

## THÈSE

Pour l'obtention du grade de

## DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

Faculté des Sciences,  
Département de Physique

LABORATOIRE DE PHYSIQUE THÉORIQUE

Présentée par

**SAHLAOUI Mohammed**

---

# Application du Formalisme Variationnel à l'ionisation de la Molécule d'Eau

---

Directeur de thèse : **BOUAMOUD Mammar**

Soutenue le 03 juin 2012  
Devant la Commission d'Examen

### JURY

Pr. CHAABANE SARI Nasreddine	Université Abou-Bekr Belkaïd, Tlemcen.	Président
Pr. BOUAMOUD Mammar	Université Abou-Bekr Belkaïd, Tlemcen.	Rapporteur
Pr. INAL Mokhtar Kamal	Université Abou-Bekr Belkaïd, Tlemcen.	Examinateur
Pr. BELASRI Ahmed	Université Mohamed Boudiaf (USTO), Oran.	Examinateur
Pr. DOGAN Mevlut	Université Kocatepe, Afyon, Turquie.	Examinateur









*À maman ...*

*À papa.*

## Remerciements

---

## Remerciement

En préambule à cette thèse, je souhaiterais adresser mes remerciements les plus sincères à tous mes professeurs et enseignants. Sans eux, j'en aurais pas pu réussir mes études.

Je tiens à remercier sincèrement le Directeur de cette thèse, le Professeur BOUAMOUD Mammar, qui s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui cette thèse n'aurait pas vu le jour.

Je remercie très sincèrement Monsieur CHAABANE SARI Nasreddine, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs : INAL Mokhtar Kamal, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, BELASRI Ahmed, Professeur à l'Université Mohamed BOU-DIAF des Sciences et de la Technologie d'Oran et DOGAN Mevlut, Professeur à l'Université Kocatepe, Afyon, Turquie, pour toute l'attention qu'ils ont portés à ce travail en acceptant de participer au jury.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de cette thèse. Merci à tous et à toutes.

## Table des matières

---



<b>Introduction générale</b>		<b>1</b>
<b>I Théorie de la réaction (e,2e)</b>		<b>5</b>
1	L'ionisation par impact électronique . . . . .	5
2	Sections efficaces d'ionisations . . . . .	7
2.1	Section efficace triplement différentielle . . . . .	9
2.2	Section efficace doublement différentielle . . . . .	10
2.3	Section efficace simplement différentielle . . . . .	10
3	Théorie . . . . .	11
3.1	Matrice de transition . . . . .	12
4	Modèles théoriques . . . . .	15
4.1	L'approximation de Born . . . . .	15
4.2	Modèles 1C, 2C et 3C . . . . .	17
4.3	Approximation de Born aux ondes distordues . . . . .	20
4.4	Modèle Convergent Close Coupling (CCC) . . . . .	20
<b>Références bibliographiques</b>		<b>23</b>
<b>II Ionisation d'une cible atomique</b>		<b>25</b>
1	Introduction . . . . .	25
2	calculs de la section efficace triplement différentielle . . . . .	28
2.1	Cas d'un seul électron actif . . . . .	29
2.2	Cas de deux électrons actifs . . . . .	32

3	Résultats et discussions . . . . .	35
3.1	Ionisation de l'atome d'hydrogène . . . . .	36
3.2	Ionisation de l'atome d'hélium . . . . .	41
4	Conclusion . . . . .	46
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>47</b>
	<b>III Ionisation d'une cible Moléculaire</b>	<b>49</b>
1	Introduction . . . . .	49
2	Théorie . . . . .	51
3	Résultats et discussion . . . . .	55
4	Conclusion . . . . .	62
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>65</b>
	<b>IV Application du PVS à l'ionisation simple</b>	<b>67</b>
1	Introduction . . . . .	67
2	Principe variationnelle de Schwinger . . . . .	69
3	Résultats et discussions . . . . .	72
3.1	Ionisation de l'atome d'hydrogène . . . . .	72
3.2	Ionisation de l'atome d'hélium . . . . .	77
3.3	Ionisation de la molécule d'eau . . . . .	81
4	Conclusion . . . . .	83
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>85</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>87</b>
	<b>Annexe 1</b>	<b>89</b>
1	Calcul du facteur de forme atomique . . . . .	89
1.1	Méthode mathématique . . . . .	89
1.2	Calcul de l'élément de matrice $F_{nlm}(\mathbf{q})$ . . . . .	90
1.2.1	Cas des états $ns$ . . . . .	91
1.2.2	Cas général . . . . .	92
2	Calcul de l'élément de matrice $P_{nlm}$ . . . . .	94

<b>Annexe 2</b>	<b>95</b>
3 Calcul de l'intégral de contour . . . . .	95
<b>Annexe 3</b>	<b>97</b>
4 Traitement des singularités . . . . .	97
5 L'approche de Marchalant et ses collaborateurs . . . . .	100
<b>Annexe 4</b>	<b>103</b>
6 Intégrale à trois dénominateurs . . . . .	103
<b>Annexe 5</b>	<b>107</b>
7 Calcul des éléments de matrices $G_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu}(\mathbf{q})$ et $Q_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu}$ . . . . .	107



L'un des domaines les plus importants dans la physique moderne est l'étude des processus d'ionisation de cibles atomiques ou moléculaires par impact de particules chargées. La théorie la plus concernée par l'explication de ces processus est la théorie des collisions atomiques. La compréhension des processus d'ionisation est très importante pour plusieurs domaines comme, par exemple, la physique des plasmas, l'astrophysique et la radiobiologie. Pour profiter des prédictions de la théorie il est souvent nécessaire de modéliser un formalisme mathématique selon la nature du processus à étudier. Cependant, suivre la rigueur d'un formalisme mathématique souvent mène à des complications au niveau des calculs numériques qui rendent parfois impossible l'extraction des résultats avec les moyens matériels qui sont à notre disposition. D'autres problèmes peuvent aussi apparaître au niveau des calculs numériques et qui peuvent nécessiter un savoir-faire qui n'est pas à notre possession. Le temps nécessaire pour obtenir un résultat est aussi un facteur très important. Donc nous sommes souvent obligés de faire des approximations pour simplifier le formalisme mathématique d'un côté pour rendre les calculs maniables et d'un autre côté pour pouvoir tirer des informations sur la nature du processus étudié. Cependant, les résultats donnés par la modélisation doivent être en accord avec ceux donnés par des modèles précédents de précision déjà confirmée, et le plus important c'est qu'ils doivent être en bon accord avec les données de l'expérience. Une approximation peut induire une formule élégante, mais malheureusement, elle peut se répercuter sur la précision des résultats. Donc le chercheur doit faire très attention au choix du formalisme et aux approximations nécessaires.

Ce travail concerne l'*Application du Formalisme Variationnel à l'Ionisation de la Molécule d'Eau*. L'eau constitue le composant principal de la matière biologique, ce qui fait de la molécule d'eau une cible très intéressante pour étudier les processus d'interaction des radiations avec les tissus vivants.

Plusieurs simulations numériques de ces processus ont besoins d'ensembles précis de sections efficaces d'ionisation de la molécule d'eau<sup>1 2 3 4 5</sup>. Pour cette raison, plusieurs activités théoriques et expérimentales sont focalisées sur l'évaluation des sections efficaces de l'ionisation de la molécule d'eau par impact de particules chargées. Notre participation à ces activités est le développement d'un formalisme variationnel pour étudier l'ionisation simple de cette molécule. Le modèle utilisé dans ce travail est connu par le formalisme variationnel de Schwinger. Ce formalisme a été utilisé pour étudier les processus d'excitation où il a fait preuve de sa précision et sa puissance.

Le principe variationnel de Schwinger a été originalement proposé pour calculer le déphasage de diffusion mais il a été modifié pour calculer les éléments de la matrice de transition qui est liée aux sections efficaces de diffusion. La puissance du principe variationnel de Schwinger réside dans le fait qu'avec un seul élément des deux premiers termes du développement de Born et avec une bonne approximation des états initial et final on peut obtenir une valeur de l'amplitude de transition proche de la valeur exacte. Le formalisme variationnel de Schwinger a été appliqué pour la première fois par Luchese et McKoy<sup>6</sup> à la diffusion d'électrons par l'atome d'hélium. Cette méthode a été appliquée par Brendlé et ses collaborateurs<sup>7</sup> à l'étude des processus d'excitation de cibles atomiques et ioniques avec des noyaux nus aux énergies intermédiaires. Pour étudier l'excitation électronique d'ions hydrogénéoïdes très chargés par impact d'ions aux énergies intermédiaires Bouamoud<sup>8</sup>, Bouamoud et Gayet<sup>9</sup> et Lasri et ses collaborateurs<sup>10 11 12</sup> ont développé une approche fondée sur le principe variationnel de Schwinger en utilisant l'approximation iconale (eikonale approximation). Ces auteurs ont considéré dans leurs études la saturation de la section efficace totale d'excitation de cibles atomiques et ioniques par des projectiles de charges nucléaires croissantes et ont montré que le principe variationnel de Schwinger, contrairement aux autres approches, prédit avec succès cette saturation.

L'étude de l'ionisation simple d'une cible moléculaire est plus compliquée que l'étude d'une

- 
1. Bigildeev E A and Michalik V. *Radiat. Phys. Chem.* **47**, 197–207 (1996)
  2. Champion C, L'Hoir A, Politis M F, Chetoui A, Fayard B and Touati A. *Nucl. Instrum. Methods B.* **146**, 533–540 (1998).
  3. Champion C. *Nucl. Instrum. Methods B.* **205**, 671–676 (2003).
  4. Munoz A, Blanco F, Garcia G, Thorn P A, Brunger M J, Sullivan J P and Buckman S J. *Int. J. Mass Spectrom.* **277**, 175–179 (2008).
  5. Lekadir H, Abbas I, Champion C and Hanssen J. *Nucl. Instrum. Methods. B.* **267**, 1011–1014 (2009).
  6. Luchese R R and McKoy V. *J. Phys. B.* **12**, L421 (1979).
  7. Brendlé B, Gayet R, Rozet J P and Wohrer K. *Phys. Rev. Letters.* **54**, 2007 (1985)
  8. Bouamoud M. *Thèse de Doctorat es Sciences. Université de Bordeaux I* (1988).
  9. Bouamoud M and Gayet R. *Nucl. Instrum. Methods B.* **42**, 515–522 (1989).
  10. Lasri B, Bouamoud M and Gayet R. *J. Phys. Chem. News.* **20**. 12–17 (2004).
  11. Lasri B, Bouserhane A, Bouamoud M and Gayet R. *Phys. Chem. News.* **28**, 97–102 (2006)
  12. Lasri B, Bouamoud M and Gayet R. *Nucl. Instrum. Methods B.* **251**, 66–72 (2006)

cible atomique. En plus, il est indispensable de vérifier la précision d'un nouveau formalisme en considérant d'abord des cibles atomiques de structures électroniques simples comme l'atome d'hydrogène ou d'hélium avant de l'utiliser dans l'étude de cibles atomiques ou moléculaires de structures électroniques plus compliquées. C'est le cas du formalisme variationnel de Schwinger, qui malgré sa puissance on ne trouve que les travaux de Das et ses collaborateurs<sup>13 14</sup> et de Chakrabarti<sup>15</sup> qui ont utilisé ce formalisme pour étudier l'ionisation simple de l'atome d'hydrogène par impact d'électron et de positron. Pour cette raison, avant d'étudier l'ionisation simple de la molécule d'eau nous avons examiné la précision de notre formalisme basé sur le principe variationnel de Schwinger en considérant l'ionisation simple des atomes d'hydrogène et d'hélium.

Pour profiter de la stationnarité de la formule de l'amplitude de transition donnée par le principe variationnel de Schwinger nous nous sommes intéressés dans notre formalisme à trouver des formules simples et précises dans le domaine des énergies hautes et intermédiaires. L'avantage de travailler dans ces domaines c'est la possibilité de trouver de bonnes approximations aux états initial et final et aux potentiels d'interactions, qui peuvent prendre des formes analytiques bien définies. Les formes analytiques de ces grandeurs sont d'une importance majeure dans les simplifications des calculs des intégrales. Ceci va permettre par la suite de bien vérifier la précision du formalisme.

Pour que le lecteur puisse bien suivre les étapes par lesquelles ce travail est passé pour arriver à traiter le sujet de la thèse qui est l'application du principe variationnel de Schwinger pour étudier l'ionisation simple de la molécule d'eau par impact électronique, nous avons partagé le manuscrit en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous avons donné une définition détaillée de la théorie de la réaction (e,2e) dans laquelle un électron incident avec une grande énergie entre en réaction avec une cible atomique, ou moléculaire, et sort rapidement tout en arrachant un électron de la cible et en l'emportant avec lui dans son mouvement de diffusion. Nous avons donc défini les différentes sections efficaces, triplement, doublement et simplement différentielles. Nous avons défini la matrice de transition et nous avons donné les modèles les plus utilisés pour calculer cette matrice.

Dans le deuxième chapitre nous avons traité l'ionisation d'une cible atomique par impact d'électron. Le but de ce chapitre est d'établir deux formalismes théoriques généraux, dans le cadre de la première et la deuxième approximation de Born, avec lesquels les sections efficaces

---

13. Das J N, Dey A and Chakrabarti K. *Aust. J. Phys.* **47**, 751–5 (1994)

14. Das J N, Dey A and Chakrabarti K. *Aust. J. Phys.* **45**, 41–46 (1995)

15. Chakrabarti K. *Pram. J. Phys.* **58**, 529–536 (2002)

peuvent être déterminées avec une bonne précision dans les domaines des énergies hautes et intermédiaires. Nous avons donc bien détaillé le calcul de la section efficace triplement différentielle de l'ionisation simple par impact d'électrons d'une orbitale atomique qui peut contenir un ou deux électrons actifs. Chaque formalisme est établi selon le nombre d'électrons dans l'orbitale qui va être ionisée, et nous avons utilisé ces deux formalismes pour étudier deux cibles atomiques simples qui sont l'hydrogène atomique qui ne contient qu'un seul électron et l'hélium qui ne contient que deux électrons. En plus de la structure électronique simple de ces deux atomes qui nous permet de bien vérifier la précision des formalismes nous pouvons trouver un nombre important de données expérimentales sur les sections efficaces de l'ionisation de ces deux atomes.

Dans le troisième chapitre nous avons établi un troisième formalisme de calcul de la section efficace triplement différentielle de l'ionisation par impact électronique d'une cible moléculaire de structure chimique  $XH_n$ , avec X un atome très lourd devant l'atome d'hydrogène H. Ce formalisme a été développé dans le cadre de la première et la deuxième approximation de Born pour étudier l'ionisation de la molécule d'eau.

Dans le quatrième chapitre nous avons appliqué le principe variationnel de Schwinger à l'étude de l'ionisation simple de deux cibles atomiques et une cible moléculaire. Nous avons donné une définition de ce que signifie le principe variationnel et nous avons détaillé comment obtenir les deux formes bilinéaire et fractionnelle du principe variationnel de Schwinger. Le quatrième formalisme donné dans le cadre de la forme fractionnelle a été utilisé pour étudier l'ionisation des atomes d'hydrogène et d'hélium et par la suite l'ionisation de la molécule d'eau. Finalement nous avons clôturé ce travail par une conclusion générale. Nous avons utilisé dans les calculs analytiques et numériques les unités atomiques (u.a)  $e = m = \hbar = 1$ , avec  $e$  et  $m$  la charge et la masse de l'électron respectivement, et  $\hbar$  est la constante de Planck divisée par  $2\pi$ . Le dernier chiffre dans chaque référence est le numéro de la page de la revue dans laquelle la référence est citée.



## 1 L'ionisation par impact électronique

La collision d'un électron d'énergie suffisamment grande avec un atome, une molécule ou un solide peut induire l'excitation vers le continuum d'un ou plusieurs électrons de la cible. L'ionisation fournit une diversité de phénomènes qui peuvent dépendre du domaine dans lequel se trouvent les conditions cinématiques de l'état final de plusieurs particules chargées. Nous avons par exemple le domaine de phénomènes où le processus Auger est important. Ce processus est l'émission d'un électron suite à l'ionisation d'une couche interne d'une cible atomique. Lorsqu'un atome est bombardé par des rayons X ou des électrons de fortes énergies, un électron est retiré d'une couche interne, laissant une place vacante, un électron d'une couche supérieure remplit la couche ionisée en transférant l'énergie ainsi gagnée soit à un photon (fluorescence X), soit à un autre électron qui sera éjecté de l'atome (électron Auger). La spectroscopie d'électrons Auger est une méthode très utilisée pour caractériser la composition et la contamination d'une surface. Nous avons aussi le processus d'auto-ionisation qui se produit quand un atome fortement excité éjecte un électron spontanément sans interagir avec une source d'énergie. Nous pouvons parler aussi, dans l'ionisation double, des mécanismes Shake-Off (SO), Two-Step 1 (TS1) et Two-Step 2 (TS2). Le mécanisme SO est un mécanisme de premier ordre, caractérisé par une seule interaction de l'électron incident avec la cible qui éjecte suite à cette interaction deux électrons. L'électron incident interagit avec un électron de la cible permettant à celui-ci d'être éjecté, et du fait que ce dernier est en corrélation avec un autre électron lié, l'éjection d'un électron entraîne l'éjection de l'autre. Le mécanisme TS1 est aussi de premier ordre puisque

l'électron incident n'interagit qu'une seule fois avec la cible, en lui arrachant effectivement un électron. Ce dernier entre en collision avec un autre électron de la cible et l'emporte avec lui vers le continuum, et donc le mécanisme se fait en deux temps. Le mécanisme TS2 est de second ordre (au sens du développement de Born) dans lequel l'électron incident interagit deux fois avec la cible. L'électron incident va donc faire deux impacts successifs avec deux électrons de la cible pour les déplacer vers le continuum, et donc le mécanisme se fait en deux temps.

Dans le processus d'ionisation simple, il y a une ionisation directe d'un seul électron où la plupart de l'énergie de l'électron incident est transférée à l'électron émis par la cible, et où la cinématique des électrons incident, diffusé et éjecté est complètement déterminée. Il est d'usage de considérer l'électron le plus rapide comme étant le diffusé, et l'électron le plus lent comme étant l'éjecté. Le processus d'ionisation simple par impact électronique, connue par la réaction (e,2e), peut être résumé dans l'équation suivante

$$e^-(\mathbf{k}_i, E_i) + C(w_i) \longrightarrow C^+(w_f) + e^-(\mathbf{k}_s, E_s) + e^-(\mathbf{k}_e, E_e)$$

où les indices  $i$ ,  $s$  et  $e$  des moments  $\mathbf{k}$  et les énergies  $E = k^2/2$ , font référence aux électrons incident, diffusé et éjecté respectivement.  $C(w_i)$  est la cible dans un état initial  $i$  d'énergie initiale  $w_i$  et  $C^+(w_f)$  est l'ion dans l'état final  $f$  d'énergie finale  $w_f$ . Considérons  $\mathbf{Q}$  comme le moment de recul de l'ion, la conservation des moments exige que

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_e + \mathbf{Q} \quad (\text{I.1})$$

Ainsi la condition de conservation d'énergie donne

$$E_i + w_i = E_s + E_e + w_f + E_r \quad (\text{I.2})$$

L'énergie de recul de l'ion  $E_r = Q^2/(2M_{T+})$  est très petite comparée aux énergies des autres particules, vue que la masse  $M_{T+}$  de l'ion est plus grande que l'unité, elle peut être donc négligée dans le bilan énergétique.

La réaction (e,2e) peut être schématisée dans la figure I.1, qui montre un électron incident avec un moment  $\mathbf{k}_i$  et une énergie  $E_i$  qui rentre en collision avec la cible  $T$ . Au moment de la collision une partie du moment du projectile est transférée à la cible  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ ; cette quantité est connue par le moment de transfert, ou précisément le moment perdu par l'électron rapide (diffusé), avec  $E_s \geq E_e$ . Après la collision le projectile diffuse avec un moment  $\mathbf{k}_s$  et une énergie  $E_s$  dans une direction définie par les angles  $(\theta_s, \varphi_s)$ . Si l'énergie transférée à la cible est supérieure que le potentiel d'ionisation  $IP = w_i - w_f$ , un électron, souvent connue par

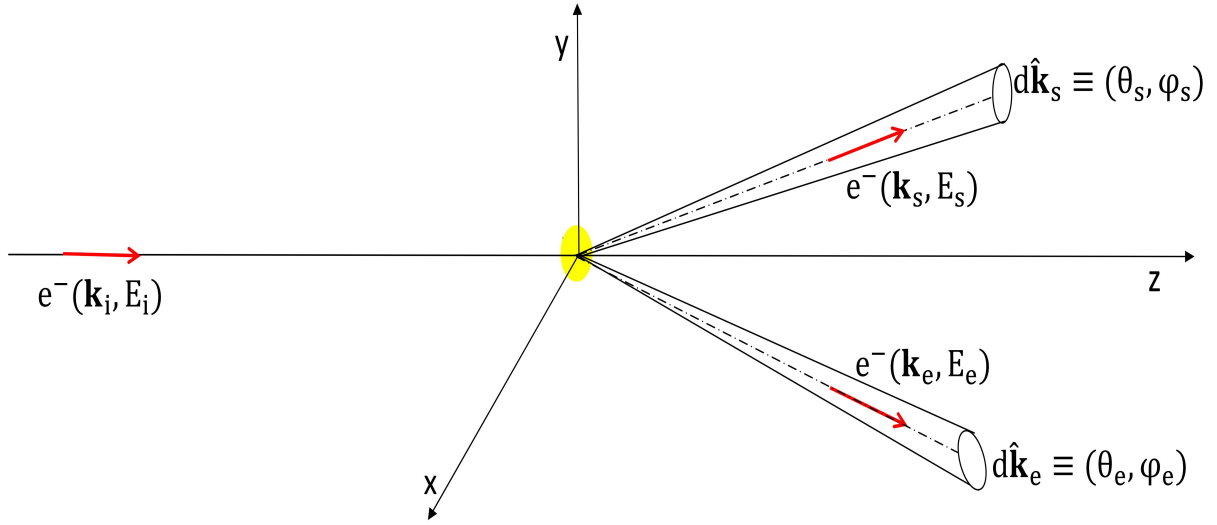


Figure I.1 – Schéma de la réaction (e,2e)

l'électron actif, va s'éjecté avec un moment  $\mathbf{k}_e$  et une énergie  $E_e$  dans une direction définie par les angles  $(\theta_e, \varphi_e)$ .  $d\hat{\mathbf{k}}_s$  et  $d\hat{\mathbf{k}}_e$  sont des éléments d'angles solides centrés sur les directions  $(\theta_s, \varphi_s)$  et  $(\theta_e, \varphi_e)$ , respectivement. Une réaction (e,2e) est symétrique si  $E_s = E_e$  et asymétrique si  $E_s \neq E_e$ . Si les moments des électrons incident, éjecté et diffusé se trouvent dans le même plan, le processus est dit coplanaire, sinon il est non-coplanaire.

## 2 Sections efficaces d'ionisations

La probabilité indépendante du temps pour qu'un processus particulier de collision s'effectue est représentée par la section efficace de diffusion correspondante. Elle caractérise le procédé de diffusion et elle est bien définie dans les expériences de la réaction (e,2e). L'interaction effective entre l'électron et la cible dépend fortement de l'énergie de l'électron incident, comme elle dépend de l'angle de diffusion et la nature du processus. La section efficace qui mesure la probabilité qu'un type de réaction est réalisé, va donc en générale dépendre des énergies et des angles sortants et entrants. Telles sections efficaces sont usuellement appelées sections efficaces doublement différentielles.

Considérons un flux monochromatique d'un nombre  $N_i$  d'électrons par unité de temps et de surface, d'énergie  $E_i$  et de moment  $\mathbf{k}_i$ , qui vient de l'infinie le long de la direction de l'axe  $Oz$  pour entrer en interaction avec un nombre  $N_t$  de cibles atomiques localisées à l'origine du system de coordonnées. