent pairs et sont désignés par $[\Lambda]_g$. De cette façon, pour déterminer le nombre et le caractère des termes moléculaires issus des différents termes atomiques (non identiques), on peut utiliser les données du tableau A.1, en remplaçant chaque terme par deux autres:

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma_u^+, \Sigma_g^+ \qquad \Sigma^- \rightarrow \Sigma_u^-, \Sigma_g^- \qquad \Pi \rightarrow \Pi_u, \Pi_g, \qquad \text{etc....}$$

Nous avons précédemment vu qu'il n'y a pas de levée de dégénérescence des états moléculaires provenant d'états identiques d'atomes identiques. Toutefois, la division des états en pairs et impairs est conservée. Dans l'ensemble des états obtenus à l'aide du schéma:

$$\begin{aligned} \Lambda = \Lambda_1+\Lambda_2 = 2L,\ &2L\text{-}1,\ 2L\text{-}2,\ \ldots,\ 1,\ 0 \\ &2L\text{-}1,\ 2L\text{-}2,\ \ldots,\ 1,\ 0 \\ &2L\text{-}2,\ \ldots,\ 1,\ 0 \\ &\ldots,\ 1,\ 0 \\ &1,\ 0 \\ &0 \end{aligned}$$

on a un nombre pair de termes correspondant à une valeur impaire de Λ. La moitié de ces termes sont pairs, l'autre impairs. Les autres termes, à l'exception des termes Σ, en nombres impairs $(2N+1)$ se subdivisent en N termes pairs, N termes impairs, et le terme en excès est pair pour S pair, et impair pour S impair. En ce qui concerne les termes Σ parmi tous les $2L+1$ termes existants, $L+1$ sont des termes Σ^+, et les L restants sont des termes Σ^-.

Ainsi, dans les systèmes à singulets et quintuplets les termes Σ^+ sont pairs (Σ_g^+) et les termes Σ^- sont impairs (Σ_u^-), tandis que dans les systèmes à triplets et septuplets, c'est le contraire qui se vérifie.

Considérons les termes issus des termes atomiques identiques ^3P. Dans ce cas nous avons $L=1$ et par suite $\Lambda = 0, 1, 2$: nous obtenons ainsi les termes Λ, Π, et Σ. On trouve ensuite à partir des termes initiaux ^3P des termes quintuplets ($S=2$), triplets ($S=1$), et singulets ($S=0$). Compte tenu des règles énoncées précédemment concernant les termes en quantité paire, c'est à dire les termes Π, nous obtenons $^5\Pi_g$, $^5\Pi_u$, $^3\Pi_g$, $^3\Sigma_u$, $^1\Sigma_u$. Les termes Δ sont $^5\Delta_g$, $^1\Delta_g$ (S pair) et $^3\Delta_u$ (S impair), et les termes Σ sont $^5\Sigma_g^+$, $^5\Sigma_u^-$, $^3\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_g^+$ (système quintuplet et singulet), ainsi que $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_u^+$ (système triplet).

5) Les différents couplages et leurs notations spectroscopiques

Comme dans le cas d'un atome placé dans un champ extérieur, le caractère du couplage entre le spin et le moment orbital des électrons moléculaires est conditionné par l'interaction avec le champ du noyau: ce dernier ayant une symétrie axiale on parle souvent de l'interaction avec l'axe.

En plus du couplage Λ-S, qui est le plus usité, il existe d'autres types de couplages dont les deux plus important sont les couplages ω-ω et Ω-ω.

5.1) Le couplage Λ-S

C'est le couplage le plus fréquent. Les moments électroniques orbitaux $\mathbf{l}_i$ sont couplés ensemble, formant une résultante **L** dont la composante en direction de l'axe est $M_L = \pm\Lambda$. De même, les moments intrinsèques de spin $\mathbf{s}_i$ sont couplés entre eux donnant une résultante S dont la composante en direction de l'axe est $M_S = \pm\Sigma$. Par addition algébrique de M_L et M_S on obtient le moment électronique total $J = \pm\Omega$ par rapport à l'axe 0z. Un état résultant du couplage Λ-S peut être symbolisé par la valeur de Λ, avec les indices correspondant à $2S+1$ et Ω, ainsi qu'en précisant la symétrie et la parité (pour une molécule homonucléaire).

Les termes électroniques d'une molécule s'obtiennent en écrivant la lettre symbolique de Λ avec en exposant gauche la dégénérescence de spin $(2S+1)$, en exposant droit la symétrie ($\pm$si $\Lambda=0$), et en indice droit la valeur de Ω ainsi que la parité (u ou g pour une molécule homonucléaire).

Nous avons ainsi la notation spectroscopique:

$$2S+1\left[\Lambda\right]^{\pm\ (\text{si}\ \Lambda\ =\ 0)}_{\Omega,\ \text{parité(u, g)}}$$

Il est à remarquer que pour des raisons de simplicité nous omettrons de préciser parfois la symétrie ainsi que la parité de la molécule. Même si elle est mal adaptée cette notation spectroscopique moléculaire est celle la plus couramment utilisée. Elle correspond au couplage Λ-S qui a pour analogue atomique le couplage L-S.

5.2) Le couplage ω-ω

Ce couplage correspond au cas ou le moment orbital $\mathbf{l}_i$ et le spin $\mathbf{s}_i$ d'un électron i sont beaucoup plus fortement couplés ensemble qu'avec le reste de la molécule. Ils forment dans ce cas,

suivant la direction de l'axe, une résultante désignée par $m_{ji}=\pm\omega_i$. Si tous les électrons de la molécule se comportent de la même façon, la composante $M_J=\pm\Omega$ du moment total en direction de l'axe de la molécule est donnée par:

$$M_J = \Sigma m_{ji} = \pm\Omega = \pm\Sigma\omega_i$$

et l'état en cause est caractérisé par le nombre quantique Ω correspondant à la valeur absolue de M_J. Un état correspondant à un couplage ω-ω est symbolisé par la valeur de Ω avec les indices correspondant à la symétrie ainsi qu'à la parité.

Nous avons ainsi la notation spectroscopique:

$$\left[\Omega\right]^{\pm\ (\text{si}\ \Omega\ =\ 0)}_{\text{parité(u, g)}}$$

Ce type de couplage a pour analogue atomique le couplage j-j.

5.3) Le couplage Ω-ω

Il peut arriver que le comportement envisagé ne caractérise qu'un seul des électrons de la molécule, tandis que la résultante $M_J=\pm\Omega$ des moments des autres électrons (c'est à dire du "coeur" de la molécule) se forme d'après un schéma de couplage différent. On parle dans ce cas de couplage Ω-ω (ou d'un couplage Ω_c-ω pour souligner que ce Ω se rapporte au coeur) . Cet état est alors désigné par le nombre quantique associé à la résultante de $M_J=\pm\Omega$ et $m_j=\pm\omega$. La notation spectroscopique est la même que précédemment:

$$\left[\Omega\right]^{\pm\ (\text{si}\ \Omega\ =\ 0)}_{\text{parité(u, g)}}$$

Ce type de couplage a pour analogue atomique le couplage J-j.

5.4) conclusion

Les types de couplages envisagés ne sont que des approximations et d'autres types de couplages peuvent être également envisagés: par exemple un couplage Λ-S pour les électrons intérieurs, et un couplage ω-ω pour les électrons de valence (en particulier, si ces derniers se trouvent dans des états fortement excités).

On peut dire qu'en règle générale le couplage Λ-S, par analogie avec le couplage atomique de Russel-Saunders, est réalisé dans le cas où les particules sont légères, tandis que le couplage individuel des spins et des moments orbitaux est fréquent dans le cas des particules à noyaux lourds.

6) Détermination du type d'état d'après la configuration électronique

Un état moléculaire correspond à une configuration électronique déterminée. Il est donc important de connaître la nature des états qui peuvent être réalisés pour chacune des configurations électroniques. Une telle connaissance établira un rapport entre les données de l'expérience et les configurations électroniques caractérisant les divers états d'une molécule.

Pour déterminer le type d'un état issu d'une configuration quelconque, contenant aussi bien des couches complètes que des couches incomplètes, il suffit de ne prendre en compte que ces dernières.

En effet, pour l'ensemble des électrons occupant une couche complète on a toujours $\Lambda=\Sigma\mu_i=0$ et $\Sigma s_i=0$. Une configuration qui ne contient aucun électron dans une couche incomplète, détermine donc nécessairement un état $^1\Sigma^+$.

Si un seul électron μ_i se trouve en dehors des couches complètes on a $\Lambda=\mu_i$ et $s_i=1/2$, et une telle configuration détermine l'état $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$, $^2\Delta$, ..., selon que $\mu_i=0$, 1, 2, ...

Si deux électrons σ se trouvent dans deux couches incomplètes différentes on a $\Lambda=0$ et $S=0$ ou 1, et les états possibles sont $^1\Sigma^+$ ou $^3\Sigma^+$.

Si deux électrons π se trouvent dans deux couches différentes (ππ) on a $\Lambda=0$ ou 2, et $S=0$ ou 1, et les états possibles sont $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Delta$, $^3\Delta$. Chacun de ces états peut être réalisé de deux façons différentes comme états Σ^+, Σ^- et Δ^+, Δ^-. Cependant, en l'absence de rotation de la molécule les états Δ sont toujours dégénérés, et il n'y a aucune nécessité de faire la distinction. Les états Σ^+ et Σ^- sont d'autre part différents, même en l'absence de rotation. On aura donc pour deux électrons π dans des couches différentes les six états différents: $^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Delta$.

Si par contre les deux électrons π sont des électrons équivalents, c'est à dire se trouvent dans la même couche incomplète (configuration π^2), il ne sera possible de réaliser que les trois états $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, et Δ. En effet, les fonctions d'ondes de spin étant antisymétriques pour $S=0$, et symétriques pour $S=1$, la fonction d'onde orbitale ne peut être que symétrique (+) dans le premier cas, et antisymétrique (-) dans le second. D'autre part, pour un état Δ avec deux μ_i parallèles, l'état $S=1$, étant en contradiction avec le principe de Pauli, ne peut évidemment pas être réalisé.

Ainsi, un schéma analogue de composition de vecteurs permet, en tenant compte du principe de Pauli, de déterminer les types d'états pouvant exister dans le cas de plusieurs électrons extérieurs, équivalents ou non, se trouvant dans n'importe quel nombre de couches électroniques incomplètes. Le tableau A.2 donne les résultats pour différentes configurations moléculaires électroniques (selon Wigner, Witmer, Mulliken et Herzberg)[A.1),(A.2)].

7) Corrélations entre les états électroniques moléculaire et atomique

En tenant compte de la symétrie des fonctions d'ondes totales du système moléculaire, et de la symétrie des fonctions d'ondes correspondant aux atomes séparés, Wigner et Witmer ont établi des règles de corrélation permettant de déterminer les états électroniques possibles d'une molécule, connaissant les états électroniques des atomes qui se rapprochent l'un de l'autre pour la constituer.

Mais, pour établir ces règles dans toutes leurs généralités et pour tous les couplages atomiques et moléculaires possibles, il est indispensable d'utiliser comme Wigner et Witmer l'ont fait, le formalisme de la théorie des groupes (formalisme tout spécialement adapté aux problèmes de symétrie). Cependant, dans les cas simples et, particulièrement, lorsqu'on admet que les couplages L-S et Λ-S sont réalisés dans les atomes et la molécule formée, il est possible d'établir les plus importantes des règles de Wigner et Witmer sans faire appel à la théorie des groupes, en tenant compte uniquement des moments électroniques en jeu.

Ainsi, lorsque deux atomes (1) et (2), de moments orbitaux $\mathbf{L}_1$ et $\mathbf{L}_2$, et de spin $\mathbf{S}_1$ et $\mathbf{S}_2$, se rapprochent l'un de l'autre, le champ électrique en direction de l'axe détermine un moment de précession, et le moment orbital total du système par rapport à l'axe ne peut prendre que des valeurs résultant de l'addition vectorielle de M_{L1} et M_{L2}. L'état moléculaire est alors caractérisé par les nombres quantiques Λ et S. En effet, le spin n'étant pas influencé par le champ électrique, toute combinaison de S est possible pour un Λ déterminé.

Nous devrons cependant envisager deux cas, suivant que l'on a à faire à des molécules diatomiques hétéronucléaires ou homonucléaires.

