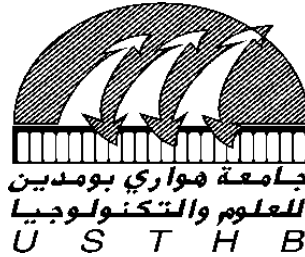


N° d'ordre : 40/2017 - c/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté de Physique



THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT 3^{eme} Cycle**

En : PHYSIQUE

Spécialité : Physique Théorique

Par : Chinoune Mehdi

Sujet

**Ionisation de molécules par impact de particules
chargées : Étude des mécanismes réactionnels.**

Soutenue publiquement, le 18/ 05/ 2017 , devant le jury composé de :

Mohamed Fellah	Professeur à l'USTHB	Président
Salim Houamer	Professeur à l'université de Sétif 1	Directeur de thèse
Abdelaziz Mansouri	Professeur à l'université de Sétif 1	Examineur
Mouloud Tribeche	Professeur à l'USTHB	Examineur
Nassima-Hosni Allal	Professeur à l'USTHB	Examinatrice

REMERCIEMENT:

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique Quantique et Systèmes Dynamiques (LPQSD) de l'Université Sétif1.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur Mr Salim Houamer, pour son aide, ses orientations et les nombreux conseils qu'il a pu me donner.

Je remercie Mr Mohamed Fellah, Professeur à l'USTHB, de m'avoir honoré en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Comme j'exprime également ma profonde gratitude à Mr Mouloud Tribèche et à Mme Nassima-Hosni Allal, Professeurs à l'USTHB, pour avoir bien voulu examiner cette thèse en faisant partie de jury.

Je ne saurai oublier de remercier Mr Abdelaziz Mansouri, Professeur à l'Université Sétif1, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Table des matières

Table des matières	i
Introduction Générale	iv
1 Théorie générale de la diffusion	1
1.1 Section efficace différentielle	3
1.1.1 Amplitude de diffusion	5
1.1.2 Approximation de Born	7
1.1.3 Validité de FBA	7
1.2 Analyse des ondes partielles	8
1.2.1 Analyse des ondes partielles pour la diffusion élastique	8
1.2.2 Analyse des ondes partielles pour la diffusion inélastique	11
1.3 Diffusion de particules identiques	12
1.3.1 Bosons	12
1.3.2 Fermions	13
1.4 Matrice de diffusion	13
2 Théorie de la simple ionisation	15
2.1 Description du processus	15
2.2 Sections efficaces différentielles	17
2.2.1 Section efficace triplement différentielle	17
2.2.2 Section efficace doublement différentielle	17
2.2.3 Section efficace simplement différentielle	18

2.3	Cinématiques de la réaction (e,2e)	18
2.3.1	Géométrie asymétrique coplanaire	18
2.3.2	Géométrie symétrique	21
2.4	Types d'études (e,2e)	22
2.4.1	Étude dynamique	22
2.4.2	Étude de structure	23
2.4.3	Étude de la région du cœur	24
2.5	Méthodes appliquées pour l'étude du processus de simple ionisation	24
2.5.1	Description de l'état initial	24
2.5.2	Description de l'état final	26
2.6	Processus (e,2e) pour les molécules	35
2.6.1	Repère du laboratoire et repère de la molécule	35
2.6.2	Approche monocentrique	36
3	Distorsion et Effets post-collisionnels	38
3.1	Applications à des cibles atomiques	39
3.1.1	Hélium	39
3.1.2	Néon	40
3.1.3	Argon	41
3.1.4	Représentation de l'état final	42
3.2	Application à la molécule de Méthane	46
3.2.1	Représentation de l'état final	50
3.3	Résultats et Discussion	52
4	Orthogonalisation et potentiel à courte portée	63
4.1	Effet du potentiel de courte portée	64
4.1.1	Description de l'état initial	64
4.1.2	Modèle de BBKSR	66
4.1.3	Résultats et discussion	68
4.2	Effet de l'orthogonalisation	77

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	iii
4.2.1 Modèle de l'onde coulombienne orthogonalisée OCW	77
4.2.2 Résultats et discussion	78
A Calcul des amplitudes de diffusion pour le modèle d'onde plane	86
B Calcul de la transformée de Fourier-Coulomb	89
C Calcul du potentiel de courte portée pour les atomes	94
D Calcul de l'intégrale $I = \left\langle \phi_a \left \frac{Z(r)}{r} \right \phi_0 \right\rangle$	100
E Calcul des éléments $\langle n_1 l_1 m_1 e^{i\vec{K}\vec{r}} n_2 l_2 m_2 \rangle$	102
Bibliographie	104

Introduction Générale

L'ionisation de la matière par impact d'électrons est un processus fondamental dans la théorie des collisions et joue un rôle important dans plusieurs domaines comme la physique des plasmas, l'astrophysique, la physique des surfaces et la biophysique.

Actuellement la compréhension des mécanismes collisionnels reste incomplète et nécessite une étude plus rigoureuse. La section efficace triplement différentielle (SETD) obtenue dans les expériences de simple ionisation ($e,2e$) où les électrons sortants sont détectés en coïncidence représente la description la plus détaillée du processus d'ionisation. Cette quantité est évaluée à travers l'amplitude de diffusion définie comme étant l'élément de transition entre l'état initial et l'état final de la collision, le calcul de cette quantité représente un outil fondamental pour étudier la dynamique de la réaction ainsi que la structure de la cible.

Plusieurs modèles ont été ainsi progressivement établis pour calculer la SETD de cibles atomiques et moléculaires. Le modèle DWBA (Distorted Wave Born Approximation)[1–3] est l'une des approches théoriques ayant eu, dans certaines conditions cinématiques, le plus de succès à des énergies d'impact intermédiaires ($100eV < E < 1keV$). Ce modèle prend en considération les effets de distorsion des électrons sous l'effet du potentiel de courte portée exercé par l'ion résiduel. Il existe également des modèles non-perturbatifs plus sophistiqués comme les modèles CCC(Close Convergent Coupling)[4, 5] et la matrice R[6, 7] basés sur des descriptions

complètement numériques très efficaces qui donnent des résultats en très bon accord avec l'expérience, ces modèles exigent cependant des moyens informatiques très importants et ne conviennent pas du tout à l'étude de cibles moléculaires.

Lorsque les deux électrons sont détectés avec des énergies voisines, l'interaction mutuelle entre ces deux électrons doit être prise en considération. Ces effets post-collisionnels ont été introduits pour la première par Brauner et al.[8] (Connu comme BBK) dans l'état final. Ce modèle donne un très bon accord avec l'expérience pour des atomes légers mais échoue à reproduire le pic de recul pour des cibles atomiques complexes et pour des cibles moléculaires. Cet échec est dû au fait que les effets de distorsion ne soient pas pris en considération pour les basses énergies ($E < 100eV$). Ce modèle reste néanmoins en mesure d'expliquer l'absence de la symétrie autour du moment de transfert dans les résultats expérimentaux à l'inverse des modèles de premier ordre qui sont incapables de reproduire cette asymétrie.

D'autre part la section efficace totale (SET) des molécules est plus abondamment étudiée que les sections efficaces différentielles à cause de la disponibilité de données expérimentales . Des approches semi-empiriques ont été utilisées pour estimer la SET pour les molécules en utilisant différentes règles additives[9] qui négligent complètement la liaison chimique dans la molécule. Le modèle semi-empirique BEB est capable de bien reproduire la SET pour un bon nombre de molécules[10, 11]. Ces théories permettent d'évaluer exclusivement les sections efficaces totales et simplement différentielles et sont malheureusement incapables de calculer la SETD qui donne tous les détails du mécanisme d'ionisation.

Le modèle 1CW (First Born Approximation- Coulomb Wave), où l'électron éjecté est décrit par une onde coulombienne, a été appliqué à diverses cibles moléculaires. Ce modèle a pu reproduire de façon satisfaisante les mesures relatives de la SETD dans le cas de la molécule d'eau à basse énergie d'incidence (250 eV). Néanmoins ce modèle n'arrive pas à décrire la SET à basse

énergie où il surestime l'expérience comme c'est d'ailleurs le cas de tous les modèles de premier ordre.

Dans ce travail nous présentons des modèles plus rigoureux qu'on note 1DW (Distorted Wave), BBKDW et BBKSR (BBK-Short Range), pour calculer la SETD de cibles atomiques et moléculaires. Dans le modèle 1DW, l'électron éjecté est décrit par une onde distordue. Les modèles BBKDW et BBKSR sont tous les deux inspirés du modèle BBK où l'on introduit les effets de distorsion de l'électron éjecté et l'effet du potentiel de courte portée respectivement.

Ces trois modèles sont appliqués dans le cas de quelques cibles atomiques (Hélium, Néon et Argon) et moléculaires (CH_4 , NH_3 et H_2O), les résultats sont alors comparés à d'autres résultats théoriques ainsi qu'à l'expérience. En outre le modèle 1CW est étendu au modèle OCW (Orthogonalized Coulomb Wave) en orthogonalisant l'état final à l'état initial. Les SET de quelques petites molécules de type XH_n , sont ainsi calculées et confrontées au modèle 1CW et à l'expérience.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres. Dans le premier chapitre on présente les grandes lignes de la théorie quantique de la diffusion. On introduira la notion de sections efficaces différentielles et totales ainsi que l'amplitude de diffusion dans le cas général et dans le cadre de l'approximation de Born largement utilisée. L'analyse en ondes partielles, qui constitue un fondement important de la théorie, est ensuite introduite, appliquée et discutée dans le cas de particules identiques.

Dans le chapitre 2, la théorie de la simple ionisation ainsi que les différents modèles théoriques inhérents au processus sont présentés. Le processus $(e,2e)$ est dans un premier temps qualitativement décrit en introduisant la quantité fondamentale qui le décrit, à savoir la section efficace complètement différentielle. Les conditions cinématiques dans lesquelles sont réalisées les expériences de simple ionisation sont alors présentées. Les divers modèles théoriques utilisés sont ensuite définis à travers la représentation des états

initial et final.

Dans le chapitre 3, le modèle BBKDW est appliqué à des cibles atomiques et moléculaires, les résultats obtenus sont confrontés à l'expérience et commentés. Dans un premier temps le modèle est explicitement défini en mettant l'accent sur le calcul analytique, qui n'est pas à priori une tâche aisée, de la charge variable vue par l'électron éjecté. Le modèle permet ainsi de considérer les cas de cibles atomiques et moléculaires sans pour autant être confrontés aux problèmes de temps de calcul numérique.

La chapitre 4 se scinde en fait en deux parties, où on applique dans un premier temps le modèle BBKSR pour calculer et discuter la SETD de quelques atomes et molécules. Dans ce modèle, l'interaction du projectile avec la cible n'est plus purement coulombienne mais inclut en plus le potentiel de courte portée, évalué de façon analytique permettant ainsi un précieux temps de calcul. Dans la deuxième partie, le modèle OCW où l'état final est automatiquement orthogonalisé à l'état initial, est appliqué pour calculer la SET de cibles atomiques et moléculaires. Les résultats de ce modèle sont comparés avec le modèle 1CW ainsi qu'avec un large spectre de données expérimentales.

Pour conclure, on termine par une synthèse des principaux résultats ainsi que des perspectives à prévoir à l'issue de ce travail.

Quelques détails de calculs sont finalement renvoyés en annexes (de A à E).

Chapitre 1

Théorie générale de la diffusion

La théorie de la diffusion est un outil important en physique atomique et moléculaire parce qu'elle permet de donner des informations importantes sur la structure de la matière et l'interaction de ses constituants.

Dans ce chapitre on discute la théorie de la diffusion à l'aide d'un formalisme purement quantique. Il existe en effet des traitements empiriques et semi empiriques mais ils ne sont pas capables d'interpréter les expériences dans un grand nombre de situations [10, 11].

Dans les expériences de diffusion, il s'agit d'étudier un système formé de particules incidentes, d'une cible et de particules éjectées ou diffusées dans la voie de sortie, nécessitant la résolution d'un problème à N corps en général de façon approchée.

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1.1)$$

Le problème revient à trouver les solutions de l'équation de Schrödinger dans les voies d'entrée et de sortie permettant de calculer les différentes quantités physiques décrivant la collision comme la densité de courant, l'amplitude de diffusion etc ...

Dans le cas le plus simple de diffusion de deux particules interagissant à

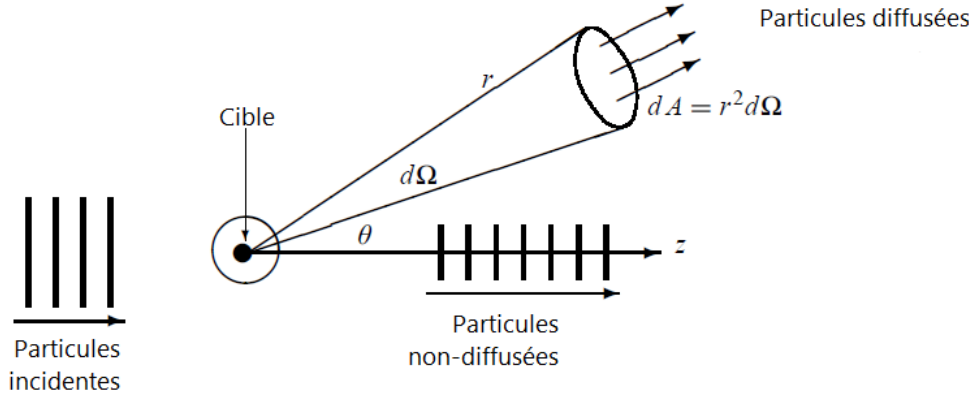


FIGURE 1.1 – Expérience de diffusion

travers le potentiel $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \vec{\nabla}_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.2)$$

où $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est le potentiel d'interaction entre les deux particules et E est l'énergie totale du système.

Dans le cas d'une force centrale et en utilisant les propriétés du problème à deux corps, le problème se réduit à la résolution du mouvement relatif des deux particules tel que :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 + V(r) \right) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (1.3)$$

où $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est la masse réduite et le potentiel d'interaction $V(r) = V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$.

On peut distinguer deux cas dans ce type de collisions :

- i) Collision élastique : l'état interne des particules reste inchangé.
 $A + B \rightarrow A + B$
- ii) Collision inélastique : l'état interne des particules change (on l'appelle aussi réaction).
 $A + B \rightarrow A' + B'$

L'équation (1.3) représente la diffusion d'une particule de masse μ par un potentiel $V(r)$ où r est la distance de la particule au centre de $V(r)$. On suppose que le potentiel est de courte portée, l'interaction a lieu seulement dans cette région, appelée la région de diffusion ou la portée du potentiel. Hors de la région de diffusion l'équation (1.3) devient :

$$(\vec{\nabla}^2 + k_0^2)\Psi_{inc}(\vec{r}) = 0 \quad (1.4)$$

où $\Psi_{inc}(\vec{r})$ est la fonction d'onde incidente et $k_0 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$, la solution de (1.4) est tout simplement une onde plane de vecteur d'onde \vec{k}_0 telle que :

$$\Psi_{inc}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0\vec{r}} \quad (1.5)$$

Après la collision entre les deux particules, la solution est une superposition d'une onde transmise poursuivant le mouvement dans le même sens que l'onde incidente et d'une onde diffusée $\Psi_{sc}(\vec{r})$ que l'on prend généralement sous la forme :

$$\Psi_{sc}(\vec{r}) = f(\theta, \phi) \frac{e^{kr}}{r} \quad (1.6)$$

où $f(\theta, \phi)$ est appelée amplitude de diffusion et dépend des angles θ et ϕ . \vec{k} est le vecteur d'onde associé à la particule diffusée et θ est l'angle entre \vec{k} et \vec{k}_0 .

La fonction d'onde totale est la superposition d'une onde incidente et d'une onde diffusée et s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \Psi_{inc}(\vec{r}) + \Psi_{sc}(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k}_0\vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{kr}}{r} \end{aligned} \quad (1.7)$$

1.1 Section efficace différentielle

La section efficace différentielle est la quantité qui détermine le nombre de particules diffusées par unité de temps dans un élément d'angle solide

$d\Omega$ par la densité de flux de particules incidentes J_{inc} [12].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{1}{J_{inc}} \frac{dN}{d\Omega}(\theta, \phi) \quad (1.8)$$

La section efficace totale est donnée par :

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) d\Omega \quad (1.9)$$

σ a la dimension d'une surface.

Pour calculer la section efficace différentielle, on utilise la définition de dN :

$$dN = J_{sc} dS = J_{sc} r^2 d\Omega \quad (1.10)$$

représentant le nombre de particules diffusées dans un angle solide $d\Omega$ et passant à travers l'élément de surface dS avec une densité de flux J_{sc} .

En remplaçant dans l'équation (1.9), on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J_{sc}}{J_{inc}} r^2 \quad (1.11)$$

Les densités de courant peuvent être aisément calculées en utilisant les relations usuelles connues en mécanique quantique[12]

$$J_{inc} = \frac{i\hbar}{2\mu} (\Psi_{inc}(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \Psi_{inc}^* - \Psi_{inc}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \Psi_{inc}) = \frac{\hbar k_0}{\mu} \quad (1.12)$$

$$J_{sc} = \frac{i\hbar}{2\mu} (\Psi_{sc}(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \Psi_{sc}^* - \Psi_{sc}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}^2 \Psi_{sc}) = \frac{\hbar k}{\mu r^2} |f(\theta, \phi)| \quad (1.13)$$

On obtient finalement :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{k}{k_0} |f(\theta, \phi)|^2 \quad (1.14)$$

Pour une collision élastique ($k = k_0$) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (1.15)$$

1.1.1 Amplitude de diffusion

Comme la résolution de l'équation de Schrödinger n'est pas toujours facile, on utilise la méthode générale des fonctions de Green pour sa résolution. La solution d'une équation aux dérivées partielles du 2nd ordre avec second membre s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_H(\vec{r}) + \Psi_{IH}(\vec{r}) \quad (1.16)$$

où $\Psi_H(\vec{r})$ est la solution générale de l'équation homogène (sans second membre) et $\Psi_{IH}(\vec{r})$ est une solution particulière de l'équation non-homogène (avec second membre).

L'équation qu'on doit résoudre est :

$$(\vec{\nabla}^2 + k_0^2)\Psi(\vec{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)\Psi(\vec{r}) \quad (1.17)$$

La solution de l'équation homogène conduit à $\Psi_H(\vec{r})$

$$(\vec{\nabla}^2 + k_0^2)\Psi_H(\vec{r}) = 0 \implies \Psi_H(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0\vec{r}} \quad (1.18)$$

Pour trouver la solution particulière de l'équation non-homogène on utilise la notion de fonction de Green :

$$\Psi_{IH}(\vec{r}) = \int \frac{2\mu}{\hbar^2}G(\vec{r} - \vec{r}')V(r')\Psi(\vec{r}')d\vec{r}' \quad (1.19)$$

où la fonction de Green satisfait l'équation :

$$(\vec{\nabla}^2 + k^2)G(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.20)$$

En utilisant la transformation de Fourier :

$$(k^2 + q^2)\tilde{G}(\vec{q}) = 1 \implies G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \frac{e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')}}{k^2 + q^2} d\vec{q} \quad (1.21)$$

et en intégrant les deux membres de l'équation sur les variables angulaires on obtient :

$$\begin{aligned} G(\vec{r} - \vec{r}') &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \frac{e^{iq|\vec{r}-\vec{r}'|\cos\theta}}{k^2 + q^2} q^2 \sin(\theta) dq d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{i4\pi|\vec{r} - \vec{r}'|} \int q \frac{e^{iq|\vec{r}-\vec{r}'|}}{k^2 + q^2} dq \end{aligned} \quad (1.22)$$

Pour calculer cette intégrale on utilise le théorème des résidus. Dans notre cas il y a deux singularités $q = \pm k$, la fonction de Green est ainsi donnée par :

$$G_{\pm}(\vec{r} - \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.23)$$

où $G_+(\vec{r} - \vec{r}')$ est l'onde sortante et $G_-(\vec{r} - \vec{r}')$ est l'onde entrante. Dans notre cas on utilise la première pour décrire la particule diffusée parce-qu'on a approximé la particule incidente par une onde plane. La fonction totale devient :

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0\vec{r}} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} V(r') \Psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.24)$$

L'équation (1.24) est appelée équation intégrale de la diffusion.

Comme le détecteur est très loin de la cible on peut trouver la forme asymptotique de $\Psi(\vec{r})$.

Lorsque $r \rightarrow \infty$:

$$k|\vec{r} - \vec{r}'| = k\sqrt{r^2 + r'^2 - 2\vec{r}\vec{r}'} \simeq kr - k\frac{\vec{r}\vec{r}'}{r} \simeq kr - \vec{k}\vec{r}' \text{ et } \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \simeq \frac{1}{r} \quad (1.25)$$

En utilisant ces approximations :

$$\Psi(\vec{r}) \rightarrow \Psi_{inc}(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-i\vec{k}\vec{r}'} V(r') \Psi(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.26)$$

En identifiant cette équation avec l'équation (1.7), on trouve :

$$\begin{aligned} f(\theta, \phi) &= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-i\vec{k}\vec{r}'} V(r') \Psi(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \langle \phi | V(r) | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (1.27)$$

avec $\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$.

En comparant (1.15) et (1.27) la section efficace différentielle s'écrit alors pour une collision élastique :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} |\langle \phi | V(r) | \Psi \rangle|^2 \quad (1.28)$$

1.1.2 Approximation de Born

Pour résoudre l'équation intégrale (1.24), on utilise la méthode des approximations successives. A l'ordre zéro, la solution est :

$$\Psi_0(\vec{r}) = \phi_{inc}(\vec{r}) \quad (1.29)$$

La solution du premier ordre est :

$$\Psi_1(\vec{r}) = \Psi_0(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_1|}}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} V(r_1) \Psi_0(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (1.30)$$

et à l'ordre n :

$$\Psi_n(\vec{r}) = \Psi_{n-1}(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_n|}}{|\vec{r}-\vec{r}_n|} V(r_n) \Psi_{n-1}(\vec{r}_n) d\vec{r}_n \quad (1.31)$$

La forme (1.31) est appelée série de Born. La première approximation de Born (First Born Approximation - FBA) donne :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{r}_1} V(r_1) d\vec{r}_1 \right|^2 \quad (1.32)$$

1.1.3 Validité de FBA

La première approximation de Born est valide lorsque le second terme est très petit par rapport au premier entraînant la condition :

$$\left| - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_1|}}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} V(r_1) \Psi_0(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right| \ll |\phi_{inc}(\vec{r})| = 1 \quad (1.33)$$

Pour une diffusion élastique $k = k_0$ le potentiel est très grand quand r est proche de 0 ($r = 0$), on déduit donc :

$$\frac{\mu}{\hbar^2} \left| \int r_1 e^{ikr_1} V(r_1) dr_1 \int e^{ikr_1 \cos\theta_1} \sin(\theta_1) d\theta_1 \right| \ll 1 \quad (1.34)$$

où

$$\left| \int V(r_1) (e^{2ikr_1} - 1) dr_1 \right| \ll \frac{\hbar^2 k}{\mu} \sim E_c \quad (1.35)$$

On conclut que la première approximation de Born est valide lorsque l'énergie cinétique des particules incidentes est très grande par rapport au potentiel de diffusion.

1.2 Analyse des ondes partielles

Dans la section précédente nous avons discuté la première approximation de Born où le potentiel diffuseur a une valeur limitée [12]. Dans cette section on va discuter un cas général sans poser de contraintes sur le potentiel de diffusion.

1.2.1 Analyse des ondes partielles pour la diffusion élastique

La fonction d'onde représentant les particules incidentes peut être décomposée en ondes partielles sous la forme suivante :

$$\phi_{inc}(\vec{r}) = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (1.36)$$

où $j_l(kr)$ sont les fonctions de Bessel sphériques et $P_l(\cos \theta)$ sont les polynômes de Legendre. En supposant que le potentiel a une symétrie sphérique, la solution générale de l'équation de Schrödinger est :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l,m} C_{lm} R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.37)$$

Comme le système est symétrique, la fonction doit être indépendante de ϕ . En utilisant les propriétés $Y_{l0}(\theta, \phi) = P_l(\cos \theta)$ et en posant $a_l = C_{l0}$ la fonction d'onde pour $m = 0$ devient :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_l a_l R_{kl}(r) P_l(\cos \theta) \quad (1.38)$$

D'autre part on a :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}_0 \vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{kr}}{r} \\ \implies \Psi(r, \theta) &= e^{ikr \cos \theta} + f(\theta, 0) \frac{e^{kr}}{r} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta) + f(\theta) \frac{e^{kr}}{r} \end{aligned} \quad (1.39)$$

Dans les expériences de diffusion, la distance entre le détecteur et la cible est très grande par rapport à l'échelle de la cible. On peut par conséquent utiliser la forme asymptotique de la fonction d'onde $r \rightarrow \infty$:

$$j_l(kr) \longrightarrow \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} = \frac{((-i)^l e^{ikr} - i^l e^{-ikr})}{2ikr} \quad (1.40)$$

La forme asymptotique de la fonction d'onde est :

$$\begin{aligned} \Psi(r, \theta) \longrightarrow & -\frac{e^{-ikr}}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \\ & + \frac{e^{ikr}}{r} \left(f(\theta) + \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \right) \end{aligned} \quad (1.41)$$

Pour calculer cette forme asymptotique, on doit déterminer la forme asymptotique de $R_{kl}(r)$. Pour $r \gg 0$ le potentiel peut être négligé et l'équation radiale de $R_{kl}(r)$ devient :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) (rR_{kl}(r)) = 0 \quad (1.42)$$

La solution générale de cette équation est :

$$R_{kl}(r) = A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr) \quad (1.43)$$

La forme asymptotique des fonctions de Neumann $n_l(kr)$ est :

$$n_l(kr) \longrightarrow -\frac{\cos(kr - l\pi/2)}{kr} \quad (1.44)$$

La fonction d'onde prend ainsi la forme :

$$R_{kl}(r) \longrightarrow C_l \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr} \quad (1.45)$$

avec $C_l = \sqrt{A_l^2 + B_l^2}$ et $\tan \delta_l = \frac{B_l}{A_l}$, δ_l est appelé déphasage et doit être nul lorsque $V(r) = 0$.

En insérant l'équation (1.45) dans l'équation(1.37) on obtient :

$$\begin{aligned} \Psi(r, \theta) &\rightarrow \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(\cos \theta) \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr} \\ &= -\frac{e^{-ikr}}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} a_l i^l e^{-i\delta_l} P_l(\cos \theta) + \frac{e^{ikr}}{2ikr} \sum_{l=0}^{\infty} a_l (-i)^l e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) \end{aligned} \quad (1.46)$$

Cette onde est appelée une onde plane distordue.

En identifiant la dernière équation avec (1.41) on obtient :

$$a_l = (2l + 1) i^l e^{i\delta_l} \quad (1.47)$$

et

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(\theta) \quad (1.48)$$

La section efficace différentielle est alors :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) &= |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \sum_{l,l'}^{\infty} (2l + 1)(2l' + 1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \\ &\quad \sin \delta_l \sin \delta_{l'} P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \end{aligned} \quad (1.49)$$

En intégrant cette équation par rapport aux variables angulaires :

$$\begin{aligned} \sigma &= \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) \sin \theta d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int_0^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) \sin \theta d\theta = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l,l'}^{\infty} (2l + 1)(2l' + 1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \\ &\quad \sin \delta_l \sin \delta_{l'} \int_0^{\pi} P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin(\theta) d\theta \end{aligned} \quad (1.50)$$

et en utilisant la propriété :

$$\int_0^{\pi} P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) \sin(\theta) d\theta = \frac{2}{2l + 1} \delta_{ll'} \quad (1.51)$$

la section efficace totale s'écrit enfin :

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \sin^2 \delta_l = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l \quad (1.52)$$

σ_l sont les sections efficaces partielles.

1.2.2 Analyse des ondes partielles pour la diffusion inélastique

L'amplitude de diffusion $f(\theta)$ peut s'écrire comme :

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l(k) P_l(\cos \theta) \quad (1.53)$$

avec

$$\begin{aligned} f_l(k) &= \frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l = \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_l} - 1) \\ &= \frac{1}{2ik} (S_l(k) - 1) \end{aligned} \quad (1.54)$$

où $S_l(k) = e^{2i\delta_l}$ et doit vérifier $|S_l(k)| = 1$ pour une diffusion élastique où il n'y a aucune perte du flux. Dans le cas d'une variation du flux $S_l(k)$ est redéfini comme

$$S_l(k) = \eta_l(k) e^{2i\delta_l} \quad (1.55)$$

où $0 < \eta_l(k) \leq 1$.

En développant $f_l(k)$ sous la forme :

$$f_l(k) = \frac{1}{2k} [\eta_l(k) \sin(2\delta_l) + i(1 - \eta_l(k)) \cos(2\delta_l)] \quad (1.56)$$

on obtient :

$$f(\theta) = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [\eta_l(k) \sin(2\delta_l) + i(1 - \eta_l(k)) \cos(2\delta_l)] P_l(\cos \theta) \quad (1.57)$$

La section efficace élastique totale est donnée par :

$$\begin{aligned} \sigma_{el} &= 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |f_l(k)|^2 \\ &= \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (1 + \eta_l(k)^2 - 2\eta_l(k) \cos \delta_l) \end{aligned} \quad (1.58)$$

La section efficace élastique totale est donnée par :

$$\sigma_{inel} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \eta_l(k))^2 \quad (1.59)$$

La somme des sections efficaces donne :

$$\sigma = \sigma_{el} + \sigma_{inel} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \eta_l(k) \cos \delta_l) \quad (1.60)$$

1.3 Diffusion de particules identiques

En mécanique quantique on distingue les particules en bosons et fermions dont les fonctions d'onde doivent être symétriques et antisymétriques respectivement.

1.3.1 Bosons

En mécanique quantique on ne peut pas distinguer entre deux particules qui diffusent à l'angle θ et $\pi - \theta$, donc la fonction d'onde doit être symétrique :

$$\Psi_{sym}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_0\vec{r}} + e^{-i\vec{k}_0\vec{r}} + f_B(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.61)$$

L'amplitude de diffusion doit être aussi symétrique, il faut donc :

$$f_B(\theta) = f(\theta) + f(\pi - \theta) \quad (1.62)$$

La section efficace différentielle devient

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_B}{d\Omega} &= |f_B(\theta)|^2 = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + 2 \operatorname{Re}(f(\theta)f^*(\pi - \theta)) \end{aligned} \quad (1.63)$$

pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ par exemple on a :

$$\frac{d\sigma_B}{d\Omega} = 4 \left| f\left(\frac{\pi}{2}\right) \right|^2 \quad (1.64)$$

1.3.2 Fermions

La fonction d'onde totale doit être antisymétrique. Dans le cas particulier de deux fermions de spin $\frac{1}{2}$, le spin total possède deux valeurs possibles $S=0$ (état singulet antisymétrique) et $S=1$ (état triplet symétrique)

1. Dans le cas de l'état singulet, la fonction d'onde spatiale doit être symétrique, alors :

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 \quad (1.65)$$

2. Dans le cas de l'état triplet, la fonction d'onde spatiale doit être antisymétrique, alors :

$$\frac{d\sigma_T}{d\Omega} = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 \quad (1.66)$$

Les différents états de spin ont la même probabilité, donc :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_F}{d\Omega} &= \frac{d\sigma_S}{d\Omega} + \frac{d\sigma_T}{d\Omega} \\ &= \frac{1}{4}|f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 + \frac{3}{4}|f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 - \operatorname{Re}(f(\theta)f^*(\pi - \theta)) \end{aligned} \quad (1.67)$$

pour $\theta = \frac{\pi}{2}$ par exemple on a :

$$\frac{d\sigma_F}{d\Omega} = \left| f\left(\frac{\pi}{2}\right) \right|^2 = \frac{1}{4} \frac{d\sigma_B}{d\Omega} \quad (1.68)$$

1.4 Matrice de diffusion

Dans la théorie de la diffusion on utilise également la notion d'opérateur de diffusion S qui relie la fonction d'onde finale au temps $t \rightarrow \infty$ à partir de la fonction d'onde à $t \rightarrow -\infty$ [13] :

$$|\Psi(\infty)\rangle = S|\Psi(-\infty)\rangle \quad (1.69)$$

A partir de la relation :

$$\langle \Psi(\infty) | \Psi(\infty) \rangle = \langle \Psi(-\infty) | S^+ S | \Psi(-\infty) \rangle \Rightarrow S^+ S = 1 \quad (1.70)$$

on déduit que l'opérateur S est unitaire.

L'opérateur de diffusion peut s'écrire comme :

$$S = \lim_{t \rightarrow \infty, t_0 \rightarrow -\infty} U(t, t_0) \quad (1.71)$$

où $U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$ est l'opérateur d'évolution.

On peut écrire l'état final sous la forme :

$$|\Psi(\infty)\rangle = \sum_{\alpha} \langle \phi_{\alpha} | \Psi(\infty) \rangle | \phi_{\alpha} \rangle \quad (1.72)$$

où ϕ_{α} est l'ensemble complet des états orthonormés.

Nous avons également :

$$|\Psi(-\infty)\rangle = \sum_{\beta} C_{\beta} | \phi_{\beta} \rangle \quad (1.73)$$

En appliquant l'opérateur S , alors :

$$S |\Psi(-\infty)\rangle = \sum_{\beta} C_{\beta} S | \phi_{\beta} \rangle \quad (1.74)$$

En multipliant par $\langle \phi_{\beta'} |$, on en déduit :

$$\langle \phi_{\beta'} | \Psi(\infty) \rangle = \langle \phi_{\beta'} | S | \Psi(-\infty) \rangle = C_{\beta'} \implies C_{\beta'} = \sum_{\beta} C_{\beta} \langle \phi_{\beta'} | S | \phi_{\beta} \rangle \quad (1.75)$$

$\langle \phi_{\beta'} | S | \phi_{\beta} \rangle$ est l'amplitude de probabilité de transition entre les états $\beta \rightarrow \beta'$.

N.B :Il existe en pratique beaucoup de méthodes d'approximations qui permettent de résoudre les problèmes de collisions que nous ne pouvons pas décrire dans cette brève introduction. Ces théories sont en fait liées à la nature du problème et diffèrent d'une situation à une autre (excitation, ionisation, capture,...).

Chapitre 2

Théorie de la simple ionisation

Dans ce chapitre on utilisera comme il est d'usage les unités atomiques :

$$\hbar = e = m_e = a_0 = 1$$

avec

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, h = 6.62 \times 10^{-34}; h : \text{la constante de Planck.}$$

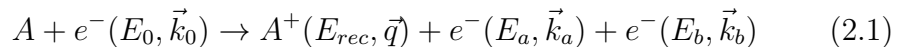
$$e = 1.9 \times 10^{-19}C : \text{La charge d'un électron.}$$

$$m_e = 0.911 \times 10^{-30}kg : \text{La masse d'une électron.}$$

$$a_0 = 0.53 \times 10^{-10}m : \text{Le rayon de Bohr.}$$

2.1 Description du processus

Dans le processus de la simple ionisation, on étudie la collision d'un électron projectile d'énergie E_0 et d'impulsion \vec{k}_0 avec une cible au repos orientée de façon quelconque qui produit deux électrons dans la voie de sortie, l'un diffusé et l'autre éjecté, d'énergies E_a et E_b et d'impulsions \vec{k}_a et \vec{k}_b respectivement [14]. La réaction peut être schématisée comme suit :



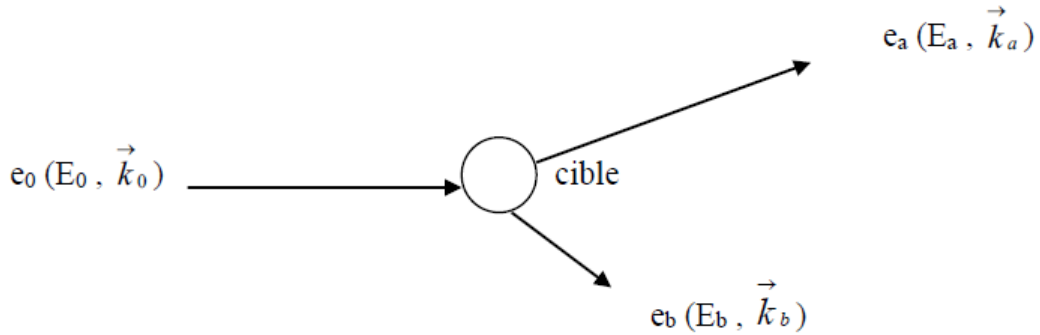


FIGURE 2.1 – Processus de simple ionisation

où A représente la cible dans l'état initial et A^+ l'ion résiduel (ou cible ionisée).

Lors du processus, les lois de conservations de l'énergie et de la quantité de mouvement doivent être vérifiées. La conservation de l'énergie se traduit par la relation :

$$E_0 = E_a + E_b + E_{rec} + E_{ion} \quad (2.2)$$

où E_{ion} et E_{rec} sont l'énergie d'ionisation et l'énergie de recul de la cible respectivement. E_{rec} est généralement négligeable et n'est par conséquent pas prise en considération.

La contrainte de la conservation de l'impulsion donne :

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_a + \vec{k}_b + \vec{q} \quad (2.3)$$

où \vec{q} est l'impulsion de recul de la cible. Lors de la collision, le projectile perd une impulsion $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$ qu'on appelle le moment de transfert.

Il faut noter que le type d'informations acquises de l'expérience de diffusion dépend de la valeur du moment de transfert [15] :

- o Pour $1a.u \leq |\vec{K}| \leq 2a.u$ (valeurs faibles de K), l'expérience donne des informations sur la dynamique de la collision.
- o Pour $4a.u \leq |\vec{K}| \leq 7a.u$, l'expérience donne des informations sur la structure de la cible.

2.2 Sections efficaces différentielles

Les expériences permettent de mesurer des sections efficaces différentielles et totales. Dans le cas de la simple ionisation, les sections efficaces différentielles se scindent quant à elles en trois catégories : la simplement, doublement et triplement différentielles ayant chacune une signification bien particulière.

2.2.1 Section efficace triplement différentielle

La section efficace triplement différentielle (SETD) mesure la probabilité pour qu'un électron incident d'énergie E_0 et d'impulsion \vec{k}_0 produise après la collision avec la cible deux électrons d'énergies E_a et E_b et d'impulsions \vec{k}_a et \vec{k}_b dans la direction $d\Omega$ détectés en coïncidence :

$$\sigma^{(3)} = \frac{d^3\sigma}{dE d\Omega_a d\Omega_b} = \frac{k_a k_b}{k_0} \frac{1}{(2\pi)^2} |T_{fi}|^2 \quad (2.4)$$

avec en première approximation : $T_{fi} = \langle \Psi_f | V(\vec{r}) | \Psi_i \rangle$.

La SETD fournit les informations les plus détaillées sur le processus de simple ionisation et représente le test le plus important des modèles théoriques. Au niveau expérimental, c'est la plus difficile à mesurer et nécessite des techniques très modernes. Les premières expériences pour la SETD ont été réalisées en 1969 par Ehrhardt et al. [16] et Amaldi et al. [17], elles sont utilisées jusqu'à nos jours pour l'étude des cibles plus complexes telles que les molécules de l'ADN.

2.2.2 Section efficace doublement différentielle

La SEDD est la SETD intégrée par rapport à l'angle solide de détection de l'électron diffusé ou l'électron éjecté :

$$\sigma^{(2)} = \int \frac{d^3\sigma}{dE d\Omega_a d\Omega_b} d\Omega = \frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} \quad (2.5)$$

lorsqu'on s'intéresse à la diffusion de l'un des électrons éjecté ou diffusé on intègre par rapport à l'angle solide de l'autre.

Cette grandeur est moins importante que la SETD et peut donner néanmoins des informations sur le processus collisionnel. Elle représente la distribution angulaire et énergétique des électrons éjectés ou diffusés après la collision. L'intégration par rapport à l'angle solide diminue évidemment la quantité d'informations sur la collision.

2.2.3 Section efficace simplement différentielle

La SESD est obtenue par intégration de la SEDD. Elle peut être différentielle en angle solide $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ou en énergie $\frac{d\sigma}{dE}$. Généralement on s'intéresse à celle en énergie parce qu'elle fournit après la collision la distribution énergétique des électrons émergents qui est mesurée expérimentalement. En 1966, Tavad [18] a trouvé une relation entre l'énergie totale de la cible et la SESD.

2.3 Cinématiques de la réaction (e,2e)

Une réaction (e,2e) dépend des énergies des électrons ainsi que la valeur du moment de transfert $|\vec{K}|$. Les cinématiques utilisées pour mesurer la SETD sont classées en différentes catégories : les géométries symétriques ou asymétriques, coplanaires ou non coplanaires. Chacune de ces géométries est utilisée pour un but bien précis lors de l'étude du processus d'ionisation.

2.3.1 Géométrie asymétrique coplanaire

Dans cette géométrie les impulsions \vec{k}_a et \vec{k}_b se trouvent dans le même plan. L'angle de diffusion θ_a est fixé inférieur à 20 degrés pour avoir la meilleure résolution expérimentale tandis que l'angle d'éjection θ_b est variable. Les électrons ont des énergies très différentes, l'électron rapide représente l'électron diffusé et les effets d'échange dans ce cas sont négligeables. Dans cette géométrie, les expériences sont réalisées à différentes gammes d'énergie

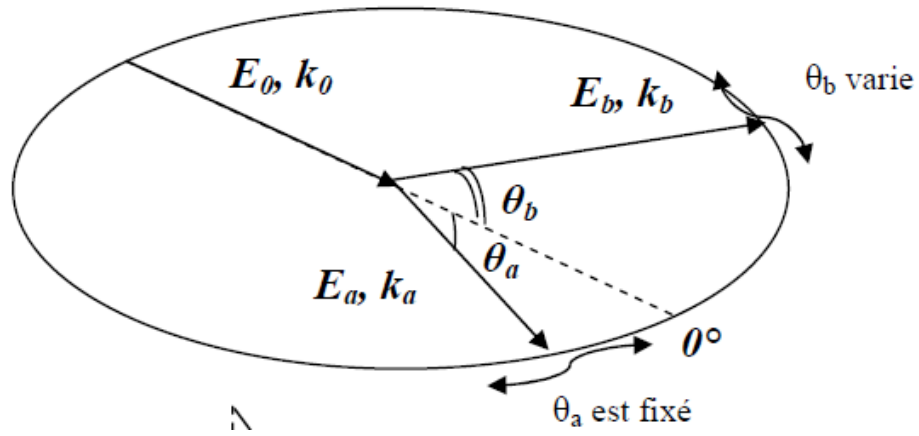


FIGURE 2.2 – Géométrie asymétrique coplanaire.

de l'électron incident : hautes énergies [19], énergies intermédiaires [20] et à basses énergies [21].

Hautes Énergies ($E_0 \geq 600eV$)

- **Régime Impulsionnel**

Dans ce régime la réaction se fait par une collision binaire entre l'électron projectile et l'un des électrons de la cible. Le moment de transfert est assez important et la SETD montre un seul pic dans la direction du moment de transfert \vec{K} . Dans ce cas le mécanisme peut être décrit par un modèle Born1.

- **Régime dipolaire**

Dans ce régime la réaction n'est plus binaire. L'électron projectile est très rapide et il se comporte comme un pseudo-photon. La SETD montre deux lobes, un lobe binaire dans la direction de \vec{K} et un lobe de recul dans la direction opposée ($-\vec{K}$). Le deuxième lobe est dû à la réflexion de l'électron incident due à l'interaction avec le noyau de la cible [22], pour décrire l'électron éjecté on doit tenir compte de l'effet de l'ion résiduel.

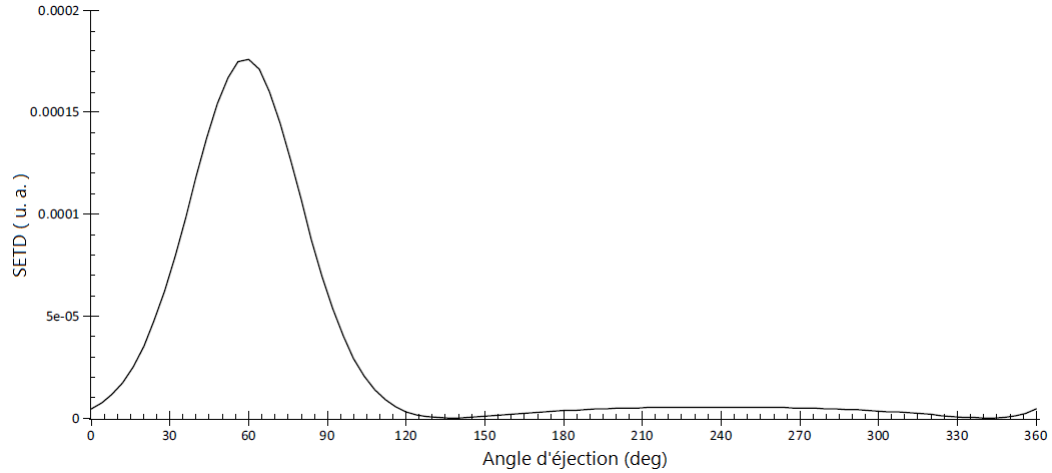


FIGURE 2.3 – Variation de la SETD de l'hélium en fonction de l'angle d'éjection en géométrie asymétrique coplanaire avec des énergies d'impact $E_i = 4000eV$ et d'éjection $E_e = 400eV$ et un angle de diffusion $\theta_s = 6^\circ$.

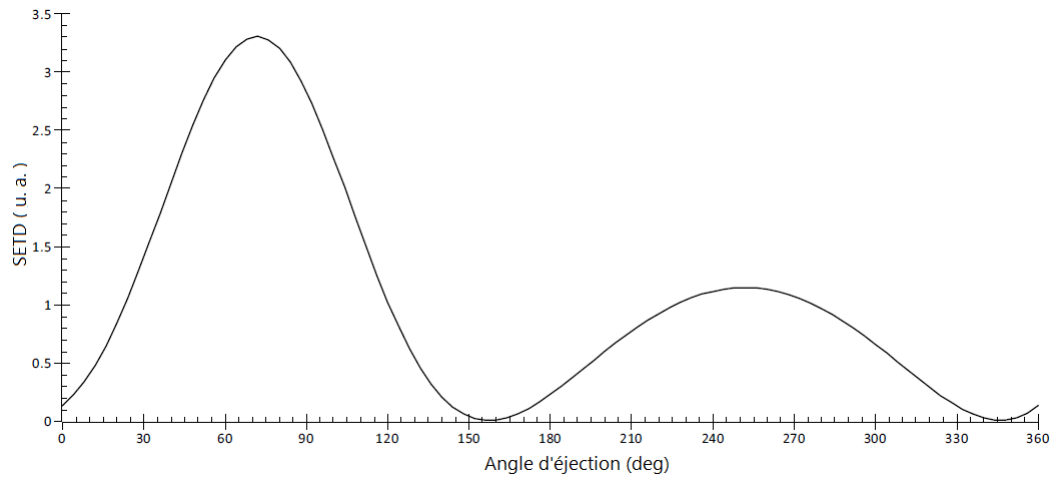


FIGURE 2.4 – Variation de la SETD de l'hélium en fonction de l'angle d'éjection en géométrie asymétrique coplanaire avec des énergies d'impact $E_i = 4000eV$ et d'éjection $E_e = 20eV$ et un angle de diffusion $\theta_s = 1^\circ$.

Énergies intermédiaires ($100eV < E_0 < 600eV$)

La SETD montre deux lobes : un lobe binaire et un lobe de recul, mais ces lobes sont décalés vers les grands angles [23]. Ce décalage est dû aux interactions post-collisionnelles (PCI) c.à.d l'interaction entre les électrons diffusé et éjecté. Pour calculer théoriquement la SETD il faut utiliser des modèles qui tiennent compte de ces interactions.

Basse énergies ($20eV < E_0 < 100eV$)

Dans cette région d'énergie il apparaît également deux pics un pic binaire et un pic de recul décalés vers les grands angles. Plusieurs effets contribuent dans le processus de collision comme : les effets des interactions post-collisionnelles, des effets de distorsion des électrons éjectés, des effets de polarisation de la cible, etc... [24].

2.3.2 Géométrie symétrique

Dans cette géométrie les deux électrons sont détectés avec des angles $\theta_a = \theta_b = \theta$ et des énergies égales $E_a = E_b = \frac{E_i - E_{ion}}{2}$ mais avec des angles azimutaux différents ϕ_a et ϕ_b . Cette géométrie permet d'étudier la structure de la cible. La SETD est mesurée en fonction des angles de l'impulsion de recul

$$q = \left[(2k_a \cos \theta - k_0)^2 + 4k_a \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{\phi}{2} \right) \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

où $\phi = \pi - |\phi_a - \phi_b|$

Géométrie symétrique coplanaire

Dans cette géométrie les deux électrons se trouvent dans le même plan. La SETD est mesurée en fonction de l'angle θ . Le facteur d'échange entre les électrons doit être pris en considération dans ce cas parce qu'il est très important pour décrire le mécanisme réactionnel [25].

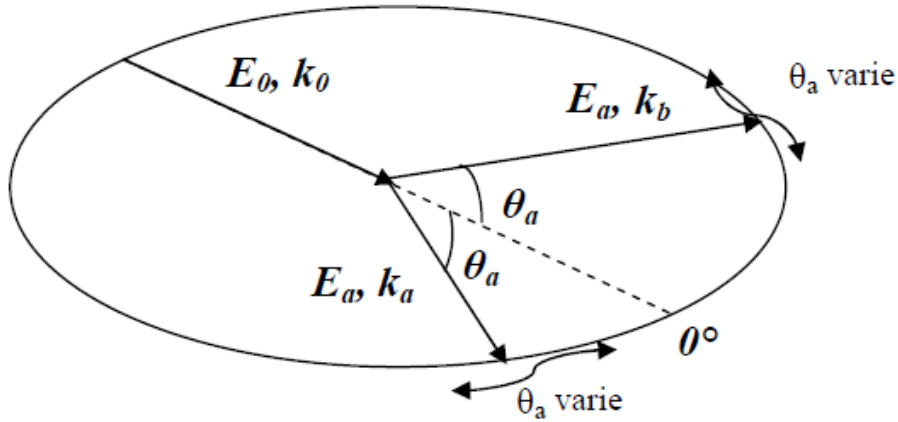


FIGURE 2.5 – Géométrie symétrique coplanaire

Géométrie symétrique non-coplanaire

Les électrons ne se trouvent pas dans le même plan. La SETD est mesurée en fonction de l'angle ϕ ou bien en fonction du moment de recul de la cible. Cette géométrie, utilisée pour mesurer ce qu'on appelle densités de moment électronique, est connue sous le nom de spectroscopie de moment électronique (EMS) [26]. Elle est réalisée à des énergies entre $1keV$ et $2keV$ et représente un très bon test pour les fonctions d'ondes choisies pour la cible.

Expérimentalement la SETD est mesurée en fonction du moment de recul q . Le projectile et les électrons émergents sont représentés par des ondes planes et la description théorique se fait à l'aide d'un simple formalisme PWBA (Plane Waves Born Approximation) de premier ordre.

2.4 Types d'études (e,2e)

2.4.1 Étude dynamique

Pour ce type d'étude les expériences sont réalisées dans une géométrie asymétrique coplanaire où les électrons sont détectés avec des énergies très

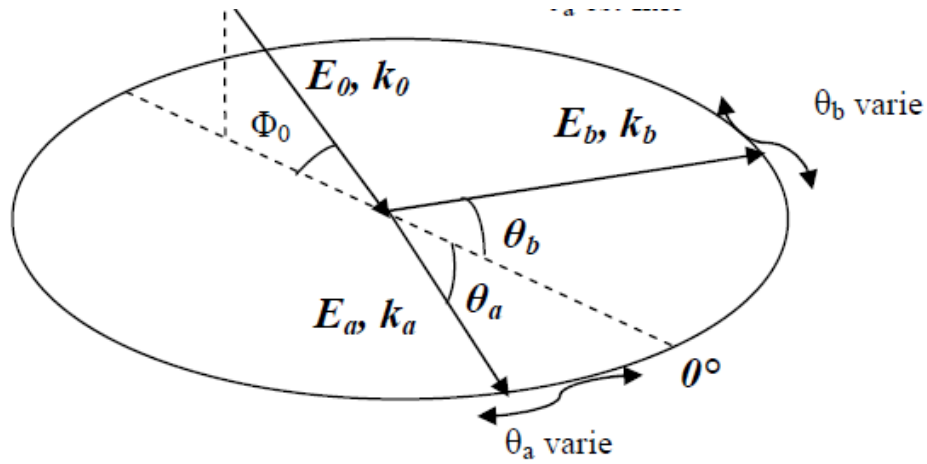


FIGURE 2.6 – Géométrie symétrique non-coplanaire

différentes et le moment de transfert est généralement petit. L'énergie du projectile peut changer d'une expérience à l'autre, le modèle théorique est d'autant plus compliqué que l'énergie d'impact est petite.

Ce type d'étude sert à connaître les mécanismes collisionnels du processus (e,2e). Plusieurs expériences ont été réalisées avec différentes énergies d'incidence [19][20][21] et différentes cibles atomiques et moléculaires telles que l'hydrogène[27], l'hélium[28] et l'hydrogène moléculaire[29].

2.4.2 Étude de structure

Dans cette catégorie, l'électron incident, de haute énergie, est utilisé comme un outil pour explorer la structure de la cible. Les géométries les plus appropriées pour ce type d'étude sont les géométries symétriques coplanaires[30] et non-coplanaires[31] dans lesquelles les électrons émergent avec des énergies égales et le moment de transfert est grand. La section efficace est proportionnelle au carré de la fonction d'onde de la cible dans l'espace des impulsions. Dans ce cas les théories du premier ordre sont suffisantes pour décrire le mécanisme de réaction[32]. Les géométries non coplanaires sont les plus couramment utilisées pour ce genre d'études.

2.4.3 Étude de la région du cœur

Les mesures expérimentales sont généralement réalisées pour les orbitales externes et intermédiaires de la cible, à cause de la faible amplitude de la section efficace des états internes qui sont très liés au cœur de la cible.

Des mesures expérimentales de la SETD avec des énergies d'incidence très élevées et une géométrie asymétrique coplanaire pour les couches internes de quelques atomes [33][34][35] montrent un grand lobe de recul qui peut être même plus grand que le lobe binaire. Ce comportement est rarement observé pour les couches externes[36].

Les théories de premier ordre ne peuvent pas reproduire ces résultats c.à.d que la description binaire de la collision est insuffisante, ce qui implique une grande participation de l'ion résiduel dans le processus d'ionisation. Différents approches théoriques ont été testées pour reproduire ces résultats [37][38].

2.5 Méthodes appliquées pour l'étude du processus de simple ionisation

2.5.1 Description de l'état initial

On décrit l'état initial par le simple produit des fonctions d'onde de l'électron incident et la fonction d'onde de la cible.

$$\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_0(\vec{r}_0)\varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.7)$$

Dans l'approximation de Born l'électron incident est représenté par une onde plane telle que :

$$\phi_0(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}_0\vec{r}_0} \quad (2.8)$$

avec $k_0^2 = 2E_0$.

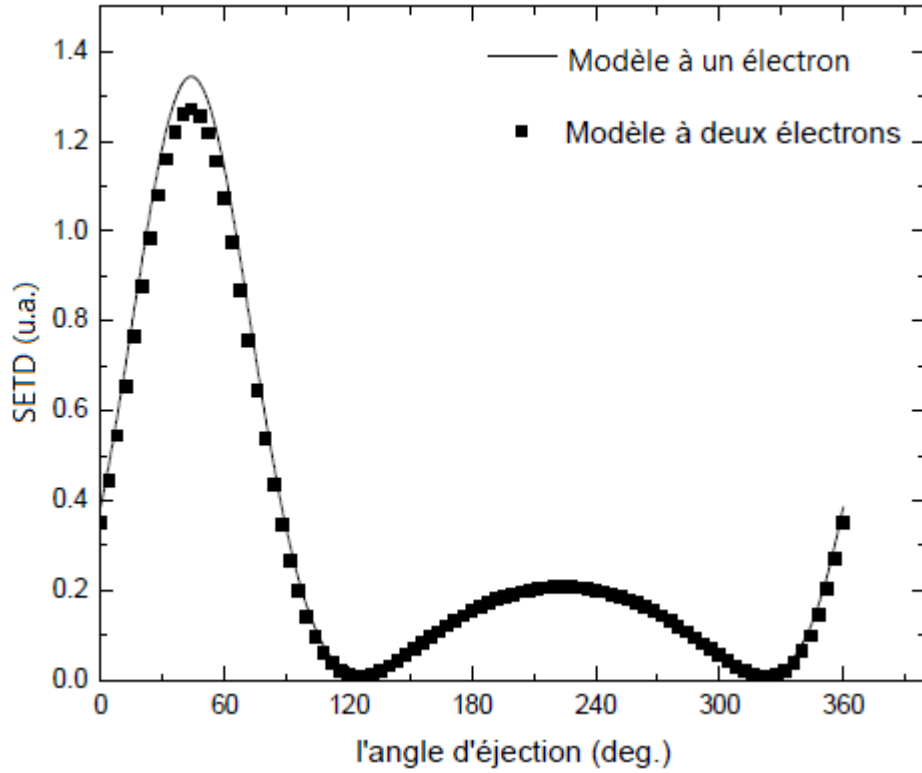


FIGURE 2.7 – Variation de la SETD de l’hélium en fonction de l’angle d’éjection en géométrie asymétrique coplanaire avec des énergies d’impact $E_i = 250eV$ et d’éjection $E_e = 20eV$ et un angle de diffusion $\theta_s = 6^\circ$ [14].

Pour les atomes complexes et les molécules (où généralement le problème à N corps) on doit tenir compte de l’interaction de tous les électrons de la cible pour trouver la fonction d’onde de chaque orbitale. La difficulté augmente rapidement avec le nombre des électrons de la cible, c’est un problème à $3N_e$ dimensions (N_e est le nombre d’électrons) [14].

Dans le modèle d’un seul électron actif, on s’intéresse seulement à la fonction d’onde de l’électron étudié (orbitale j); l’équation (2.7) se réduit à :

$$\Psi_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi_0(\vec{r}_0)\varphi_j(\vec{r}_1) \quad (2.9)$$

Ce modèle constitue évidemment une approximation mais reste largement

utilisé dans la théorie (On présente dans la figure 2.7 une comparaison entre le modèle à deux électrons et le modèle à un électron pour l'atome d'hélium).

La description de l'état initial de l'orbitale ionisée dépend du modèle choisi pour calculer les fonctions d'ondes des orbitales atomiques.

2.5.2 Description de l'état final

Modèle de l'onde plane

Ce modèle est basé sur la première approximation de Born. Les électrons diffusé et éjecté sont décrits par des ondes planes et le modèle est connu sous le nom PWBA :

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi_a(\vec{r}_0)\phi_b(\vec{r}_1) \quad (2.10)$$

avec $\phi_a(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}_a\vec{r}_0}$ et $\phi_b(\vec{r}_1) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\vec{k}_b\vec{r}_1}$.

Dans ce modèle l'amplitude de diffusion s'écrit comme suit :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_a\phi_b | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \phi_0\varphi_i \rangle \quad (2.11)$$

où $V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{r_0}$ est le potentiel coulombien entre l'électron incident et l'électron actif qui sera éjecté après la collision. En intégrant l'amplitude de diffusion par rapport à \vec{r}_0 :

$$\begin{aligned} f &= \frac{-1}{2\pi} \langle \phi_a\phi_b | \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{r_0} | \phi_0\varphi_i \rangle \\ &= \frac{-1}{2\pi} \left\langle \phi_b \left| \int e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}_a)\vec{r}_1} \left(\frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{r_0} \right) d\vec{r}_0 \right| \varphi_i \right\rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

en utilisant la relation de Bethe[39] :

$$\int \frac{e^{i\vec{q}\vec{r}_1}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|} d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q}\vec{r}_1} \quad (2.13)$$

l'équation (2.12) devient :

$$f = \frac{-2}{K^2} \left\langle \phi_b \left| e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (2.14)$$

où $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$ est le moment de transfert.

Pour une fonction d'onde $\varphi_i(\vec{r}_1)$ de type Slater $\varphi_{nlm}(\vec{r}) = Nr^{n-1}e^{-er}Y_l^m(\Omega)$, un calcul analytique est donné dans l'annexe A.

Ce modèle est valide pour les collisions avec des énergies d'éjection très grandes ($E_e > 1keV$) dans laquelle l'électron incident est faiblement diffusé par la cible[40].

Modèle de l'onde coulombienne 1CW

Ce modèle se situe dans le cadre de l'approximation de Born, en décrivant les électrons incident et diffusé par des ondes planes. Dans ce cas on tient compte de l'interaction entre l'électron éjecté et l'ion résiduel de charge Z , l'électron éjecté voit une charge ponctuelle au centre.

L'équation de Schrödinger pour l'électron éjecté :

$$\left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} \right) \Psi(\vec{r}) = E_b \Psi(\vec{r}) \quad (2.15)$$

L'équation (2.15) représente l'équation aux valeurs propres des états du continuum (états non-liés) d'un atome hydrogénoïde, la solution de cette équation s'écrit [14] :

$$\varphi_c(\vec{r}) = \frac{e^{i\pi\alpha/2}}{(2\pi)^{3/2}} \Gamma(1+i\alpha) e^{i\vec{k}_e\vec{r}} {}_1F_1(-i\alpha, 1, -i(k_e r + \vec{k}_e\vec{r})) \quad (2.16)$$

avec $\alpha = \frac{1}{k_e}$. $\Gamma(z)$ et ${}_1F_1(a, b, z)$ ont respectivement la fonction gamma complexe et la fonction hypergéométrique confluyente.

$${}_1F_1(a, b, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n z^n}{(b)_n n!}; (a)_0 = 1 \text{ et } (a)_n = a(a+1)\dots(a+n-1) \quad (2.17)$$

on peut remarquer qu'en posant $Z = 0$ on obtient l'expression d'une onde plane.

L'amplitude de diffusion est calculée comme dans le cas du modèle de l'onde plane. Par analogie avec l'équation (2.14) on obtient :

$$f = -\frac{2}{K^2} \left\langle \varphi_c \left| e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (2.18)$$

Pour une fonction d'onde $\varphi_i(\vec{r})$ de type Slater, on peut obtenir une relation analytique pour l'amplitude de diffusion (voir Annexe B).

Modèle des ondes distordues

Ce modèle décrit les électrons par des ondes distordues. Si le projectile est décrit par une onde plane et l'éjecté par une onde distordue le modèle est noté DWBA (distorted wave Born approximation) et représente une approche de premier ordre. Sinon c'est un modèle plus complexe qu'on nomme communément "non first order model". Pour calculer les fonctions d'onde distordues on doit résoudre trois équations de Schrödinger des électrons [41].

L'hamiltonien total du système avant la collision s'écrit :

$$H_{tot} = K_0 + v_0 \quad (2.19)$$

et l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(K_0 + v_0)\chi_0(\vec{r}) = E_0\chi_0(\vec{r}) \quad (2.20)$$

avec K_0 est l'opérateur de l'énergie cinétique de l'électron incident et v_0 est le potentiel d'interaction de l'électron incident avec la cible. La résolution de cette équation se fait par la méthode des ondes partielles.

L'hamiltonien total du système après la collision s'écrit comme :

$$H_{tot} = (K_a + v_a) + (K_b + v_b) + v_{ab} \quad (2.21)$$

avec K_a et K_b sont les opérateurs des énergies cinétiques des électrons diffusé et éjecté. v_a et v_b sont les potentiels d'interaction de chaque électron avec l'ion résiduel et v_{ab} est le potentiel d'interaction entre l'électron diffusé et l'électron éjecté. Les potentiels d'interactions v_0 , v_a et v_b peuvent contenir plusieurs types d'interaction :

$$v = v_{stat} + v_{exch} + v_{pol} \quad (2.22)$$

avec v_{static} est la somme du potentiel d'interaction coulombienne et le potentiel d'interaction de courte portée, v_{pol} est le potentiel de polarisation et v_{exch} est le potentiel d'échange.

L'état final est approximé par un produit de deux états indépendants en négligeant l'interaction mutuelle entre les deux électrons éjecté et diffusé :

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \chi_a(\vec{r}_0)\chi_b(\vec{r}_1) \quad (2.23)$$

ces deux fonctions d'onde sont la solution de l'équation de Schrödinger :

$$(K_{a,b} + v_{a,b})\chi_{a,b}(\vec{r}_{0,1}) = E_{a,b}\chi_{a,b}(\vec{r}_{0,1}) \quad (2.24)$$

On utilise aussi la méthode des ondes partielles pour résoudre ces équations.

Ce modèle a été amélioré par D. H. Madison et al [42] en représentant tous les électrons par une onde distordue et en multipliant l'état final par une fonction qui représente les effets post-collisionels entre les deux électrons à la voie de sortie, ce modèle est connu sous le nom 3DW mais nécessite des moyens de calculs très puissants.

Modèle 1DW

Ce modèle, que nous venons juste de développer, est une simplification du modèle DWBA où l'on décrit l'électron éjecté par une onde distordue et le projectile par une onde plane[43].

Pour calculer la fonction d'onde distordue représentant l'électron éjecté on

remplace la charge constante $Z = 1$ dans l'expression de l'onde coulombienne par une charge variable $Z(r)$ qu'on peut extraire à partir de l'expression du potentiel à courte portée (potentiel de Hartree). Pour des cibles atomiques ce potentiel est donné (dans le cas d'une orbitale i) par :

$$V_i(\vec{r}_1) = -\frac{Z_0}{r_1} + \sum_j^N N_j \left\langle \varphi_j \left| \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_j|} \right| \varphi_j \right\rangle = -\frac{Z(\vec{r}_1)}{r_1} \quad (2.25)$$

avec Z_0 est la charge du noyau (ou du centre de la cible), N le nombre d'orbitales atomiques et N_i le nombre des électrons dans l'orbitale i respectivement.

Au lieu du potentiel anisotrope $V_i(\vec{r}_1)$ on utilise le potentiel moyenné isotrope plus pratique tel que :

$$U_i(r) = \frac{1}{4\pi} \int V_i(\vec{r}_1) d\Omega_1 \quad (2.26)$$

Pour des fonctions d'onde de type Slater utilisées en physique atomique et moléculaire, les calculs de l'expression se font de façon complètement analytique. Un calcul analytique de la charge $Z(r)$ pour les atomes est donné dans l'annexe C.

La charge variable $Z(r)$ est telle que $Z(r)$ tend vers la charge du noyau à $r = 0$ et $Z(r) = 1$ asymptotiquement, c'est à dire :

$$Z(0) = Z_0 \text{ et } Z(r \rightarrow \infty) = 1 \quad (2.27)$$

L'amplitude de diffusion pour ce modèle s'écrit :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_a \varphi_{DW} | V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) | \phi_0 \varphi_i \rangle \quad (2.28)$$

Pour le potentiel $V(\vec{r}_0, \vec{r}_1)$ on prend le potentiel purement coulombien

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{r_0} \quad (2.29)$$

L'amplitude de diffusion devient, après l'intégration par rapport à \vec{r}_0

$$f = -\frac{2}{K^2} \left\langle \varphi_{DW} \left| e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (2.30)$$

Le reste des calculs est numérique.

Dans l'expression (2.29) l'interaction du projectile avec la cible est purement coulombienne. En réalité il existe un potentiel de courte portée $V_{sr}(r)$ qui est généralement négligé. Ce potentiel peut être déduit à partir de la relation (2.25) que l'on peut écrire comme :

$$V_i(\vec{r}_1) = -\frac{Z(\vec{r}_1)}{r_1} = -\frac{1}{r_1} + V_{sr}(\vec{r}_1) \quad (2.31)$$

et le potentiel d'interaction devient par conséquent :

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{Z(r_0)}{r_0} = \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{r_0} + V_{sr}(r_0) \quad (2.32)$$

L'amplitude de diffusion s'écrit alors :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \phi_a \varphi_{DW} | \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{Z(r_0)}{r_0} | \phi_0 \varphi_i \rangle \quad (2.33)$$

on intègre par rapport à \vec{r}_0

$$f = -\frac{2}{K^2} \langle \phi_b | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - a | \varphi_i \rangle \quad (2.34)$$

avec

$$a = \frac{K^2}{4\pi} \langle \phi_a | \frac{Z(r_0)}{r_0} | \phi_0 \rangle \quad (2.35)$$

cette constante peut être calculée d'une façon analytique (voir Annexe D).

Modèle de BBK (Brauner ,Briggs et Klar)

Ce modèle prend en considération l'interaction mutuelle entre les électrons éjecté et diffusé dans la voie de sortie ; on décrit l'état final par un produit de trois fonctions qui représentent l'interaction entre les électrons éjecté et diffusé avec l'ion résiduel ainsi que les effets post-collisionels [8] :

$$\Psi_f(\vec{k}_a, \vec{k}_b; \vec{r}_0, \vec{r}_1) = \varphi_c(\vec{k}_a; \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b; \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}; \vec{r}_{01}) \quad (2.36)$$

Cette fonction représente en fait une solution exacte du problème à trois corps dans la région asymptotique, en d'autres termes c'est la solution

de Schrödinger à trois corps. Les électrons émergents sont représentés par des ondes coulombiennes alors que leur interaction mutuelle (ou effet post-collisionnel) est décrite par la fonction :

$$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}; \vec{r}_{01}) = e^{\pi\alpha_{01}/2} \Gamma(1+i\alpha_{01}) {}_1F_1(-i\alpha_{01}, 1, -i(k_{ab}r_{01} + \vec{k}_{ab}\vec{r}_{01})) \quad (2.37)$$

avec $\vec{k}_{ab} = \frac{\vec{k}_a - \vec{k}_b}{2}$ et $\alpha_{01} = -\frac{1}{2k_{ab}}$.

l'amplitude de diffusion s'écrit :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \left\langle \varphi_c(\vec{k}_a) \varphi_c(\vec{k}_b) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}) \left| \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{r_0} \right| \phi_0 \varphi_i \right\rangle \quad (2.38)$$

L'évaluation de l'élément de matrice (2.38) pose un grand problème de calcul car il nécessite l'utilisation de méthodes numériques entraînant un temps de calcul extrêmement important et la situation devient encore plus compliquée pour des cibles moléculaires. Pour l'évaluation de ce terme on se base alors sur la méthode de Kornberg et Miraglia [44] qui utilise la transformation de Fourier permettant de réduire l'intégrale à six dimensions à une intégrale à trois dimensions telle que :

$$\begin{aligned} & \left\langle \varphi_c(\vec{k}_a) \varphi_c(\vec{k}_b) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}) \left| \frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{r_0} \right| \phi_0 \varphi_i \right\rangle \\ &= \iint d\vec{r}_0 d\vec{r}_1 \frac{e^{-\vec{k}_b \vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} C^*(\alpha_1, \vec{k}_b; \vec{r}_1) e^{-\vec{k}_a \vec{r}_0} C^*(\alpha_0, \vec{k}_a; \vec{r}_0) \\ & \quad C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}; \vec{r}_{01}) \left(\frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|} - \frac{1}{r_0} \right) e^{\vec{k}_0 \vec{r}_0} \varphi_i(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (2.39)$$

en utilisant la propriété de la transformée de Fourier :

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{p} e^{i\vec{p}\vec{r}} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{p}\vec{r}'} f(\vec{r}') \quad (2.40)$$

Dans le cas du terme avec $\frac{1}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_1|}$ on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{p} e^{i\vec{p}\vec{r}_{01}} \int d\vec{r}_{01} e^{-i\vec{p}\vec{r}_{01}} \int \int d\vec{r}_0 d\vec{r}_1 \frac{e^{-\vec{k}_b\vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \\
 &\quad \otimes C^*(\alpha_1, \vec{k}_b; \vec{r}_1) e^{-\vec{k}_a\vec{r}_0} C^*(\alpha_0, \vec{k}_a; \vec{r}_0) C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}; \vec{r}_{01}) \frac{1}{r_{01}} e^{\vec{k}_0\vec{r}_0} \varphi_i(\vec{r}_1) \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{p} \int d\vec{r}_1 \frac{e^{-(\vec{k}_b+\vec{p})\vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} C^*(\alpha_1, \vec{k}_b; \vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) \\
 &\quad \int d\vec{r}_0 e^{(\vec{K}+\vec{p})\vec{r}_0} C^*(\alpha_0, \vec{k}_a; \vec{r}_0) \int d\vec{r}_{01} \frac{e^{-i\vec{p}\vec{r}_{01}}}{r_{01}} C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}; \vec{r}_{01}) \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

En multipliant l'intégrale par $e^{-\alpha r_0}$ et $e^{-\lambda r_{01}}$, on obtient :

$$\begin{aligned}
 I(\alpha, \lambda) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{p} \int d\vec{r}_1 \frac{e^{-(\vec{k}_b+\vec{p})\vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} C^*(\alpha_1, \vec{k}_b; \vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) \int d\vec{r}_0 e^{(\vec{K}+\vec{p})\vec{r}_0} \\
 &\quad \otimes e^{-\alpha r_0} C^*(\alpha_0, \vec{k}_a; \vec{r}_0) \int d\vec{r}_{01} \frac{e^{-i\vec{p}\vec{r}_{01}}}{r_{01}} e^{-\lambda r_{01}} C^*(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}; \vec{r}_{01}) \quad (2.42)
 \end{aligned}$$

avec $I = \lim_{\alpha \rightarrow 0, \lambda \rightarrow 0} I(\alpha, \lambda)$ les trois intégrales par rapport aux variables spatiales sont déjà calculées analytiquement. Il reste seulement une intégrale à trois dimensions par rapport à \vec{p} .

Il faut noter que le modèle BBK est très pratique pour l'étude de petites cibles atomiques telles que l'hydrogène et l'hélium à basse énergie où les résultats sont impressionnants.

Modèle de BBKDW

Ce modèle est une combinaison du modèle de BBK avec le modèle d'onde distordue 1DW[45]. L'électron éjecté est représenté par une onde distordue, l'état final s'écrit alors :

$$\Psi_f(\vec{k}_a, \vec{k}_b; \vec{r}_0, \vec{r}_1) = \varphi_c(\vec{k}_a; \vec{r}_0) \varphi_{DW}(\vec{k}_b; \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}; \vec{r}_{01}) \quad (2.43)$$

L'évaluation de l'amplitude de diffusion se fait de la même façon que celle du modèle de BBK. Ce modèle présente davantage de difficultés numériques à cause de la fonction d'onde distordue.

Modèle de l'orthogonalisation

Ce modèle est basé sur le modèle de l'onde coulombienne. Dans ce modèle on orthogonalise l'état initial à l'état final $\langle \Psi_f | \Psi_i \rangle = 0$.

Dans la description d'un électron actif le problème revient à orthogonaliser la fonction d'onde de l'électron éjecté avec la fonction d'onde de l'électron actif[46] :

$$\langle \varphi_c^\perp | \varphi_i \rangle = 0 \quad (2.44)$$

où $\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde de l'électron actif dans l'orbitale i . Il existe néanmoins deux types d'orthogonalisation :

- i. **Orthogonalisation simple** : Ce modèle a été introduit par Omidvar et al [47] et MCarthy et al[48], la fonction d'onde coulombienne est orthogonale seulement à la fonction d'onde de l'orbitale ionisée, et s'écrit comme :

$$\begin{aligned} |\varphi_c^\perp\rangle &= |\varphi_c\rangle - \langle \varphi_i | \varphi_c \rangle |\varphi_i\rangle \\ \Rightarrow \langle \varphi_c^\perp | \varphi_i \rangle &= \langle \varphi_c | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_c | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.45)$$

L'amplitude de diffusion pour l'orbitale i s'écrit alors :

$$\begin{aligned} f &= -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_c^\perp | e^{i\vec{K}\vec{r}} - 1 | \varphi_i \rangle = -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_c^\perp | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \varphi_i \rangle \\ &= -\frac{2}{K^2} \left(\langle \varphi_c | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_c | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \varphi_i \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.46)$$

- ii. **Orthogonalisation complète** : Dans ce modèle on choisit une fonction d'onde coulombienne orthogonale à toutes les orbitales de la cible, ce modèle a été introduit par Bartlett et Stelbovics[49] pour le calcul de la section totale pour les gaz inertes et les éléments de transitions. La fonction d'onde coulombienne s'écrit :

$$\begin{aligned} |\varphi_c^\perp\rangle &= |\varphi_c\rangle - \sum_j \langle \varphi_j | \varphi_c \rangle |\varphi_j\rangle \\ \Rightarrow \langle \varphi_c^\perp | \varphi_i \rangle &= \langle \varphi_c | \varphi_i \rangle - \sum_j \langle \varphi_c | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.47)$$

L'amplitude de diffusion pour une orbitale i s'écrit :

$$\begin{aligned} f &= -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_c^\perp | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \varphi_i \rangle \\ &= -\frac{2}{K^2} \left(\langle \varphi_c | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \varphi_i \rangle - \sum_j \langle \varphi_c | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \varphi_i \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.48)$$

L'orthogonalisation complète exige évidemment un temps de calcul plus grand.

Les termes du type $\langle \varphi_c | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \varphi_i \rangle$, $\langle \varphi_c | \varphi_j \rangle$ et $\langle \varphi_j | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \varphi_i \rangle$ ne posent pas de problèmes particuliers de calculs. Des exemples sont donnés dans les annexes B et E.

Le modèle d'orthogonalisation peut améliorer de façon significative la section totale pour les atomes et les molécules mais ne présente pas d'intérêt particulier pour le calcul de la SETD.

2.6 Processus (e,2e) pour les molécules

L'étude du processus d'ionisation pour les molécules est plus difficile que celle des atomes. Ces difficultés sont dues à la nature multicentrique des molécules et à l'absence de la symétrie sphérique.

2.6.1 Repère du laboratoire et repère de la molécule

Les fonctions d'ondes de la molécule sont représentées dans le repère de la molécule mais les sections efficaces sont mesurées dans le repère du laboratoire. En d'autres termes lors des expériences les molécules sont dans un état gazeux et sont donc orientées de façon aléatoire. Pour tenir compte de toutes les orientations on effectue donc une moyenne angulaire par rapport aux angles d'Euler ce qui signifie qu'on passe du repère de la molécule au repère du laboratoire. La section totalement différentielle pour une orienta-

tion particulière de la molécule s'écrit :

$$\sigma^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{d^4\sigma(\alpha, \beta, \gamma)}{dE d\Omega_a d\Omega_b d\Omega_e} \quad (2.49)$$

où α, β et γ sont les angles d'Euler.

Si l'orientation de la molécule est quelconque on fait une moyenne sur les angles d'Euler, la SETD s'écrit alors :

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \int \sin(\beta) d\beta \int \sigma^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma) d\gamma \quad (2.50)$$

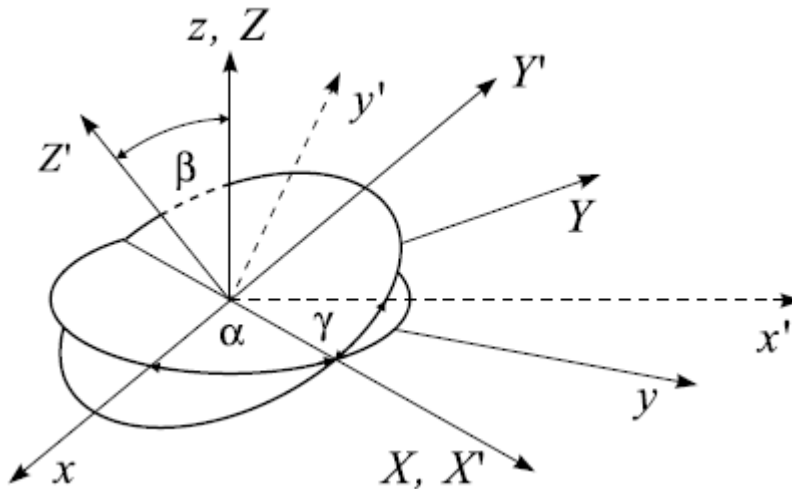


FIGURE 2.8 – Les angles d'Euler

2.6.2 Approche monocentrique

La représentation des fonctions d'onde des orbitales moléculaires est généralement d'une nature multicentrique. Cette nature impose l'évaluation des intégrales multicentriques qui ne sont pas faciles à calculer pour la plupart des molécules.

Pour contourner cette difficulté on représente les orbitales moléculaires par des orbitales monocentriques comme dans le cas des atomes. Cette

approche permet de ramener le problème à un problème quasi-atomique. Certains auteurs ont démontré que cette approche permet de calculer plusieurs propriétés telles que la susceptibilité diamagnétique et la géométrie de la molécule avec succès[50].

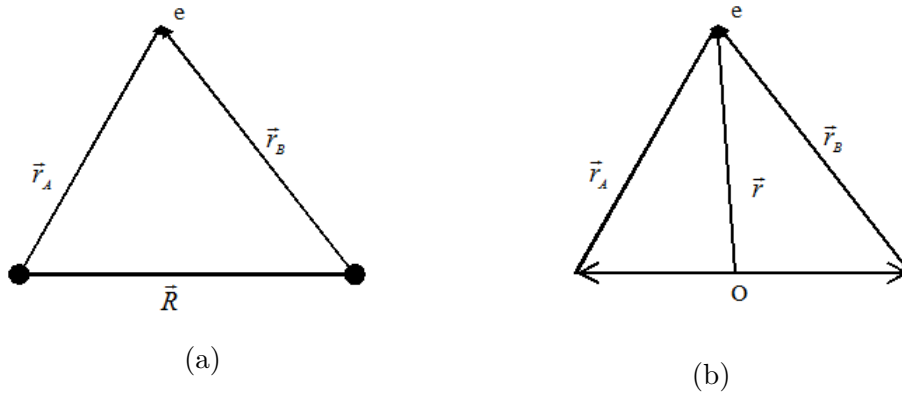


FIGURE 2.9 – Schéma bicentrique (a) et monocentrique (b) de l'ion H_2^+

Exemple :

Pour la molécule d'hydrogène l'hamiltonien s'écrit dans le cas bicentrique :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} \quad (2.51)$$

et dans le cas monocentrique :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{|\vec{r} + \vec{R}/2|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}/2|} + \frac{1}{R} \quad (2.52)$$

Chapitre 3

Étude des effets de distortion et de l'interaction post-collisionnelle

La section efficace triplement différentielle (SETD) d'ionisation d'atomes et de molécules par impact d'électrons représente un outil très puissant pour l'étude dynamique de ce type de collision car elle donne le maximum d'informations sur le processus $(e,2e)$. Les SETD expérimentales sont mesurées dans ce qu'on appelle les expériences de coïncidence.

Pour les hautes énergies et les énergies intermédiaires les approximations du premier ordre qui ne tiennent pas compte de l'interaction entre l'électron diffusé et l'électron éjecté sont suffisantes pour calculer la SETD dans le cas des couches externes. Pour des basses énergies et les couches internes ces approximations sont incapables de reproduire les résultats expérimentaux, ce qui exige l'introduction d'autres contributions comme les effets post-collisionnels représentés à travers le modèle BBK bien connu. Cependant, le modèle BBK n'est pas toujours en mesure d'interpréter les expériences $(e,2e)$, d'autres phénomènes doivent alors être pris en considération pour interpréter l'expérience.

Dans nos modèles nous avons introduit deux effets pour le calcul de la SETD à savoir la distorsion de l'électron éjecté ainsi que les effets post-collisionnels entre les électrons éjecté et diffusé. La distorsion est due au potentiel de courte portée autour de la cible qui cause une déformation de l'onde représentant l'électron éjecté et les effets post-collisionnels sont les interactions entre l'électron éjecté avec le diffusé de nature purement coulombienne.

Dans ce chapitre nous allons appliquer les modèles de l'onde distordue (1DW), le modèle post collisionnel (BBK) ainsi que le modèle post-collisionnel avec distorsions (BBKDW). Les calculs seront effectués dans le cas de quelques atomes (les gaz inertes He,Ne,Ar) ainsi que la molécule CH₄ pour laquelle des expériences très récentes ont été réalisées[51].

3.1 Applications à des cibles atomiques

Dans notre description du processus (e,2e) on étudie le mécanisme dans le cadre du modèle à un électron actif et l'électron incident est décrit dans tous les cas par une onde plane. L'état initial s'écrit alors :

$$\Psi(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi(\vec{r}_0)\varphi_i(\vec{r}_1) \quad (3.1)$$

où $\phi(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}_0\vec{r}_0}$ est l'onde plane représentant l'électron incident et $\varphi_i(\vec{r}_1)$ est l'orbitale i correspondant à l'électron actif. Les fonctions d'onde représentant l'état initial de la cible dans son état fondamental sont indiquées dans ce qui suit.

3.1.1 Hélium

L'hélium est le deuxième élément chimique dans le tableau périodique. Il existe dans l'état gazeux à température ambiante. Il se caractérise par un nombre atomique $Z = 2$ et une énergie d'ionisation du premier électron $E_{ion} = 24.57eV$. L'étude de l'ionisation pour l'atome d'hélium représente le

premier test pour tous les modèles théoriques car c'est l'élément le plus simple à étudier après l'atome d'hydrogène et sa configuration est très simple, He : $1s^2$. L'autre avantage d'étudier l'hélium est la disponibilité de nombreuses mesures expérimentales qui ont été obtenues pour une large gamme d'énergie et dans différentes géométries. Les fonctions d'onde décrivant l'atome d'hélium sont abondantes dans la littérature, nous avons ainsi choisi la fonction d'onde de Hylleraas [52] pour représenter l'électron actif de l'atome d'hélium :

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r} = 2\alpha^{3/2} e^{-\alpha r} Y_0^0(\Omega) \quad (3.2)$$

avec $\alpha = \frac{27}{16}$

3.1.2 Néon

Le Néon est un élément chimique avec un nombre atomique $Z = 10$. C'est l'un des gaz inertes dans la dernière colonne du tableau périodique, sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6$.

Les énergies d'ionisation des orbitales sont données par :

	1s	2s	2p
Énergie d'ionisation (u.a.)	32.77248	1.93043	0.85044

L'état fondamental est décrit par la fonction d'onde de type Hartree-Fock de Clementi [53] pour décrire l'électron actif :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_k N_{n_{ik}} a_{ik} e^{-\epsilon_{ik} r} Y_{l_{ik}}^{m_{ik}}(\Omega) \quad (3.3)$$

les paramètres $(n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}, \epsilon_{ik}, a_{ik})$ sont donnés dans le Tableau (3.1).

n	l	m	ϵ	a		
				1s	2s	2p
1	0	0	9.5735	0.93093	-0.23171	
1	0	0	15.4496	0.04610	-0.00442	
2	0	0	1.9550	-0.00085	0.18201	
2	0	0	2.8462	0.00321	0.66106	
2	0	0	4.7746	-0.00180	0.32372	
2	0	0	7.7131	0.03537	-0.14244	
2	1	0	1.4700			0.22430
2	1	0	2.3717			0.51826
2	1	0	4.4545			0.33902
2	1	0	9.4550			0.01765

TABLE 3.1 – Paramètres des fonctions d’onde de Clementi pour l’atome de Néon

3.1.3 Argon

L’argon est également un gaz rare de nombre atomique $Z = 18$. Il existe dans l’état gazeux à température ambiante et représente une cible largement étudiée en théorie et en expérience.

Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3p^6$.

Les énergies d’ionisation sont données par :

	1s	2s	3s	2p	3p
Énergie d’ionisation (u.a.)	118.61039	12.32219	1.27735	9.57150	0.59102

L’électron actif est représenté par les fonctions d’onde de type Hartree-Fock de Clementi (Tableau 3.2).

n	l	m	ϵ	a				
				1s	2s	3s	2p	3p
1	0	0	18.0000	0.97453	-0.27660	0.08642		
3	0	0	21.2848	0.01878	-0.00224	0.00232		
3	0	0	15.5021	0.02233	0.04716	-0.02369		
3	0	0	11.2367	-0.00310	0.36409	-0.10542		
3	0	0	7.5066	0.00215	0.63126	-0.28841		
3	0	0	4.7029	-0.00094	0.04500	-0.05813		
3	0	0	3.2138	0.00038	-0.00186	0.68983		
3	0	0	1.9931	-0.00001	0.00088	0.47773		
2	1	m	9.0000				0.64951	-0.18072
4	1	m	15.0000				0.01298	-0.01234
4	1	m	11.9644				0.02669	0.02183
4	1	m	8.7924				0.28421	-0.12559
4	1	m	6.3011				0.12881	0.10518
4	1	m	3.4327				0.00219	0.58041
4	1	m	1.9409				0.00008	0.46149
4	1	m	1.0309				-0.00002	0.02249

TABLE 3.2 – Paramètres des fonctions d’onde de Clementi pour l’atome d’Argon

3.1.4 Représentation de l’état final

Modèle de l’onde distordue

Dans ce modèle on représente l’électron diffusé par une onde plane

$$\phi_a(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}_a\vec{r}_0} \quad (3.4)$$

et l’électron éjecté par une onde distordue définie comme suit :

$$\begin{aligned} \varphi_{DW}(\vec{r}_1) &= \varphi_c(\alpha(r_1), \vec{r}_1) \\ &= \frac{e^{i\pi\alpha(r_1)/2}}{(2\pi)^{3/2}} \Gamma(1 + i\alpha(r_1)) e^{i\vec{k}_e\vec{r}_1} {}_1F_1(-i\alpha(r_1), 1, -i(k_e r_1 + \vec{k}_e\vec{r}_1)) \end{aligned} \quad (3.5)$$

avec $\alpha(r_1) = \frac{Z(r_1)}{k_b}$. Il faut remarquer que la charge effective $Z(r_1)$ vue par l’électron est variable dans ce modèle, dont la méthode de calcul a

été développée au chapitre 2. De plus cette charge $Z(r_1)$ peut être calculée analytiquement dans tous les cas en utilisant la formule générale de l'annexe C, on obtient la relation générale :

$$Z(r_1) = 1 + \sum_j N_j \sum_{k,k'} a_{jk} a_{jk'} N_{n_{jk}} N_{n_{jk'}} \delta_{l_{jk}, l_{jk'}} \delta_{m_{jk}, m_{jk'}} \frac{n_{jk, jk'}!}{\epsilon_{jk, jk'}} e^{-\epsilon_{jk, jk'} r_1} \sum_s \frac{(n_{jk, jk'} - s)}{n_{jk, jk'} s!} (\epsilon_{jk, jk'} r_1)^s \quad (3.6)$$

Dans le cas simple de l'atome d'hélium, on obtient en utilisant l'expression (3.2) de la fonction d'onde

$$Z(r_1) = 1 + (1 + \alpha r_1) e^{-2\alpha r_1} \quad (3.7)$$

L'amplitude de diffusion s'écrit :

$$\begin{aligned} f &= -\frac{2}{K^2} \langle \varphi_{DW} | e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1 | \varphi_i \rangle \\ &= -\frac{2}{K^2} \int \varphi_{DW}^*(\vec{r}_1) (e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1) \varphi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Ce terme représente une intégrale à trois dimensions. Pour diminuer le temps de calcul nécessaire on utilise la propriété de l'onde distordue

$$\varphi_{DW}(\vec{r}_1) \rightarrow \varphi_c(\vec{r}_1) \text{ pour } r_1 > a \quad (3.9)$$

où a est la portée du potentiel qui est de l'ordre de $a = 4a.u$ pour des atomes assez légers. L'amplitude de diffusion devient donc

$$\begin{aligned} f &= -\frac{2}{K^2} \left(\int \int_0^a \varphi_{DW}^*(\vec{r}_1) (e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1) \varphi_i(\vec{r}_1) r_1^2 dr_1 d\Omega \right. \\ &\quad \left. + \int \int_a^\infty \varphi_c^*(\vec{r}_1) (e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1) \varphi_i(\vec{r}_1) r_1^2 dr_1 d\Omega \right) \\ &= -\frac{2}{K^2} \left(\int \int_0^a (\varphi_{DW}^*(\vec{r}_1) - \varphi_c^*(\vec{r}_1)) (e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1) \varphi_i(\vec{r}_1) r_1^2 dr_1 d\Omega \right. \\ &\quad \left. + \int \varphi_c^*(\vec{r}_1) (e^{i\vec{K}\vec{r}_1} - 1) \varphi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Le second terme de la relation (3.10) est calculé analytiquement (Annexe B). Il reste seulement à calculer l'intégrale entre $r = 0$ et $r = a$ à l'aide de méthodes d'intégrations usuelles telles que la méthode de Gauss-Legendre . Comme illustration, on peut voir sur les figures (3.1 à 3.3) l'allure de la charge $Z(r)$ dans le cas de cibles atomiques particulières. On voit explicitement que la charge décroît brusquement de sa valeur maximale puis converge vers sa valeur limite $Z = 1$ au bout de quelques Angströms.

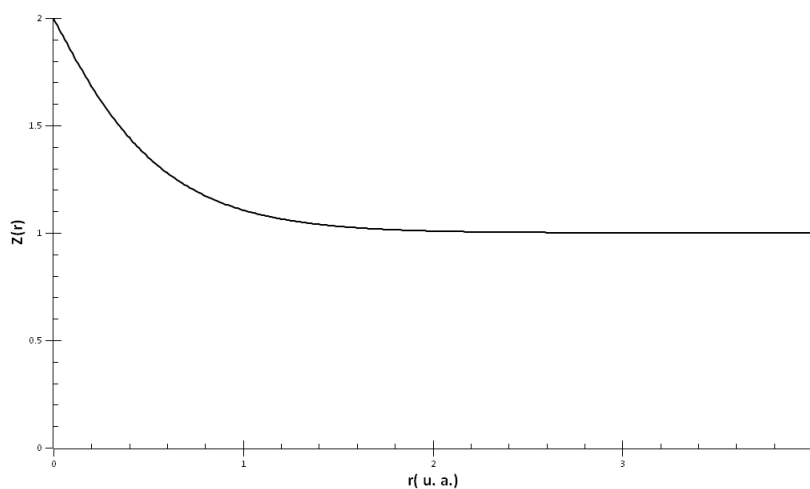


FIGURE 3.1 – Charge $Z(r)$ de l'atome d'Hélium dans son état fondamental.

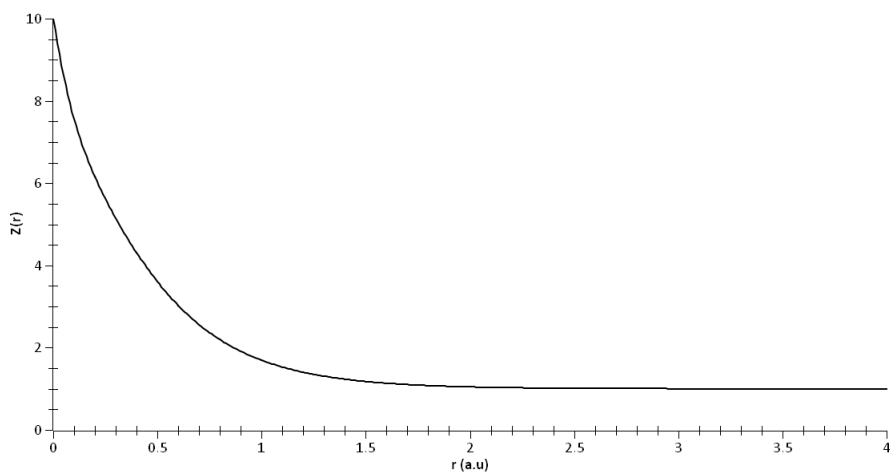


FIGURE 3.2 – Charge $Z(r)$ de l'orbitale 2p de l'atome de Néon dans son état fondamental.

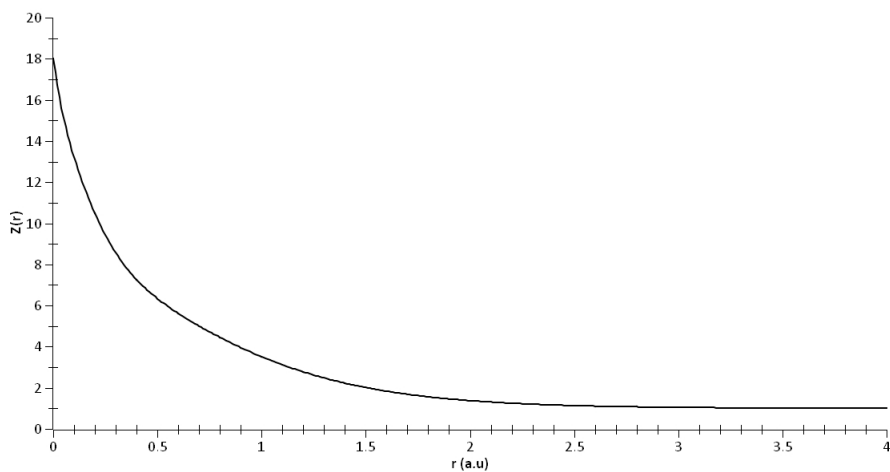


FIGURE 3.3 – Charge $Z(r)$ de l'orbitale 3p de l'atome d'Argon dans son état fondamental.

Modèle de BBK

Dans ce modèle appelé également (3C -3 fonctions coulombiennes-), l'état final est représenté par un produit de trois termes : deux termes

correspondant à l'interaction coulombienne des électrons avec l'ion résiduel et le troisième terme (appelé effet post-collisionnel) représentant l'interaction coulombienne entre les deux électrons sortants, on écrit ainsi l'état final comme :

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \varphi_c(\vec{k}_a, \vec{r}_0)\varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1)C(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}, \vec{r}_{01}) \quad (3.11)$$

avec

$$C(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}, \vec{r}_{01}) = \frac{e^{i\pi\alpha_{01}/2}}{(2\pi)^{3/2}}\Gamma(1 + i\alpha_{01}){}_1F_1(-i\alpha_{01}, 1, -i(k_{ab}r_{01} + \vec{k}_{ab}\vec{r}_{01})) \quad (3.12)$$

L'amplitude de diffusion s'écrit :

$$f = -\frac{1}{2\pi} \left\langle \varphi_c(\vec{k}_a)\varphi_c(\vec{k}_b)C(\vec{k}_{ab}) \left| \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} \right| \phi_0(\vec{k}_0)\varphi_i \right\rangle \quad (3.13)$$

L'évaluation de ce terme se fait à l'aide de la méthode de Kornberg et Miraglia[44] qui permet en fait de découpler le terme \vec{r}_{01} dans l'intégrale.

Modèle de BBKDW

Ce modèle tient compte des effets de distorsion et des effets post-collisionnels en même temps. L'état final s'écrit :

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \varphi_c(\vec{k}_a, \vec{r}_0)\varphi_{DW}(\vec{k}_b, \vec{r}_1)C(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}, \vec{r}_{01}) \quad (3.14)$$

Cette méthode nécessite un temps de calcul énorme à cause du terme de distorsion qui impose l'évaluation d'une intégrale supplémentaire à trois dimensions .

3.2 Application à la molécule de Méthane

La molécule CH_4 ($Z = 10$) est composée d'un atome de carbone ($Z = 6$) et quatre atomes d'Hydrogène ($Z = 1$) formant un tétraèdre, elle fait partie

de molécules quasi symétriques dont le moment dipolaire est nul.

Sa configuration électronique s'écrit : $1a_1^2 2a_1^2 1t_2^6$. Il faut souligner que chaque orbitale moléculaire contient deux électrons. L'orbitale $1t_2^6$ est en réalité une orbitale trois fois dégénérée qui consiste en trois orbitales ($1t_{2x}$, $1t_{2y}$ et $1t_{2z}$) dont la contribution est la même dans le calcul de la section efficace.

Les énergies d'ionisation sont données par :

	$1a_1$	$2a_1$	$1t_2$
Énergie d'ionisation (u.a.)	11.1949	0.9204	0.5042

Généralement le calcul des éléments de matrice dans le cas de molécules implique l'utilisation d'intégrales multicentriques pas du tout simples à évaluer. Comme alternative nous avons choisi l'approche monocentrique qui réduit le problème à une situation quasi-atomique, comme cela a été indiqué au chapitre 2. Cette approche est très pratique pour les molécules de type XH_n où le centre de masse de la molécule est localisé sur l'atome X ce qui est le cas pour le méthane (CH_4).

Les orbitales moléculaires de la molécule CH_4 sont ainsi représentées par les fonctions d'onde monocentrique de Moccia [54] qui sont écrites sous la forme :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_k a_{ik} N_{n_{ik}} r^{n_{ik}-1} e^{-\epsilon_{ik} r} S_{l_{ik} m_{ik}}(\Omega) \quad (3.15)$$

où $S_{lm}(\Omega)$ sont les harmoniques sphériques réelles, et sont données par :

$$S_{lm}(\Omega) = \begin{cases} \left(\frac{2m}{|m|}\right)^{1/2} \left(Y_{l-|m|}(\Omega) + (-1)^m \frac{m}{|m|} Y_{l|m|}(\Omega) \right) & \text{si } m \neq 0 \\ Y_{l0}(\Omega) & \text{si } m = 0 \end{cases} \quad (3.16)$$

Les fonctions d'ondes sont calculées par la méthode self-consistante de Hartree-Fock qu'on note d'ailleurs dans la littérature self consistent field molecular orbitals (SCF-MO) où les paramètres ϵ_{ik} sont calculés par la méthode variationnelle. Les paramètres $(n_{ik}, l_{ik}, m_{ik}, \epsilon_{ik}, a_{ik})$ sont donnés dans le Tableau (3.3).

n	l	m	ϵ	a				
				$1a_1$	$2a_1$	$1t_{2x}$	$1t_{2y}$	$1t_{2z}$
1	0	0	9.500	0.00877	0.05838			
1	0	0	5.500	-0.21248	0.93837			
2	0	0	1.500	0.98204	0.07150			
4	0	0	2.000	0.05076	-0.03310			
4	0	0	3.000	-0.01799	-0.03118			
7	3	-2	2.900	0.14254	0.00039			
2	1	1	1.373			1.25996		
3	1	1	2.950			-0.05760		
4	1	1	2.950			-0.26740		
7	3	1	2.900			0.05331		
7	3	3	2.900			-0.06875		
4	2	-1	2.400			-0.06694		
4	2	-1	1.900			0.32784		
2	1	-1	1.373				1.25996	
3	1	-1	2.950				-0.05760	
4	1	-1	2.950				-0.26740	
7	3	-1	2.900				0.05331	
7	3	-3	2.900				-0.06875	
4	2	1	2.400				-0.06694	
4	2	1	1.900				0.32784	
2	1	0	1.373					1.25998
3	1	0	2.950					-0.05762
4	1	0	2.950					-0.26738
7	3	0	2.900					-0.08695
4	2	-2	2.400					-0.06691
4	2	-2	1.900					0.32775

 TABLE 3.3 – Paramètres des fonctions d'onde de Moccia pour la molécule CH_4

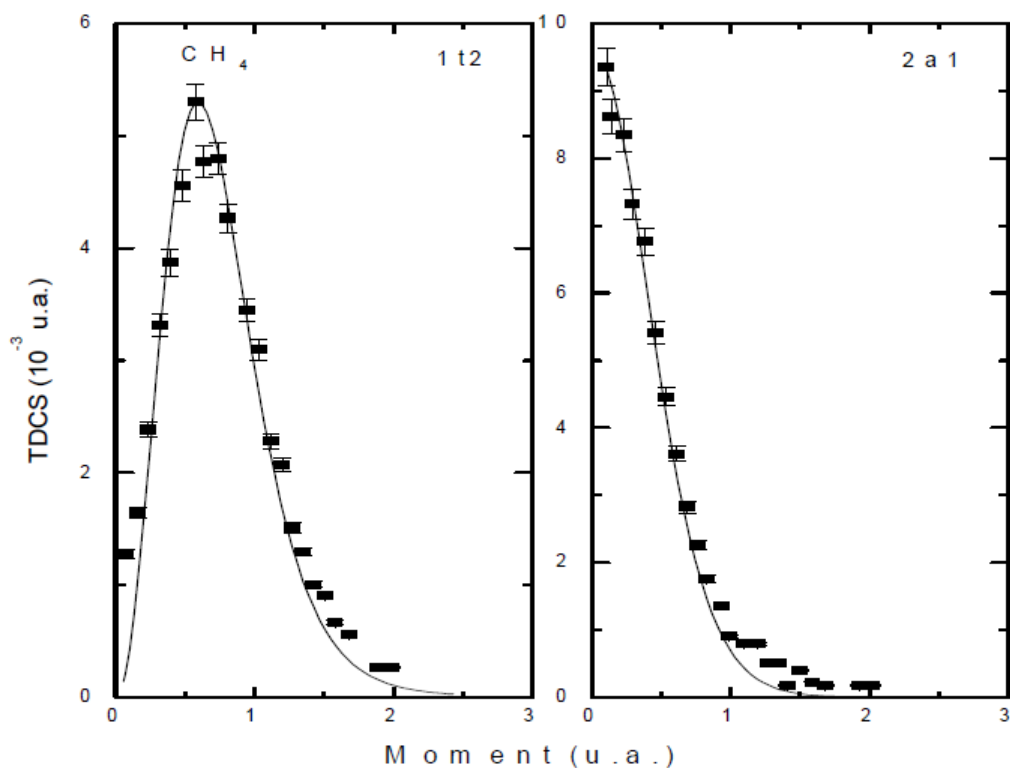


FIGURE 3.4 – Variation de la SETD de l’ionisation de la molécule CH_4 en fonction du moment de recul. Les résultats (ligne continue) sont comparés avec les expériences de Clark et al [56] , (carrés pleins) réalisées dans une géométrie symétrique non coplanaire où les électrons sortants sont détectés à $\theta = 45^\circ$ avec la même énergie $E_0 = 600\text{eV}$.

La validité de ces fonctions d’onde monocentrique a été vérifiée par Rezallah et al [55] (Figure 3.4) en comparant la SETD avec les expériences EMS (Electronic Momentum Spectroscopy)[56] réalisées en géométrie symétrique non coplanaire à haute énergie. Par comparaison, on observe un bon accord entre nos résultats et les mesures expérimentales. On peut en conclure que notre fonction d’onde monocentrique est parfaitement adaptée à l’étude du processus $(e, 2e)$ de la molécule CH_4 .

3.2.1 Représentation de l'état final

Modèle de l'onde distordue

L'application de ce modèle à la molécule CH_4 se fait d'une façon analogue à celle utilisée pour les atomes sauf pour le calcul de la charge du potentiel à courte portée. Il faut alors inclure les potentiels dus aux atomes d'hydrogène autour du centre (carbone) et le potentiel d'interaction global s'écrit ainsi :

$$V_j(\vec{r}_1) = \sum_{N=1}^M \frac{Z_N}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_N|} + \sum_{i=1}^{N_0} \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_i)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \quad (3.17)$$

où M est le nombre de noyaux, Z_N leurs charges et \vec{R}_N leurs positions par rapport au centre de masse de la molécule. La fonction d'onde $\varphi_i(\vec{r}_i)$ décrit l'orbitale moléculaire monocentrique. Il faut cependant noter qu'au lieu du potentiel anisotrope $V_j(\vec{r}_1)$ réel, on utilise le potentiel radial moyenné $U_j(r_1)$ en effectuant une moyenne angulaire sur l'angle solide comme dans le cas atomique pour extraire la charge variable $Z(r)$, on obtient donc :

$$U_j(r_1) = \frac{1}{4\pi} \int V_j(\vec{r}_1) d\Omega = \frac{Z(r_1)}{r_1} \quad (3.18)$$

On peut voir sur la figure (3.5) la variation de la charge $Z(r)$. Comme des fonctions d'ondes centrées sur l'atome de carbone ont été utilisées, l'électron éjecté voit une charge $Z = 6$ (celle de l'atome de carbone) au centre qui diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur asymptotique $Z = 1$. On remarque également l'existence d'un point anguleux au voisinage de la longueur de liaison ($r = R_1 = 2.08u.a.$), une propriété purement moléculaire qu'on n'observe pas dans le cas atomique.

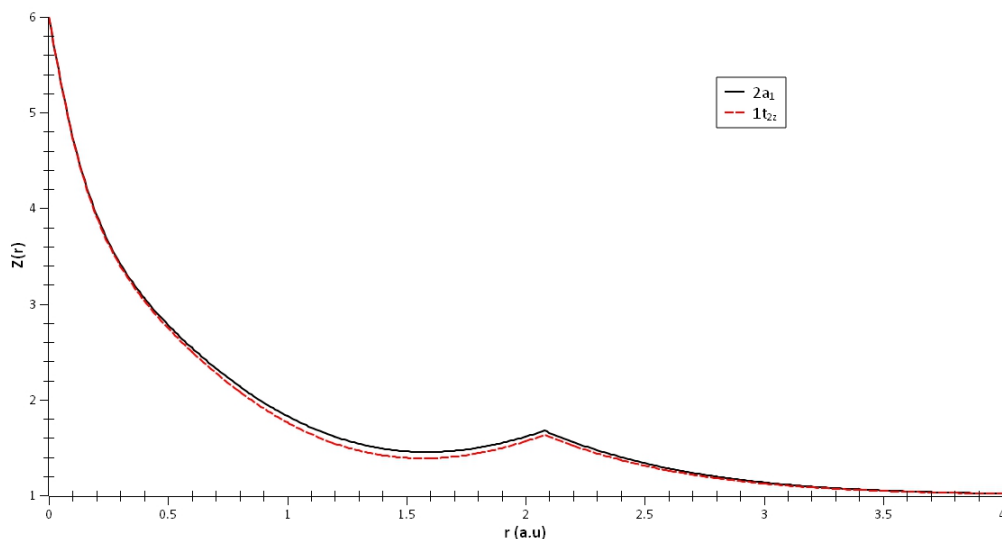


FIGURE 3.5 – Charge $Z(r)$ vue par l'électron éjecté dans le cas des orbitales $2a_1$ (ligne continue) et $1t_{2z}$ (ligne discrète) de la molécule CH_4 .

Modèles BBK et BBKDW

Pour la molécule de CH_4 on applique les modèles de BBK et BBKDW de la même façon que pour les atomes sauf qu'une moyenne sur les angles d'Euler doit être effectuée pour tenir compte de l'orientation aléatoire de la molécule pendant l'expérience.

$$\sigma^{(3)} = \frac{1}{8\pi^2} \int \sigma^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega_e \quad (3.19)$$

où α, β et γ sont les angles d'Euler.

Le calcul numérique de cette moyenne prend un temps de calcul considérable qui devient extrêmement important pour des molécules plus grosses. Nous pouvons surmonter ce problème en effectuant la moyenne angulaire de façon analytique à l'aide des propriétés des opérateurs de rotation (ou matrices de Wigner) en utilisant la relation bien connue [57] :

$$\frac{1}{8\pi^2} \int D_{\mu,m}^l(\alpha, \beta, \gamma) D_{\mu',m'}^{l'}(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega_e = \frac{1}{2l+1} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'} \quad (3.20)$$

où $D_{\mu,m}^l(\alpha, \beta, \gamma)$ sont les fonctions de Wigner[13].

3.3 Résultats et Discussion

Les atomes (He, Ne, Ar) ainsi que la molécule CH_4 , pour lesquelles les données expérimentales sont disponibles, ont été choisis pour calculer la SETD en fonction de l'angle d'éjection. En particulier les expériences très récentes dans le cas de la molécule CH_4 par Isik et al [51] seront considérées. Dans tous les cas on travaille dans le cadre d'une géométrie asymétrique coplanaire dans laquelle les moments des électrons sont dans le même plan, cette géométrie est très pratique lorsqu'on s'intéresse à l'étude des mécanismes réactionnels.

On peut voir sur les figures (3.6) et (3.7) la distribution angulaire de la SETD dans le cas de la simple ionisation de l'Hélium dans les conditions cinématiques : $E_a = 500\text{eV}$, $E_b = 74\text{eV}$ et $\theta_a = 6^\circ$, dans lesquelles le moment de transfert pendant la collision est $0.87a.u.$. Sur la figure (3.6) on présente les résultats des modèles 1DW, BBK et BBKDW. On remarque en premier lieu que le modèle de premier ordre 1DW surestime les résultats d'expérience [58] dans la région binaire. En plus, la position du pic binaire est située dans la direction du moment de transfert \vec{K} alors que l'expérience est décalée vers les grands angles. Le modèle de BBK reproduit parfaitement les résultats expérimentaux où le pic binaire et le pic de recul sont bien reproduits. Le pic binaire est décalé vers les grands angles par rapport à 1DW ce qui indique clairement la présence des effets du second ordre dans ce cas. Le modèle BBKDW présente pratiquement le même comportement que lui de BBK, il n'y a pas une grande différence notable entre les deux modèles dans ces conditions cinématiques. La distorsion ne joue aucun rôle dans le processus d'ionisation de l'atome d'Hélium.

Pour une meilleure investigation de nos modèles, nos résultats sont comparés à d'autres modèles théoriques. On présente dans la figure (3.7) la SETD avec notre modèle BBKDW ainsi que deux autres modèles bien connus à savoir DWBA-G et CCC (Close Convergent Coupling) qui constituent un très bon test pour l'approche BBKDW [58]. Il faut noter que

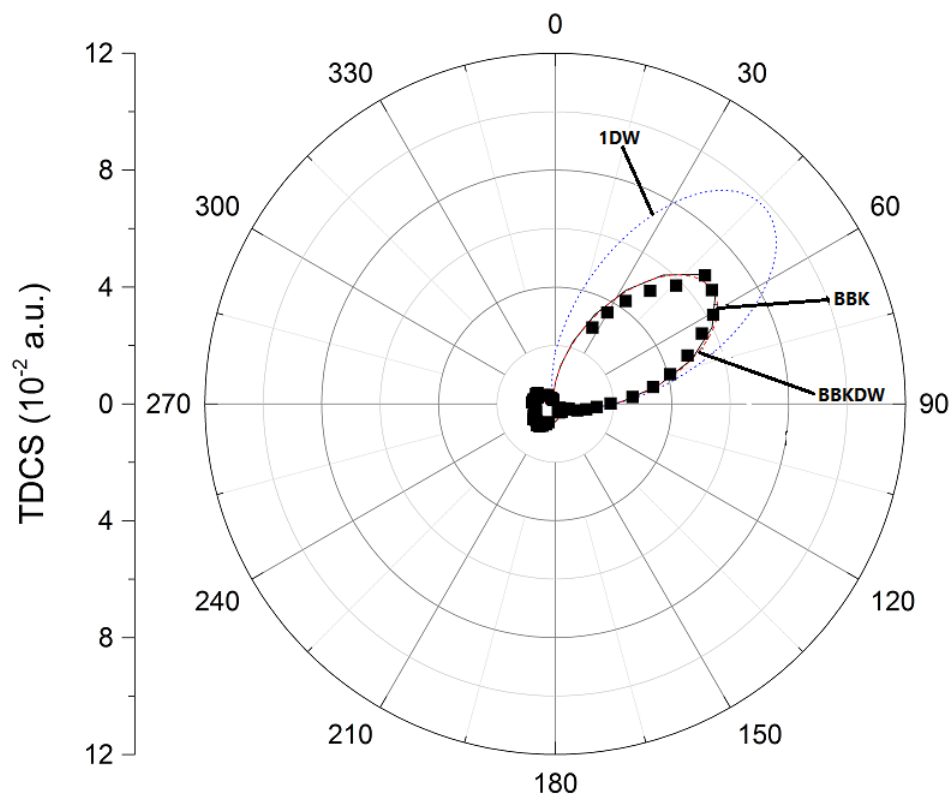


FIGURE 3.6 – Représentation polaire de la SETD de l’atome He dans son état fondamental. L’électron diffusé avec une énergie $E_a = 500eV$ est détecté avec un angle $\theta_s = 6^\circ$ en coïncidence avec l’électron éjecté d’énergie $E_b = 74eV$. Les modèles théoriques : i) BBKDW (ligne continue) , ii) BBK (ligne discontinue) et iii) 1DW (ligne pointillée) sont comparés avec l’expérience (carrés pleins).

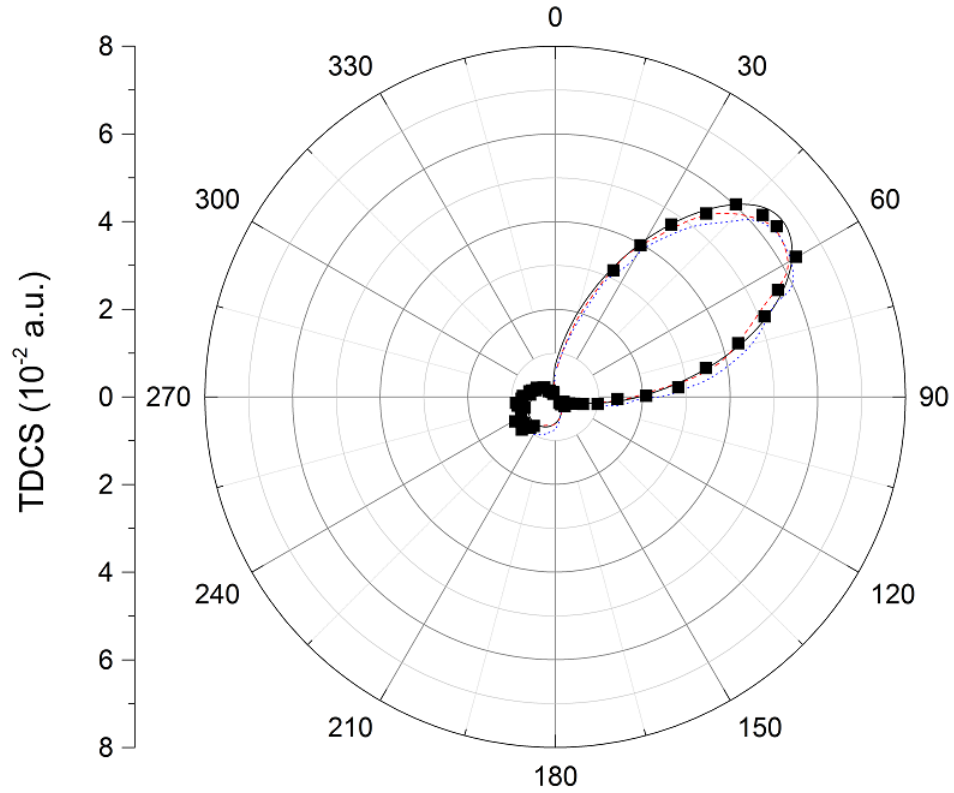


FIGURE 3.7 – Même chose que la figure (3.6) mais avec les modèles théoriques : i) BBKDW (ligne continue), ii) CCC (ligne discontinue) et iii) DWBA-G (ligne pointillée)

les résultats expérimentaux ont été normalisés au modèle sophistiqué CCC qui s'est avéré très puissant dans le cas de cibles atomiques et qui devient ainsi une référence pour les autres modèles . On remarque tout simplement un très bon accord entre BBKDW avec CCC et DWBA-G dans la figure (3.7). Il est indispensable de noter que les résultats de DWBA-G ont été multipliés par un facteur 2 pour les normaliser à CCC alors que BBKDW donne les résultats corrects sans facteur multiplicatif.

