

Chapitre 3 :

Spectres électroniques des molécules

diatomiques

Spectroscopie électronique

Introduction

Les molécules diatomiques absorbent généralement l'énergie sous forme d'énergie cinétique rotationnelle ou vibrationnelle (mouvement de rotation ou de vibration). Cependant, ces deux mécanismes ne sont pas les seuls. Les molécules diatomiques peuvent absorber de l'énergie sous forme de transitions électroniques.

La spectroscopie électronique est l'étude de transitions (soit d'absorption ou d'émission) entre les états (niveaux) électroniques d'un atome ou d'une molécule).

Spectroscopie électronique

Structure électronique d'atomes

Chaque atome que soit dans son état fondamentale ou excitée possède une configuration électronique qui correspond à une configuration spectroscopique. Chaque état énergétique parmi ces états peut être représenté symboliquement par un terme spectral .

Par convention, un atome dans un état énergétique est représenté symboliquement par:

$$^{2S+1}X_J$$

avec J est le moment cinétique total et S c'est le moment cinétique total du spin.

X indique le moment cinétique orbital total (L) avec la notation suivante:

L=0 (S), L=1 (P), L=2 (D), L=3(F), L=4(G),....etc.

Spectroscopie électronique

Couplage de Russell-Saunders ou LS (spin-orbit)

Le moment angulaire total représenté par un vecteur \vec{J} est la résultante du moment angulaire orbital \vec{L} et du moment de spin \vec{S} . Il a une valeur maximale si \vec{L} et \vec{S} sont parallèles, une valeur minimale si \vec{L} et \vec{S} sont antiparallèles et un ensemble discret de valeurs intermédiaires si S est plus grand que $1/2$.

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

Exemple : Cas de l'ion Ti^{+3}

Configuration : (sous-couches pleines) $3d^1$; cas d'un électron actif.

$$l = 2 \quad X=D \quad s = 1/2 \quad 2s+1 = 2$$

$$J = 2 + 1/2, \dots, |2 - 1/2| = 5/2, 3/2$$

Termes spectraux correspondant à $3d1$: ${}^2D_{5/2}$ et ${}^2D_{3/2}$.

Spectroscopie électronique

Structure électronique du molécule diatomique

Considérons le cas d'une molécule diatomique. Comme dans le cas des atomes, le traitement théorique des molécules se fait par l'équation de Schrödinger et il est très utile de considérer aussi le modèle de particule indépendante. Dans le cadre de cette approximation, nous supposons que chaque électron se déplace indépendamment des autres électrons dans le champ créé par les autres charges (noyaux + électrons). D'autre part, la symétrie dans ce cas est *cylindrique* et par conséquence nous pouvons écrire l'équation du Schrödinger pour chaque valeur absolue du moment angulaire projeté sur l'axe de symétrie m_l .

Les orbitales électroniques $\sigma, \pi, \gamma, \dots \dots etc$ correspondent au valeurs $m_l = 0, 1, 2, \dots$ etc.

Spectroscopie électronique

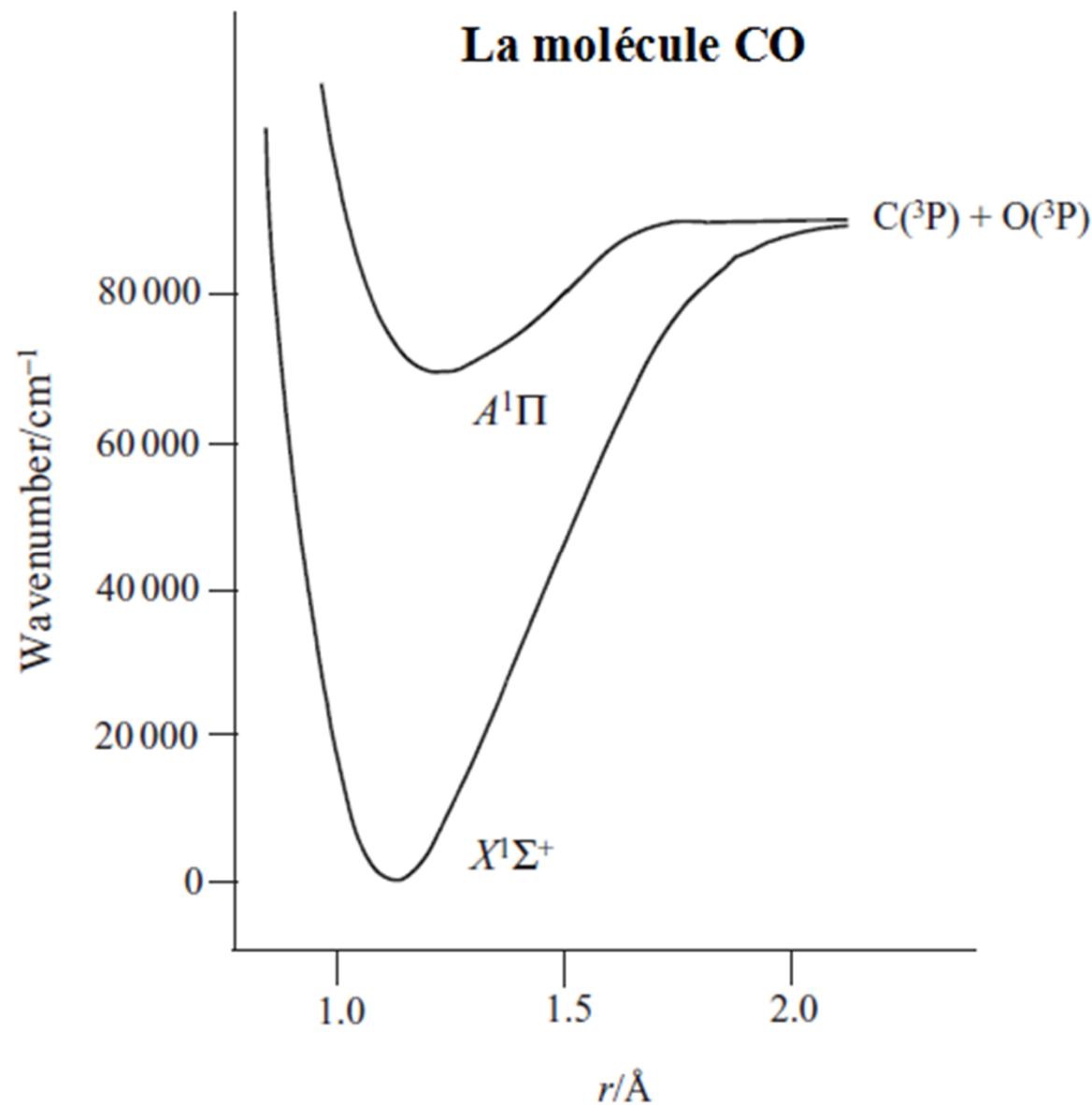
Dans le cas des molécules constituées de deux atomes identiques (de même type comme H₂), il y a un centre de symétrie et par conséquence les états sont classifiés en indiquant la parité de la fonction d'onde. Généralement la lettre g est utilisé pour les états (1,3,5,...) et u est réservée aux états (2,4,6,...). Par exemple: σ_g , σ_u , π_g .

Comme dans le cas des atomes isolés, l'état d'une molécule par les moments cinétique orbital L et le moment cinétique de spin s . la notation est parallèle à celle de l'atome isolé en transposant seulement les lettres capitales par les lettre grecques.

$L=0 (\Sigma)$, $L=1 (\Pi)$, $L=2 (\Delta)$, $L=3 (\phi)$,etc.

Chaque état correspond à une courbe de potentiel spécifique.

Spectroscopie électronique



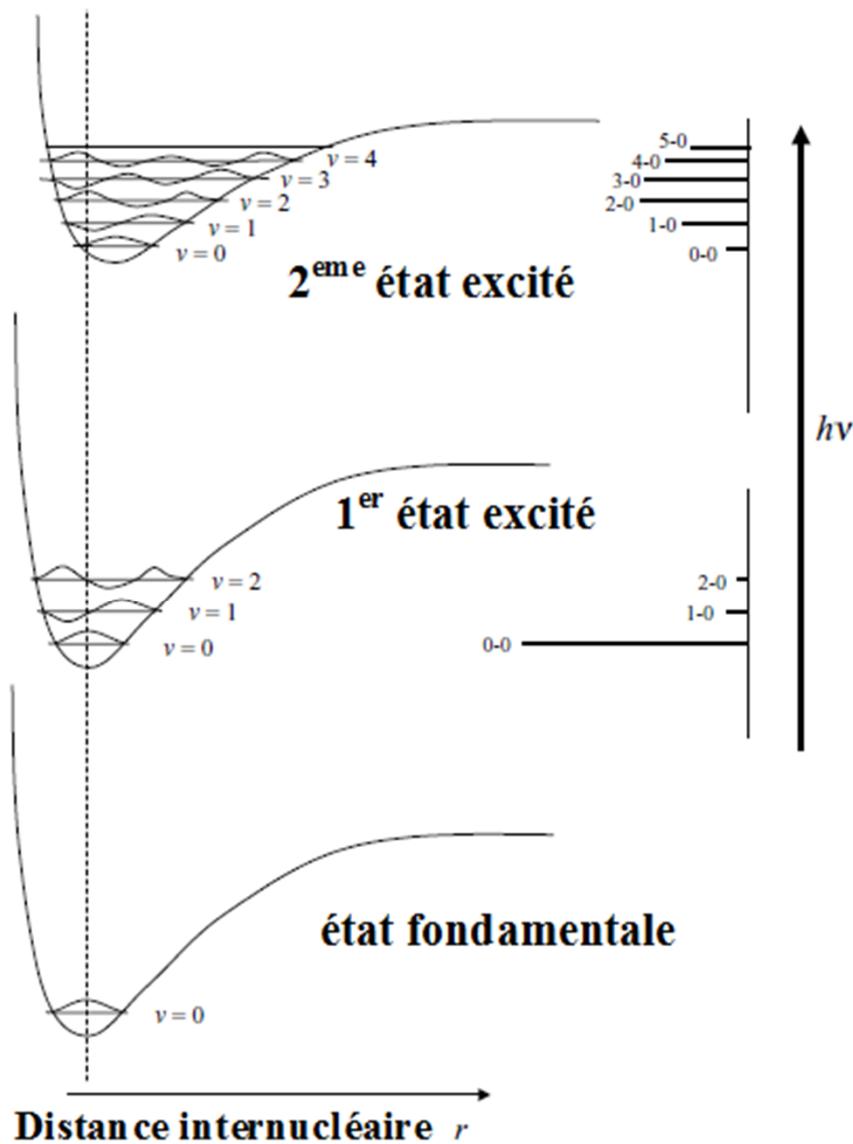
Spectroscopie électronique

Quel que soit l'état électronique considéré, la molécule vibre et tourne. Le modèle du rotateur vibrant est valable pour chaque état électronique. À chaque état électronique correspond une courbe de potentiel avec les niveaux possibles d'énergie de vibration. Chaque courbe de potentiel est différente (valeurs différentes de la distance inter nucléaire, de l'énergie de dissociation, de la constante de force et de l'anharmonicité). Sur chaque niveau de vibration viennent se superposer les niveaux possibles de rotation (la valeur de la constante de rotation est différente dans chaque état électronique). En fait, c'est comme si chaque état électronique correspondait à une nouvelle molécule.

Spectroscopie électronique

Le diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule devrait donc se composer, pour chaque état électronique, d'un certain nombre de lignes horizontales, associées aux niveaux d'énergie de vibration, entre lesquels on ferait figurer par des flèches les transitions possibles : soit en absorption : la flèche est alors dirigée vers le haut, soit en émission : la flèche est maintenant dirigée vers le bas.

Spectroscopie électronique



Spectroscopie électronique

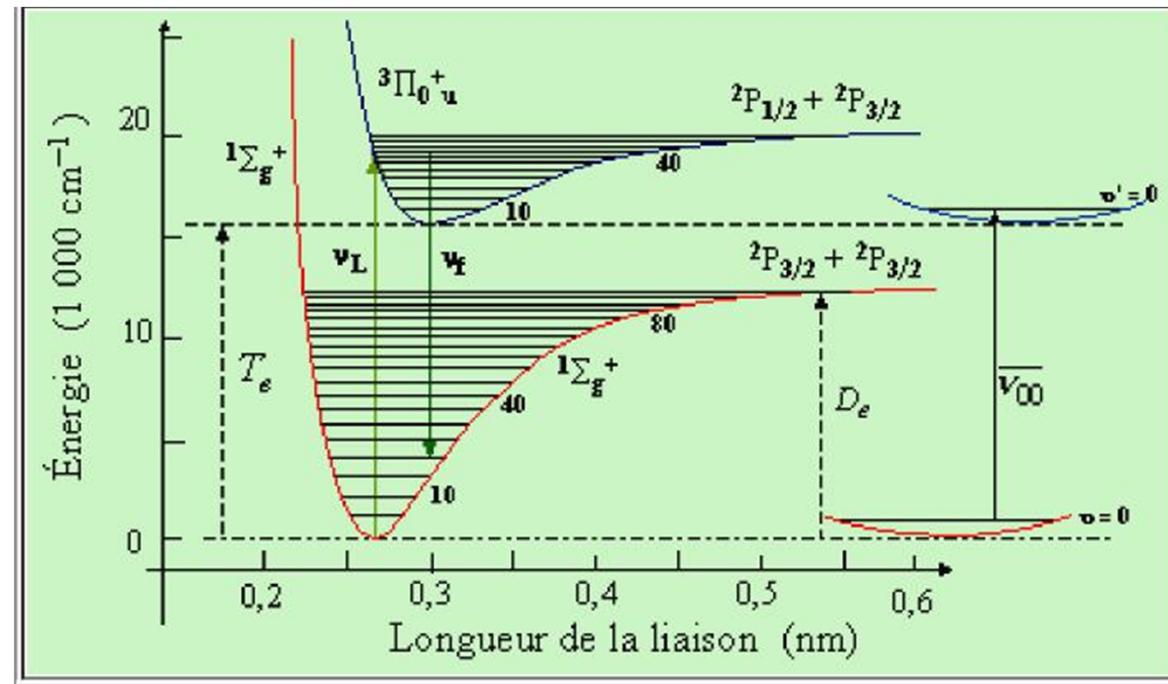
Principe de Franck-Condon

Lorsqu'une transition électronique (un saut électronique) se produise, la distance internucléaire et la géométrie de la molécule restent inchangées. Du point de vue de la mécanique quantique, cela se traduit par le fait que les fonctions d'ondes des deux états doivent se chevaucher.

Le principe de Franck-Condon signifie que la transition électronique est beaucoup plus rapide que le mouvement de vibration.

Spectroscopie électronique

Spectre électronique: Analyse vibrationnelle



Considerons le cas d'une transition entre l'état vibrationnel $v = 0$ de la molécule non excité et l'état vibrationnel $v' = 0$ de l'état excité. L'énergie requise pour une telle transition est:

Spectroscopie électronique

$$E_{00} = T_e + G'(0) - G(0)$$

Avec T_e est l'énergie d'excitation électronique (transition électronique). Pour l'état électronique fondamental et pour l'état électronique excité, on a :

$$G(\nu) = \omega_e (\nu + 1/2) - \omega_e x_e (\nu + 1/2)^2$$

$$G'(\nu') = T_e + \omega'_e (\nu' + 1/2) - \omega'_e x'_e (\nu' + 1/2)^2$$

La différence d'énergie entre deux niveaux de vibration, ν et ν' , appartenant à deux états électroniques différents sera :

$$\begin{aligned} E_{\nu\nu'} &= T_e + \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \\ &\quad - \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e (\nu + 1/2)^2 \end{aligned}$$