Pour une molécule constituée par un atome dans l'état P ($L_1=1$) et un atome dans l'état D ($L_2=2$) on aura $M_{L1} = -1, 0, 1$, et $M_{L2} = -2, -1, 0, 1, 2$, et selon l'orientation relative des moments orbitaux atomiques le moment orbital moléculaire pourra prendre l'une des valeurs $M_L = \pm\Lambda = 3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$. Les trois façons de réaliser la résultante $\Lambda=0$ correspondent à trois états Σ différents, car les états Σ sont toujours simples. Mais les états $\Pi(\Lambda=1)$, $\Delta(\Lambda=2)$, ..., sont doublement dégénérés, les deux directions $+\Lambda$ et $-\Lambda$ étant (en l'absence de rotation) équivalents. On ne peut donc réaliser que trois états Σ, deux états Π, et un état Δ. En ce qui concerne les états Σ, il faut pouvoir distinguer les états Σ^+ et Σ^-, dont les propriétés de symétrie

Configuration	Etats électroniques
σ	$^2\Sigma^+$
π	$^2\Pi$
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$
$\sigma\pi$	$^1\Pi$, $^3\Pi$
$\sigma\delta$	$^1\Delta$, $^3\Delta$
$\pi\pi$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Delta$
$\pi\delta$	$^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Phi$
$\delta\delta$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^-$, $^1\Gamma$, $^3\Gamma$
$\sigma\sigma\sigma$	$^2\Sigma^+(2)$, $^4\Sigma^+$
$\sigma\sigma\pi$	$^2\Pi(2)$, $^4\Pi$
$\sigma\sigma\delta$	$^2\Delta(2)$, $^4\Delta$
$\sigma\pi\pi$	$^2\Sigma^+(2)$, $^4\Sigma^+$, $^2\Sigma^-(2)$, $^4\Sigma^-$, $^2\Delta(2)$, $^4\Delta$
$\sigma\pi\delta$	$^2\Pi(2)$, $^4\Pi$, $^2\Phi(2)$, $^4\Phi$
$\pi\pi\pi$	$^2\Pi(6)$, $^4\Pi(3)$, $^2\Phi(2)$, $^4\Phi$
$\pi\pi\delta$	$^2\Sigma^+(2)$, $^4\Sigma^+$, $^2\Sigma^-(2)$, $^4\Sigma^-$, $^2\Delta(4)$, $^4\Delta(2)$, $^2\Gamma(2)$, $^4\Gamma$
σ^2	$^1\Sigma^+$
π^2	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$
π^3	$^2\Pi$
π^4	$^1\Sigma^+$
δ^2	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^2\Gamma$
δ^3	$^1\Delta$
δ^4	$^1\Sigma^+$
$\pi^2\sigma$	$^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$, $^2\Delta$, $^4\Sigma$
$\pi^2\pi$	$^2\Pi(3)$, $^2\Phi$, $^4\Pi$
$\pi^2\delta$	$^2\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$, $^2\Delta(2)$, $^2\Gamma$, $^4\Delta$
$\pi^2\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-(2)$, $^3\Delta$, $^5\Sigma^-$
$\pi^2\sigma\pi$	$^1\Pi(3)$, $^1\Phi$, $^3\Pi(4)$, $^3\Phi$, $^5\Pi$
$\pi^2\sigma\delta$	$^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^1\Delta(2)$, $^1\Gamma$, $^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^3\Delta(3)$, $^3\Gamma$, $^5\Delta$
$\pi^2\pi\pi$	$^1\Sigma^+(3)$, $^1\Sigma^-(3)$, $^1\Delta(4)$, $^1\Gamma$, $^3\Sigma^+(4)$, $^3\Sigma^-(4)$, $^3\Delta(5)$, $^3\Gamma$, $^5\Sigma^+$, $^5\Sigma^-$, $^5\Delta$
$\pi^2\pi^2$	$^1\Sigma^+(3)$, $^1\Sigma^-$, $^1\Delta(2)$, $^1\Gamma$, $^3\Sigma^+(2)$, $^3\Sigma^-(2)$, $^3\Delta(2)$, $^5\Sigma^+$
$\pi^3\sigma$	$^1\Pi$, $^3\Pi$
$\pi^3\pi$	$^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^3\Delta$
$\pi^3\delta$	$^1\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Pi$, $^3\Phi$
$\pi^3\sigma\sigma$	$^2\Pi(2)$, $^4\Pi$
$\pi^3\pi^2$	$^2\Pi(3)$, $^2\Phi$, $^4\Pi$
$\pi^3\pi^3$	$^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^3\Delta$
$\pi^3\pi^2\sigma$	$^1\Pi(3)$, $^1\Phi$, $^3\Pi(4)$, $^3\Phi$, $^5\Pi$
$\pi^3\pi^3\sigma$	$^1\Sigma^+(2)$, $^1\Sigma^-(2)$, $^2\Delta(2)$, $^4\Sigma^+$, $^4\Sigma^-$, $^4\Delta$

Tableau A.2 Etats électroniques moléculaires en fonction de la configuration électronique. Electrons équivalents et non équivalents selon Wigner, Witmer, Mulliken et Herzberg[A.1),(A.2)].

sont différentes. Deux des états Σ envisagés ne se distinguent que par l'orientation des moments, et sont donc en première approximation équivalents. Cependant, l'interaction des électrons lève la dégénérescence et deux états différents Σ^+ et Σ^- en résultent. On peut montrer en outre que le troisième état Σ à envisager (correspondant à $M_{L1}=0$ et $M_{L2}=0$) est un état Σ^+ ou Σ^-, selon le caractère de symétrie des deux états atomiques. Ainsi, on obtient par exemple à partir des atomes A(P)+B(D) de même parité les états $\Sigma^+(1)$, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, $\Phi(1)$; et si la parité des états atomiques est différente, les états $\Sigma^+(2)$, $\Sigma^-(1)$, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, $\Phi(1)$. Chacun de ces états peut être réalisé avec la multiplicité qui dépend de S_1 et S_2.

Un raisonnement analogue peut être appliqué aux autres cas, et on obtient ainsi, d'après Wigner et Witmer le tableau A.1 des corrélations entre les états électroniques d'une molécule hétéronucléaire et les états des atomes qui la composent .

Lorsqu'il s'agit d'atomes semblables (même nombre d'électrons), il faut distinguer deux cas. Si les deux atomes se trouvent dans un état différent il faut tenir compte de la dégénérescence du système dissocié, et chaque état moléculaire possible peut être réalisé soit comme état pair, soit comme état impair. Des états atomiques $^2S+^2S$ on obtient les états moléculaires $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^+$, et $^3\Sigma_g^+$. Si les deux atomes se trouvent dans le même état la théorie des groupes permet également d'établir la parité des états moléculaires résultants. A partir des états atomiques $^2S+^2S$ on n'obtient dans ce cas que les états moléculaires $^1\Sigma_g^+$, et $^3\Sigma_g^+$. A partir des états $^1P+^1P$ on obtient les états $^1\Sigma_g^+(2)$, $^1\Sigma_u^-(1)$, $^1\Pi_g(1)$, $^1\Pi_u(1)$, et $^1\Delta_g(1)$. Et à partir des états $^1D+^1D$ on obtient les états $^1\Sigma_g^+(3)$, $^1\Sigma_u^-(2)$, $^1\Pi_g(2)$, $^1\Pi_u(2)$, $^1\Delta_g(2)$, $^1\Delta_u(1)$, $^1\Phi_g(1)$, $^1\Phi_u(1)$, et $^1\Gamma_g(1)$.

Le tableau A.3 donne un classement des termes moléculaires d'une molécule homonucléaire en fonction des termes atomiques des atomes qui la composent (selon Wigner, Witmer, Mulliken et Herzberg)[A.1),(A.2)].

8) Règles de sélection

Comme pour l'atome, toutes les propriétés physiques et chimiques principales de la molécule sont déterminées par ses termes électroniques. On doit rappeler avant tout les propriétés spectroscopiques de la molécule. Les règles de sélections auxquelles sont soumises les transitions optiques des molécules sont nécessaires pour la compréhension de la structure des spectres moléculaires.

Les règles de sélection énumérées ici se rapportent aux transitions dipolaires électrique dans le cas d'un couplage Λ-S. Sans démontrer ces règles, fondées comme dans le cas des atomes sur le calcul des pseudo-moments correspondants à l'aide de l'équation de Schrodinger, on se bornera simplement à les énumérer.

Etats atomiques	Etats moléculaires
$^1S+^1S$	$^1\Sigma_g^+$
$^2S+^2S$	$^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$
$^3S+^3S$	$^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$
$^4S+^4S$	$^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^7\Sigma_u^+$
$^1P+^1P$	$^1\Sigma_g^+(2)$, $^1\Sigma_u^-$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$
$^2P+^2P$	$^1\Sigma_g^+(2)$, $^1\Sigma_u^+$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, $^3\Sigma_u^+(2)$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Delta_u$
$^3P+^3P$	$^1\Sigma_g^+(2)$, $^1\Sigma_u^+$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, $^3\Sigma_u^+(2)$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$, $^3\Delta_u$, $^5\Sigma_g^+(2)$, $^5\Sigma_u^-$, $^5\Pi_g$ $^5\Pi_u$, $^5\Delta_g$
$^1D+^1D$	$^1\Sigma_g^+(3)$, $^1\Sigma_u^-(2)$, $^1\Pi_g(2)$, $^1\Pi_u(2)$, $^1\Delta_g(2)$, $^1\Delta_u$, $^1\Phi_g$, $^1\Phi_u$, $^1\Gamma_g$
$^2D+^2D$	$^1\Sigma_g^+(3)$, $^1\Sigma_u^-(2)$, $^1\Pi_g(2)$, $^1\Pi_u(2)$, $^1\Delta_g(2)$, $^1\Delta_u$, $^1\Phi_g$, $^1\Phi_u$, $^1\Gamma_g$, $^3\Sigma_u^+(3)$, $^3\Sigma_g^-(2)$, $^3\Pi_u(2)$, $^3\Pi_g(2)$, $^3\Delta_u(2)$, $^3\Delta_g$, $^3\Phi_u$, $^3\Phi_g$, $^3\Gamma_u$
$^3D+^3D$	$^1\Sigma_g^+(3)$, $^1\Sigma_u^-(2)$, $^1\Pi_g(2)$, $^1\Pi_u(2)$, $^1\Delta_g(2)$, $^1\Delta_u$, $^1\Phi_g$, $^1\Phi_u$, $^1\Gamma_g$, $^3\Sigma_u^+(3)$, $^3\Sigma_g^-(2)$, $^3\Pi_u(2)$, $^3\Pi_g(2)$, $^3\Delta_u(2)$, $^3\Delta_g$, $^3\Phi_u$, $^3\Phi_g$, $^3\Gamma_u$, $^5\Sigma_g^+(3)$, $^5\Sigma_u^-(2)$, $^5\Pi_g(2)$, $^5\Pi_u(2)$, $^5\Delta_g(2)$, $^5\Delta_u$, $^5\Phi_g$, $^5\Phi_u$, $^5\Gamma_g$

Tableau A.3 Etats moléculaires issus des états atomiques correspondants pour une molécule formée à partir d'atomes identiques selon Wigner, Witmer, Mulliken et Herzberg[A.1),(A.2)].

Ainsi, la variation des nombres Λ, Σ, et Ω est soumise aux règles de sélection:

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1 \qquad \Delta\Sigma = 0 \qquad \Delta\Omega = 0, \pm 1$$

La règle $\Delta\Sigma=0$ est essentielle pour comprendre les particularités de la structure fine des spectres moléculaires.

On devra de plus tenir compte de la règle $\Delta S = 0$, selon laquelle les combinaisons entre les termes de différentes multiplicités (inter-combinaisons) sont interdites.

Enfin, les règles de sélection liées au caractère de symétrie des termes moléculaires sont très importantes. D'après ces règles les termes positifs (+) se combinent seulement aux négatifs (-), et les termes pairs (g) se combinent seulement aux impairs (u):

$$\begin{array}{c} + \rightarrow + \\ - \rightarrow - \\ g \leftrightarrow u \end{array}$$

Il faut noter ici que des écarts par rapport au modèle peuvent transgresser les règles de sélections.

II) TERMES DE VIBRATION ET DE ROTATION

Bien que les sauts quantiques des énergies de rotation et de vibration (dans un même niveau électronique) donnent naissance à des spectres dans l'infrarouge (les spectres dûs à des variations de l'énergie électronique se situant dans l'ultra-violet ou le visible), il n'est pas inutile de rappeler ici quelques notions concernant les termes de vibration et de rotation des molécules diatomiques.

De plus, il existe une structure ro-vibrationnelle des états électroniques fondamentaux et excités si ils sont liés.

1) Termes de vibration, nombres quantiques, et règles de sélection

A l'aide de données expérimentales, le plus souvent spectroscopiques, on peut déterminer l'énergie de vibration de la molécule qui est une grandeur quantifiée. On peut aussi obtenir théoriquement la quantification de l'énergie de vibration d'une molécule à partir de la solution de

l'équation d'onde définissant le mouvement de vibration de la molécule:

$$\frac{\partial^2 \Psi(R)}{\partial R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E_v - U(R)\right]\Psi(R) = 0$$

La grandeur E_v dans cette équation représente l'énergie de vibration de la molécule, U(r) l'énergie potentielle, et μ la masse réduite. Les niveaux de vibration de la molécule sont alors donnés par l'ensemble des valeurs propres, obtenues en résolvant cette équation.

On peut considérer que l'énergie potentielle U(R) peut être décrite par un potentiel de Morse:

$$U(R) = D_e\left(1 - \exp\left(\frac{-\alpha(R - R_e)}{R_e}\right)\right)^2$$

où D_e représente l'énergie de dissociation de la molécule et α une constante.

Les données spectroscopiques montrent que la meilleure approximation pour l'énergie de vibration de la molécule est donnée par l'expression:

$$E_v = hc\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \cdots$$

dans laquelle les valeurs x_e, y_e, ..., satisfont généralement à la relation $1 >> x_e >> y_e >> \ldots$.

Nous pouvons admettre, en première approximation, que les valeurs de l'énergie de vibration sont données par la relation:

$$E_v = hc\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

où ω_e est la fréquence de vibration de la molécule:

$$\omega_e = \frac{\alpha}{2\pi}\sqrt{\frac{2D_e}{I_e}}$$

et v le nombre quantique de vibration pouvant prendre les valeurs entières 0, 1, 2, ... La quantité I_e est le moment d'inertie de la molécule.

D'après cette relation, on peut voir que la valeur minimale de l'énergie de vibration d'une molécule diatomique est $E_0 = hc\omega_e/2$. Cette grandeur est appelée énergie de zéro.

Le spectre vibrationnel est donné par les règles de sélection pour les transitions permises sont:

- pour un même état électronique: $\Delta v = \pm 1$,
- pour des états électroniques différents: $\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$

2) Termes de rotation, nombres quantiques et règles de sélection

La rotation dans la molécule se manifeste dans la capacité thermique des gaz et dans la structure des spectres moléculaires. La quantification de ce mouvement de rotation des molécules est caractérisée par l'existence d'une structure fine de ces spectres. La structure rotationnelle est décrite par les solutions de l'équation d'onde..

Du point de vue mécanique le problème de la rotation d'une molécule diatomique est identique à celui du rotateur rigide. C'est pourquoi le mouvement de rotation d'une molécule diatomique (à condition de séparer les variables de l'équation d'onde) s'exprime par l'équation de Schrödinger:

$$\Delta\Psi + \frac{1}{R^2}\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)\Psi = 0$$

où μ est la masse réduite de la molécule, Ψ la fonction d'onde de la molécule, et Δ le Laplacien dans le système de coordonnées ellipsoïdales.

Dans la réalité, la distance entre les noyaux n'est pas constante: la force centrifuge crée une certaine distorsion de la molécule, et la distance à l'équilibre dépend alors du nombre quantique de rotation J. L'énergie de rotation de la molécule est donnée par l'expression:

$$E_r = \hbar B_v J(J+1) + \hbar D_v J^2(J+1)^2 + \hbar H_v J^2(J+1)^3 + \cdots$$

où B_v, D_v, et H_v sont des constantes ($H_v << D_v << B_v$) dépendant du nombre quantique de vibration.

On peut donc admettre, en première approximation, que la distance entre les noyaux ne varie pas pendant la rotation de la molécule (rotateur rigide) et reste égale à une distance d'équilibre R_v. Les valeurs de l'énergie de rotation E_r s'écrivent:

$$E_r = \frac{\mathbf{M}^2}{2I_v} = \hbar B_v J(J+1)$$

où B_v est une constante, inversement proportionnelle au moment d'inertie I_v de la molécule, définie par:

$$B_v = \frac{\hbar}{4\pi \mu R_v^2} = \frac{\hbar}{4\pi I_v}$$

et où **M** est le moment de la quantité de mouvement de la molécule en rotation. Le nombre J qui prend les valeurs entières 0, 1, 2, ..., s'appelle nombre quantique de rotation, et détermine l'énergie de rotation de la molécule.

Sans entrer dans les détails, nous pouvons dire que la variation du nombre quantique de rotation J est soumis aux règles de sélection suivantes pour les transitions permises:

$$\Delta J = 0 \quad \text{si} \quad \Lambda = 0$$
$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{si} \quad \Lambda > 0$$

Les transitions avec absorption ou émission de rayonnement ne sont possibles qu'entre termes positifs et négatifs. D'autre part, dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, seuls les termes symétriques et antisymétriques peuvent se combiner qu'entre eux. Les règles de sélection concernant la parité ainsi que la symétrie des termes de rotation sont donc:

$$+ \leftrightarrow -$$
$$s \leftrightarrow s$$
$$a \leftrightarrow a$$

III) SPECTROSCOPIE

Dans le domaine de la physique moléculaire, en plus du spectre discret provenant de transitions entre deux niveaux électroniques d'énergie quantifiées, apparait fréquemment un spectre continu, aussi bien en absorption qu'en émission. En général un tel spectre continu résulte de transitions entre différents états, et correspond donc à une gamme continue de valeurs d'énergie. Il peut aussi résulter soit d'une ionisation des molécules, ou soit d'une dissociation des molécules. L'étude d'un tel spectre continu est d'une grande importance pour la compréhension des processus de dissociation, ainsi que pour la détermination des températures de dissociation des différentes molécules.

1) Les continua d'absorption

1.1) Le continuum d'ionisation

Dans certains cas on peut observer des bandes de séries de Rydberg en absorption, correspondant à une ionisation de la molécule. La plus grande longueur d'onde limite du continuum (qui est la limite de convergence des séries de Rydberg) donne ainsi une valeur exacte pour l'un des potentiels d'ionisation de la molécule (cette longueur d'onde peut correspondre aussi bien à une transition à partir de l'état fondamental, qu'à une transition à partir d'un état excité). Les séries de Rydberg, ainsi que le continuum d'ionisation, correspondent à des spectres dans le domaine de l'ultraviolet lointain.

1.2) Le continuum de dissociation

Le continuum d'absorption correspondant à la dissociation (il résulte de transitions entre deux états électroniques particuliers), qui est plus fréquemment observé que celui d'ionisation, se situe dans le visible ou l'ultraviolet proche.

Trois cas de continua de dissociation sont possibles: ceux pour lequel le niveau de l'état supérieur est dissociatif, ceux dont le niveau de l'état inférieur est dissociatif, et ceux qui ont les deux niveaux dissociatifs. La figure A.1 montre de façon schématique l'origine des continua de dissociation en absorption suivant la forme des courbes de potentiel.

Le plus important des continua de dissociation en absorption est celui pour lequel les transitions s'effectuent d'un état inférieur stable vers un état supérieur dissociatif (figure A.1a). Si l'état électronique supérieur possède des niveaux vibrationnels discrets, le spectre continu présente une série de bandes convergentes. Mais ce spectre continu peut exister sans ces bandes, ce qui est le cas lorsque la courbe de potentiel de l'état excité n'a pas de minimum, ou lorsque ce minimum correspond à une distance internucléaire d'équilibre beaucoup plus grande que celle de l'état fondamental. En accord avec le principe de Franck-Condon, la transition la plus probable en absorption est obtenue pour la distance internucléaire d'équilibre de l'état inférieur. Cette transition correspond au maximum d'intensité pour le spectre d'absorption.

Si l'état inférieur est très faiblement lié, voir dissociatif (figure A.1b), ou même si les deux états supérieur et inférieur le sont (figure A.1c), un continuum d'absorption est observé pour des gaz rares ou certaines vapeurs métalliques. Dans ces cas, en dehors des forces répulsives à courte portée, seules les forces de Van Der Waals sont mises en jeu entre les atomes dans leur état fondamental. Ces forces de Van Der Waals donnent, pour de grandes distances internucléaires, des courbes de potentiel entièrement répulsives. Pour des températures pas trop basses ($kT >> D_e$), et

à un degré moindre pour de faibles pressions, la plupart des molécules sont dissociées (le gaz est alors monoatomique et on a seulement un spectre de raies atomiques), toutefois, lorsque la pression est suffisamment élevée nous avons des quasi-molécules (les collisions entre atomes étant nombreuses).

2) Les continua d'émission

Le continuum d'émission des molécules résulte des processus réciproques de ceux qui produisent le continuum d'absorption. Toutefois, selon le processus d'excitation plusieurs états excités et niveaux ro-vibrationnels sont effectivement peuplés: il en résulte une multiplicité des transitions par rapport à l'absorption. Le continuum d'émission, correspondant au continuum d'ionisation observé en absorption, résulte de la recombinaison des ions moléculaires et des électrons, mais ce processus est difficile à observer.

Dans le cas où l'état supérieur est faiblement lié, voir dissociatif (figure A.2a), le continuum d'émission observé correspond au processus inverse de la dissociation directe d'une molécule stable par absorption de lumière. Ce continuum résulte de la recombinaison de deux atomes dans une "collision à deux corps" avec émission d'un rayonnement. Considérons deux atomes se rapprochant l'un de l'autre, ayant une énergie potentielle dépendant de la distance internucléaire donnée par la courbe de potentiel supérieure correspondant à la figure A.2a. L'énergie totale des deux atomes est représentée par la ligne horizontale AB. En chaque point, "l'énergie cinétique relative" est donnée par la distance verticale de cette ligne à la courbe de potentiel. Au point A l'énergie cinétique est entièrement convertie en énergie potentielle. Après l'avoir atteint la courbe de potentiel est traversée en direction opposée, et les deux atomes sont de nouveau indépendants. Une recombinaison permanente des deux atomes aura lieu, seulement lorsqu'une certaine quantité d'énergie est supprimée pendant le peu de temps durant lequel l'énergie potentielle est inférieure à l'énergie de dissociation. La diminution d'énergie a lieu dans deux cas: soit par collision avec une "troisième particule" pendant la durée de collision (recombinaison par collision à trois corps), soit par émission d'une radiation lumineuse (recombinaison par collision à deux corps). Dans ce dernier cas la transition se produit entre l'état supérieur, au point A, et un des niveaux vibrationnels de l'état fondamental correspondant au point C. L'énergie cinétique de l'atome collisionnel peut avoir des valeurs dans un large domaine, et un spectre continu en résulte: le continuum de recombinaison. Toutefois ce processus de recombinaison à deux corps est assez rare, puisque le temps moyen avant que la molécule dans un état excité émette un rayonnement est très grand vis à vis de la durée de la collision. La recombinaison par collision à deux corps ne prend donc part aux processus de collisions que dans une faible proportion, par rapport à la recombinaison par collision à trois corps, si la pression du gaz est élevée.

Dans le cas où l'état inférieur est faiblement lié, voir dissociatif (figure A.2b), le continuum

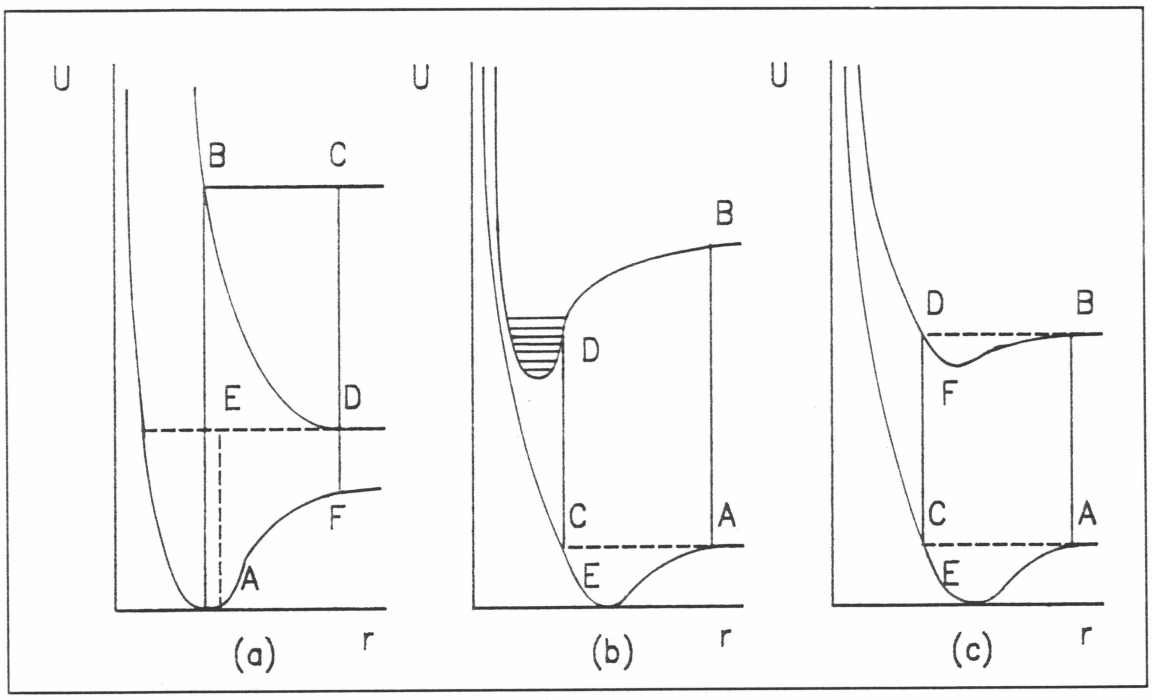


Figure A.1 Courbes de potentiel permettant de comprendre l'origine du continuum d'absorption.