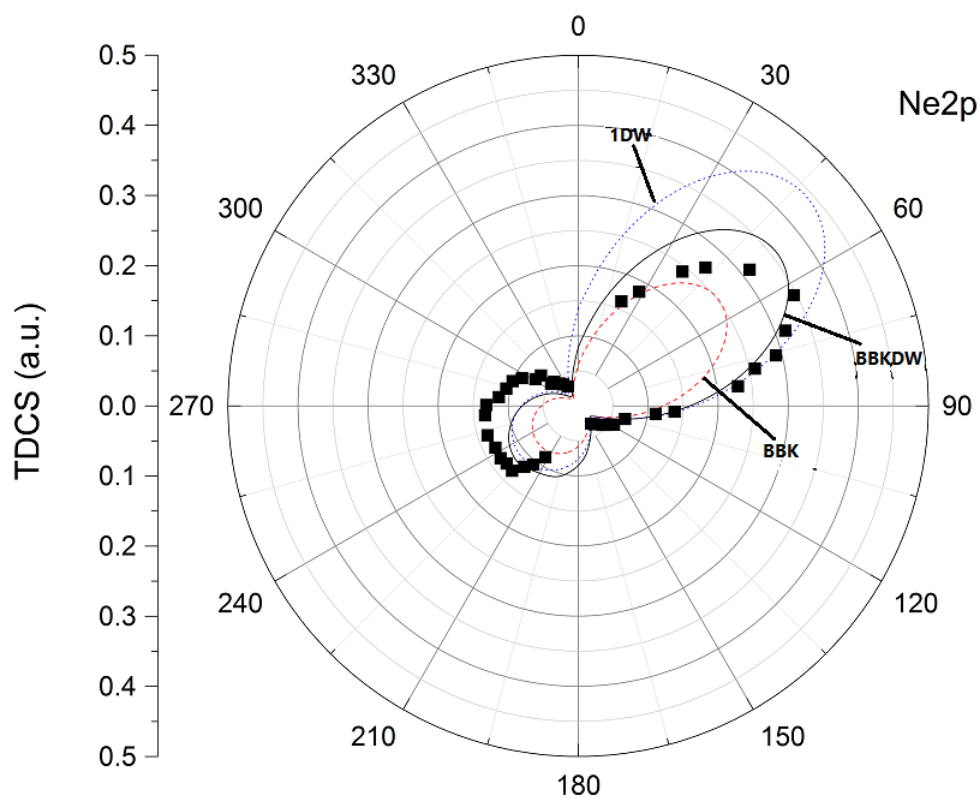


FIGURE 3.8 – Représentation polaire de la SETD de l’orbitale 2p de l’atome Ne dans son état fondamental. L’électron diffusé avec une énergie $E_a = 500\text{eV}$ est détecté avec un angle $\theta_s = 6^\circ$ en coïncidence avec l’électron éjecté d’énergie $E_b = 74\text{eV}$. Les modèles théoriques : i) BBKDW (ligne continue) , ii) BBK (ligne discontinue) et iii) 1DW (ligne pointillée) sont comparés avec l’expérience (carrés pleins) [58].

Les figures (3.8) et (3.9) présentent la SETD dans le cas de l’ionisation de la couche externe de Néon (2p), où l’électron projectile est diffusé avec un angle $\theta_a = 6^\circ$ et une énergie $E_a = 500\text{eV}$ et l’autre électron est éjecté avec une énergie $E_b = 74\text{eV}$. Comme les sections efficaces mesurées sont relatives, on les normalise au modèle BBKDW. Sur la figure (3.8) on présente la SETD théorique à l’aide des modèles 1DW, BBK et BBKDW

qui est comparée à l'expérience [58]. On peut observer une fois encore que le modèle 1DW ne reproduit pas correctement la position du pic binaire expérimental qui est décalé vers les grands angles, en plus il sous-estime les résultats de la région du pic de recul. Si on considère les deux modèles BBK et BBKDW où les effets post-collisionnels sont inclus, les résultats théoriques sont nettement améliorés. Les deux modèles présentent la même allure et sont plus proches de l'expérience. Il faut noter que les deux modèles BBK et BBKDW améliorent les résultats dans la région du pic de recul ce qui indique l'importance des effets post-collisionnels.

On présente maintenant sur la figure (3.9) la SETD pour la situation précédente mais avec les modèles BBKDW, DWBA et DWBA-G[58]. On peut observer que les trois approches donnent des allures similaires bien que les résultats de DWBA et DWBA-G soient plus proches de l'expérience. Il faut noter une autre fois que le modèle DWBA-G doit être multiplié par un facteur pour être en accord avec le modèle sophistiqué CCC. Enfin, il faut signaler que DWBA reproduit les résultats expérimentaux malgré qu'il ne contienne pas les effets post-collisionnels. Il est intéressant de voir des résultats du modèle 3DW[42] qui contient les effets post-collisionnels et les effets de distorsion pour cette expérience.

Pour une étude plus approfondie de nos modèles, on considère l'ionisation de la couche interne 2p de l'atome d'Argon dans la figure (3.10) (dont l'énergie d'ionisation est environ de $250eV$), dans ce cas les effets de distorsions sont importants et doivent être pris en considération. L'électron projectile d'une énergie de l'ordre de $8keV$ est diffusé avec un angle $\theta_a = 1^\circ$ et une énergie $E_a = 8keV$, l'autre électron est quant à lui éjecté avec une énergie $E_b = 150eV$. Cette situation représente un test très intéressant pour nos modèles car les résultats expérimentaux sont absolus[59]. On remarque que le modèle 1DW reproduit bien le pic de recul mais échoue complètement dans la région binaire où l'on observe bien que l'expérience est largement surestimée. Les résultats du modèle BBK sont en bon accord avec

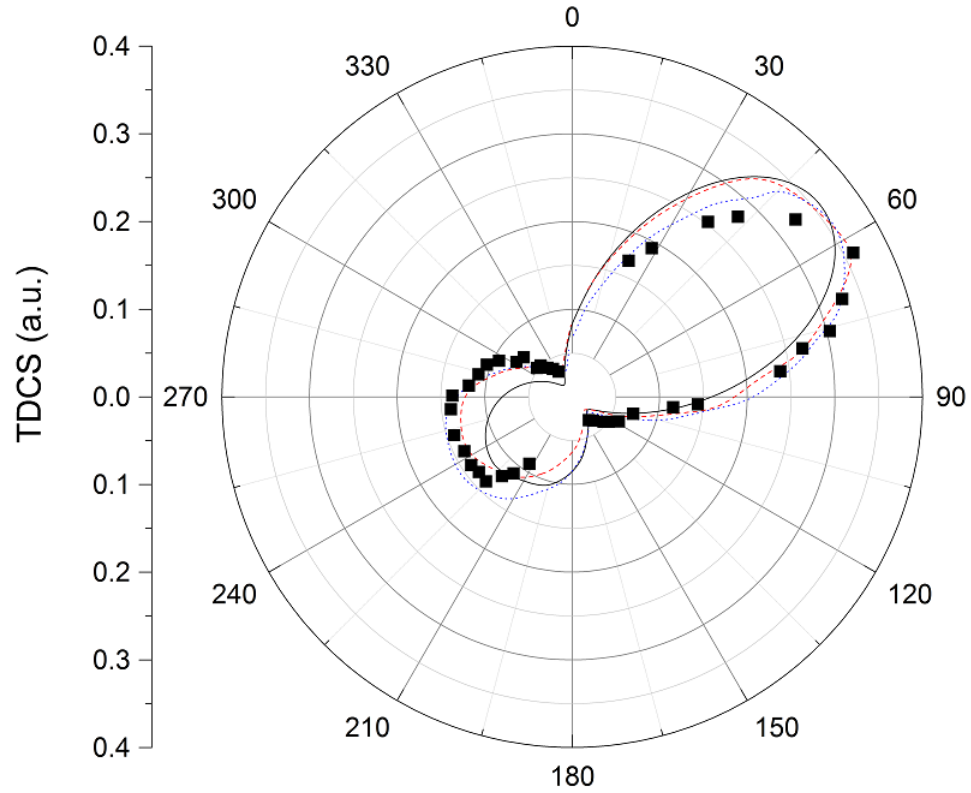


FIGURE 3.9 – Même chose que la figure (3.8) mais avec les modèles théoriques : i) BBKDW (ligne continue), ii) CCC (ligne discontinue) et iii) DWBA-G (ligne pointillée)

l'expérience dans la région de recul, mais pas du tout dans la région binaire. On remarque effectivement que BBK réduit considérablement l'amplitude de la SETD dans la région binaire où les données expérimentales sont cette fois sous-estimées. Le modèle DWBA de Grum-Grzhimailo [60] (où les effets post-collisionnels ne sont pas présents) reproduit très bien la région de recul comme notre modèle 1DW mais ne décrit pas correctement la région binaire. Lorsqu'on utilise le modèle BBKDW les résultats sont améliorés de façon significative. On peut clairement observer que BBKDW augmente l'ampli-

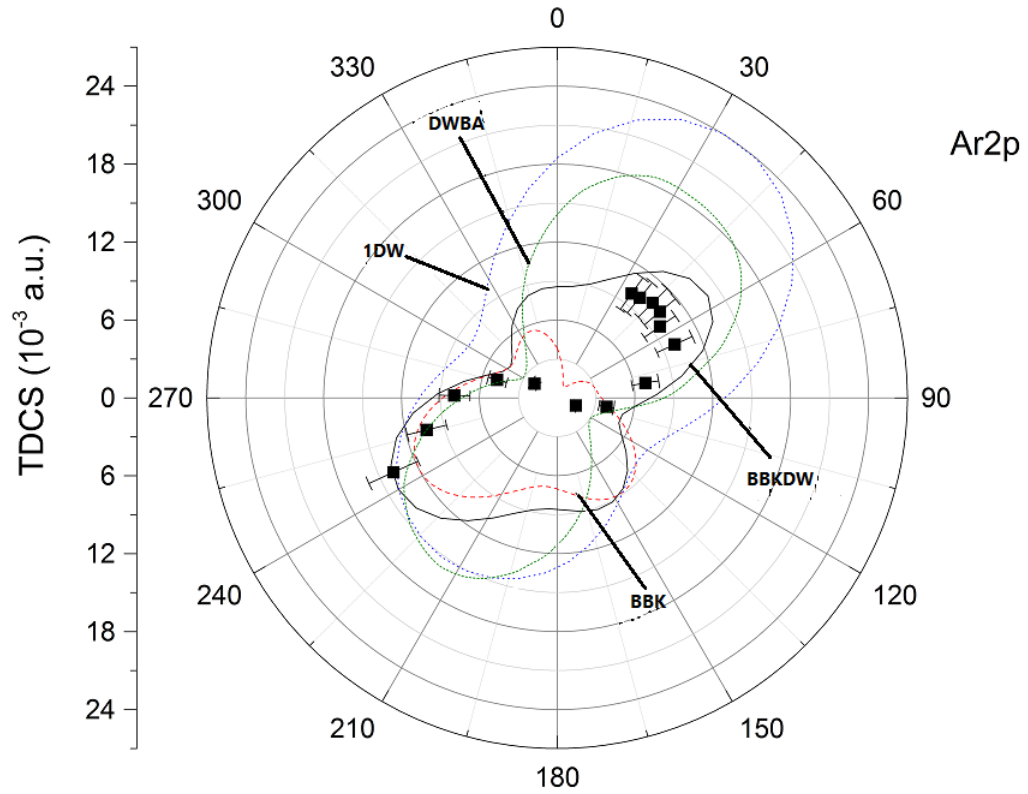


FIGURE 3.10 – Représentation polaire de la SETD absolue de l’orbitale 2p de l’atome Ar dans son état fondamental. L’électron diffusé avec une énergie $E_a = 8000eV$ est détecté avec un angle $\theta_s = 1^0$ en coïncidence avec l’électron éjecté d’énergie $E_b = 150eV$. Les modèles théoriques : i) BBKDW (ligne continue) , ii) BBK (ligne discontinue) et iii) 1DW (ligne pointillée) et iv) DWBA (ligne pointillée-discontinue) sont comparés avec l’expérience (carrés pleins).

tude de la SETD dans la région binaire et donne les meilleurs résultats par rapport aux autres modèles dans les deux régions.

On déduit que dans le cas de la couche interne 2p de l'argon il faut tenir compte aussi bien des effets post-collisionnels que des effets de distorsion.

Tout le travail précédent s'est concentré sur les cibles atomiques. Pour étendre la théorie à des cibles moléculaires, on s'intéresse maintenant à l'ionisation de la molécule CH_4 dans son état fondamental décrite par la configuration $(1a_1^2 2a_1^2 1t_2^6)$. Cette cible a été déjà étudiée expérimentalement ([61],[62],[63]) et théoriquement([64],[65],[66]) dans diverses situations expérimentales. On s'intéresse ici aux nouvelles mesures expérimentales [51] très récemment réalisées avec une énergie d'impact $E_0 = 250\text{eV}$ pour ioniser la couche externe $1t_2$. L'électron éjecté est détecté avec une énergie $E_b = 50\text{eV}$ à des angles de diffusion $\theta_a = 10^\circ$ et $\theta_a = 20^\circ$ respectivement. Comme il a été indiqué par les auteurs, les mesures expérimentales indiquent la présence d'effets post-collisionnels dans ces conditions cinématiques particulières. Cela nous a conduit à utiliser uniquement les modèles BBK et BBKDW pour décrire le processus d'ionisation. Il faut noter que le temps de calcul de la méthode numérique appliquée pour évaluer les éléments de matrice BBK et BBKDW est très sensible à la valeur du moment de transfert K car il augmente considérablement avec la valeur de K . Finalement on rappelle qu'on a utilisé les orbitales moléculaires monocentriques qui conviennent parfaitement pour les molécules de type XH_n comme CH_4 . Comme les mesures ne sont pas absolues, elles ont été normalisées au modèle BBKDW ce qui permet une comparaison qualitative de l'allure.

La SETD de la couche externe $1t_2$ est présentée dans la figure (3.11) pour les paramètres cinématiques $E_0 = 250\text{eV}$, $E_b = 50\text{eV}$ et $\theta_a = 10^\circ$ correspondant à un moment de transfert ($K = 0.9a.u$). La SETD théorique correspondant aux modèles BBK et BBKDW est présentée en échelle absolue en fonction de l'angle d'éjection et comparée à l'expérience. On peut remarquer que BBK et BBKDW ont le même comportement dans la région

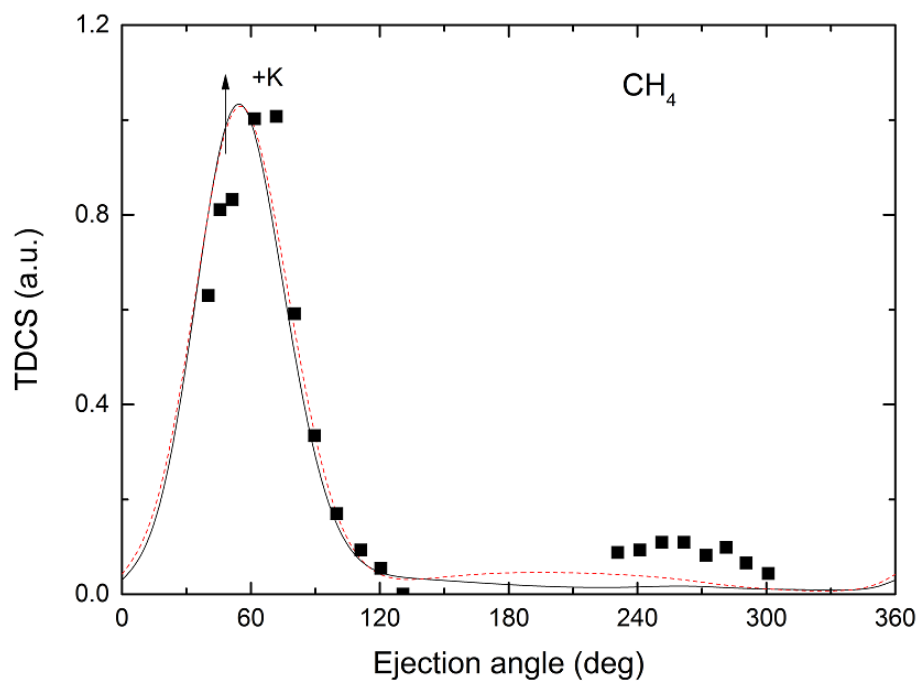


FIGURE 3.11 – Représentation de la SETD de l’orbitale $1t_2$ de la molécule CH_4 dans son état fondamental. L’électron incident avec une énergie $E_0 = 250\text{eV}$ est détecté avec un angle $\theta_a = 10^\circ$ en coïncidence avec l’électron éjecté d’énergie $E_b = 50\text{eV}$. La comparaison est faite entre les données expérimentales (carrés pleins) et les modèles théoriques : i) modèle de BBKDW (ligne continue) ii) modèle BBK (ligne discrète) l’expérience a été normalisée au modèle BBKDW.

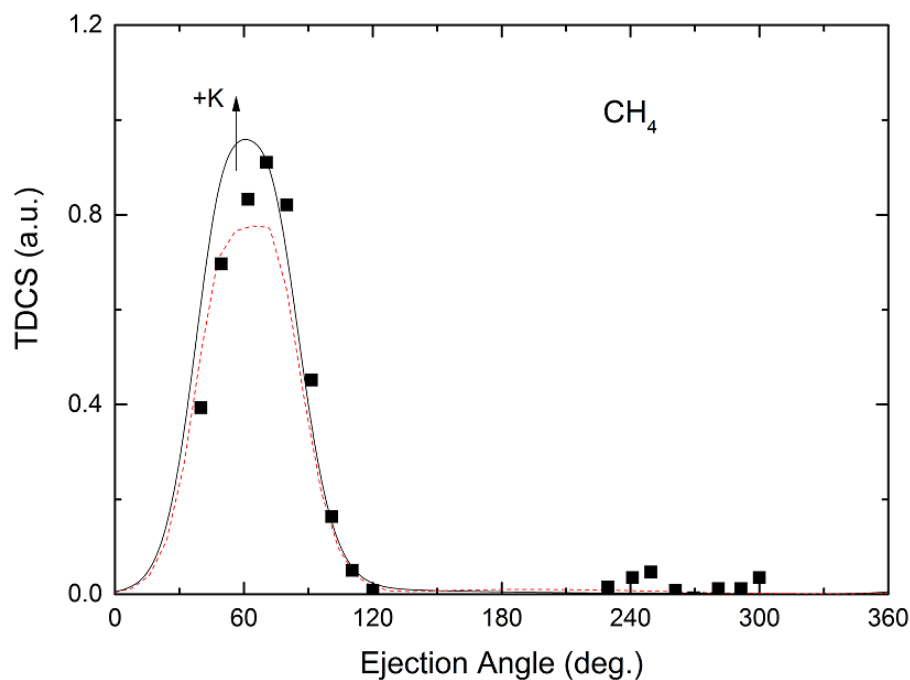


FIGURE 3.12 – Même chose que pour la figure 3.11 mais avec $\theta_a = 20^0$

binaire, les amplitudes des deux modèles sont égales et les pics sont décalés vers les grands angles par rapport à la direction du moment de transfert, ce qui indique la présence d'effets d'ordres supérieurs. Malheureusement le pic de recul n'est pas reproduit par les deux modèles, bien qu'il soit assez faible.

La figure (3.12) représente la SETD pour un angle de diffusion $\theta_a = 20^0$ correspondant à un moment de transfert ($K = 1.5u.a.$). Les pics binaires de BBK et BBKDW sont décalés vers les grands angles montrant un accord parfait avec l'expérience mais l'amplitude du modèle BBK est cette fois plus faible dans la région binaire par rapport à celle du modèle BBKDW. Dans la région de recul les deux modèles ont le même comportement et le pic de recul

pratiquement inexistant. Le pic de recul expérimental est très faible ce qui ne permet pas de tirer d'avantage de conclusion. On peut conclure qu'il y a une certaine différence entre BBK et BBKDW due à l'introduction des effets de distorsion, le modèle BBKDW semble jouer un rôle plus important essentiel dans la région binaire. Des mesures expérimentales absolues sont nécessaires pour une étude plus rigoureuse. Il faut noter que le pic de recul diminue avec l'augmentation de moment de transfert ce qui indique l'influence de ce dernier sur la région de recul.

Chapitre 4

Étude des effets de l'orthogonalisation et du potentiel de courte portée

Dans le chapitre précédent nous avons étudié les effets de distorsion ainsi que les effets de l'interaction post-collisionnelle sur le calcul de la SETD. Ce chapitre sera consacré à l'étude de l'effet du potentiel de courte portée sur le calcul de la SETD et celui de l'orthogonalisation sur le calcul de la section efficace totale.

Dans la première partie on présentera les résultats obtenus à l'aide du modèle de BBK en tenant compte du potentiel de courte portée pour des cibles atomiques et moléculaires. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle (noté BBKSR) seront comparés à ceux correspondant aux modèles BBK et BBKDW.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on s'intéressera au modèle Born1 avec orthogonalisation (noté OCW) qui a été appliqué dans un premier temps à des cibles atomiques par Bartlett et al[49]. Notre étude sera étendue à des cibles moléculaires qui nécessitent davantage de temps de calcul à cause de la moyenne sur les angles d'Euler.

4.1 Effet du potentiel de courte portée

4.1.1 Description de l'état initial

Dans notre étude, le modèle à une particule a été utilisé pour étudier le processus d'ionisation, l'état initial s'écrit par conséquent comme suit :

$$\Psi(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \phi(\vec{r}_0)\varphi_i(\vec{r}_1) \quad (4.1)$$

où $\phi(\vec{r}_0) = e^{i\vec{k}_0\vec{r}_0}$ est une onde plane représentant l'électron incident et $\varphi_i(\vec{r}_1)$ représente l'état lié correspondant à l'électron actif dans l'orbitale i .

La description de l'état initial de l'atome d'argon et la molécule de Méthane a été détaillée dans le chapitre précédent. On rappelle que les cibles moléculaires de type XH_n étudiées dans le cadre de ce travail sont décrites par des fonctions d'onde mono-centriques développées sur une base de fonctions Slater de la forme : $Nr^{n-1}e^{-er}$

On rappelle ci-dessous brièvement les bases utilisées dans le cas des molécules NH_3 et H_2O

Molécule d'ammoniac NH_3

La molécule NH_3 ($Z = 10$) est composée d'un atome d'azote ($Z = 7$) et trois atomes d'Hydrogène ($Z = 1$). Sa configuration électronique s'écrit : $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 1e^4$

L'orbitale $1e$ est une orbitale dégénérée et notée en réalité $(1e_x, 1e_y)$

Les énergies d'ionisation de ses orbitales sont données par :

	$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1e$
Énergie d'ionisation (a.u)	15.5222	1.1224	0.4146	0.5956

Les orbitales moléculaires (OM-CLOA) de la molécule NH_3 sont représentées par les fonctions d'onde mono-centriques de Moccia[54]. Ces fonctions d'ondes, calculées de façon self consistante variationnelle, sont données dans le Tableau (4.1) .

n	l	m	ϵ	a				
				$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1e_{1x}$	$1e_{1y}$
1	0	0	11.000	0.06572	0.01157	0.0605		
1	0	0	6.400	0.93704	-0.23268	-0.06461		
2	0	0	1.750	-0.01261	0.75114	0.24313		
2	0	0	1.280	0.00524	0.12576	-0.14177		
2	0	0	2.560	0.01545	0.14793	0.07510		
3	2	0	1.600	0.00002	-0.07830	-0.01440		
3	2	0	2.350	-0.00006	0.00659	-0.00699		
2	1	0	1.340	-0.00164	-0.14357	0.95405		
2	1	0	1.990	0.00393	-0.01826	-0.29504		
2	1	0	2.900	-0.00355	-0.00938	0.40188		
4	3	0	2.000	0.00011	0.04992	-0.04098		
4	3	-3	2.000	-0.00020	0.08013	0.02420		
3	2	1	1.600				-0.18794	
3	2	1	2.350				0.03710	
3	2	-2	1.600				-0.22929	
3	2	-2	2.350				0.05282	
2	1	1	1.340				1.00304	
2	1	1	1.990				-0.28579	
2	1	1	2.900				0.31169	
4	3	1	2.000				-0.04008	
4	3	-2	2.000				0.06080	
3	2	-1	1.600					-0.18794
3	2	-1	2.350					0.03710
3	2	2	1.600					-0.22929
3	2	2	2.350					0.05282
2	1	-1	1.340					1.00304
2	1	-1	1.990					-0.28579
2	1	-1	2.900					0.31169
4	3	-1	2.000					-0.04008
4	3	2	2.000					0.06080

TABLE 4.1 – Paramètres des fonctions d’onde de Moccia pour la molécule NH_3

Molécule d'eau H₂O

La molécule H₂O ($Z = 10$) est composée d'un atome d'Oxygène ($Z = 8$) et deux atomes d'Hydrogène ($Z = 1$). Sa configuration électronique s'écrit : $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$

Les énergies d'ionisation de ses orbitales sont données par :

	$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$
Énergie d'ionisation (a.u)	20.5249	1.3261	0.5561	0.6814	0.4954

Les fonctions d'ondes, calculées de la même façon que pour NH₃, sont données dans le Tableau (4.2).

4.1.2 Modèle de BBKSR

Le modèle de BBKSR est une extension du modèle de BBK où l'état final est représenté par :

$$\Psi_f(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \varphi_c(\vec{k}_a, \vec{r}_0) \varphi_c(\vec{k}_b, \vec{r}_1) C(\alpha_{01}, \vec{k}_{ab}, \vec{r}_{01}) \quad (4.2)$$

comme dans le modèle de BBK. Cependant, l'interaction entre l'électron et la cible n'est plus purement coulombienne mais inclut en plus le potentiel de courte portée[67].

On calcule le potentiel à courte portée comme le cas du modèle 1DW (voir Chapitre 2). Le potentiel d'interaction s'écrit alors :

$$V(\vec{r}_0, \vec{r}_1) = \frac{1}{r_{01}} + U_i(r_0) = \frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_0} + V_{cp}(r_0) \quad (4.3)$$

$V_{cp}(r_0)$ est le potentiel de courte portée calculé systématiquement de façon analytique. Un calcul analytique détaillé est donné dans l'annexe C.

n	l	m	ϵ	a				
				$1a_1$	$2a_1$	$3a_1$	$1b_2$	$1b_1$
1	0	0	12.600	0.05167	0.01889	-0.00848		
1	0	0	7.450	0.94656	-0.25592	0.08241		
2	0	0	2.200	-0.01708	0.77745	-0.30752		
2	0	0	3.240	0.02497	0.09939	-0.04132		
2	0	0	1.280	0.00489	0.16359	0.14954		
2	1	0	1.510	0.00107	0.18636	0.79979		
2	1	0	2.440	-0.00244	-0.00835	0.00483		
2	1	0	3.920	0.0027	0.02484	0.24413		
3	2	0	1.600	0.0000	0.00695	0.05935		
3	2	0	2.400	0.0000	0.00215	0.00396		
3	2	2	1.600	-0.0004	-0.06403	-0.9293		
3	2	2	2.400	0.0003	-0.00988	0.01706		
4	3	0	1.950	-0.0004	-0.02628	-0.01929		
4	3	2	1.950	-0.0008	-0.05640	-0.06593		
2	1	-1	1.510				0.88270	
2	1	-1	2.440				-0.07083	
2	1	-1	3.920				0.23189	
3	2	-1	1.600				0.25445	
3	2	-1	2.400				-0.01985	
4	3	-1	1.950				0.04526	
4	3	-3	1.950				-0.06381	
2	1	1	1.510					0.72081
2	1	1	2.440					0.11532
2	1	1	3.920					0.24859
3	2	1	1.600					0.05473
3	2	1	2.400					0.00403
4	3	1	1.950					0.00935
4	3	3	1.950					-0.02691

TABLE 4.2 – Paramètres des fonctions d'onde de Moccia pour la molécule H_2O

4.1.3 Résultats et discussion

On s'intéressera dans un premier temps à l'atome d'argon pour lequel il existe un large spectre de données expérimentales dont certaines restent encore non expliquées par la théorie. On considèrera également les molécules CH_4 , NH_3 et H_2O largement étudiées théoriquement et expérimentalement. Les résultats obtenus à l'aide du modèle BBKSR seront donc comparés à ceux trouvés à l'aide des modèles BBK et BBKDW décrits dans le chapitre 3. On s'intéressera en particulier aux situations qui ont montré un désaccord des modèles BBK et BBKDW avec l'expérience. Toutes les SETD sont réalisées dans une géométrie asymétrique coplanaire.

Les figures 4.1 et 4.2 représentent la SETD correspondant à l'ionisation de l'atome d'argon dans le cas des orbitales externe (3p) et interne (2p) réalisées dans des situations cinématiques différentes.

Sur la figure 4.1 on peut voir la SETD du processus (e,2e) de l'orbitale Ar(2p) correspondant à une énergie de diffusion $E_a = 8\text{keV}$, un angle de diffusion $\theta_a = 1.25^\circ$ et une énergie d'éjection $E_b = 150\text{eV}$, les résultats théoriques sont comparés avec des mesures expérimentales absolues[59]. La particularité de cette expérience est que le lobe de recul est plus grand que le lobe binaire, indiquant clairement le rôle important de l'ion résiduel. On voit clairement que le modèle BBK présente un très mauvais accord avec l'expérience où les deux lobes sont sous-estimés dans les deux régions, le modèle BBKSR améliore par contre significativement les résultats dans la région de recul. Le modèle BBKDW présente le meilleur accord avec l'expérience par rapport aux deux autres modèles, les données expérimentales sont en effet reproduites avec succès surtout dans la région de recul où l'accord est presque parfait. La région de recul semble nécessiter une étude plus détaillée ; l'introduction du potentiel de courte portée avec distorsion peut représenter une meilleure description du processus.

La figure 4.2 représente la SETD correspondant à la couche de valence Ar(3p) où l'électron projectile est détecté avec une énergie $E_a = 500\text{eV}$ et

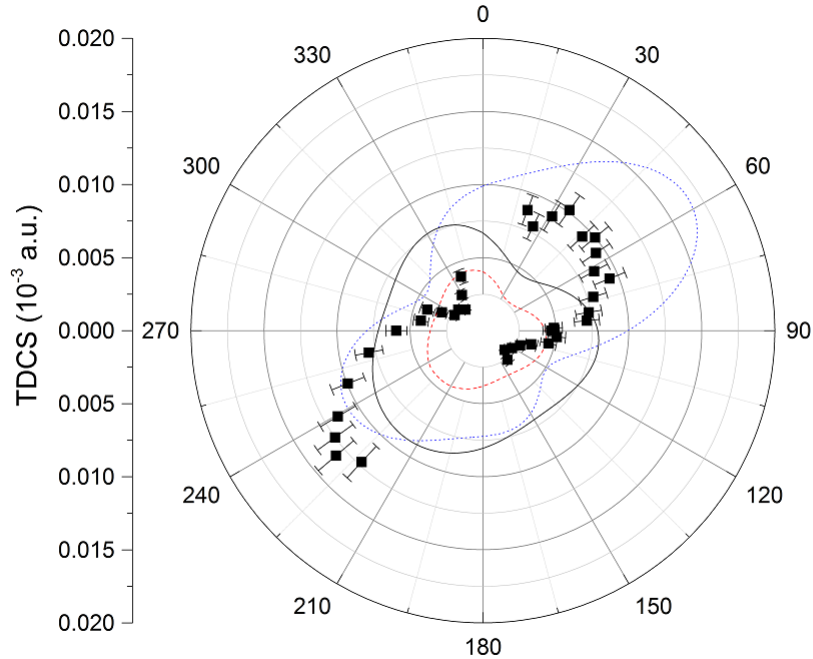


FIGURE 4.1 – Représentation polaire de la SETD absolue de l’orbitale 2p de l’atome Ar dans son état fondamental. L’électron diffusé avec une énergie $E_a = 8000eV$ est détecté avec un angle $\theta_a = 1.25^\circ$ en coïncidence avec l’électron éjecté d’énergie $E_b = 150eV$. Les modèles théoriques : i) BBK(ligne discrète), ii) BBKDW(ligne pointillée) et iii) BBKSR(ligne continue) sont comparés avec l’expérience (carrés pleins) [59].

un angle $\theta_a = 6^\circ$, l’électron éjecté est quant à lui détecté avec des énergies $E_b = 37eV$ et $74eV$ [58]. Comme les résultats expérimentaux sont relatifs, ils sont normalisés au modèle BBKSR dans la région du pic binaire. On observe que les deux modèles BBK et BBKSR reproduisent correctement la région binaire, l’allure de la SETD est qualitativement bien décrite et les pics sont bien localisés. La description de la région de recul montre cependant un accord moins bon. Le modèle BBK échoue complètement à reproduire la région de recul qui est clairement sous-estimée. Lorsqu’on introduit le potentiel de courte portée (BBKSR), les résultats sont plus ou

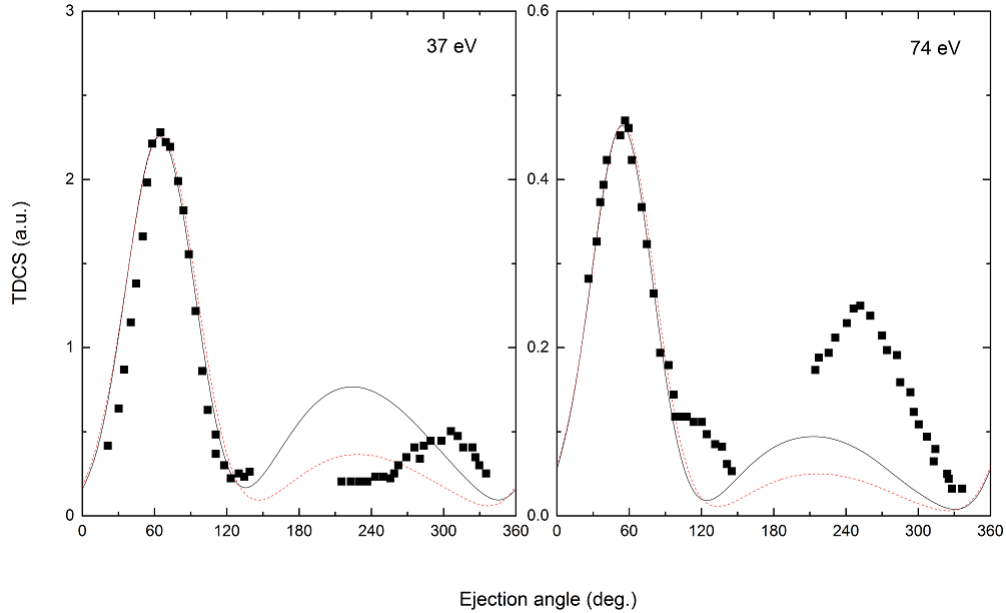


FIGURE 4.2 – Représentation de la SETD de l’orbitale 3p de l’atome Ar. L’électron diffusé avec une énergie $E_a = 500\text{eV}$ est détecté avec un angle $\theta_a = 6^\circ$ en coïncidence avec l’électron éjecté d’énergies $E_b = 37\text{eV}$ et 74eV . Les modèles théoriques : i) BBK (ligne discontinue) et ii) BBKSR (ligne continue) sont comparés avec l’expérience (carrés pleins) [58]

moins améliorés. On constate que le pic de recul est reproduit mais pas correctement localisé. Il faut noter que les modèles BBK et BBKSR ne contiennent pas les effets de distorsion. Un modèle comme BBKDW avec la contribution du potentiel de courte portée pourrait mieux décrire cette situation expérimentale. On peut conclure dans un premier temps que le potentiel de courte portée joue un rôle non négligeable dans la région de recul.

On considère à présent le cas de petites molécules, à savoir CH_4 , NH_3 et H_2O ayant déjà été étudiées à l’aide de modèles assez puissants qui n’ont pas réussi à expliquer toutes les expériences. Il faut noter que ces molécules

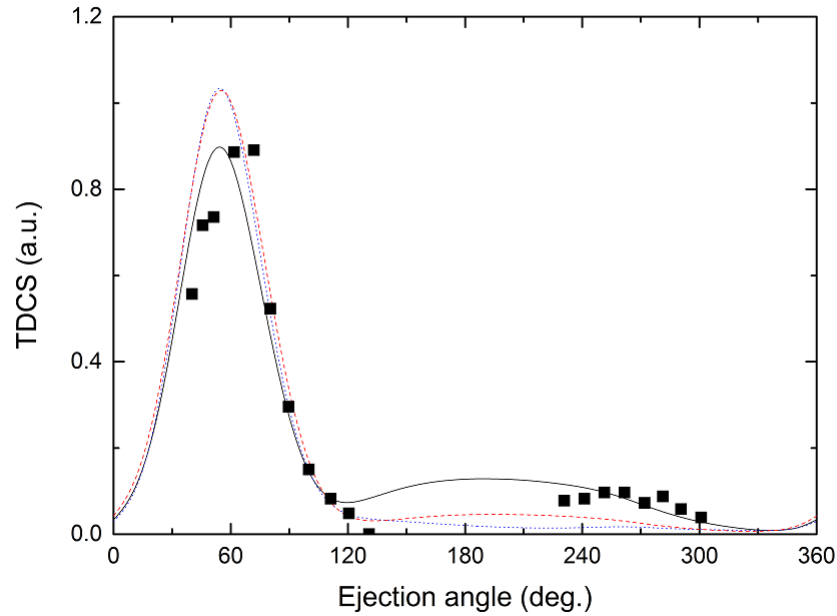


FIGURE 4.3 – Représentation de la SETD de l’orbitale $1t_2$ de CH_4 . L’électron projectile avec une énergie $E_0 = 250\text{eV}$ est diffusé avec un angle $\theta_a = 10^\circ$ en coïncidence avec l’électron éjecté d’énergie $E_b = 50\text{eV}$. Les modèles théoriques : i) BBK (ligne discontinue) et ii) BBKDW (ligne pointillée) et iii) BBKSR (ligne continue) sont comparés avec l’expérience (carrés pleins) [51]

ont le même nombre d’électrons avec différents nombres d’atomes exhibant différentes géométries, leurs orbitales moléculaires sont ainsi décrites par différents groupes de symétrie.

On s’intéresse au début de cette discussion aux expériences réalisées récemment sur la molécule CH_4 par Isik et al.[51] avec une énergie d’incidence $E_0 = 250\text{eV}$, un angle de diffusion $\theta_a = 10^\circ$ et 20° et une énergie d’éjection $E_b = 50\text{eV}$. Nos résultats théoriques à l’aide des modèles BBK, BBKDW et BBKSR sont représentés en échelle absolue alors que les mesures expérimentales relatives sont normalisées au modèle BBKSR. On rap-

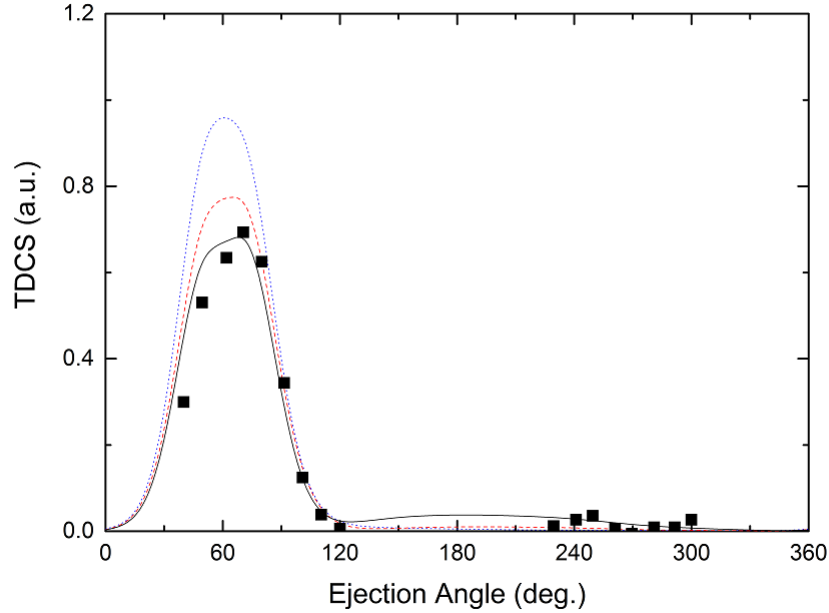


FIGURE 4.4 – Même chose que la figure 4.3 mais avec $\theta_a = 20^\circ$

pelle que le modèle à priori le plus puissant BBKDW n'a pu reproduire de façon satisfaisante la région de recul pour ces deux situations. On peut voir dans le cas $\theta_a = 10^\circ$ (correspondant à un moment de transfert $K = 0.9a.u$) que la position du pic binaire est bien reproduite avec les trois modèles, les amplitudes de BBK et BBKDW sont très proches et surestiment nettement celle de BBKSR. Qualitativement parlant, on peut dire que l'allure de la SETD dans cette région est bien reproduite pour les trois modèles. Cependant les modèles BBK et BBKDW ne sont pas en mesure de reproduire la région de recul, alors que BBKSR la décrit nettement mieux. On observe en effet un pic de recul en assez bon accord avec les données expérimentales.

La figure 4.4 représente la SETD dans les mêmes conditions que la figure 4.3 mais avec un angle de diffusion $\theta_a = 20^\circ$ (correspondant à un moment de transfert $K = 1.5a.u$). On observe que la région binaire est qualitativement

bien reproduite par les trois modèles où les pics pointent dans la même direction. Les amplitudes des trois modèles sont un peu différentes dans cette région, et les modèles BBK et BBKDW surestiment, comme dans le cas précédent, le modèle BBKSR. Le pic de recul expérimental est bien décrit par le modèle BBKSR alors que les deux autres modèles s'avèrent encore une fois en désaccord avec l'expérience dans cette région. Il faut indiquer que les données expérimentales pour ces cinématiques particulières sont très sensibles à la valeur du moment de transfert K , le pic est plus prononcé à 10^0 alors qu'il est pratiquement inexistant à 20^0 . On peut conclure que BBKDW ne joue aucun rôle dans la région de recul bien qu'il nécessite un temps de calcul plus considérable. Dans la suite, on discutera uniquement les modèles BBK et BBKSR.

On considère maintenant les expériences du groupe d'Orsay[43] réalisées sur la même molécule où les couches de valence externe $1t_2$ et interne $2a_1$ ont été étudiées. Dans ces mesures le projectile est diffusé avec une énergie $E_a = 500eV$ et un angle $\theta_a = 6^0$, l'électron éjecté est détecté avec une énergie $E_b = 74eV$. La SETD des deux orbitales est présentée dans la figure 4.5 où les résultats expérimentaux relatifs sont normalisés au modèle BBKSR. On peut déjà indiquer que les données expérimentales exhibent un large lobe de recul. Ceci est justifié par la valeur importante de moment de recul ($q = 2a.u$) qui signifie que l'ion résiduel participe activement au processus d'ionisation. La comparaison entre l'expérience et la théorie montre que dans la région binaire est bien reproduite par les deux modèles, les deux modèles théoriques donnent des résultats analogues et décrivent le processus de façon similaire. L'accord dans la région de recul n'est par contre pas aussi bon, le modèle BBK n'arrive pas du tout à décrire le processus bien qu'il tienne compte des effets post-collisionnels. Quant au modèle BBKSR il fournit un meilleur accord dans cette région. En effet un pic de recul important est reproduit pour les deux orbitales, ce qui signifie que le potentiel à courte portée contribue significativement dans cette région. Les résultats

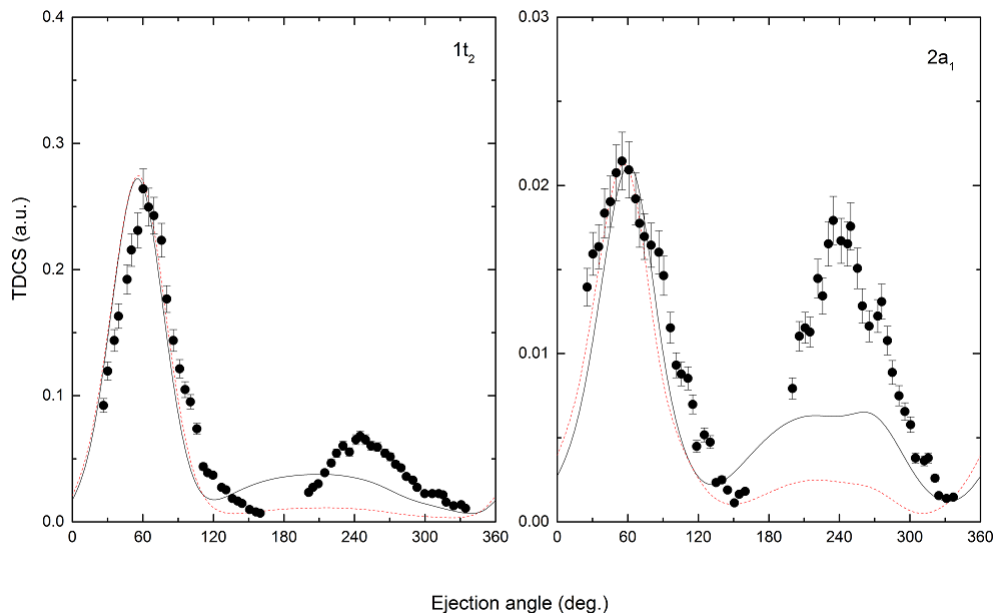


FIGURE 4.5 – Représentation de la SETD des orbitales $1t_2$ et $2a_1$ de CH_4 . L'électron diffusé avec une énergie $E_a = 500\text{eV}$ est détecté avec un angle $\theta_a = 6^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie $E_b = 74\text{eV}$. Les modèles théoriques : i) BBK (ligne discontinue) et ii) BBKSR (ligne continue) sont comparés avec l'expérience (carrés pleins) [43].

fournis par les deux modèles dans la région de recul restent néanmoins insuffisants et indiquent la nécessité de prise en considération d'autres effets pour expliquer le processus dans cette géométrie particulière.

On considère maintenant l'ionisation de la molécule NH_3 dans les mêmes conditions que pour CH_4 . La figure 4.6 représente une étude comparative entre nos modèles théoriques et l'expérience. Les résultats théoriques sont présentés en échelle absolue et les données expérimentales sont normalisées au BBKSR comme dans le cas de CH_4 . On observe que les deux modèles BBK et BBKSR présentent le même comportement dans la région binaire et sont en accord avec l'expérience. Il faut signaler cependant que la lar-

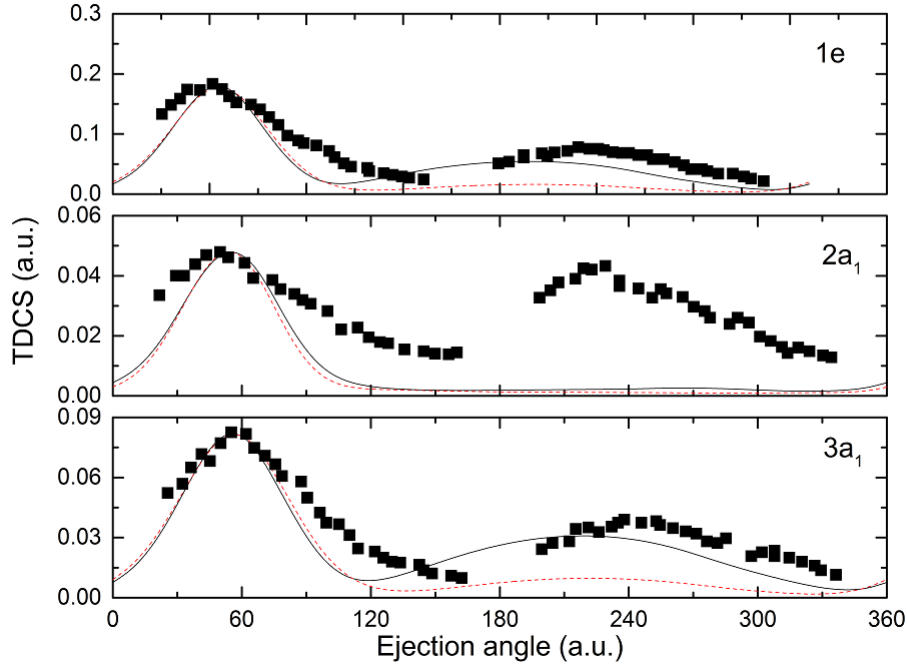


FIGURE 4.6 – Représentation de la SETD des orbitales $2a_1$, $3a_1$ et $1e$ de la NH_3 . L'électron diffusé avec une énergie $E_a = 500\text{eV}$ est détecté avec un angle $\theta_a = 6^\circ$ en coïncidence avec l'électron éjecté d'énergie $E_b = 74\text{eV}$. Les modèles théoriques : i) BBK (ligne discontinue) et ii) BBKSR (ligne continue) sont comparés avec l'expérience (carrés pleins) [43].

geur de lobe binaire n'est pas correctement reproduite, aucun modèle n'est d'ailleurs en mesure de la décrire jusqu'à présent. La région de recul exhibe un lobe très important qui n'est pas reproduit par BBK pour les trois orbitales. Le modèle BBKSR montre un meilleur accord dans la région de recul où le pic est bien reproduit dans les cas des orbitales $1e$ et $3a_1$. Cela indique clairement encore une autre fois l'importance du potentiel de courte portée dans la région de recul. On termine cette partie de la discussion par signaler que les positions des pics expérimentaux sont décalées vers les grands angles par rapport à la direction du moment de transfert dans le cas des deux molécules (CH_4 et NH_3), indiquant la contribution d'effets autres que

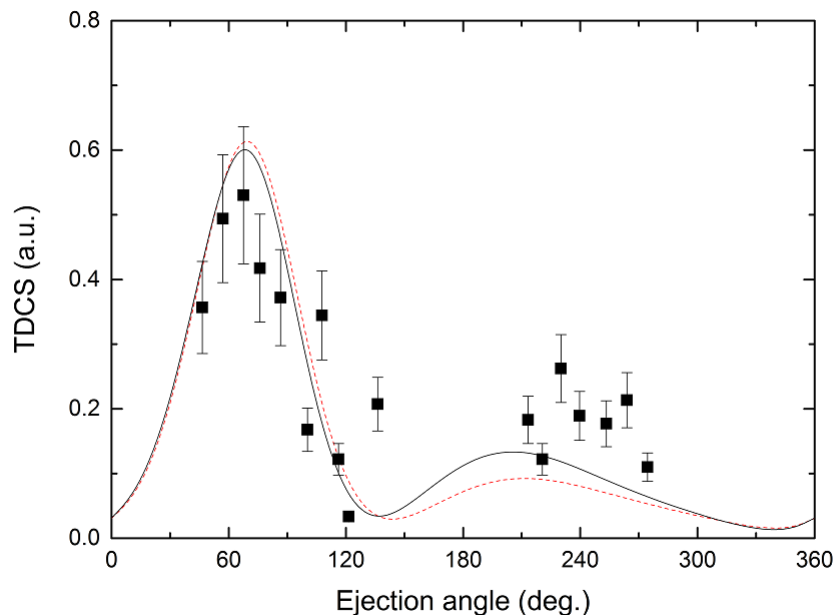


FIGURE 4.7 – Représentation de la SETD de l’orbitale $2a_1$ de H_2O . L’électron projectile avec une énergie $E_0 = 250eV$ est diffusé avec un angle $\theta_a = 6^\circ$ en coïncidence avec l’électron éjecté d’énergie $E_b = 10eV$. Les modèles théoriques : i) BBK (ligne discontinue) et ii) BBKSR (ligne continue) sont comparés avec l’expérience (carrés pleins) [68].

ceux de premier ordre. Ces positions ont été prédites par nos trois modèles théoriques où les effets post collisionnels sont systématiquement pris en considération dans l’état final.

Finalement on étudie la SETD de la molécule H_2O où l’expérience a été réalisée avec une énergie relativement basse. Le projectile d’énergie $E_a = 250eV$ est diffusé avec un angle de diffusion $\theta_a = 15^\circ$ et l’électron éjecté est détecté avec une énergie $E_b = 10eV$ [68]. Une étude préalable de la cible dans ces conditions particulières a montré que le modèle BBK est capable de bien décrire la région binaire ainsi que la région de recul (sauf pour la couche interne $2a_1$). Ceci a été attribué au fait que le régime de collision

est très proche des conditions de Bethe-Ridge où le moment de transfert est totalement absorbé par l'électron éjecté ($k_b = K$), ce qui signifie que l'influence de l'ion résiduel n'est pas considérable. Par contre, la cinématique utilisée pour CH_4 et NH_3 est très loin du régime de Bethe-Ridge car les valeurs de K et k_b sont très différentes. Comme l'ionisation des couches externes est très bien décrite par les modèles BBK et 1CW, on s'intéresse à présent uniquement à la couche interne $2a_1$, en appliquant les modèles BBK et BBKSR. On remarque dans la figure 4.7 que BBK n'arrive pas du tout à reproduire la région du lobe de recul. Ceci permet déjà de conclure pour cette couche interne qu'en plus des effets post-collisionnels, d'autres effets doivent être introduits. Lorsqu'on applique BBKSR, les résultats sont nettement améliorés dans la région de recul, où on observe un lobe de recul important par rapport aux résultats de BBK. Cette contribution reste toujours insuffisante pour reproduire l'expérience, les effets de distorsions pourraient probablement améliorer les résultats. On peut conclure, à partir des différentes situations étudiées ci dessus, que la contribution du potentiel de courte portée joue un rôle essentiel dans la région de recul.

4.2 Effet de l'orthogonalisation

4.2.1 Modèle de l'onde coulombienne orthogonalisée OCW

Dans ce modèle on représente les électrons incident et diffusé par une onde plane et l'électron éjecté par une onde coulombienne orthogonalisée à la fonction d'onde de l'électron actif. Ce modèle a été appliqué dans un premier temps par Bartlett et Stelbovics[49] sur des cibles atomiques pour le calcul de la section efficace totale. L'orthogonalisation se fait de la façon suivante :

$$|\varphi_c^\perp\rangle = |\varphi_c\rangle - \sum_j \langle \varphi_j | \varphi_c \rangle |\varphi_j\rangle \quad (4.4)$$

ce modèle est valide seulement si les états de la cible sont orthonormés comme c'est le cas des fonctions d'onde de Clementi[53] pour les atomes et les fonctions d'onde de Moccia[54] pour les molécules.

On s'est proposé d'étendre ce modèle à de petites molécules de type XH_n , à savoir H_2O , CH_4 et NH_3 , en utilisant l'approche monocentrique pour calculer la section totale.

On rappelle que le calcul de la section efficace totale conduit à huit intégrales successives sur la section efficace triplement différentielle, trois pour les angles d'Euler, deux pour les angles d'éjection, deux pour les angles de diffusion et une pour l'énergie :

$$\sigma_T = \int dE \int d\Omega_a \int d\Omega_b \int \sigma^{(4)}(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega_e \quad (4.5)$$

Nous avons pu venir à bout de ces calculs grâce aux facilités dont nous avons bénéficié au supercomputer de l'université Lomonosov-Moscow[69].

4.2.2 Résultats et discussion

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'orthogonalisation sur le calcul de la section efficace totale dans le cas des petites molécules CH_4 , NH_3 et H_2O , en comparant les résultats obtenus avec les résultats du modèle 1CW et les données expérimentales.

On commence dans un premier temps avec l'atome de Néon qui a déjà été étudié, les résultats obtenus avec 1CW et OCW sont représentés pour des énergies d'incidence variant jusqu'à 5keV. Cet atome contient, signalons le, dix électrons comme les cibles moléculaires choisies dans ce travail. On observe dans la figure 4.8 que les résultats sont très bien améliorés avec le modèle OCW et montrent un très bon accord avec l'expérience[70, 71] en particulier pour des basses énergies où les modèles du premier ordre généralement échouent. Le pic est bien reproduit avec OCW et la position du maximum est bien décrite. La section efficace correspondant au modèle 1CW surestime considérablement l'expérience pour des basses énergies,

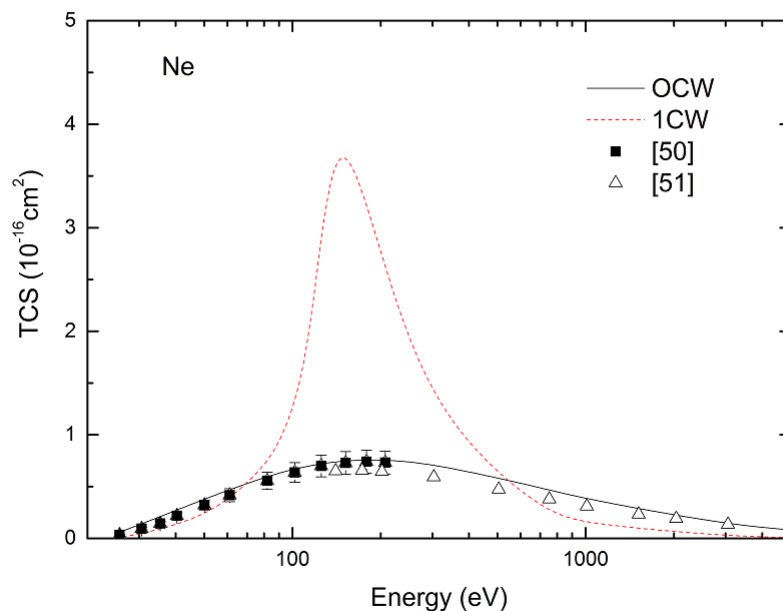


FIGURE 4.8 – Variation de la SET en fonction de l'énergie incidente pour l'atome Ne. Les modèles théoriques : i) OCW (ligne continue) et ii) 1CW (ligne discontinue) sont comparés avec l'expérience (carrés pleins) [70].

comme cela était prévisible. On peut conclure que l'effet d'orthogonalisation semble extrêmement important pour reproduire l'amplitude surtout dans la région du pic.