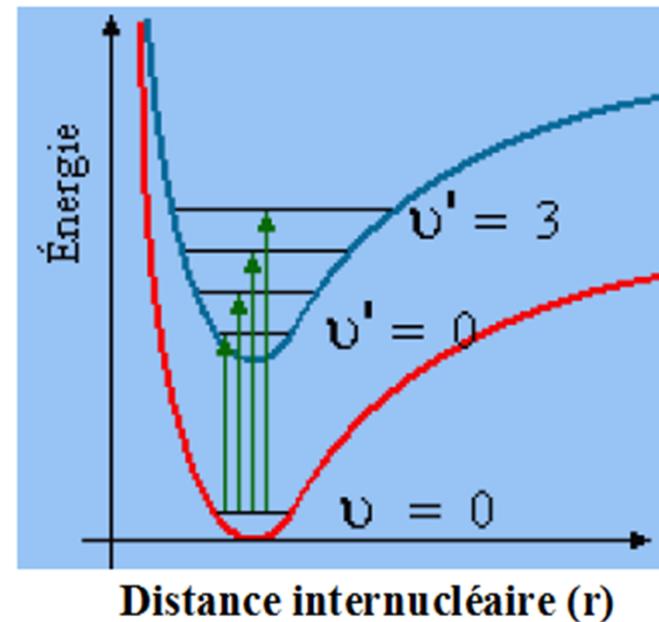
Spectroscopie électronique

$$E_{\nu' \nu'} = f(\nu) + \omega'_e \nu' - \omega'_e x'_e \nu' + \omega'_e x'_e \nu'^2$$

ou $f(\nu)$ regroupe tous les termes en ν et les autres termes constants. E_{00} sera donc:

$$E_{00} = T_e + \omega'_e \frac{1}{2} - \omega'_e x'_e \frac{1}{4} - \omega_e \frac{1}{2} + \omega_e x_e \frac{1}{4} = a$$

Le tableau suivant illustre les énergies des différentes transitions.



Spectroscopie électronique

Transition $\nu' \leftarrow \nu$	Énergie requise pour la transition	Première différence	Seconde différence
$0 \leftarrow 0$	a	$\omega'_e - 2 \omega'_e x'_e$	
$1 \leftarrow 0$	$a + \omega'_e - 2 \omega'_e x'_e$		$2 \omega'_e x'_e$
$2 \leftarrow 0$	$a + \omega'_e - 6 \omega'_e x'_e$	$\omega'_e - 4 \omega'_e x'_e$	$2 \omega'_e x'_e$
$3 \leftarrow 0$	$a + \omega'_e - 12 \omega'_e x'_e$	$\omega'_e - 6 \omega'_e x'_e$	$2 \omega'_e x'_e$
$4 \leftarrow 0$	$a + \omega'_e - 20 \omega'_e x'_e$	$\omega'_e - 8 \omega'_e x'_e$	$2 \omega'_e x'_e$
$54-0$	$a + \omega'_e - 30 \omega'_e x'_e$	$\omega'_e - 10 \omega'_e x'_e$	

Chapitre 4 :