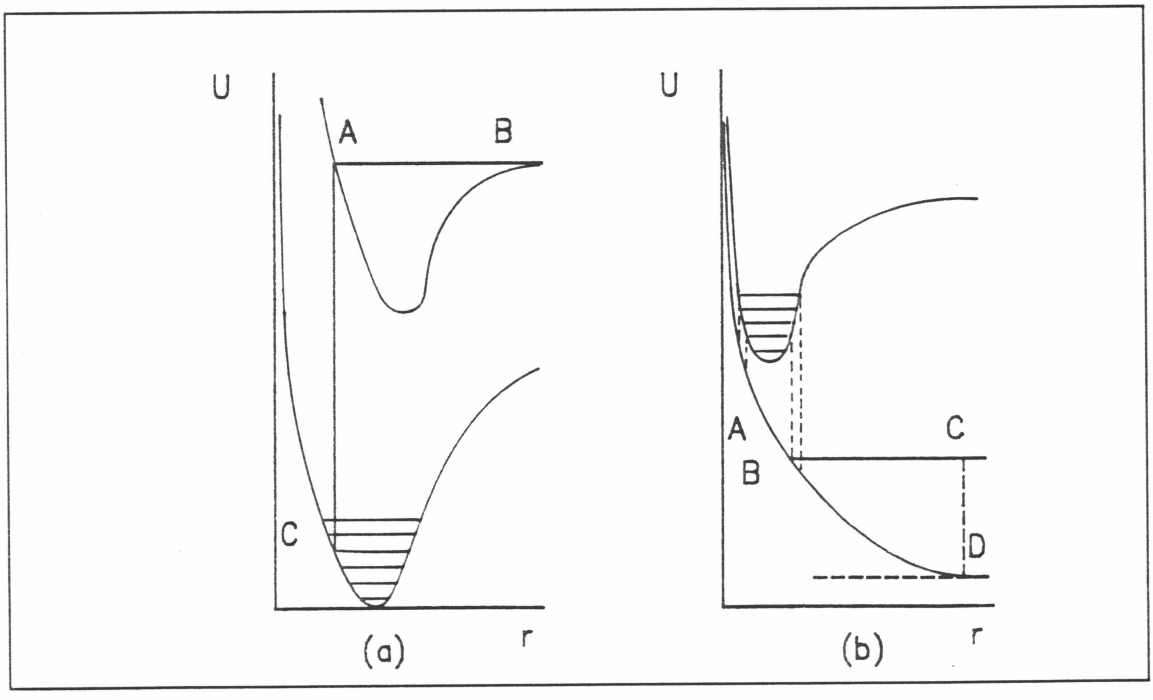


Figure A.2 Courbes de potentiel permettant de comprendre l'origine du continuum d'émission.

d'émission présente une grande intensité: c'est celui le plus facilement observable, notamment dans le cas des systèmes excimères. La figure A.2b représente les courbes de potentiel engendrant ce type de continuum. En accord avec le principe de Franck-Condon, les transitions du niveau vibrationnel le plus bas ($v'=0$) de l'état électronique excité se font sur l'état fondamental (entre A et B). Le spectre résultant est continu. Dans un même temps, lorsque le système se retrouve dans un état fondamental, il se produit une dissociation de la molécule. L'énergie cinétique des atomes constituant la molécule dépendra alors de la grandeur du quantum de rayonnement émis (donnée par CD). Lorsque la courbe de potentiel de l'état fondamental présente une grande pente, l'énergie cinétique devient plus importante, et le spectre continu plus large. Si plusieurs niveaux vibrationnels de l'état supérieur sont excités, le continuum deviendra encore plus important et présentera une structure de bandes. Un tel continuum est observé pour les vapeurs métalliques excité par des décharges électriques ou par un rayonnement.

ANNEXE II

ELEMENTS DE CALCUL POUR LE PSEUDOPOTENTIEL DE HELLMAN

Dans le système de coordonnées ellipsoïdales l'élément de volume d'intégration $d^3\rho$ est donné par:

$$d^3\rho = \frac{R^3}{8}\left(\lambda^2 - \mu^2\right) d\lambda\, d\mu\, d\theta$$

où λ, μ, et θ sont les coordonnées de l'électron dans ce système:

$$\lambda = \frac{1}{R}\left(r_{Rg} + r_A\right) \quad 1 \le \lambda \le \infty$$

$$\mu = \frac{1}{R}\left(r_{Rg} - r_A\right) \quad -1 \le \mu \le 1$$

θ: angle de révolution autour de l'axe de symétrie de la molécule $\quad 0 \le \theta \le 2\pi$

Le Laplacien Δ s'exprime dans ce système de coordonnées:

$$\Delta = \frac{\left[\dfrac{d}{d\lambda}\left(\left(\lambda^2-1\right)\dfrac{d}{d\lambda}\right) + \dfrac{d}{d\mu}\left(\left(1-\mu^2\right)\dfrac{d}{d\mu}\right) + \dfrac{d}{d\theta}\left(\dfrac{\lambda^2-\mu^2}{\left(\lambda^2-1\right)\left(1-\mu^2\right)}\dfrac{d}{d\theta}\right)\right]}{\dfrac{R^2\left(\lambda^2-\mu^2\right)}{4}}$$

On remarquera ici que la dérivation angulaire de la fonction d'onde $\Phi(\lambda,\mu)$ donnera une valeur nulle, puisque celle ci ne dépend pas de l'angle de révolution θ.

Les pseudo-potentiels $V(r_{Rg})$ et $V(r_A)$ s'écrivent sous la forme:

$$V(r_{Rg}) = -\frac{2}{R(\lambda+\mu)}\left(1 - A_{Rg}\, e^{-k_{Rg}(\lambda+\mu)R}\right)$$

$$V(r_A) = -\frac{2}{R(\lambda-\mu)}\left(1 - A_A\, e^{-k_A(\lambda-\mu)R}\right)$$

Le Hamiltonien H du système est donné par la relation:

$$H = \frac{1}{R} - \frac{2}{R^2(\lambda^2-\mu^2)}\left[\frac{d}{d\lambda}\left((\lambda^2-1)\frac{d}{d\lambda}\right)+\frac{d}{d\mu}\left((1-\mu^2)\frac{d}{d\mu}\right)\right]$$

$$+\frac{2}{R(\lambda+\mu)}\left[1-A_{Rg}\,e^{-k_{Rg}(\lambda+\mu)R}\right]+\frac{2}{R(\lambda-\mu)}\left[1-A_A\,e^{-k_A(\lambda-\mu)R}\right]$$

C'est dans le but de déterminer l'énergie E de l'état excité Rg^+A de la molécule ionique $(RgA)^+$, que l'on utilise la méthode variationnelle:

$$E(R) = \frac{\langle\Phi|\,H\,|\Phi\rangle}{\langle\Phi|\Phi\rangle}$$

Les quantités $<\Phi|H|\Phi>$ et $<\Phi|\Phi>$ s'expriment par les intégrales suivantes:

$$\langle\Phi|\Phi\rangle = \iiint \frac{R^3}{8}(\lambda^2-\mu^2)\Phi^*\Phi\,d\lambda\,d\mu\,d\theta$$

$$\langle\Phi|\,H\,|\Phi\rangle = \iiint \frac{R^3}{8}(\lambda^2-\mu^2)\Phi^*H\Phi\,d\lambda\,d\mu\,d\theta$$

Le calcul de la première de ces intégrales $<\Phi|\Phi>$, bien qu'étant fastidieux, ne présente aucune difficulté, et celle ci peut se mettre sous la forme analytique:

$$\langle\Phi|\Phi\rangle = \frac{\pi R^{2n+3}}{4}\,\frac{e^{-2\xi R}}{2\xi R}\,\frac{1}{2\zeta R}\left[\mathrm{sh}(2\zeta R)\sum_{i=0}^{2n+2}\frac{(2n+2)!}{i!\,(2\xi R)^i}\right.$$

$$\left.-\left(\mathrm{sh}(2\zeta R)-2\frac{\mathrm{ch}(2\zeta R)}{2\zeta R}+2\frac{\mathrm{sh}(2\zeta R)}{2\zeta R}\right)\sum_{i=0}^{2n}\frac{(2n)!}{i!\,(2\xi R)^i}\right]$$

Le calcul de la seconde de ces intégrales est bien plus complexe, et celle ci ne peut s'exprimer sous une forme analytique. Une intégration numérique est donc nécessaire.

ANNEXE III

THEORIE D'EINSTEIN DU RAYONNEMENT

Dans la cellule d'expérience contenant le mélange gazeux une partie du rayonnement lumineux I_ν, de fréquence comprise entre ν et $\nu+d\nu$, est absorbé par les atomes passant d'un niveau initial fondamental "i" à un niveau final excité "j". La théorie d'Einstein du rayonnement qui permet d'établir les relations relatives à l'absorption, fait appel aux coefficients définissant les probabilités de transition entre ces deux niveaux, plus connus sous le nom de coefficients d'Einstein:

- le **coefficient d'émission spontanée** $\mathbf{A_{j,i}}$: cette quantité est la probabilité de transition qu'a un atome pour passer spontanément d'un niveau "j" à un niveau "i" en émettant un quantum d'énergie $h\nu$;

- le **coefficient d'émission stimulée** ou induite $\mathbf{B_{j,i}}$: la quantité $B_{j,i}.I_\nu$ est la probabilité de transition qu'a un atome pour passer, par stimulation par un photon incident, d'un niveau "j" à un niveau "i" en émettant un quantum d'énergie $h\nu$ ayant les mêmes caractéristiques que le photon incident;

- le **coefficient d'absorption** $\mathbf{B_{i,j}}$: la quantité $B_{i,j}.I_\nu$ est la probabilité de transition qu'a un atome pour passer d'un niveau "i" à un niveau "j" en absorbant un quantum d'énergie $h\nu$.

Le coefficient d'émission spontanée est, de par sa définition, égal à l'inverse de la durée de vie du niveau excité "j":

$$A_{j,i} = \frac{1}{\tau} \quad \left(\sum A_{j,i} = \frac{1}{\tau} \quad \text{si l'état i est dégénéré} \right)$$

En supposant l'équilibre thermodynamique entre le rayonnement et les atomes du milieu, les coefficients d'Einstein sont reliés entre eux par les relations suivantes:

$$\frac{A_{j,i}}{B_{i,j}} = \frac{2\,h\,\nu^3}{c^2}\,\frac{g_i}{g_j} \qquad\qquad \frac{B_{j,i}}{B_{i,j}} = \frac{g_i}{g_j}$$

où c est la vitesse de la lumière, et où g_i et g_j sont les dégénérescences des niveaux "i" et "j".

Il est bon de préciser à ce niveau, que le coefficient d'absorption $B_{i,j}$ ainsi que celui d'émission induite $B_{j,i}$, sont définis en terme d'intensité du rayonnement isotrope, et non pas en terme de densité d'énergie comme le sont les coefficients d'Einstein originaux. La relation entre ces deux types de coefficients est:

$$B(\text{densité}) = \frac{c}{4\pi} B(\text{intensité})$$

Considérons un faisceau parallèle de lumière, de fréquences comprises entre ν et $\nu+d\nu$, traversant une épaisseur dx de gaz (en supposant le milieu gazeux homogène le long de l'axe optique), et arrivant sur la section ds suivant un angle solide $d\Omega$. Si N_i et N_j sont les densités d'atomes, correspondant aux niveaux "i" et "j" respectivement, la variation dE/dt de l'énergie est donnée par la relation:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{4\pi}\left[N_j\, A_{j,i} - \left(N_i\, B_{i,j} - N_j\, B_{j,i}\right) I_\nu\right] h\nu\, d\nu\, dx\, ds\, d\Omega$$

En faisant intervenir les coefficients les coefficients d'émission $j(\nu)$ et d'absorption $k(\nu)$, la variation d'énergie s'exprime aussi sous la forme:

$$\frac{dE}{dt} = \left(j(\nu) - k(\nu) I_\nu\right) d\nu\, dx\, ds\, d\Omega$$

En égalant ces deux relations on en déduit les relations donnant les coefficient d'émission et d'absorption:

$$j(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi} N_j\, A_{j,i} \qquad k(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi}\left(N_i\, B_{i,j} - N_j\, B_{j,i}\right)$$

C'est à dire, en utilisant les relations précédentes:

$$j(\nu) = \frac{h\nu}{4\pi} N_j \frac{1}{\tau} \qquad k(\nu) = \frac{c^2}{8\pi\,\nu^2} \frac{N_i}{\tau} \frac{g_j}{g_i}\left(1 - \frac{N_j}{N_i}\frac{g_i}{g_j}\right)$$

En intégrant le coefficient d'absorption sur toutes les fréquences, nous aurons:

$$\int_0^\infty k(\nu)d\nu = \frac{c^2}{8\pi\,\tau} N_i \frac{g_j}{g_i} \int_0^\infty \left(1 - \frac{N_j}{N_i}\frac{g_i}{g_j}\right) \frac{1}{\nu^2}\, d\nu$$

Les nombres d'atomes N_i et N_j dépendent en réalité de la fréquence ν par l'intermédiaire des profils d'absorption et d'émission. Si on suppose une faible variation de ces nombres au voisinage

de la fréquence centrale ν_0, nous pourrons écrire:

$$\int_0^\infty k(\nu)d\nu = \frac{c^2}{8\pi\tau} N_i \frac{g_j}{g_i} \frac{1}{\nu_0^2} \left(1 - \frac{N_j}{N_i} \frac{g_i}{g_j} \right)$$

Si le gaz est excité par des densités de courant élevées, le nombre d'atomes dans un état excité devient appréciable par rapport au nombre d'atomes dans un état fondamental. Dans notre cas, seul le faisceau lumineux est responsable de l'excitation des atomes, et de ce fait le rapport entre les atomes excités et fondamentaux est très faible:

$$\frac{N_j}{N_i} \frac{g_i}{g_j} << 1$$

En notant N la densité d'atomes responsables de la formation de la raie d'absorption, la relation précédente deviendra:

$$\int_0^\infty k(\nu)d\nu = \frac{\lambda_0^2}{8\pi\tau} \frac{g_j}{g_i} N$$

Cette expression est fondamentale: elle exprime le fait que, quelque soit le processus physique responsable de la raie d'absorption, l'intégrale du coefficient d'absorption reste constante quand le nombre d'atomes dans l'état fondamental N reste constant. Il est parfois plus avantageux d'exprimer cette intégrale en faisant intervenir la notion de force d'oscillateur:

$$\int_0^\infty k(\nu)d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N f_{i,j}$$

où $f_{i,j}$ est la force d'oscillateur d'absorption:

$$f_{i,j} = \frac{g_j}{g_i} \frac{mc}{8\pi e^2} \lambda^2 A_{j,i}$$

reliée à la force d'oscillateur d'émission $f_{j,i}$ par la relation:

$$f_{i,j} = f_{j,i} \frac{g_j}{g_i}$$

Il est utile d'introduire cette notion, car les valeurs des forces d'oscillateurs sont en règle générale tabulées.

ANNEXE IV

PROGRAMME DE MESURE DE LA DENSITE D'ALCALIN

```
PROGRAM SANANE;

{*****************************************}
{     Spectre d'absorption du mélange Ar/Xe/Rb     }
{                  Copyright T.CHAUVET                  }
{ Thèse de DOCTORAT Rayonnement et Plasmas }
{  Institut de Mécanique des Fluides de Marseille   }
{                        28/03/90                          }
{*****************************************}

{DEFINITION DES PARAMETRES}
USES CRT;
VAR
      Temp,MRb,MAr,MXe,PRb,PAr,PXe,LD1,LD2,TD1,TD2,RD1,RD2 :REAL;
      SAr,SXe,NA,R,Pi,C,Lc,Tema :REAL;
      KD1,KD2,LND1F,LND2F,LND1A,LND2A,LDD1F,LDD2F,LDD1A,LDD2A :REAL;
      LLZAr,LLZXe,LLZAr1,LLZAr2,LLZXe1,LLZXe2 :REAL;
      Aire,A1,A2,S1,S2,S,W1,W2,Intensite,DRb :REAL;
      Val :REAL;
      n :INTEGER;
      K,X,H :REAL;
      L,I,D,F,J,O :INTEGER;

{DEFINITION DE FONCTIONS}
      FUNCTION Pn(Val:REAL;n:INTEGER):REAL;
      VAR P :REAL;
      VAR J :INTEGER;
      BEGIN
      P:=1;
            FOR J:=1 TO n DO BEGIN;
            P:=Val*P;
            Pn:=P;
            END;
      END;

      BEGIN

{INITIALISATION DES PARAMETRES}
      MRb:=85.47;
      {Masse atomique du Rubidium (g)}
      MAr:=39.948;
      {Masse atomique de l'Argon (g)}
      MXe:=131.30;
      {Masse atomique du Xénon (g)}
      LD1:=4201.8;
      {Longueur d'onde de la raie de transition D1 du Rubidium (A)}
      LD2:=4215.5;
      {Longueur d'onde de la raie de transition D2 du Rubidium (A)}
      TD1:=1/0.018E+8;
```

```
        Durée de vie du niveau D1 du Rubidium (s)}
        TD2:=1/0.015E+8;
        {Durée de vie du niveau D2 du Rubidium (s)}
        RD1:=2;
        {Dégénérescence du niveau D1 du Rubidium}
        RD2:=1;
        {Dégénéréscence du niveau D2 du Rubidium}
        SAr:=6E-18;
        {Section efficace d'absorbtion de l'argon}
        SXe:=7.4E-18;
        {Section efficace d'absorbtion du xénon}
        NA:=6.022045E23;
        {Nombre d'Avogadro}
        R:=8.31441;
        WRITE('Température de la cellule (°C):                    T = ');
        READLN(Temp);
        WRITE('Pression partielle de Rubidium dans la cellule (Torr):    P = ');
        READLN(PRb);
        WRITE('Pression partielle d''Argon dans la cellule (bar):        P = ');
        READLN(PAr);
        WRITE('Pression partielle de Xénon dans la cellule (bar):        P = ');
        READLN(PXe);

{AFFICHAGE DES DIVERS PARAMETRES}
        CLRSCR;
        WRITELN('Pression partielle de Rubidium dans la cellule:    ',PRb,' Torr.');
        WRITELN('Pression partielle d''Argon dans la cellule;            ',PAr,' bar.');
        WRITELN('Pression partielle de Xénon dans la cellule;       ',PXe,' bar.');
        WRITELN('Température de la cellule:                         ',Temp,' °C.');
        WRITELN('Longueur d''onde de la raie de transition D1 du Rubidium:  ',LD1,' A.');
        WRITELN('Longueur d''onde de la raie de transition D2 du Rubidium:  ',LD2,' A.');
        WRITELN('Durée de vie du niveau D1 du Rubidium:             ',TD1,' s.');
        WRITELN('Durée de vie du niveau D2 du Rubidium:             ',TD2,' s.');
        WRITELN('Dégénérescence du niveau D1 du Rubidium:           ',RD1,'.');
        WRITELN('Dégénéréscence du niveau D2 du Rubidium:           ',RD2,'.');
        WRITELN('Section efficace d''absorption (Ar):               ',SAr,' cm².');
        WRITELN('Section efficace d''absorption (Xe):               ',SXe,' cm².');

{CONVERSION DES DONNEES DANS LE SYSTEME MKS}
        Tema:=300;
        Temp:=Temp+273;
        MRb:=MRb*1E-3;
        MAr:=MAr*1E-3;
        MXe:=MXe*1E-3;
        PRb:=PRb*133.3224;
        PAr:=PAr*1E5;
        Xe:=PXe*1E5;
        D1:=LD1*1E-10;
        D2:=LD2*1E-10;

{CALCUL DES COEFFICIENTS kd}
        D1:=(Pn(LD1,3)*RD1*PRb*NA/TD1)*SQRT(MRb/(2*Pn(Pi*R*Temp,3)))/8;
        D2:=(Pn(LD2,3)*RD2*PRb*NA/TD2)*SQRT(MRb/(2*Pn(Pi*R*Temp,3)))/8;

{CALCUL DES LARGEURS NATURELLES}
        ND1F:=1/(2*Pi*TD1);
        ND1A:=((Pn(LD1,2)*LND1F/C))*1E10;
        ND2F:=1/(2*Pi*TD2);
        ND2A:=((Pn(LD2,2)*LND2F/C))*1E10;
```

```
{CALCUL DES LARGEURS DOPPLER}
        D1F:=SQRT(2*Ln(2)*R*Temp/MRb)*(2/LD1);
        DD1A:=(Pn(LD1,2)*LDD1F/C)*1E10;
        DD2F:=SQRT(2*Ln(2)*R*Temp/MRb)*(2/LD2);
        DD2A:=(Pn(LD2,2)*LDD2F/C)*1E10;

{CALCUL DES LARGEURS DE LORENTZ}
        LZAr:=(NA*PAr*SAr)*SQRT(8/(Pi*R*Temp))*SQRT((1/MRb)+(1/MAr));
        LZXe:=(NA*PXe*SXe)*SQRT(8/(Pi*R*Temp))*SQRT((1/MRb)+(1/MXe));
        LZAr1:=(Pn(LD1,2)*LLZAr/C)*1E10;
        LZAr2:=(Pn(LD2,2)*LLZAr/C)*1E10;
        LZXe1:=(Pn(LD1,2)*LLZXe/C)*1E10;
        LZXe2:=(Pn(LD2,2)*LLZXe/C)*1E10;

AFFICHAGE DES DIFFERENTES LARGEURS}
        WRITELN;
        WRITELN('Largeur naturelle 1:                    ',LND1F,'/s.');
        WRITELN('Largeur naturelle de la raie D1:        ',LND1A,' A.');
        WRITELN('Largeur naturelle 2:                    ',LND2F,'/s.');
        WRITELN('Largeur naturelle de la raie D2:        ',LND2A,' A.');
        WRITELN;
        WRITELN('Largeur Doppler 1:                      ',LDD1F,'/s.');
        WRITELN('Largeur Doppler de la raie D1:          .',LDD1A,' A.');
        WRITELN('Largeur Doppler 2:                      ',LDD2F,'/s.');
        WRITELN('Largeur Doppler de la raie D2:          ',LDD2A,' A.');
        WRITELN;
        WRITELN('Largeur de Lorentz (Ar):                ',LLZAr, '/s.');
        WRITELN('Largeur de Lorentz de la raie D1 (Ar):  ',LLZAr1,' A.');
        WRITELN('Largeur de Lorentz de la raie D2 (Ar):  ',LLZAr2,' A.');
        WRITELN('Largeur de Lorentz (Xe):                ',LLZXe, '/s.');
        WRITELN('Largeur de Lorentz de la raie D1 (Xe):  ',LLZXe1,' A.');
        WRITELN('Largeur de Lorentz de la raie D2 (Xe):  ',LLZXe2,' A.');

REPEAT UNTIL KEYPRESSED;

{CALCUL DES INTENSITES}
        Aire:=0;
        A1:=SQRT(Ln(2))*(LND1F+LLZAr+LLZXe)/LDD1F;
        A2:=SQRT(Ln(2))*(LND2F+LLZAr+LLZXe)/LDD2F;
        CLRSCR;
        WRITELN('+-------------------------------------------------------------------------------------------+');
        WRITELN('| Longueurs d''onde  (A)  |  Rapport des intensités |        Aire (/s)        |');
        WRITELN('+-------------------------------+-------------------------+-----------------------|');
        WINDOW(1,8,80,25);
        L:=4000;
                WHILE L<=4500 DO BEGIN;
                S1:=0;
                S2:=0;
                K:=L*1E-10;
                W1:=(2*C*SQRT(Ln(2))/LDD1F)*((1/K)-(1/LD1));
                W2:=(2*C*SQRT(Ln(2))/LDD2F)*((1/K)-(1/LD2));
                O:=200;
                D:=-5;
                F:=5;
                H:=(F-D)/O;
                        FOR I:=1 TO O DO BEGIN;
                        X:=D+(I-0.5)*H;
                        S1:=S1+H*Exp(-Pn(X,2))/(Pn(A1,2)+Pn(W1-X,2));
                        S2:=S2+H*Exp(-Pn(X,2))/(Pn(A2,2)+Pn(W2-X,2));
                        END;
```

```
            S1:=S1*A1/Pi;
            S1:=S1*KD1;
            S2:=S2*A2/Pi;
            S2:=S2*KD2;
            S:=S1+S2;
                  IF S>=440 THEN BEGIN
                  Intensite:=0
                  END
                  ELSE BEGIN
                  Intensite:=Exp(-S*Lc);
                  END;
            Aire:=Aire+(1-Intensite)*C*(1E-10)/(Pn(K,2));
            WRITELN('|          ',L,'          |          ',Intensite,'          |          ',Aire,'          |');
            L:=L+1;
            END;
      WRITELN('+-------------------------------------------------------------------------------------------+');
      Aire:=Aire*2*Pi;
      WRITELN;
      DRb:=(Pn(Aire,2)/(Pi*Lc))/(RD1*Pn(LD1,2)/TD1+RD2*Pn(LD2,2)/TD2)/(LLZAr+LLZXe);
      DRb:=DRb*1E-6;
      WRITELN;
      WRITELN;
      WRITELN('Densité de Rubidium: ',DRb,' cm-3');
      WRITELN;
      DRb:=(DRb*R*Temp*1e+6)/NA/133.3;
      WRITELN('Pression caculée: ',DRb,' Torr');
      READ(I);

END.
.
```

ANNEXE V

RESEAU DE DIFFRACTION CONCAVE
ETUDE DU CHAMP IMAGE

Généralement, un spectrographe visible se compose d'un réseau plan et de miroirs sphériques. Dans le domaine du VUV, tous les spectrographes actuels utilisent les propriétés de focalisation des réseaux de diffraction de type concave.

C'est H.A. Rowland qui suggéra l'utilisation d'un réseau concave placé tangentiellement à un cercle de diamètre égal au rayon de courbure du réseau, de telle sorte que son centre soit sur la circonférence. Dans ces conditions, le spectre d'un point source situé sur le cercle sera focalisé sur ce même cercle. Ce principe est connu sous le nom du "cercle de Rowland". La figure A.3 en montre le schéma de principe.

Il est possible de mettre en évidence les propriétés de focalisation d'un réseau concave par la simple utilisation de l'optique géométrique. La condition de meilleure focalisation horizontale s'exprime par:

$$\frac{\cos^2 \alpha}{r} - \frac{\cos \alpha}{R} + \frac{\cos^2 \beta}{r'} - \frac{\cos \beta}{R} = 0$$

où α et β sont les angles d'incidence et de diffraction par rapport à la normale au réseau, R le rayon de courbure du réseau concave, r et r' sont respectivement les distances entre les fentes d'entrée et de sortie au centre du réseau.

C'est l'équation du cercle de Rowland qui exprime tout simplement que l'image focalisée horizontalement d'un point source situé sur le cercle est sur le cercle.

L'aberration la plus importante des miroirs concaves est l'astigmatisme. Celui ci décroît lorsqu'on se rapproche d'une incidence normale. Dans la pratique cette aberration n'est pas trop gênante en spectroscopie dans la mesure où seule la focalisation horizontale est importante. Cependant, elle réduit l'intensité lumineuse par unité de surface et impose des conditions strictes de focalisation afin d'obtenir une résolution maximale.

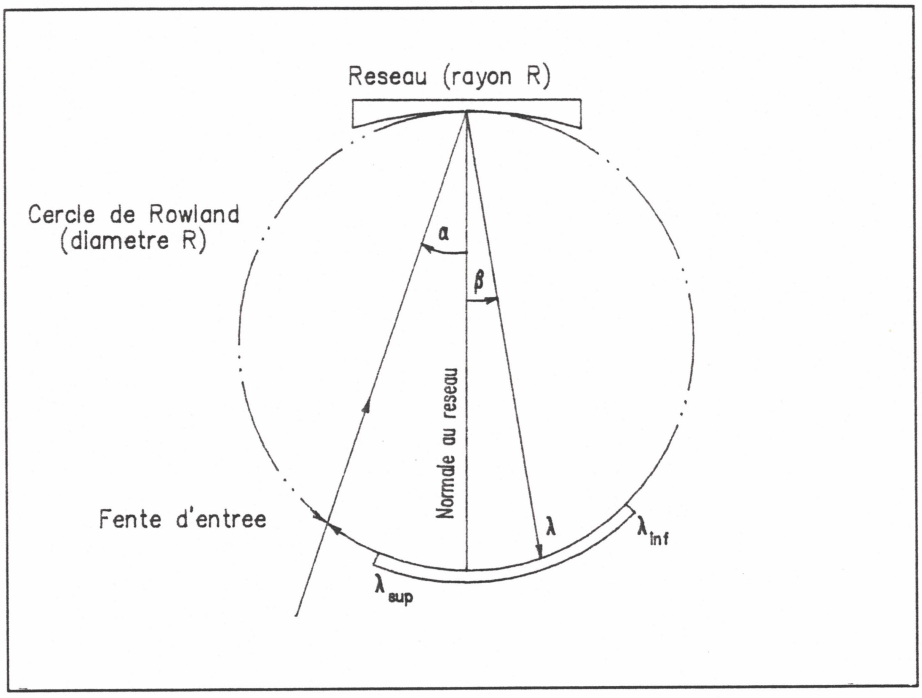


Figure A.3 Schéma d'un spectrographe utilisant un réseau concave. Principe du cercle de Rowland.

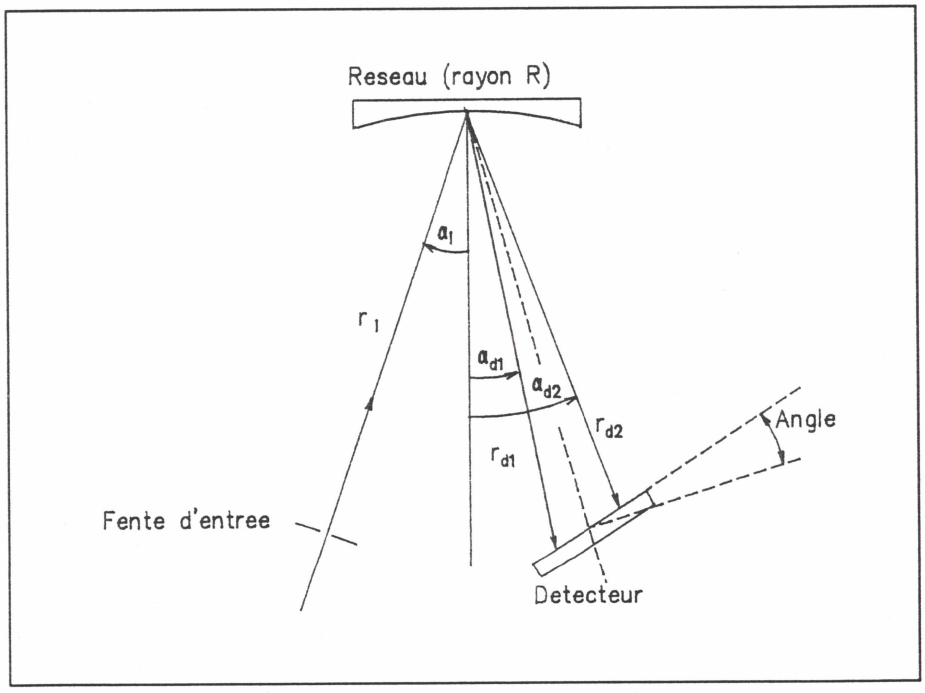


Figure A.4 Principe de fonctionnement du monochromateur VM 502 en spectromètre.

L'étude du champ image est indispensable pour la transformation du monochromateur en spectrographe. Cependant, deux problèmes se posent:

- la courbure du champ image ne doit pas être trop importante pour pouvoir utiliser un détecteur multicanaux plan;

- lorsque l'on change de longueur d'onde centrale, le réseau tourne, et le champ image opère une rotation dont il faut connaître l'angle afin de positionner le détecteur convenablement.

L'étude théorique du champ image repose sur deux relations essentielles:

- la relation de focalisation d'un réseau concave:

- la relation de diffraction de ce réseau:

Lorsque le monochromateur est réglé à une longueur d'onde centrale λ_c, l'angle d'incidence α_i est fixé, et nous pouvons alors déduire l'angle de diffraction α_d pour une longueur d'onde λ_d (figure A.4), par les relations:

$$\sin \alpha_d = -\frac{\lambda_d}{d} - \sin \alpha_i$$

$$\alpha_i + \alpha_d = 64^o$$

où d est le pas du réseau.

D'autre part, la distance à laquelle l'image de la source est focalisée est donnée par la relation:

$$r_d = \frac{R\, r_i \cos^2 \alpha_i}{r\,(\cos \alpha_i + \cos \alpha_d) - R \cos^2 \alpha_i}$$

où R est le rayon de courbure du réseau (R=228mm), et r_i est la focale du monochromateur (r_i=200mm).

A l'aide de ces relations on détermine les coordonnées (r_d , α_d) du point de focalisation, ce qui permet de déterminer la forme théorique du champ image pour différentes longueurs d'ondes centrales.

La figure A.5 montre l'évolution de la distance de focalisation, de l'angle entre la tangente

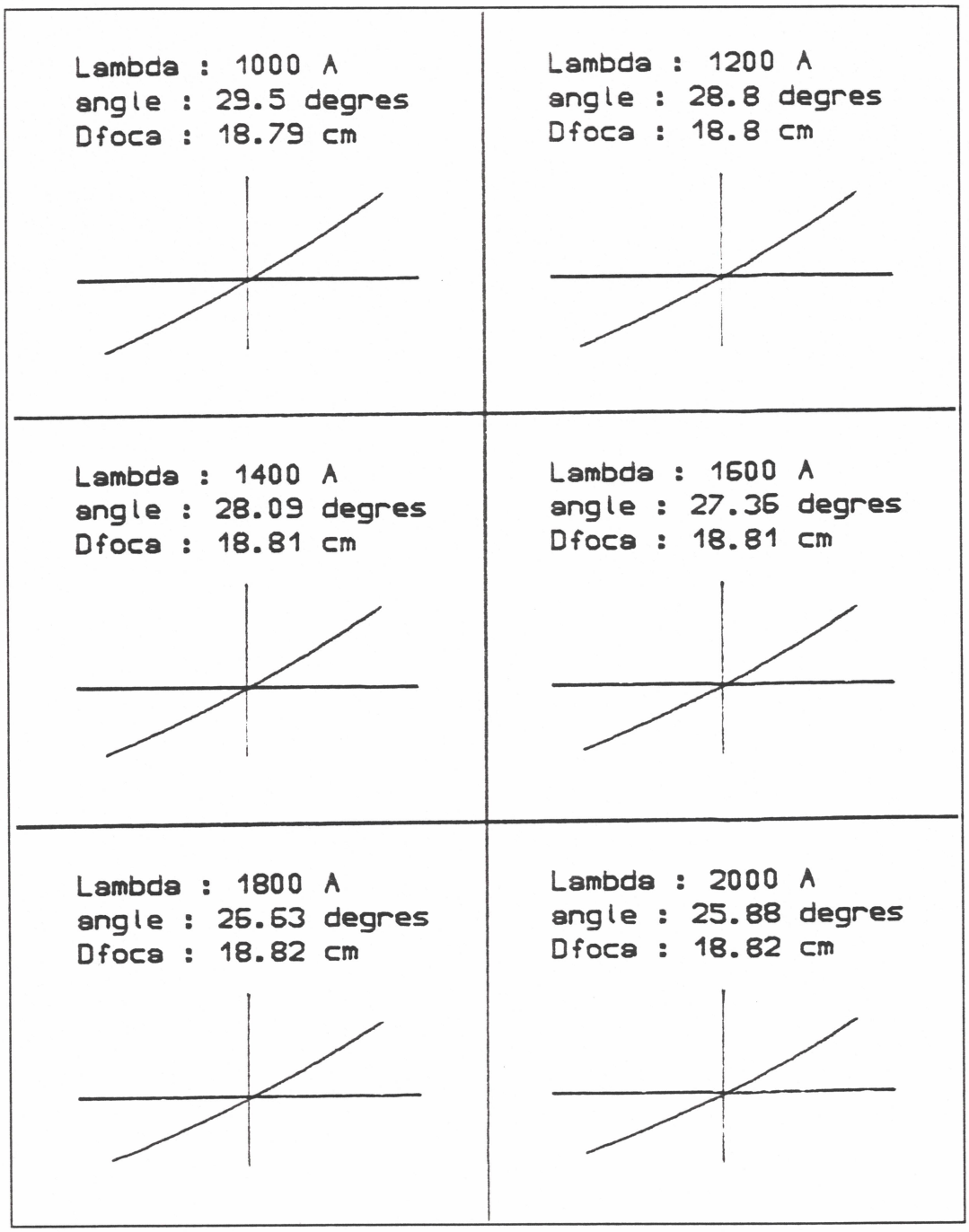


Figure A.5 Evolution de la forme théorique du champ image, de la distance de focalisation, et de l'angle, en fonction de la longueur d'onde.

au champ et la normale à l'axe du réseau, et de la forme du champ image, pour différentes longueurs d'ondes du domaine VUV. Pour une longueur d'onde centrale de 150nm, on remarquera que la courbe du champ image ne passe pas par la position initiale de la fente à 188mm, ce qui est dû au principe même de ce type de monochromateur. La distance de focalisation est de 188,1mm. La courbure du champ image est faible, et l'angle entre la tangente au champ et la normale à l'axe réseau fente est de 27,73°. L'augmentation de la longueur d'onde centrale entraîne une augmentation de la distance de focalisation et une diminution de l'angle. L'utilisation d'un détecteur de 25,6mm de long (barrette de photodiode), permettant d'enregistrer l'ensemble du spectre entre 100nm et 200nm, donnera un écart à la planéité sur les bords de l'ordre de 1/10mm: nous pouvons donc envisager de travailler dans tous le domaine spectral avec une résolution correspondant à celle du monochromateur qui est de 0,4nm.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

I.1 N.G. Basov, V.A. Danilychev, Y.M. Popov
Soviet Journal of Quantum Electronics **1**, 18, (1971)

I.2 G.C. Tisone, A.K. Hays, J.M. Hoffman
Laser Focus **15**, 188, (1975)

I.3 N.G. Basov, M.G. Voïtick, V.S. Suev, V.P. Kutakhov
Sov. Quantum. Electron., **15**, 1455, (1985)

I.4 N.G. Basov, M.G. Voïtick, V.S. Suev, V.P. Kutakhov
Sov. Quantum. Electron., **15**, 1461, (1985)

I.5 N.G. Basov, M.G. Voïtick, V.S. Suev, V.P. Kutakhov, A. Klementov, S. Pendyur
Sov. Quantum. Electron., **17**, 106, (1987)

I.6 R. Sauerbrey, H. Langhoff
IEEE Journal of Quantum Electronics, **21**, n°3, 1985

I.7 R. Sauerbrey
Proposition de contrat à la NSF, Mai 1985

1.1 C.K. Rhodes
IEEE Journal of Quantum Electronics **10**, 153, (1974)

1.2 C.K. Rhodes
"Excimers Lasers", Vol.**30**, Topics in Applied Physics, Springer Verlag, Berlin, 1984

1.3 F.G. Houtermans
Helv. Phys. Acta. **33**, (1960)

1.4 R.W.F. Gross, J.F. Bott
"Handbook of Chemical Lasers", Wiley, New-York (1976)

1.5 P.W. Hoff, J.C. Swingle, C.K. Rhodes
Appl. Phys. Lett. **23**, 245, (1973)

1.6 W.M. Hughes, J. Shannon, R. Hunter
Appl. Phys. Lett. **23**, 488, (1974)

1.7 J.E. Velazco, D.W. Setser
J. Chem. Phys. **62**, 1990, (1975)

1.8 C.A. Brau, J.J. Ewing
Appl. Phys. Lett. **27**, 433, (1975)

1.9 J.J. Ewing, C.A. Brau
Appl. Phys. Lett. **27**, 350, (1975)

1.10 J.M. Hoffman, A.K. Hayes, G.C. Tisone
Appl. Phys. Lett. **28**, 538, (1976)

1.11 R.O. Hunter, C. Howten, J. Oldenettel
AIAA 15th Aerospace Science Meeting, Paper 77-26-1977 (unpublished)

1.12 J.A. Mangano, J.H. Jacobs
Appl.Phys. Lett. **28**, 724, (1976)

1.13 R. Burnham, N. Djeu
Appl. Phys. Lett. **29**, 707, (1976)

1.14 R. Sauerbrey, H. Langhoff
IEEE Journal of Quantum Electronics, **21**, 179, 1985

1.15 R. Sauerbrey
Proposition de contrat à la NSF, Mai 1985

1.16 N.G. Basov, M.G. Voitik, V.S. Zuev, V.P. Kutakhov
Soviet Journal of Quantum Electronics,**15**, 11, (1985)

1.17 R.S. Mulliken
Phys. Rev. A, **136**, 962, (1965)

1.18 R.S. Mulliken
J. Chem. Phys. **52**, 5170, (1970)

1.19 B. Schneider, J.S. Cohen
J. Chem. Phys. **61**, 3240, (1974)

1.20 L.A. Barker
J. Chem. Phys. **63**, 2767, (1974)

1.21 E. Audouard
Thèse de Doctorat, Université de Lyon I, n° 241-90, (Novembre 1990)

1.22 E. Audouard, F. Spiegelmann
J. Chem. Phys., **94**, 6102, (1991)

1.23 R.P. Saxon, B. Liu
J. Chem. Phys., **64**, 3291, (1976)

1.24 R.P. Saxon, K.T. Gillen, D.C. Lorents, G.E. Ice, R.E. Olson
J. Chem. Phys., **64**, 1925, (1976)

1.25 F. Spiegelmann, F.X. Gadéa
J. Physique, **45**, 1003, (1984)

1.26 W.J. Stevens, A.C. Wahl, M.A. Gardner, A.M. Karo
J. Chem. Phys., **60**, 2195, (1974)

1.27 J.S. Cohen, B. Schneider
J. Chem. Phys. **61**, 3230, (1974)

1.28 E. Morikawa, R. Reininger, P. Gürtler, V. Saile, P. Laporte
J. Chem. Phys, **91**, 1469, (1989)

1.29 E. Audouard, P. Laporte, J.L. Subtil, N. Damany
J. Chem. Phys. **89**, 6176, (1988)

1.30 P. Moutard, P. Laporte, J.L Subtil, N. Damany, H. Damany
J. Chem. Phys. **88**, 7485, (1988)

1.31 O. Cheshnovsky, A. Gedanken, B. Raz, J. Jortner
Chem. Phys. Lett., **22**, 23, (1973)

1.32 E.T. Verkhovtseva, A.E. Ovechkin, Ya.M. Fagel
Chem. Phys. Lett., **30**, 120, (1975)

1.33 P. Laporte, J.L. Subtil, R. reininger, P. Gürtler
Chem. Phys. Let., **174**, 61, (1990)

1.34 P. Laporte, P. Gürtler, E. Morikawa, R. Reininger, V. Saile
Europhysics Letters, **9**, 533, (1989)

1.35 S. Busquets
Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, n° 2737, (1982)

1.36 N. Hamada, R. Sauerbrey, W.L.Wilson Jr., F.K. Tittel, W.L. Nighan
IEEE Journal of Quantum Electronics, **24**, 1571, (1988)

1.37 E.S. Rittner
J. Chem. Phys., **19**, 1030, (1953)

1.38 A.A. Abrahamson
Phys. Rev., **178**, 76, (1969)

1.39 H. Langhoff, F. Emmert, F. Steigerwald, W. Hammer, T. Griegel
Opt. Comm., **56**, 240, (1985)

1.40 J. Fiedler, L. Frey, F. Steigerwald, H. Langhoff, T. Griegel, K. Pektau, W. Hammer
Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters, **11**, 141, (1989)

1.41 R. Sauerbrey, P.J. Wisoff, L. Frey, S. Kubodera
Opt. Lett., **13**, 446, (1988)

1.42 R. Sauerbrey, P.J. Wisoff, S. Kubodera, L. Frey
J. Opt. Soc. Am. B, **6**, 1529, (1989)

1.43 D.G. Harris, T.T. Yang, V.T. Gylys
J. Opt. Soc. Am. B, **6**, 1536, (1989)

1.44 D.G. Harris, T.T. Yang, V.T. Gylys, J.A. Blauer
J. Opt. Soc. Am. B, (1989) (à paraître)

1.45 R. Sauerbrey, P.J. Wisoff, S. Kubodera
J. Chem. Phys., **92**, 5867, (1990)

1.46 J. Pascale, J. Vandeplanque
J. Chem. Phys., **60**, 2278, (1974)

1.47 A. Gallagher, D. Drummond, R. Hedges
Phys. Rev. A, **6**, 1519, (1972)

1.48 A. Gallagher, D. Drummond
J. Chem. Phys. **60**, 3426, (1974)

1.49 A. Gallagher, G. York, R. Scheps
J.Chem. Phys., **63**, 1052, (1975)

1.50 A. Gallagher, G. York, R. Scheps, Ch. Ottinger
J. Chem. Phys., **63**, 2581, (1975)

1.51 N.G. Basov, M.G. Voïtick, V.S. Suev, V.P. Kutakhov
Sov. Quantum. Electron., **15**, 1455, (1985)

1.52 N.G. Basov, M.G. Voïtick, V.S. Suev, V.P. Kutakhov
Sov. Quantum. Electron., **15**, 1461, (1985)

1.53 M. Waldman, R.G Gordon
J. Chem. Phys., **71**, 1325, (1979)

1.54 J.L. Delcroix, C.M. Ferreira, A. Ricard
"Principles of Lasers Plasmas", Wieley, New-York, (1976)

1.55 N.G. Basov, M.G. Voïtick, V.S. Suev, V.P. Kutakhov, A. Klementov, S. Pendyur
Sov. Quantum. Electron., **17**, 106, (1987)

1.56 H. Langhoff, J. Fiedler, L. Frey, F. Steigerwald, T. Griegel, K. Pektau, W. Hammer
Z. Phys. D, Atoms, Molecules, and Clusters, **11**, 141, (1989)

1.57 H. Langhoff, M. Schummann
J. Chem. Phys., **91**, 5440, (1989)

1.58 R. Sauerbrey, P.S. Millar, G. Warxar, P.J. Wisoff, K.Balasubramanian
Appl. Phys. Lett., **55**, 2176, (1989)

1.59 P. Millar
Ph.D., Rice University, Houston, USA, (1989)

1.60 R. Sauerbrey, T. Petersen, G. Warwar, P.J. Wisoff
Opt. Letters, **14**, 171, (1989)

2.1 F. Steigerwald, H. Langhoff, W Hammer
J. Chem. Phys., **88**, 7376, (1988)

2.2 M. Mantel, H. Langhoff
A paraitre, Z. Phys. D, (1990)

2.3 K. Balasubramanian, R. Sauerbrey, P.S. Millar, Ping Yi Feng
Chem. Rev., **90**, 93, (1990)

2.4 R. Sauerbrey, P.S. Millar, G. Warwar, P.J. Wisoff, K.Balasubramanian
Appl. Phys. Lett., **55**, 2176, (1989)

2.5 R. Sauerbrey, P. Millar, T. Pertersen, L. Frey, F.K. Tittel, P. Wisoff, W. Wilson
Rev. Sci. Instrum., **59**, 2596, (1988)

2.6 P. Millar
Ph.D.Thesis, Rice University, Houston, USA, (1989)

2.7 L.A. Viehland
Chemical Physics, **85**, 291, (1984)

2.8 J. Fiedler, H. Langhoff, W. Hammer, K. Pektau, T. Griegel, F. Steigerwald, L. Frey
Z. Phys. D, Atoms Molecules and Clusters, **11**, 141, (1989)

2.9 L.Szasz, G. Mc Ginn
J. Chem. Phys., **12**, 2363, (1965)

2.10 H. Langhoff, M. Schumann
J. Chem. Phys., **91**, 5440, (1989)

2.11 R. Sauerbrey, H. Langhoff
IEEE J. Quantum Electronics, **21**, 179, (1985)

2.12 S. Kubodera, P.J. Wisoff, R. Sauerbrey
J. Chem. Phys., **92**, 5867, (1990)

2.13 A.A. Abrahamson
Phys. Rev., **178**, 76, (1969)

2.14 A.A. Radzig, B.M. Smirnov
"Reference data on atoms, molecules and ions", Vol. **31**, Springer Verlag, Berlin, (1985)

2.15 S.H. Patil
J. Chem. Phys., **88**, 313, (1987)

2.16 G. Warwar
Master thesis, Rice University, Houston, USA, (1989)

2.17 E. Clementi, C. Roetti
"Atomic data and nuclear data tables", Vol. **14**, 177, (1974)

2.18 G. A. Hart, P.L. Goodfriend
J. Chem. Phys., Letter to the Editor, **53**, 449, (1970)

2.19 L. Bellomonte, P. Cavaliere, G. Ferrante
J. Chem. Phys., **61**, 3225, (1974)

2.20 M. Mantel, G. Herre, H. Langhoff
A paraitre, Z. Phys. D, (1988)

2.21 L.A. Viehland, E.A. Mason
Ann. Phys., **91**, 499, (1975)

2.22 L.A. Viehland, E.A. Mason
Ann. Phys., **110**, 287, (1978)

2.23 L.A. Viehland, E.A. Mason, S.L. Lin
Chem. Phys.,**37**, 411, (1976)

2.24 L.A. Viehland, S.L. Lin
Chem. Phys. **70**, 135, (1982)

2.25 L.A. Viehland, E.A. Mason, M.M. Harrington
Chem. Phys., **17**, 433, (1976)

2.26 L.A. Viehland, E.A. Mason, G.C. Maitland, W.A. Wakeham
Mol. Phys., **36**, 797, (1978)

2.27 L.A. Viehland
Chem. Phys., **78**, 279, (1983)

2.28 J.S. Cohen, B. Schneider
J. Chem. Phys., **61**, 3220, (1974)

2.29 L.A. Lajohn, P.A. Christiansen, R.B. Ross, T. Atashroo, W.C. Ermler
J. Chem. Phys.,**87**, 2812, (1987)

3.1 J.M. Milles
Thèse de Doctorat, Toulouse, (1989)

3.2 B. Forestier, B. Fontaine
Rev. Sci. Instrum., **50**, (3), (1979)

3.3 A.C.G. Mitchell, M.N. Zemansky
"Resonance radiation and excited atoms", Cambridge university press, (1961)

3.4 P.A. Reiser, E.F. Wyner
J. Appl. Phys., **57**, 1623, (1985)

3.5 T. Chauvet
Rapport de stage de DEA Rayonnement et Plasmas, Marseille, (1988)

3.6 R. Saudemont
Rapport de projet de troisième année de l'ENSPM, Marseille, (1988)

4.1 L.R. Peterson, J.E. Allen
J. Chem Phys., **56**, 6068, (1972)

4.2 D.C. Lorents
Physica C, **82**, 19, (1976)

4.3 V.A. Danilychev, O.M. Kerimov, I.E. Kovsh
"High pressure molecular gas lasers", Vinitti, Moscow, (1977)

4.4 N.G. Basov, M.G. Voïtick, V.S. Suev, V.P. Kutakhov
Sov. Quantum. Electron., **15**, 1461, (1985)

4.5 N.G. Basov, M.G. Voïtick, V.S. Suev, V.P. Kutakhov
Sov. Quantum. Electron., **15**, 1455, (1985)

4.6 N.G. Basov, V.A. Danilychev, Y.M. Popov, D.D. Khodkevich
JETP Letters, **12**, 329, (1970)

4.7 N.G. Basov, V.A. Danilychev, Y.M. Popov
Sov. J. Quantum Electron., **1**, 18, (1971)

4.8 H.A. Koehler, L.J. Ferderber, D.L. Redhead, P.J. Ebert
Phys. rev. A, **9**, 768, (1974)

4.9 J.D. Campbell, R.E. Center
J. Appl. Phys., **51**, 2348, (1980)

4.10 C. Duzy, J. Boness
IEEE J. Quantum Electron., **16**, 640, (1980)

4.11 D.J. Eckstrom, H.H. Nakamo, D.C. Lorents, T. Rothem, J.A. Betts, M.E. Lainhart, D.A. Dakin, J. Maenchen
J. Appl. Phys., **64**, 1679, (1988)

4.12 P. Moutard, P. Laporte, J.L. Subtil, N. Damany, H. Damany
J. Chem. Phys., **88**, 7485, (1988)

4.13 R. Brodmann, G. Zimmerer
J. Phys. B, **10**, 3395, (1977)

4.14 Y. Salamero, A. Birot, H. Brunnet, J. Galy, P. Millet
J. CVhem. Phys., **80**, 4774, (1984)

4.15 O. Cheshnovsky, B. Raz, J.Jortner
Chem. Phys. Letters, **15**, 475, (1972)

4.16 E. Morikawa, R. Reininger, P Gurtler, V. Saile, P. Laporte
J. Chem. Phys., **91**, 1469, (1989)

4.17 P.K. Leichner, K.F. Palmer, J.D. Cook, N. Thieneman
Phys. Rev. A, **13**, 1787, (1976)

4.18 W. Wieme, J. Lenaerts
J. Chem. Phys., **74**, 483, (1981)

4.19 T. Holstein
Phys. rev., **72**, 1212, (1947)

4.20 H. Dijols
Thèse de Doctorat , n° 2416, Toulouse, (1980)

4.21 O. Cheshnovsky, B. Raz, J.Jortner
J. Chem. Phys, **59**, 3301, (1973)

4.22 C. Cachoncinlle, J.M. Pouvesle, F. Davanloo, J.J. Coogan, C.B. Collins
Optics Communications, **79**, n° 1 & 2, (1990)

4.23 P. Millet, A. Birot, H. Brunet, J. Galy, B. Pons-Germain, J.L. Teyssier
J. Chem Phys., **69**, 92, (1978)

4.24 R.E Gleason, T.D. Bonifield, J.W. Keto, G.K. Walters
J. Chem. Phys., **66**, 1589, (1977)

4.25 H. Brunet, A. Birot, H. Dijols, J. Galy, P. Millet, Y. Salamero
J. Phys. B, At. Mol. Phys., **15**, 2945, (1982)

4.26 R. Brodemann, G. Zimmerer
Chem. Phys. Lett., **56**, 434, (1978)

4.27 P.S. Millar, G. Warwar, P.J. Wisoff, R. Sauerbrey
Appl. Phys. Letter, **55**, 2176, (1989)

4.28 M. Mantel, G. Herre, H. Langhoff, K. Petkau, W. Hammer
A paraitre, Z. Phys. D., (1990)

4.29 K. Balasubramanian, P.Yi Feng, P.S. Millar, R. Sauerbrey
A paraitre, J. Chem. Phys., (1990)

4.30 P. Millar
Ph.D.Thesis, Rice Université, Houston, USA, (1990)

4.31 N.G. Basov, M.G. Voïtick, V.S. Suev, V.P. Kutakhov, A. Klementov, S. Pendyur
Sov. Quantum. Electron., **17**, 106, (1987)

4.32 L.G. Gray, R.S. Keiffer, J.M. Ratliff, F.B. Dunning, G.K. Walters
Phys. Rev., **32**, 1348, (1985)

4.33 T. Feurer
Diplömarbeit, Würzburg, RFA, (1990)

4.34 G.V. Marr, D.M. Creek
Proc. Roy. Soc. A, **304**, 233, (1968)

4.35 R. Sauerbrey
"Investigation of the fundamentals for the collisionally Excited VUV and XUV Lasers"
Notice of Research Project, National ScienceFoundation

A.1 G. Herzberg
"Molecular Spectra and Molecular Structure", D. Van Nostrand Company INC, 2nd Edition, (1960)

A.2 B. Rosen
"Spectroscopie Electronique Moleculaire"

RESUME

RESUME

Les molécules ioniques gaz rare/alcalin constituent une nouvelle classe d'excimères ioniques émettant dans le domaine de l'ultraviolet du vide (100-200nm) du spectre électromagnétique.

Une étude des excimères ioniques de structure isoélectronique aux molécules ioniques gaz rare/alcalin, ainsi qu'une synthèse des différentes méthodes de calcul des courbes de potentiel des premiers états excités de la molécule ionique $(XeRb)^+$, sont présentées.

Le dispositif original d'étude de ces excimères ioniques, conçu, développé, et mis au point à l'IMFM, consistant en une cellule haute température et haute pression, un canon à électrons, et des dispositifs d'acquisitions, est décrit en détails.

Le spectre d'émission de Xe_2^*, dans un mélange argon/xénon à haute température (300 à 800K), est observé: l'élargissement du second continuum à 172nm est fortement dépendant de la température. Les caractéristiques spectrales de la molécule ionique $(XeRb)^+$ à 164nm, excitée au moyen d'un faisceau d'électrons, ont été étudiées. Une structure distincte constituée de trois pics est observée. Ces émissions peut être attribuées aux transitions dipolaires permises entre les états excités supérieurs 0^+(II), 1(I), 1(II) et l'état fondamental 0^+(I). En tenant compte de l'absorption due à la photoionisation, un gain d'environ $2.10^{-2}cm^{-1}$ doit être suffisant pour engendrer un rayonnement cohérent. Dans ces conditions, les excimères ioniques gaz rare/alcalin constituent un milieu laser intéressant dans le domaine du VUV.

ABSTRACT

The rare gas/alkali ionic molecules are established as a new class of ionic excimers which emit in the vacuum ultraviolet (100-200nm) region of the electromagnetic spectrum.

Study of ionic excimers, which are isoelectronic to the rare gas/alkali ionic molecules, and a synthesis of various potential curve calculation methods, for the first excited states of the $(XeRb)^+$ ionic molecule are presented here.

The new experimental apparatus formed, developped, and perfected at the IMFM, and consisting in a high temperature cell, a pulsed electron gun, and specific diagnostics, is described in details.

The emission spectrum of Xe_2^*, in a mixture argon/xénon at high temperature (300-800K), is observed: the second continuum at 172nm exhibits a strong temperature dependence of the band width. Spectral characteristics of the ionic molecule $(XeRb)^+$ at 164nm have been investigated by high energy pulsed electron beam pumping. A distinct structure of three peaks is resolved. These emissions could be assigned to three dipole allowed transitions originating from the 0^+(II), 1(I), 1(II) upper states ending in the 0^+(I) ground state. Including absorption due to the photoionization of the alkali atoms, a gain coefficient of $2.10^{-2}cm^{-1}$ should be sufficient to generate coherent radiation. For these conditions, the rare gas/alkali ionic excimers appear to be a promising class of candidates as storage media for VUV lasers.

RESUME

Les molécules ioniques gaz rare/alcalin constituent une nouvelle classe d'excimères ioniques émettant dans le domaine de l'ultraviolet du vide (100-200nm) du spectre électromagnétique.

Une étude des excimères ioniques de structure isoélectronique aux molécules ioniques gaz rare/alcalin, ainsi qu'une synthèse des différentes méthodes de calcul des courbes de potentiel des premiers états excités de la molécule ionique $(XeRb)^+$, sont présentées.

Le dispositif original d'étude de ces excimères ioniques, conçu, développé, et mis au point à l'IMFM, consistant en une cellule haute température et haute pression, un canon à électrons, et des dispositifs d'acquisitions, est décrit en détails.

Le spectre d'émission de Xe_2^*, dans un mélange argon/xénon à haute température (300 à 800K), est observé: l'élargissement du second continuum à 172nm est fortement dépendant de la température. Les caractéristiques spectrales de la molécule ionique $(XeRb)^+$ à 164nm, excitée au moyen d'un faisceau d'électrons, ont été étudiées. Une structure distincte constituée de trois pics est observée. Ces émissions peut être attribuées aux transitions dipolaires permises entre les états excités supérieurs $0^+(II)$, 1(I), 1(II) et l'état fondamental $0^+(I)$. En tenant compte de l'absorption due à la photoionisation, un gain d'environ $2.10^{-2}cm^{-1}$ doit être suffisant pour engendrer un rayonnement cohérent. Dans ces conditions, les excimères ioniques gaz rare/alcalin constituent un milieu laser intéressant dans le domaine du VUV.

MOTS CLES

EXCIMERE - POTENTIELS - ABSORPTION - TEMPERATURE - PRESSION
FAISCEAU D'ELECTRONS - COLLISIONNEL - LASER

RESUME

Les molécules ioniques gaz rare/alcalin constituent une nouvelle classe d'excimères ioniques émettant dans le domaine de l'ultraviolet du vide (100-200nm) du spectre électromagnétique.

Une étude des excimères ioniques de structure isoélectronique aux molécules ioniques gaz rare/alcalin, ainsi qu'une synthèse des différentes méthodes de calcul des courbes de potentiel des premiers états excités de la molécule ionique $(XeRb)^+$, sont présentées.

Le dispositif original d'étude de ces excimères ioniques, conçu, développé, et mis au point à l'IMFM, consistant en une cellule haute température et haute pression, un canon à électrons, et des dispositifs d'acquisitions, est décrit en détails.

Le spectre d'émission de Xe_2^*, dans un mélange argon/xénon à haute température (300 à 800K), est observé: l'élargissement du second continuum à 172nm est fortement dépendant de la température. Les caractéristiques spectrales de la molécule ionique $(XeRb)^+$ à 164nm, excitée au moyen d'un faisceau d'électrons, ont été étudiées. Une structure distincte constituée de trois pics est observée. Ces émissions peut être attribuées aux transitions dipolaires permises entre les états excités supérieurs $0^+(II)$, 1(I), 1(II) et l'état fondamental $0^+(I)$. En tenant compte de l'absorption due à la photoionisation, un gain d'environ $2.10^{-2}cm^{-1}$ doit être suffisant pour engendrer un rayonnement cohérent. Dans ces conditions, les excimères ioniques gaz rare/alcalin constituent un milieu laser intéressant dans le domaine du VUV.

MOTS CLES

EXCIMERE - POTENTIELS - ABSORPTION - TEMPERATURE - PRESSION
FAISCEAU D'ELECTRONS - COLLISIONNEL - LASER