On considère maintenant l'ionisation de la molécule H_2O . Comme l'orbitale $1a_1$ est fortement liée au noyau, sa contribution est négligée puisqu'elle est insensible au processus. La section efficace totale de la molécule est obtenue en faisant la somme des contributions de chaque orbitale. Avant de présenter la SET pour la molécule, on présente dans la figure 4.9 séparément les contributions de chaque orbitale. On remarque que la SET diminue lorsqu'on applique l'orthogonalisation, la couche interne $2a_1$ se montre la plus sensible à l'orthogonalisation où l'amplitude est divisée pratiquement par

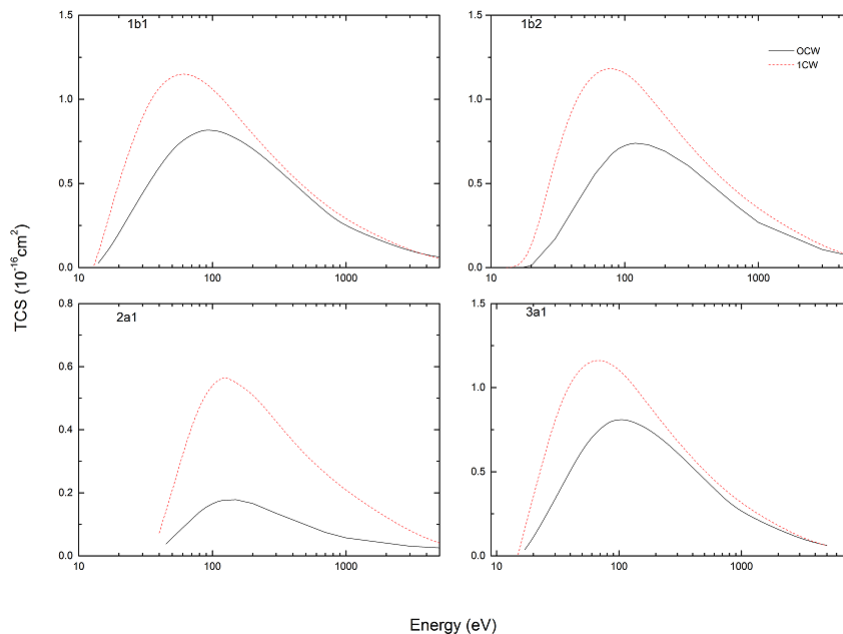


FIGURE 4.9 – Représentation de la SET théorique des orbitales moléculaires individuelles de la molécule H_2O : i) modèle OCW (ligne continue) et ii) modèle 1CW (ligne discontinue).

quatre. La diminution pour les autres orbitales est moins importante.

Dans la figure 4.10 on représente la SET de l'ionisation de H_2O dans une gamme d'énergie allant jusqu'à 5keV. On observe que les calculs sans orthogonalisation (ligne discontinue) surestiment, comme il était prévisible, largement l'expérience[72–75] pour des basses énergies et surtout dans la région du pic. Lorsqu'on applique l'orthogonalisation, les résultats sont considérablement améliorés. Pour les basses énergies nos résultats théoriques sont en effet en très bon accord avec l'expérience et l'amplitude est bien reproduite, le pic est également bien localisé. Pour des hautes énergies les deux modèles convergent et donnent des résultats similaires.

La SET, dans le cas de NH_3 , est présentée dans la figure 4.11 et com-

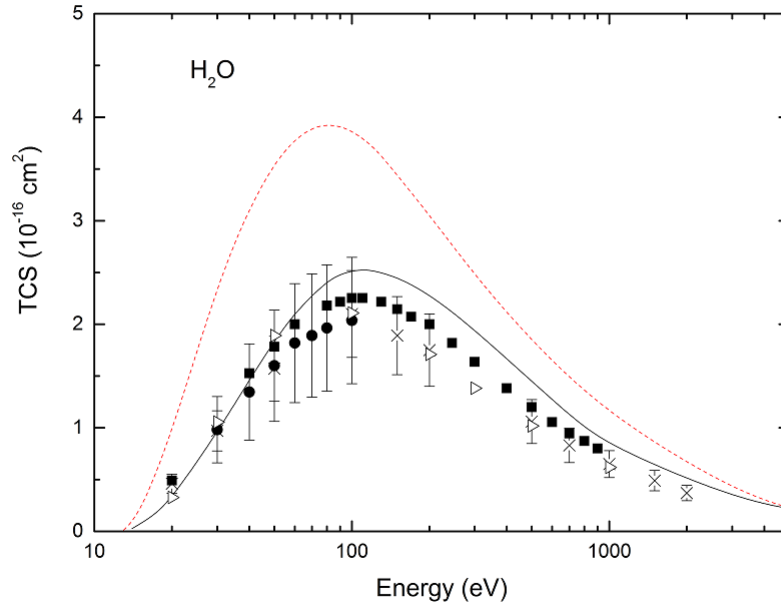


FIGURE 4.10 – Représentation de la SET de H_2O . Les modèles théoriques : i) modèle 1CW (ligne discontinue) et ii) modèle OCW (ligne continue) sont comparés avec les expériences de Shuttan et al.[72] (cercle solides), Khare and Meath [73] (triangles vide), Djuric et al.[74] (carrés pleins) et Straub et al.[75] (croix).

parée avec l'expérience. La contribution de la couche $1a_1$, très fortement liée, est négligée comme le cas de H_2O . On observe que l'orthogonalisation implique une grande amélioration. L'amplitude de la SET est réduite et rend les résultats théoriques très proches de l'expérience[76–78], en particulier, pour les basses énergies l'accord est nettement meilleur. L'amplitude du maximum reste encore un peu élevée par rapport à l'expérience. Aux hautes énergies les résultats de 1CW diminuent rapidement et l'expérience est bien reproduite. On peut indiquer que l'allure de la SET est en meilleur accord avec l'expérience lorsque l'orthogonalisation est appliquée.

Sur la figure 4.12, on présente nos ultimes résultats pour la molécule

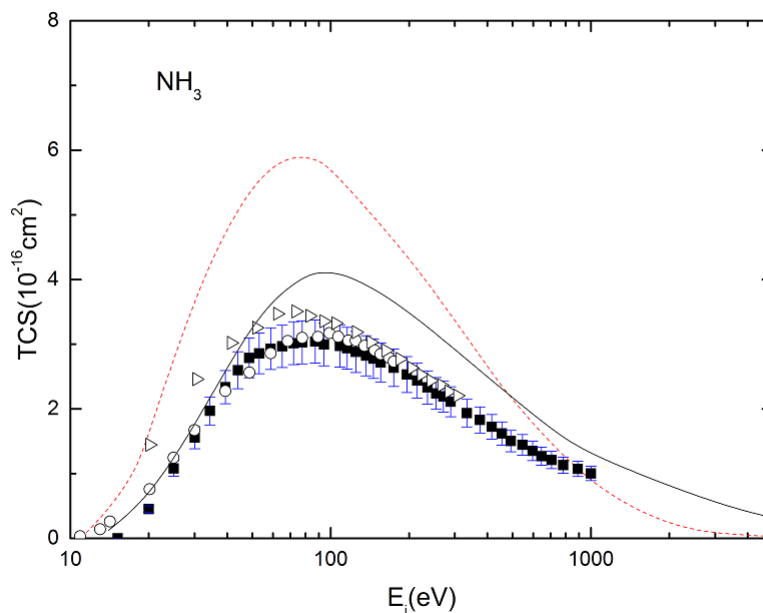


FIGURE 4.11 – Représentation de la SET de NH_3 . Les modèles théoriques : i) modèle 1CW (ligne discontinue) et ii) modèle OCW (ligne continue) sont comparés avec les expériences de Crowe and McConkey [65] (cercle ouverts), Djuric et al. [76] (triangles ouverts) et Rao et Srivastava [77] (carrés pleins).

CH_4 . Les calculs, à l'aide du modèle OCW, sont encore en assez bon accord avec l'expérience [79, 80]. A basse énergie OCW est plus proche de l'expérience et le maximum est bien localisé, au contraire du modèle 1CW dont les résultats sont en très mauvais accord avec les données expérimentales. Pour les hautes énergies la SET correspondant à OCW diminue plus rapidement à zéro et converge vers 1CW.

Pour conclure, on peut dire que notre modèle OCW améliore très bien la SET aux basses énergies dans le cas des petites molécules étudiées dans le présent travail. Il arrive à reproduire l'essentiel de l'allure donnée par l'expérience et réussit à améliorer la région du pic aux basses énergies, qui

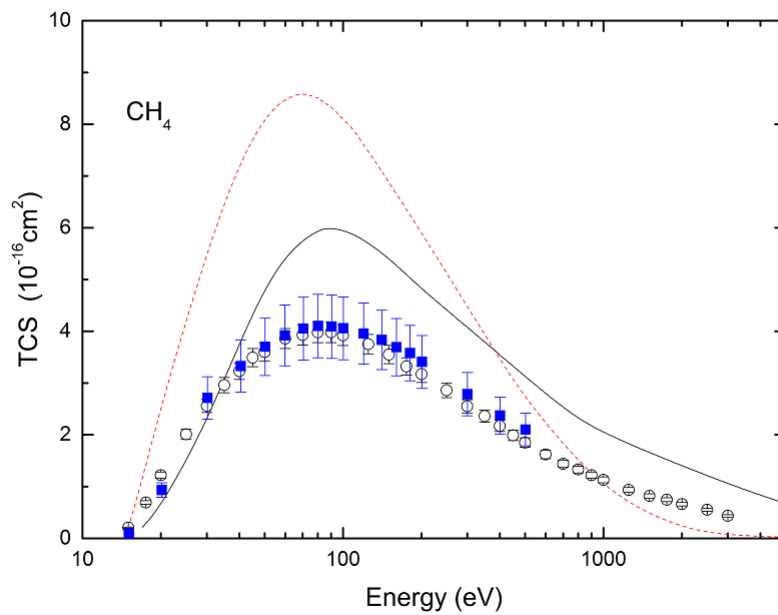


FIGURE 4.12 – Représentation de la SET de CH₄. Les modèles théoriques : i) modèle 1CW (ligne discontinue) et ii) modèle OCW (ligne continue) sont comparés avec les expériences de Orient and Srivastava[79] (cercle ouverts) et Nishimura et Tawara[80] (carrés pleins).

constitue le défaut principal des modèles de premier ordre.

Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons appliqué plusieurs modèles pour étudier le processus $(e,2e)$ de quelques atomes (He, Ne et Ar) et molécules (CH_4 , NH_3 et H_2O).

Trois nouveaux modèles, tenant compte de plusieurs effets physiques, ont été ainsi introduits. Le premier modèle noté 1DW qui est en fait le plus simple, est un modèle de premier ordre qui tient compte de la distorsion de l'électron éjecté sous l'effet de l'ion résiduel. Les deux autres modèles plus complexes notés BBKDW et BBKSR, tiennent compte des effets de distorsion et du potentiel de courte portée.

Nous avons d'abord observé que le modèle 1DW est incapable de reproduire généralement le pic de recul, cela n'est pas surprenant étant donné qu'il représente un modèle de premier ordre qui n'inclut pas tous les phénomènes physiques présents dans la réaction.

Le modèle BBKDW où les effets post-collisionnels et les effets de distorsion sont inclus simultanément, arrive à fournir le meilleur accord avec l'expérience dans le cas de cibles atomiques. En effet, ce modèle améliore nettement la région binaire et reproduit de façon satisfaisante la région de recul dans le cas de l'atome d'argon où les résultats sont en bon accord avec les mesures expérimentales absolues. Dans le cas de cibles moléculaires, l'accord avec l'expérience est loin d'être bon. On note à cet effet que le modèle présente qualitativement la même allure que les autres modèles (BBK et BBKSR) dans la région binaire et semble bien décrire le processus dans

cette région, comme c'est le cas de la molécule CH_4 . Des différences nettes en amplitude sont quand même observées en comparant avec les autres modèles, ces différences ne peuvent être jugées que par la disponibilité de données expérimentales absolues. Malheureusement, le modèle n'arrive pas du tout à reproduire la région de recul, on remarque en effet que le pic de recul observé par l'expérience est pratiquement inexistant. En plus de cet échec, ce modèle nécessite des moyens informatiques très importants.

Lorsqu'on applique le modèle BBKSR, les résultats sont clairement améliorés dans la région de recul dans le cas des expériences réalisées sur CH_4 à basse énergie. Les résultats sont moins bons dans le cas d'autres cibles moléculaires comme NH_3 et H_2O mais représentent une meilleure description du processus par rapport au modèle BBKDW. Il semble ainsi que le potentiel de courte portée qui est généralement négligé dans le traitement théorique, joue un rôle important dans la région de recul. Une combinaison simultanée de BBKDW et BBKSR pourrait à priori améliorer les résultats théoriques, nous essayons dans le proche futur de concrétiser cette idée .

Pour la section efficace totale nous avons présenté un modèle amélioré de premier ordre (OCW) pour quelques petites molécules. Ce modèle consiste à orthogonaliser l'état final à tous les états occupés de la cible. Nous avons remarqué que le modèle engendre une amélioration spectaculaire des résultats par rapport à l'ancien modèle (1CW) qui surestime en général la SET pour les basses énergies. Le modèle OCW est capable de reproduire l'amplitude de la SET à basses énergies , au moins dans le cas de petites molécules considérées dans ce travail, où le pic de la SET est correctement décrit et bien localisé. En bref, ce modèle arrive à reproduire l'essentiel de l'allure de la SET dans la quasi totalité des régions énergétiques.

Annexe A

Calcul des amplitudes de diffusion pour le modèle d'onde plane

Nous avons démontré au chapitre 2 que l'amplitude de diffusion dans l'approximation Born1 et dans le cadre du modèle à un électron actif s'écrit

$$f = -\frac{2}{K^2} \left\langle \phi_b \left| e^{i\vec{K}\vec{r}} - 1 \right| \varphi_{nlm} \right\rangle \quad (\text{A.1})$$

Dans le modèle de l'onde plane, l'électron éjecté est représenté par une onde plane telle que

$$\phi_b(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_b\vec{r}} \quad (\text{A.2})$$

La fonction d'onde représentant l'électron de la cible de forme Slater s'écrit :

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = N_n r^{n-1} e^{-er} Y_l^m(\Omega) \quad (\text{A.3})$$

avec $N_n = \sqrt{\frac{(2\epsilon)^{2n+1}}{(2n)!}}$.

Par conséquent, il faut évaluer l'élément de matrice :

$$\begin{aligned} I &= \left\langle \phi_b \left| e^{i\vec{K}\vec{r}} \right| \varphi_{nlm} \right\rangle \\ &= \frac{N_n}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{i(\vec{K}-\vec{k}_b)\vec{r}} r^{n-1} e^{-\epsilon r} Y_l^m(\Omega) d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

En utilisant la relation :

$$\int e^{i\vec{q}\vec{r}} r^{n-1} e^{-\epsilon r} Y_l^m(\Omega) d\vec{r} = 4\pi(2i)^l l! q^l Y_l^m(\Omega_q) \left(-\frac{d}{d\epsilon}\right)^{n-l} \left[\frac{1}{(q^2 + \epsilon^2)^{l+1}} \right] \quad (\text{A.5})$$

avec $\vec{q} = \vec{K} - \vec{k}_b$, l'équation (A.4) devient :

$$I = \frac{N_n}{(2\pi)^{3/2}} 4\pi(2i)^l l! q^l Y_l^m(\Omega_q) \left(-\frac{d}{d\epsilon}\right)^{n-l} \left[\frac{1}{(q^2 + \epsilon^2)^{l+1}} \right] \quad (\text{A.6})$$

il faut donc calculer la dérivée par rapport à ϵ . En utilisant la relation générale de la dérivée pour une fonction composée $f(x) = F(y)$ avec $y = \varphi(x)$ [81]

$$\frac{d^n f(x)}{dx^n} = \sum_{i_1, i_2, \dots} \frac{n!}{i_1! i_2! \dots} \frac{d^m F(y)}{dy^m} \left(\frac{y^{(1)}}{1!}\right)^{i_1} \left(\frac{y^{(2)}}{2!}\right)^{i_2} \dots \quad (\text{A.7})$$

avec $i_1 + 2i_2 + 3i_3 \dots = n$ et $m = i_1 + i_2 + \dots$

dans notre cas $x \rightarrow \epsilon$, $n \rightarrow n - l$, $y(\epsilon) = (\vec{K} - \vec{k}_b)^2 + \epsilon^2$, $F(y) = \frac{1}{y^{l+1}}$, $y^{(1)}(\epsilon) = 2\epsilon$ et $y^{(2)}(\epsilon) = 2$, donc

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d}{d\epsilon}\right)^{n-l} \left[\frac{1}{(q^2 + \epsilon^2)^{l+1}} \right] &= (-1)^{n-l} \sum_{i_1, i_2} \frac{(n-l)!}{i_1! i_2!} \frac{d^m F(y)}{dy^m} (2\epsilon)^{i_1} \\ &= (-1)^{n-l} \sum_{i_1, i_2} \frac{(n-l)!}{i_1! i_2!} \frac{(-1)^m (l+m)!}{l! y^{l+1+m}} (2\epsilon)^{i_1} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

on a $i_1 + 2i_2 = n - l \Rightarrow i_1 = n - l - 2i_2$ et $m = i_1 + i_2 = n - l - i_2$, alors

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{d}{d\epsilon} \right)^{n-l} \left[\frac{1}{(q^2 + \epsilon^2)^{l+1}} \right] \\ &= (-1)^{n-l} \sum_{i_2} \frac{(n-l)!}{(n-l-2i_2)!i_2!} \frac{(-1)^{n-l-i_2}(n-i_2)!}{l!y^{n+1-i_2}} (2\epsilon)^{n-l-2i_2} \\ &= \frac{(n-l)!}{l!} (2\epsilon)^{n-l} \sum_{j=0}^{[(n-l)/2]} \frac{(-1)^j(n-j)!}{(n-l-2j)!j!} \frac{1}{y^{n+1-j}(2\epsilon)^{2j}} \quad (\text{A.9}) \end{aligned}$$

Insérant cette équation dans l'équation (A.6), on obtient :

$$\begin{aligned} I &= \sqrt{\frac{(2\epsilon)^{2n+1}}{(2n)!}} \sqrt{\frac{2}{(\pi)}} (2i)^l q^l Y_l^m(\Omega_q) (n-l)! \\ & \quad \frac{(2\epsilon)^{n-l}}{(q^2 + \epsilon^2)^{n+1}} \sum_{j=0}^{[(n-l)/2]} \frac{(-1)^j(n-j)!}{(n-l-2j)!j!} \frac{(q^2 + \epsilon^2)^j}{(2\epsilon)^{2j}} \quad (\text{A.10}) \end{aligned}$$

par exemple pour l'orbitale 1s :

$$I = \sqrt{\frac{(2\epsilon)^3}{(2)!}} \sqrt{\frac{2}{(\pi)}} Y_0^0(\Omega_q) \frac{2\epsilon}{(q^2 + \epsilon^2)^2} = \frac{\sqrt{2^3\epsilon^5}}{\pi(q^2 + \epsilon^2)^2} \quad (\text{A.11})$$

Annexe B

Calcul de la transformée de Fourier-Coulomb

Le problème consiste à calculer de façon analytique l'élément de matrice suivant :

$$T_{nlm}(\vec{K}, \vec{k}) = \langle \varphi_c | e^{i\vec{K}\vec{r}} | \varphi_{nlm} \rangle = \int \varphi_c^*(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} \varphi_{nlm}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\varphi_c(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{\pi\alpha/2} \Gamma(1+i\alpha) {}_1F_1(-i\alpha, 1, -i(kr + \vec{k}\vec{r})) \quad (\text{B.2})$$

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = N_n r^{n-1} e^{-er} Y_l^m(\Omega) \quad (\text{B.3})$$

où $\alpha = \frac{1}{k}$.

En utilisant la propriété de fonctions hypergéométriques confluentes[82] :

$${}_1F_1(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} \int_0^1 t^{a-1} (1-t)^{b-a-1} e^{zt} dt \quad (\text{B.4})$$

alors :

$${}_1F_1(i\alpha, 1, i(kr + \vec{k}\vec{r})) = \frac{1}{\Gamma(i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)} \int_0^1 t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} e^{i(kr + \vec{k}\vec{r})t} dt \quad (\text{B.5})$$

En remplaçant cette équation dans l'équation (B.1) on obtient :

$$T_{nlm}(\vec{K}, \vec{k}) = \frac{e^{\pi\alpha/2}}{(2\pi)^{3/2}} \Gamma(1 - i\alpha) N_n \frac{1}{\Gamma(i\alpha)\Gamma(1 - i\alpha)} \int_0^1 t^{i\alpha-1} (1-t)^{-i\alpha} dt \int r^{n-1} e^{-(\epsilon-ikt)r} Y_l^m(\Omega) e^{((\vec{K}-\vec{k})+\vec{k}t)\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{B.6})$$

on pose $\beta = \epsilon - ikt$ et $\vec{q} = (\vec{K} - \vec{k}) + \vec{k}t$ et en utilisant la transformée de Fourier

$$\int e^{i\vec{q}\vec{r}} r^{n-1} e^{-\beta r} Y_l^m(\Omega) d\vec{r} = 4\pi (2i)^l l! q^l Y_l^m(\Omega_q) \left(-\frac{d}{d\beta}\right)^{n-l} \left[\frac{1}{(q^2 + \beta^2)^{l+1}} \right] \quad (\text{B.7})$$

d'après l'équation (A.9)

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{d}{d\beta}\right)^{n-l} \left[\frac{1}{(q^2 + \beta^2)^{l+1}} \right] \\ &= \frac{(n-l)!}{l!} (2\beta)^{n-l} \sum_{j=0}^{[(n-l)/2]} \frac{(-1)^j (n-j)!}{(n-l-2j)! j!} \frac{1}{y^{n+1-j} (2\beta)^{2j}} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

A l'aide du développement des harmoniques sphériques $Y_l^m(\Omega)$ [83]

$$\begin{aligned} Y_l^m(\Omega) &= (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta) \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} e^{im\phi} (1 - \cos^2\theta)^{m/2} \frac{d^m P_l(\cos\theta)}{d(\cos\theta)^m} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

où $P_l(x)$ sont les polynômes de Legendre et $P_l^m(x)$ sont les polynômes de Legendre associés.

$P_l(x)$ s'écrit comme :

$$P_l(x) = \sum_{s=0}^{[l/2]} \frac{(-1)^s (2l-1s)! x^{l-2s}}{2^l s! (l-s)! (l-2s)!} \quad (\text{B.10})$$

$$\Rightarrow P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \sum_{s=0}^{[(l-m)/2]} \frac{(-1)^s (2l-2s)! x^{l-m-2s}}{2^l s! (l-s)! (l-m-2s)!} \quad (\text{B.11})$$

Les harmoniques sphériques ($m \geq 0$) peuvent s'écrire :

$$Y_l^m(\Omega) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} (\sin \theta e^{i\phi})^m \sum_{s=0}^{[(l-m)/2]} \frac{(-1)^s (2l-2s)! (\cos \theta)^{l-m-2s}}{2^l s! (l-s)! (l-m-2s)!} \quad (\text{B.12})$$

et pour ($m < 0$) :

$$Y_l^{-|m|}(\Omega) = (-1)^{|m|} Y_l^{|m|*}(\Omega) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}} (\sin \theta e^{-i\phi})^{|m|} \sum_{s=0}^{[(l-|m|)/2]} \frac{(-1)^s (2l-2s)! (\cos \theta)^{l-|m|-2s}}{2^l s! (l-s)! (l-|m|-2s)!} \quad (\text{B.13})$$

En multipliant les deux membres par q^l , on obtient :

$$q^l Y_l^m(\Omega) = (-1)^{m\Theta(m)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}} q_{\perp}^{|m|} \sum_{s=0}^{[(l-|m|)/2]} \frac{(-1)^s (2l-2s)! q^{2s} q_z^{l-|m|-2s}}{2^l s! (l-s)! (l-|m|-2s)!} \quad (\text{B.14})$$

où $\Theta(m)$ est la fonction Heaviside et

$$q_{\perp} = \begin{cases} q_x + iq_y & \text{si } m \geq 0 \\ q_x - iq_y & \text{si } m < 0 \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

On développe à présent les termes dépendants de t comme :

$$\beta^{n-l-2j} = \sum_{j_1=0}^{n-l-2j} \binom{j_1}{n-l-2j} (\epsilon - ik)^{n-l-2j-j_1} (ik)^{j_1} (1-t)^{j_1} \quad (\text{B.16})$$

$$q^{2s} = \sum_{s_1=0}^s \sum_{s_2=0}^{s_1} \binom{s_1}{s} \binom{s_2}{s_1} (\vec{K} - \vec{k})^{2(s-s_1)} \left[2\vec{k}(\vec{K} - \vec{k}) \right]^{s_1-s_2} k^{2s_1} t^{s_1+s_2} \quad (\text{B.17})$$

$$q_z^{l-|m|-2s} = \sum_{s_3=0}^{l-|m|-2s} \binom{s_3}{l-|m|-2s} (K_z - k_z)^{l-|m|-2s-s_3} k_z^{s_3} t^{s_3} \quad (\text{B.18})$$

$$q_{\perp}^{|m|} = \sum_{m_1=0}^{|m|} \binom{m_1}{|m|} (K_{\perp} - k_{\perp})^{|m|-m_1} k_{\perp}^{m_1} t^{m_1} \quad (\text{B.19})$$

$$q^2 + \beta^2 = A - Bt = A(1 - \omega t) \quad (\text{B.20})$$

avec $A = (\vec{K} - \vec{k})^2 + \epsilon^2$, $B = 2(k^2 - \vec{K}\vec{k} + i\epsilon k)$ et $\omega = \frac{B}{A}$.

L'équation (B.6) devient donc :

$$\begin{aligned} T_{nlm}(\vec{K}, \vec{k}) &= \frac{e^{\pi\alpha/2}}{(2\pi)^{3/2}} \Gamma(1 - i\alpha) N_n \frac{1}{\Gamma(i\alpha)\Gamma(1 - i\alpha)} 4\pi i^l (n-l)! (-1)^{m\Theta(m)} \\ &\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}} \sum_{j=0}^{[(n-l)/2]} \sum_{j_1=0}^{n-l-2j} \sum_{m_1=0}^{|m|} \sum_{s=0}^{[(l-|m|)/2]} \sum_{s_1=0}^s \sum_{s_2=0}^{s_1} \sum_{s_3=0}^{l-|m|-2s} (-1)^{j+s} 2^{n-l-2j} \\ &\frac{(n-j)!}{j!(n-l-2j)!} \binom{j_1}{n-l-2j} \binom{m_1}{|m|} \frac{(2l-2s)!}{s!(l-s)!(l-|m|-2s)!} \binom{s_1}{s} \binom{s_2}{s} \\ &\binom{s_3}{l-|m|-2s} \frac{1}{A^{n+1-j}} (\epsilon - ik)^{n-l-2j-j_1} (ik)^{j_1} (\vec{K} - \vec{k})^{2(s-s_1)} \left[2\vec{k}(\vec{K} - \vec{k}) \right]^{s_1-s_2} \\ &k^{2s_2} (K_z - k_z)^{l-|m|-2s-s_3} k_z^{s_3} (K_{\perp} - k_{\perp})^{|m|-m_1} k_{\perp}^{m_1} \\ &\int_0^1 t^{i\alpha-1+s_1+s_2+s_3+m_1} (1-t)^{-i\alpha+j_1} (1-\omega t)^{-(n+1-j)} dt \quad (\text{B.21}) \end{aligned}$$

En utilisant la propriété [82]

$$\int_0^1 t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-z)^{-a} dt = \frac{\Gamma(b)\Gamma(c-b)}{\Gamma(c)} {}_2F_1(a, b, c, z) \quad (\text{B.22})$$

on obtient :

$$\int_0^1 t^{i\alpha-1+sssm_{1231}}(1-t)^{-i\alpha+j_1}(1-\omega t)^{-(n+1-j)}dt = \frac{\Gamma(i\alpha+sssm_{1231})\Gamma(-i\alpha+j_1+1)}{\Gamma(sssm_{1231}+j_1+1)} {}_2F_1(n+1-j, i\alpha+sssm_{1231}, sssm_{1231}+j_1+1, \omega) \quad (\text{B.23})$$

avec $sssm_{1231} = s_1 + s_2 + s_3 + m_1$

Comme les arguments a et c de la fonction ${}_2F_1(a, b, c, z)$ sont des entiers et $a \geq c$ on peut calculer les termes ${}_2F_1(n+1-j, i\alpha+sssm_{1231}, sssm_{1231}+j_1+1, \omega)$ comme une suite U_n , en utilisant[82] :

$${}_2F_1(a, b, a, z) = (1-z)^{-b} \text{ ou } U_0 = (1-z)^{-b} \quad (\text{B.24})$$

et :

$$\begin{aligned} {}_2F_1(a+n+1, b, a, z) &= \left(1 + \frac{n+bz}{(a+n)(1-z)}\right) {}_2F_1(a+n, b, a, z) \\ &\quad - \frac{n}{(a+n)(1-z)} {}_2F_1(a+n-1, b, a, z) \\ \text{ou } U_{n+1} &= \left(1 + \frac{n+bz}{(a+n)(1-z)}\right) U_n - \frac{n}{(a+n)(1-z)} U_{n-1} \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

l'équation (B.21) devient alors :

$$\begin{aligned} T_{nlm}(\vec{K}, \vec{k}) &= \frac{e^{\pi\alpha/2}}{(2\pi)^{3/2}} \Gamma(1-i\alpha) N_n 4\pi i^l (n-l)! (-1)^{m\Theta(m)} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}} \\ &\quad \sum_{j=0}^{[(n-l)/2]} \sum_{j_1=0}^{n-l-2j} \sum_{m_1=0}^{|m|} \sum_{s=0}^{[(l-m)/2]} \sum_{s_1=0}^s \sum_{s_2=0}^{s_1} \sum_{s_3=0}^{l-|m|-2s} (-1)^{j+s} 2^{n-l-2j} \frac{(n-j)!}{j!(n-l-2j)!} \\ &\quad \binom{j_1}{n-l-2j} \binom{m_1}{|m|} \frac{(2l-2s)!}{s!(l-s)!(l-|m|-2s)!} \binom{s_1}{s} \binom{s_2}{s} \binom{s_3}{l-|m|-2s} \\ &\quad \frac{1}{A^{n+1-j}} (\epsilon-ik)^{n-l-2j-j_1} (ik)^{j_1} (\vec{K}-\vec{k})^{2(s-s_1)} \left[2\vec{k}(\vec{K}-\vec{k})\right]^{s_1-s_2} k^{2s_2} (K_z-k_z)^{l-|m|-2s-s_3} \\ &\quad k_z^{s_3} (K_\perp - k_\perp)^{|m|-m_1} k_\perp^{m_1} \frac{1}{(sssm_{1231}+j_1)!} \frac{\Gamma(i\alpha+sssm_{1231})\Gamma(1-i\alpha+j_1)}{\Gamma(i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)} \\ &\quad {}_2F_1(n+1-j, i\alpha+sssm_{1231}, sssm_{1231}+j_1+1, \omega) \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Annexe C

Calcul du potentiel de courte portée pour les atomes

Le potentiel de courte portée s'écrit :

$$U_i(r) = \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}) d\Omega = \frac{Z(r)}{r} \quad (\text{C.1})$$

avec

$$V(\vec{r}) = \frac{Z}{r} - \sum_i N_i \left\langle \varphi_i \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{C.2})$$

avec Z_0 est la charge au centre de la cible, N_i est le nombre d'électrons dans l'orbitale i et $\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde de l'orbitale i .

Dans notre modèle, on utilise les fonctions d'onde de Clementi pour décrire les fonctions d'ondes des atomes. Ces fonctions d'ondes sont écrites sous la forme d'une combinaison linéaires de fonctions Slater telles que :

$$\varphi_i = \sum_k a_{ik} \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\epsilon_{ik}}(\vec{r}) \quad (\text{C.3})$$

avec

$$\varphi_{nlm}^{\epsilon}(\vec{r}) = N_n r^{n-1} e^{-\epsilon r} Y_l^m(\Omega) \quad (\text{C.4})$$

ce qui donne :

$$\left\langle \varphi_i \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \varphi_i \right\rangle = \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \int \varphi_{n_{ik'} l_{ik'} m_{ik'}}^{\epsilon_{ik'}*}(\vec{r}_i) \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\epsilon_{ik}}(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \quad (\text{C.5})$$

Le problème revient donc à calculer les éléments de type :

$$T_{12} = \left\langle \varphi_{n_1 l_1 m_1} \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \varphi_{n_2 l_2 m_2} \right\rangle \quad (\text{C.6})$$

En utilisant le développement multipolaire :

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\Omega) Y_l^m(\Omega_i) \quad (\text{C.7})$$

où

$$\frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} = \begin{cases} \frac{r_i^l}{r^{l+1}} & \text{si } r_i < r \\ \frac{r^l}{r_i^{l+1}} & \text{si } r_i > r \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

l'équation (C.6) devient :

$$\begin{aligned} T_{12} &= N_{n_1} N_{n_2} \int \varphi_{n_1 l_1 m_1}^*(\vec{r}_i) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_i) \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\Omega) Y_l^m(\Omega_i) d\vec{r}_i \\ &= N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^{m*}(\Omega) \int \varphi_{n_1 l_1 m_1}^*(\vec{r}_i) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_i) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\Omega_i) d\vec{r}_i \\ &= N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^{m*}(\Omega) \int \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r_i^{n_1+n_2} e^{-(\epsilon_1+\epsilon_2)r_i} dr_i \\ &\quad \int Y_{l_1}^{m_1*}(\Omega_i) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_i) Y_l^m(\Omega_i) d\Omega_i \quad (\text{C.9}) \end{aligned}$$

On calcule d'abord l'intégrale sur les variables angulaires :

$$\begin{aligned}
 J_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} &= \int Y_{l_1}^{m_1*}(\Omega_i) Y_{l_2}^{m_2*}(\Omega_i) Y_l^m(\Omega_i) d\Omega_i \\
 &= (-1)^{m_1} \int Y_{l_1}^{-m_1}(\Omega_i) Y_{l_2}^{m_2*}(\Omega_i) Y_l^m(\Omega_i) d\Omega_i \\
 &= (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l+1)}{4\pi}} \\
 &\quad \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ -m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \quad (\text{C.10})
 \end{aligned}$$

où $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ représente le symbole $3j$, ce terme est non-nul lorsque :

$$|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2 \text{ et } m_1 + m_2 + m_3 = 0 \text{ et } (j_1 + j_2 + j_3) \text{ est paire} \quad (\text{C.11})$$

pour l'intégrale radiale, en posant $n = n_1 + n_2$ et $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$, on obtient :

$$I_l = \int_0^\infty \frac{r^l}{r^{l+1}} r_i^n e^{-\epsilon r_i} dr_i = \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r r_i^{n+l} e^{-\epsilon r_i} dr_i + r^l \int_r^\infty r_i^{n-l-1} e^{-\epsilon r_i} dr_i \quad (\text{C.12})$$

En utilisant les relations [81]

$$\int_a^\infty x^n e^{-\mu x} dx = e^{-a\mu} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \frac{a^k}{\mu^{n-k+1}} \quad (\text{C.13})$$

$$\int_0^a x^n e^{-\mu x} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} - e^{-a\mu} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \frac{a^k}{\mu^{n-k+1}} \quad (\text{C.14})$$

$$\int_a^\infty \frac{e^{-\mu x}}{x^{n+1}} dx = (-1)^{n+1} \frac{\mu^n}{n!} Ei(-a\mu) + \frac{e^{-a\mu}}{\mu^n} \sum_{k=0}^{n-1} (-1)^k \frac{(n-k-1)!}{n!} a^k \mu^k \quad (\text{C.15})$$

l'équation (C.12) devient :

$$\begin{aligned}
 I_l(r) &= \frac{1}{r^{l+1}} \left(\frac{n!}{\epsilon^{n+1}} - e^{-\epsilon r} \sum_{k=0}^{n+l} \frac{(n+l)!}{k!} \frac{r^k}{\epsilon^{n+l-k+1}} \right) \\
 +r^l &\begin{cases} e^{-\epsilon r} \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(n-l-1)!}{k!} \frac{r^k}{\epsilon^{n-l-k}} & \text{si } l \leq n-1 \\ (-1)^{l-n+1} \frac{\epsilon^{l-n}}{(l-n)!} Ei(-\epsilon r) + \frac{e^{-\epsilon r}}{\epsilon^{l-n}} \sum_{k=0}^{l-n-1} (-1)^k \frac{(l-n-k-1)!}{(l-n)!} r^k \epsilon^k & \text{si } l > n-1 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{C.16}$$

On peut donc écrire l'équation (C.9) sous la forme :

$$T_{12}(\vec{r}) = N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^{m*}(\Omega) I_l(r) J_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} \tag{C.17}$$

En effectuant une moyenne angulaire (pour avoir un potentiel à symétrie sphérique) :

$$\tilde{T}_{12}(r) = \frac{1}{4\pi} \int T_{12}(\vec{r}) d\Omega = N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} \frac{1}{2l+1} I_l(r) J_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m} \int Y_l^{m*}(\Omega) d\Omega \tag{C.18}$$

Et en utilisant la relation d'orthonormalisation des harmoniques sphériques :

$$\int Y_l^{m*}(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \Rightarrow \int Y_l^{m*}(\Omega) d\Omega = \sqrt{4\pi} \delta_{l0} \delta_{m0} \tag{C.19}$$

l'équation (C.18) devient :

$$\tilde{T}_{12}(r) = \sqrt{4\pi} N_{n_1} N_{n_2} I_0(r) J_{l_1 l_2 0}^{m_1 m_2 0} \tag{C.20}$$

pour $l = m = 0$, l'élément $J_{l_1 l_2 l}^{m_1 m_2 m}$ devient :

$$J_{l_1 l_2 0}^{m_1 m_2 0} = \int Y_{l_1}^{m_1*}(\Omega_i) Y_{l_2}^{m_2*}(\Omega_i) Y_0^0(\Omega_i) d\Omega_i = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \tag{C.21}$$

et $I_l(r)$ devient :

$$\begin{aligned}
 I_0(r) &= \frac{1}{r} \left(\frac{n!}{\epsilon^{n+1}} - e^{-\epsilon r} \sum_{k=0}^n \frac{(n)!}{k!} \frac{r^k}{\epsilon^{n-k+1}} \right) + e^{-\epsilon r} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-1)!}{k!} \frac{r^k}{\epsilon^{n-k}} \\
 &= \frac{n!}{r\epsilon^{n+1}} \left(1 - e^{-\epsilon r} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k)}{k} \frac{1}{k!} (\epsilon r)^k \right)
 \end{aligned} \tag{C.22}$$

Si on remplace les équations (C.21) et (C.22) dans l'équation (C.20), on obtient :

$$\tilde{T}_{12}(r) = N_{n_1} N_{n_2} \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \frac{n!}{r \epsilon^{n+1}} \left(1 - e^{-\epsilon r} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k)}{k} \frac{1}{k!} (\epsilon r)^k \right) \quad (\text{C.23})$$

la moyenne par rapport aux variables angulaires de l'équation (C.5) donne :

$$\begin{aligned} & \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \frac{1}{4\pi} \int \left(\int \varphi_{n_{ik'} l_{ik'} m_{ik'}}^{\epsilon_{ik'}*}(\vec{r}_i) \varphi_{n_{ik} l_{ik} m_{ik}}^{\epsilon_{ik}}(\vec{r}_i) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i \right) d\Omega \\ &= \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} \tilde{T}_{kk'}(r) = \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik}, l_{ik'}} \delta_{m_{ik}, m_{ik'}} \\ & \quad \frac{n_{kk'}!}{r \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} \left(1 - e^{-\epsilon_{kk'} r} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'} - s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r)^s \right) \quad (\text{C.24}) \end{aligned}$$

les fonctions d'onde de Clementi sont orthonormées, donc :

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik}, l_{ik'}} \delta_{m_{ik}, m_{ik'}} \frac{n_{kk'}!}{\epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} = 1 \quad (\text{C.25})$$

en utilisant cette propriété dans l'équation précédente (C.24) :

$$\begin{aligned} (\text{C.24}) &= \frac{1}{r} - \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik}, l_{ik'}} \delta_{m_{ik}, m_{ik'}} \\ & \quad \frac{n_{kk'}!}{r \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'} - s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r)^s \quad (\text{C.26}) \end{aligned}$$

ce qui nous permet à calculer le potentiel à courte portée :

$$\begin{aligned}
 U(r) &= \frac{1}{4\pi} \int V(\vec{r}) d\Omega = \frac{Z_0}{r} - \sum_i N_i \frac{1}{4\pi} \int \left(\left\langle \varphi_i \left| \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right| \varphi_i \right\rangle \right) d\Omega \\
 &= \frac{Z_0}{r} - \sum_i N_i \left(\frac{1}{r} - \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik}, l_{ik'}} \delta_{m_{ik} m_{ik'}} \right. \\
 &\quad \left. \frac{n_{kk'}!}{r \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'} - s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r)^s \right) \\
 &= \frac{1}{r} + \sum_i N_i \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik}, l_{ik'}} \delta_{m_{ik} m_{ik'}} \\
 &\quad \frac{n_{kk'}!}{r \epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'} - s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r)^s
 \end{aligned} \tag{C.27}$$

on peut écrire ce potentiel sous la forme :

$$U(r) = \frac{Z(r)}{r} \tag{C.28}$$

avec

$$\begin{aligned}
 Z(r) &= 1 + \sum_i N_i \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik}, l_{ik'}} \delta_{m_{ik} m_{ik'}} \\
 &\quad \frac{n_{kk'}!}{\epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'} - s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r)^s
 \end{aligned} \tag{C.29}$$

on peut vérifier aisément que la charge $Z(r)$ satisfait :

$$Z(0) = 1 + \sum_i N_i = Z_0 \quad \text{et} \quad Z(r \rightarrow \infty) = 1 \tag{C.30}$$

prenant l'exemple de l'atome d'hélium :

$$Z(r) = 1 + e^{-2\alpha r} (1 + \alpha r) \tag{C.31}$$

Annexe D

Calcul de l'intégrale

$$I = \left\langle \phi_a \left| \frac{Z(r)}{r} \right| \phi_0 \right\rangle$$

$$I = \left\langle \phi_a \left| \frac{Z(r)}{r} \right| \phi_0 \right\rangle = \int e^{i\vec{K}\vec{r}} \frac{Z(r)}{r} d\vec{r} \quad (\text{D.1})$$

avec $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}_a$

Pour les atomes la charge $Z(r)$ est donnée par (C.29) :

$$Z(r) = 1 + \sum_i N_i \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik}, l_{ik'}} \delta_{m_{ik}, m_{ik'}} \frac{n_{kk'}!}{\epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'} - s)}{s} \frac{1}{s!} (\epsilon_{kk'} r)^s \quad (\text{D.2})$$

Donc le calcul se réduit à l'évaluation d'intégrales de la forme :

$$I_s = \int e^{i\vec{K}\vec{r}} e^{-\epsilon r} r^{s-1} d\vec{r} \quad (\text{D.3})$$

en utilisant

$$\int e^{i\vec{q}\vec{r}} r^{n-1} e^{-\epsilon r} Y_l^m(\Omega) d\vec{r} = 4\pi (2i)^l l! q^l Y_l^m(\Omega_q) \left(-\frac{d}{d\epsilon} \right)^{n-l} \left[\frac{1}{(q^2 + \epsilon^2)^{l+1}} \right] \quad (\text{D.4})$$

l'équation (D.3) devient :

$$I_s = 4\pi \left(-\frac{d}{d\epsilon} \right)^s \left[\frac{1}{K^2 + \epsilon^2} \right] = s! \sum_{j=0}^{[s/2]} \frac{(s-j)!}{(s-2j!j!)} (-1)^j \frac{(2\epsilon)^{s-2j}}{(K^2 + \epsilon^2)^{s+1-j}} \quad (D.5)$$

On obtient donc la forme :

$$I = \frac{4\pi}{K^2} + 4\pi \sum_i N_i \sum_{k,k'} a_{ik} a_{ik'} N_{n_{ik}} N_{n_{ik'}} \delta_{l_{ik}, l_{ik'}} \delta_{m_{ik}, m_{ik'}} \frac{n_{kk'}!}{\epsilon_{kk'}^{n_{kk'}+1}} e^{-\epsilon_{kk'} r} \sum_{s=0}^{n_{kk'}-1} \frac{(n_{kk'} - s)}{s} \sum_{s_1=0}^{[s/2]} \frac{(-1)^{s_1} (s - s_1)!}{(s - 2s_1)! s_1!} \epsilon^s \frac{(2\epsilon)^{s-2s_1}}{(K^2 + \epsilon^2)^{s+1-s_1}} \quad (D.6)$$

Annexe E

Calcul des éléments

$$\langle n_1 l_1 m_1 | e^{i\vec{K}\vec{r}} | n_2 l_2 m_2 \rangle$$

$$\langle n_1 l_1 m_1 | e^{i\vec{K}\vec{r}} | n_2 l_2 m_2 \rangle = \int \varphi_{n_1 l_1 m_1}^*(\vec{r}) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}) e^{i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{E.1})$$

avec $\varphi_{nlm}(\vec{r}) = N_n r^{n-1} e^{-\epsilon r} Y_l^m(\Omega)$

En utilisant la propriété :

$$e^{i\vec{K}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_l^{m*}(\Omega_K) Y_l^m(\Omega) \quad (\text{E.2})$$

l'équation (E.1) devient

$$\begin{aligned} \langle n_1 l_1 m_1 | e^{i\vec{K}\vec{r}} | n_2 l_2 m_2 \rangle &= 4\pi N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} i^l Y_l^{m*}(\Omega_K) \\ &\int r^{n_1+n_2} e^{-(\epsilon_1+\epsilon_2)r} j_l(Kr) dr \int Y_{l_1}^{m_1*}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) Y_l^m(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

on commence avec la partie angulaire :

$$\begin{aligned} &\int Y_{l_1}^{m_1*}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) Y_l^m(\Omega) d\Omega = \\ &(-1)^{m_1} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ -m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

pour l'intégrale radiale, on utilise les propriétés mathématiques[81] :

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+1/2}(x) \text{ et } \int_0^\infty x^\nu J_\nu(\beta x) e^{-\alpha x} dx = \frac{(2\beta)^\nu \Gamma(\nu + 1/2)}{\sqrt{\pi}(\alpha^2 + \beta^2)^{\nu+1/2}} \quad (\text{E.5})$$

et on pose $n = n_1 + n_2$ et $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$, on obtient :

$$\int r^n e^{-\epsilon r} j_l(Kr) dr = (2K)^l l! \left(-\frac{d}{d\epsilon} \right)^{n-l-1} \left[\frac{1}{(\epsilon^2 + K^2)^{l+1}} \right] \quad (\text{E.6})$$

Cette dérivée a déjà été calculée dans l'annexe (A.10), Alors :

$$\int r^n e^{-\epsilon r} j_l(Kr) dr = (2K)^l l! \sum_{j=0}^{\lfloor \frac{n-l-1}{2} \rfloor} (-1)^j \frac{(n-l-1)!(n-j-1)!}{j!l!(n-l-2j-1)!} \frac{(2\epsilon)^{n-l-2j-1}}{(\epsilon^2 + K^2)^{n-j}} \quad (\text{E.7})$$

On obtient aisément :

$$\begin{aligned} \langle n_1 l_1 m_1 | e^{i\vec{K}\vec{r}} | n_2 l_2 m_2 \rangle &= 4\pi N_{n_1} N_{n_2} \sum_{l,m} i^l Y_l^{m*}(\Omega_K) \\ &(2K)^l l! \sum_{j=0}^{\lfloor \frac{n-l-1}{2} \rfloor} (-1)^j \frac{(n-l-1)!(n-j-1)!}{j!l!(n-l-2j-1)!} \frac{(2\epsilon)^{n-l-2j-1}}{(\epsilon^2 + K^2)^{n-j}} \\ &(-1)^{m_1} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ -m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \quad (\text{E.8}) \end{aligned}$$

Bibliographie

- ¹D. H. MADISON, K. BARTSCHAT et J. L. PEACHER, Phys. Rev. A **44**, 304 (1991).
- ²A. KHEIFETS, J. Phys. B **26**, 2053 (1993).
- ³D. H. MADISON, Phys. Rev. Lett. **53**, 42 (1984).
- ⁴I. BRAY, J. Phys. B **33**, 581 (2000).
- ⁵I. BRAY, D. V. FURSA, A. S. KHEIFETS et A. T. STELBOVICS, J. Phys. B **35**, R117 (2002).
- ⁶K. BARTSCHAT et O. VOROV, Phys. Rev. A **72**, 022728 (2005).
- ⁷O. ZATSARINNY et K. BARTSCHAT, Phys. Rev. A **85**, 062709 (2012).
- ⁸M. BRAUNER, J. S. BRIGGS et H. KLAR, J. Phys. B **22**, 2265 (1989).
- ⁹S. M. YOUNGER et T. D. MÄRK, *Electron impact ionization* (Springer, Berlin, 1985).
- ¹⁰Y. K. KIM et M. E. RUDD, Phys. Rev. A **50**, 3954 (1994).
- ¹¹N. NISHIMURA, W. M. HUO, M. A. ALI et Y. K. KIM, J. Chem. Phys. **110**, 3811 (1999).
- ¹²N. ZETTILI, *Quantum mechanics : concepts and applications* (John Wiley & Sons, UK, 2009).
- ¹³A. DAVYDOV, *Quantum mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1965).
- ¹⁴Z. REZKALLAH, Thèse de Doctorat (Université de Sétif, Sétif, 2011).

- ¹⁵R. EL-MIR, Thèse de Doctorat (Université Libanaise, Beirut, 2015).
- ¹⁶H. EHRHARDT, M. SCHULZ, T. TEKAAT et K. WILLMANN, Phys. Rev. Lett. **22**, 89 (1969).
- ¹⁷U. AMALDI, A. EGIDI, R. MARCONERO et G. PIZZELLA, Rev. Sci. Instrum. **40**, 1001 (1969).
- ¹⁸C. TAVARD, Cahiers. Phys. **20**, 94 (1965).
- ¹⁹A. LAHMAM-BENNANI, H. F. WELLENSTEIN, C. D. CAPELLO, M. ROUAULT et A. DUGUET, J. Phys. B **16**, 2219 (1984).
- ²⁰H. EHRHARDT, K. H. HESSELBACHER, K. JUNG, M. SCHULZ et K. WILLMANN, J. Phys. B **5**, 2107 (1972).
- ²¹P. FOURNIER-LAGARDE, J. MAZEAU et A. HUETZ, J. Phys. B **17**, L591 (1984).
- ²²H. EHRHARDT, M. FISCHER, K. JUNG, F. W. J. BYRON, C. J. JOACHAIN et B. PIRAUX, Phys. Rev. Lett. **48**, 1807 (1982).
- ²³P. SCHLEMMER, M. K. SRIVASTAV, T. RÖSEL et H. EHRHARDT, J. Phys. B **24**, 2719 (1991).
- ²⁴R. J. TWEED, J. Phys. B **13**, 4467 (1980).
- ²⁵S. HOUAMER, Thèse de Doctorat (Université de Sétif, Sétif, 2004).
- ²⁶C. E. BRION, J. Phys. B **2**, 1397 (1986).
- ²⁷E. WEIGOLD, C. J. NOBLE, S. T. HOOD et I. FUSS, J. Phys. B **12**, 291 (1979).
- ²⁸H. EHRHARDT, K. SCHULZ, T. TEKAAT et K. WILLMANN, Phys. Rev. Lett. **22**, 89 (1969).
- ²⁹M. CHERID, A. LAHMAM-BENNANI, A. DUGUET, R. W. ZURALESS, R. R. LUCCHESI, M. C. D. CAPELLO et C. D. CAPELLO, J. Phys. B **22**, 3483 (1989).
- ³⁰E. WEIGOLD et I. E. MCCARTHY, J. Phys. B **14**, 127 (1978).

- ³¹A. GIARDINI-GUIDONI, R. FANTONI, R. CAMILLONI et G. STEFANI, *Comment. At. Mol. Phys.* **10**, 107 (1981).
- ³²R. CAMILLONI, A. GIARDINI-GUIDONI, I. E. MCCARTHY et G. STEFANI, *Phys. Rev. A* **17**, 1634 (1978).
- ³³A. LAHMAM-BENNANI, H. F. WELLENSTEIN, C. D. CAPELLO, M. RENAULT et A. DUGUET, *J. Phys. B* **16**, 2219 (1984).
- ³⁴P. BICKERT et W. HINK, in *Proc. of (e,2e) spectroscopy workshop* (1989).
- ³⁵L. AVALDI, R. CAMILLONI et G. STEFANI, *Phys. Rev. A* **41**, 134 (1990).
- ³⁶A. LAHMAM-BENNANI, H. F. WELLENSTEIN, A. DUGUET et M. RENAULT, *J. Phys. B* **16**, 121 (1983).
- ³⁷A. N. GRUM-GRIHIMAILO, *J. Phys. B* **17**, L695 (1985).
- ³⁸M. J. BROTHERS et R. A. BONHAM, *J. Phys. B* **19**, 3801 (1986).
- ³⁹H. A. BETHE, *Ann. Phys. Lpz.* **5**, 325 (1930).
- ⁴⁰I. E. MCCARTHY, *J. Phys. B* **6**, 2358 (1973).
- ⁴¹I. E. MCCARTHY, *Aust. J. Phys.* **48**, 1 (1995).
- ⁴²D. H. MADISON et O. AL-HAGAN, *J. At. Mol. Opt. Phys.* **2010**, 367180 (2010).
- ⁴³R. E. MIR, E. M. S. CASAGRANDE, A. NAJA, C. D. CAPELLO, S. HOUAMER et F. E. OMAR, *J. Phys. B* **48**, 175202 (2015).
- ⁴⁴M. A. KORNBERG et J. E. MIRAGLIA, *Phys. Rev. A* **48**, 3714 (1989).
- ⁴⁵M. CHINOUNE, S. HOUAMER, C. D. CAPELLO et A. GALSTYAN, *J. Phys. B* **49**, 205201 (2016).
- ⁴⁶S. NEHAOUA, S. HOUAMER, C. D. CAPELLO, M. CHINOUNE, A. GALSTYAN et A. C. ROY, *Eur. Phys. J. D* **69**, 86 (2015).
- ⁴⁷K. OMIDVAR, H. L. KYLE et E. C. SULLIVAN, *Phys. Rev. A* **5**, 1174 (1972).

- ⁴⁸I. E. MCCARTHY et A. T. STELBOVICS, *Phys. Rev. A* **28**, 1322 (1983).
- ⁴⁹P. L. BARTLETT et A. T. STELBOVICS, *Phys. Rev. A* **66**, 012707 (2002).
- ⁵⁰E. F. HAYES, *J. Chem. Phys.* **10**, 4004 (1967).
- ⁵¹N. ISIK, M. DOGAN et S. BAHCELI, *J. Phys. B* **49**, 065203 (2016).
- ⁵²E. A. HYLLERAAS, *Z. Phys.* **48**, 469 (1928).
- ⁵³C. CLEMENTI et C. ROETTI, *A. Data and Nucl. Data. Tables* **14**, 177 (1974).
- ⁵⁴R. MOCCIA, *J. Chem. Phys.* **40**, 2164 (1964).
- ⁵⁵Z. REZKALLAH, S. HOUAMER, C. D. CAPPELO, I. CHARPENTIER et A. ROY, *Nucl. Instrum. Methods B* **269**, 2759 (2011).
- ⁵⁶S. A. C. CLARK, T. J. REDDISH, C. E. BRION, E. R. DAVIDSON et R. FREY, *Chem. Phys.* **143**, 1 (1990).
- ⁵⁷C. CHAMPION, C. D. CAPPELO, S. HOUAMER et A. MANSOURI, *Phys. Rev. A* **73**, 012717 (2006).
- ⁵⁸A. KHEIFETS, A. NAJA, E. M. S. CASAGRANDE et A. L. BENNANI, *J. Phys. B* **41**, 145201 (2008).
- ⁵⁹A. LAHMAM-BENNANI, H. F. WELLENSTEIN, A. DUGUET et A. DAUD, *Phys. Rev. A* **30**, 1511 (1984).
- ⁶⁰A. N. GRUM-GRZHIMAILO, *J. Phys. B* **18**, L695 (1985).
- ⁶¹A. LAHMAM-BENNANI, A. NAJA, E. M. S. CASAGRANDE, N. OKUMUS, C. D. CAPPELO, I. CHARPENTIER et S. HOUAMER, *J. Phys. B* **42**, 165201 (2009).
- ⁶²K. L. NIXON, A. J. J. MURRAY, H. CHALUVADI, C. NING, J. COLGAN et D. H. MADISON, *J. Chem. Phys.* **138**, 174304 (2013).
- ⁶³S. X. et AL, *J. Chem. Phys.* **137**, 024301 (2012).
- ⁶⁴H. CHALUVADI, C. G. NING et D. H. MADISON, *Phys. Rev. A* **89**, 062712 (2014).

- ⁶⁵I. TOTH et L. NAGY, *J. Phys. B* **43**, 135204 (2010).
- ⁶⁶C. Y. LIN, C. W. MCCURDY et T. N. RESCIGNO, *Phys. Rev. A* **89**, 052718 (2014).
- ⁶⁷S. HOUAMER, M. CHINOUNE et C. D. CAPELLO, *Eur. Phys. J. D* **71**, 17 (2017).
- ⁶⁸D. S. MILNE-BROWNLIE, S. CAVANAGH, B. LOHMANN, C. CHAMPION, P. A. HERVIEUX et J. HANSSEN, *Phys. Rev. A* **69**, 032701 (2004).
- ⁶⁹V. SADOVNICHY, A. TIKHONRAVOV, V. VOEVODIN et V. OPANASENKO, « 'Lomonosov' : supercomputing at Moscow State University », in *Contemporary High Performance Computing : From Petascale toward Exascale*, sous la dir. de J. S. VETTER, *Computational Science* (2013).
- ⁷⁰R. C. WETZEL, F. A. BAIOCCHI, T. R. HAYES et R. S. FREUND, *Phys. Rev. A* **35**, 559 (1987).
- ⁷¹A. A. SOROKIN, L. A. SHMAENOK, S. V. BOBASHEV, B. MÖBUS et G. ULM, *Phys. Rev. A* **58**, 2900 (1998).
- ⁷²J. SHUTTEN, F. J. de HEER, H. R. MOUSTAFA, A. J. H. BOERBOOM et J. KISTERMAKER, *J. Chem. Phys.* **44**, 3924 (1966).
- ⁷³S. KHARE et W. MEATH, *J. Phys. B* **20**, 2101 (1987).
- ⁷⁴N. L. DJURIC, I. M. CADEZ et M. V. KUREPA, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* **83**, R7 (1988).
- ⁷⁵H. C. STRAUB, B. G. LINDSAY, K. A. SMITH et R. F. STEBBINGS, *J. Chem. Phys.* **108**, 109 (1998).
- ⁷⁶N. L. DJURIC, D. BELIC, M. KUREPA, I. U. MACK, J. ROTHLEINER et T. D. MÄRK, *Proceedings of 12th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions* **1981**, 384 (1981).
- ⁷⁷M. V. V. S. RAO et S. K. SRIVASTAVA, *J. Phys. B* **25**, 2175 (1992).
- ⁷⁸A. CROWE et J. W. MCCONKEY, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **24**, 181 (1977).

- ⁷⁹O. J. ORIENT et S. K. SRIVASTAVA, *J. Phys. B* **20**, 3923 (1987).
- ⁸⁰H. NISHIMURA et H. TAWARA, *J. Phys. B* **27**, 2063 (1990).
- ⁸¹GRADSHTEYN et RYZHIK, *Table of integrals, series, and products* (Academic Press, 2007).
- ⁸²M. ABRAMOVITZ et I. A. STEGUN, *Handbook of mathematical functions* (National Bureau of Standards, 1972).
- ⁸³G. B. ARFKEN et H. J. WEBER, *Mathematical methods for physicists* (Academic Press, 2005).