L'ellipsometrie

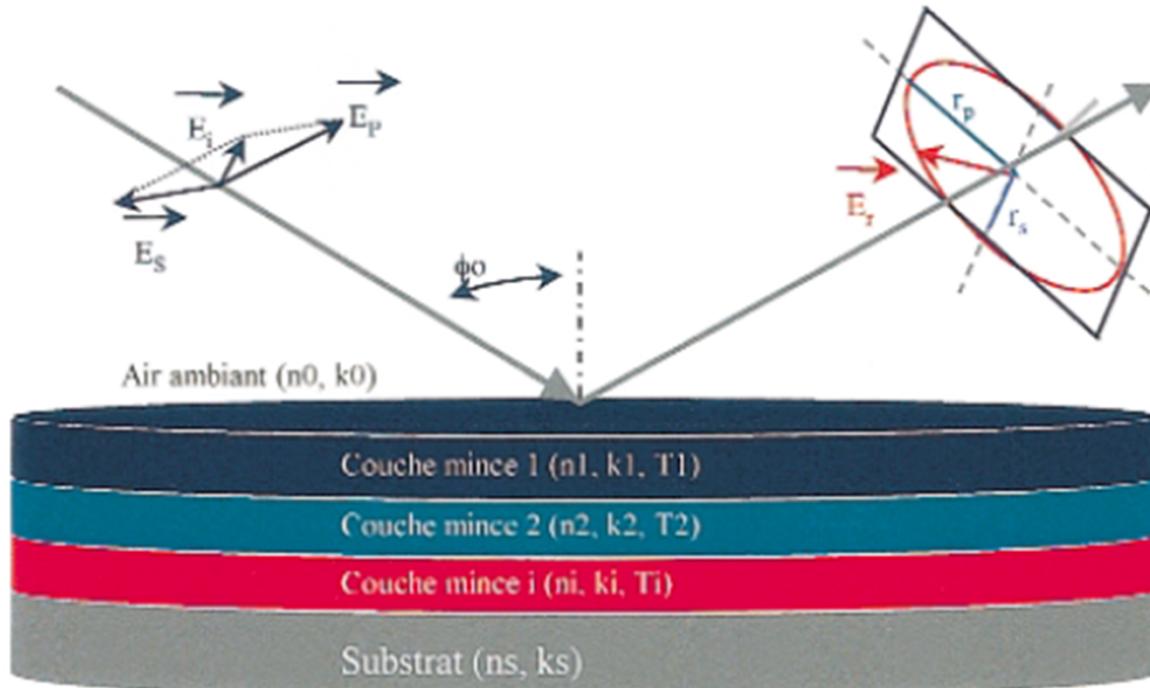
L'ellipsométrie

Définition

L'**ellipsométrie** est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Cette technique d'analyse et de caractérisation, non destructive, est précise et très sensible.

Le terme ellipsométrie est lié au fait que la lumière monochromatique polarisée rectilignement devient généralement polarisée elliptiquement après réflexion de l'échantillon. Cela signifie que l'ellipsométrie consiste à mesurer l'ellipticité de l'onde réfléchie.

L'ellipsométrie



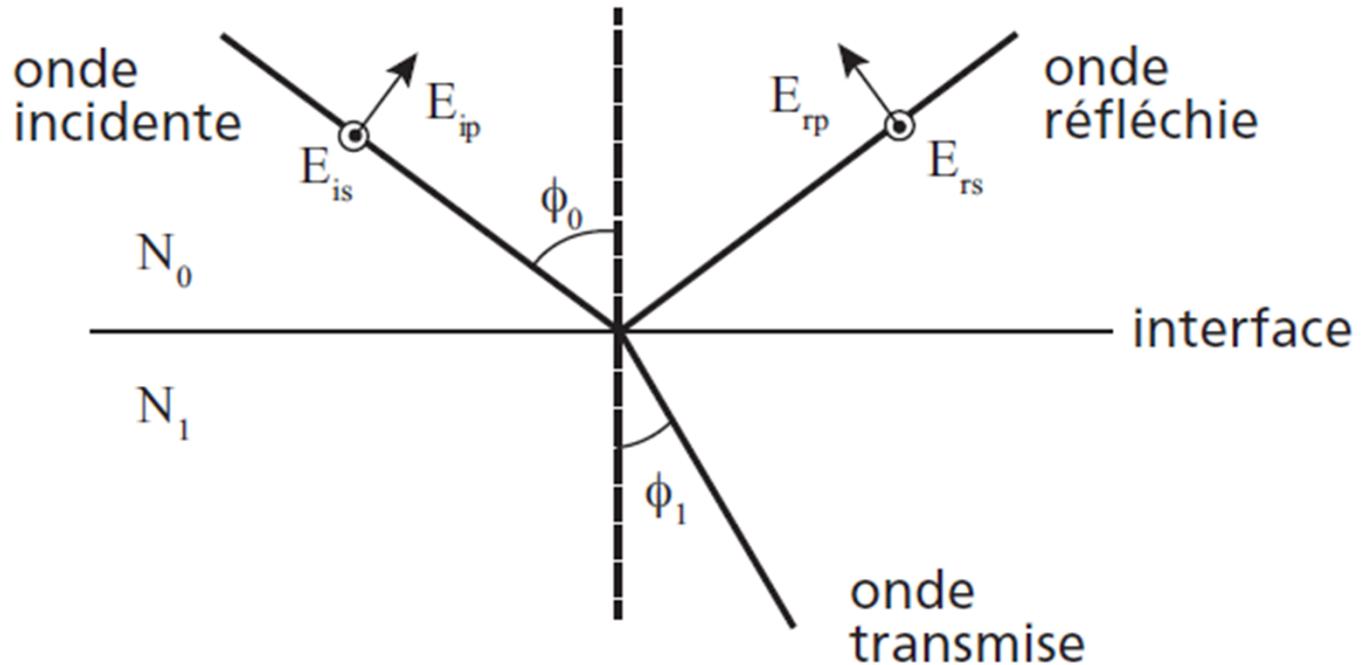
L'**ellipsométrie** peut être utilisé pour déterminer *l'indice de réfraction* (n) et *l'épaisseur* (d) d'une couche mince transparente déposée sur un substrat dont l'indice est déjà connu.

L'ellipsométrie

Principe de la méthode

Considérons une onde électromagnétique plane polarisée arrivant sur l'interface, supposée plane, entre deux milieux (0) et (1). Une partie de l'onde est transmise ou « réfractée », et une autre partie est réfléchie. Le champ électrique E_i de l'onde incidente peut être écrit comme la somme de deux composantes orthogonales : la première, appelée *polarisation p*, d'amplitude complexe E_{ip} , est dans le plan d'incidence et la seconde, appelée *polarisation s*, d'amplitude complexe E_{is} , est orthogonale au plan d'incidence. De la même façon, nous pouvons décomposer le champ électrique E_r et le champ transmis E_t .

L'ellipsométrie



Les coefficients de réflexion r_p et r_s sont des grandeurs complexes et correspondent respectivement aux polarisations p et s :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s| e^{j\delta_s}$$

L'ellipsométrie

Où $|r_p|$ et $|r_s|$ sont les modules, δ_p et δ_s et les phases de r_p et r_s (et j l'imaginaire pur unité). On définit également la *réflectivité* pour la polarisation p (R_p) et la réflectivité pour la polarisation s (R_s) par les relations :

$$R_p = |r_p|^2 \text{ et } R_s = |r_s|^2$$

Par définition, l'indice de réfraction complexe N d'un milieu est : $N = n + jk$

Où n est l'indice de réfraction réel du milieu considéré, et k son coefficient d'extinction. Si l'interface entre (0) et (1) est une *interface de Fresnel*, c'est-à-dire parfaitement plane et infiniment mince et si l'on note ϕ_0 l'angle (complexe) d'incidence, ϕ_1 l'angle (complexe) de réfraction, et N_0 et N_1 les indices de réfraction complexes des milieux (0) et (1), alors la loi de Descartes de la réfraction s'écrit:

L'ellipsométrie

$$N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1$$

la continuité des composantes tangentielles des champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{H} à l'interface implique que:

$$r_p = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1}$$
$$r_s = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1}$$

N_0 et N_1 sont les indices de réfraction du milieu extérieur et de l'échantillon, respectivement.

Après la réflexion de l'onde électromagnétique sur la surface, elle se transforme en une onde elliptique. L'ellipsomètre consiste à analyser cette ellipse par l'intermédiaire du rapport ρ des coefficients de réflexion parallèle (p) et perpendiculaire (s).

L'ellipsométrie

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta_p - \delta_s)}$$

On introduit souvent les angles ellipsométriques ψ et Δ , définis par:

$$\rho = \tan \psi \ e^{j\Delta}$$

Avec:

$$\tan \psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad \text{et} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s$$

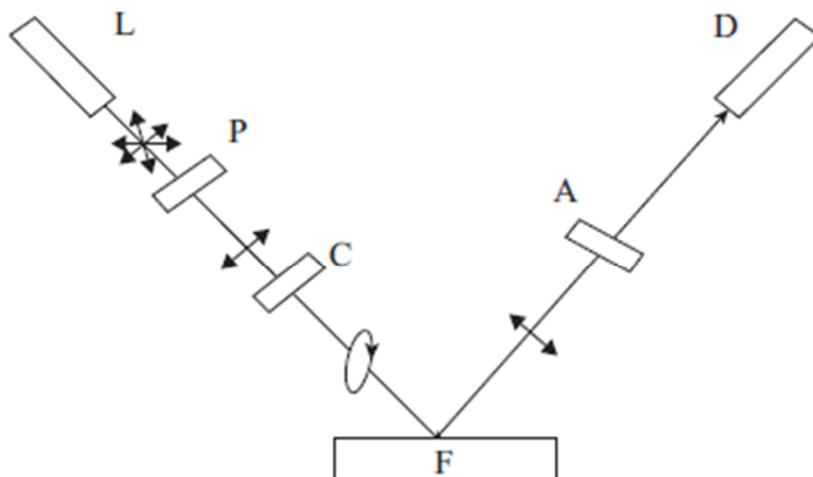
ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques.

La mesure des deux paramètres ellipsométriques ψ et Δ ($\tan \psi$ et $\cos \Delta$) permet d'obtenir les propriétés optiques du système réfléchissant:

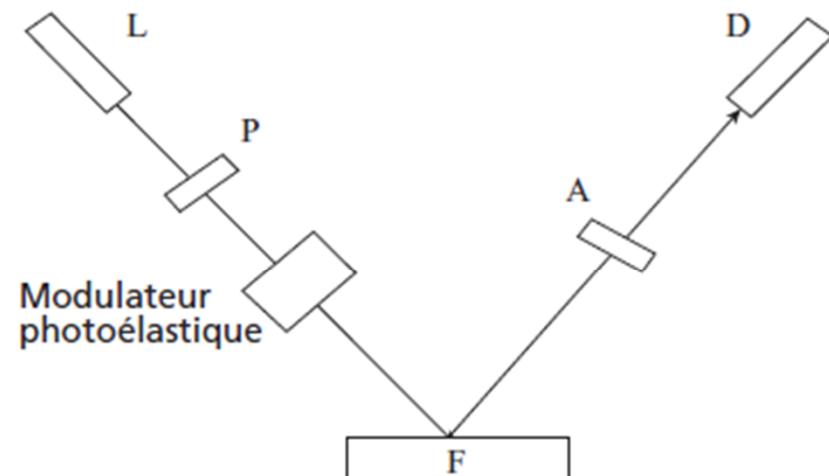
$$N_1 = N_0 \ \tan \Phi_0 \ \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \Phi_0^2}$$

L'ellipsométrie

Les différents types d'ellipsometre



Ellipsomètre à annulation.



Ellipsomètre à modulation de phase.

L'ellipsométrie

Il existe différents types d'ellipsomètres, cependant ils ont tous les composants suivants: une source lumineuse (L), un polariseur (P), l'échantillon à étudier (F), un analyseur pour déterminer l'état de polarisation après réflexion (ou transmission) de l'échantillon (A) et finalement un détecteur (D) pour déterminer l'intensité.

Parmi les différents types d'ellipsomètre, nous pouvons citer l'elliposmètre à annulation (ou extinction) et l'ellipsomètre à modulation de phase.

L'ellipsométrie

l'elliposmètre à annulation utilise l'extinction du signal pour effectuer une mesure angulaire. La polarisation, linéaire après le polariseur, est transformée en polarisation elliptique par le compensateur. Ce dernier est orienté de manière à obtenir une polarisation linéaire après la réflexion sur l'échantillon ; le compensateur joue alors un rôle symétrique à l'échantillon. L'analyseur est ensuite orienté de manière à être croisé avec la polarisation linéaire ainsi obtenue, ce qui conduit à l'extinction du faisceau. Les orientations du polariseur, de la lame (F) quart d'onde et de l'analyseur permettent de connaître les paramètres ellipsométriques de l'échantillon :

$$\tan \psi e^{j\Delta} = - \tan A \frac{\tan C - \tan(P - C)}{1 + j \tan C \tan(P - C)}$$

L'ellipsométrie

l'elliposmètre à modulation de phase ne nécessite aucune caractéristique au niveau de la polarisation pour la source et le détecteur. De plus, cette méthode ne nécessite pas un alignement très précis car on n'a pas d'élément en rotation, mais nécessite une électronique très performante, capable d'assurer la saisie du signal et son traitement à une fréquence compatible à 50 KHz.

L'avantage de cette technique est que toutes les composantes optiques sont fixes durant les mesures, ce qui nous affranchit des problèmes de fluctuations mécaniques. De plus, la fréquence de modulation étant typiquement de 50 kHz, elle permet d'éviter les perturbations par les bruits habituels d'un laboratoire (pompes, réseau électrique...).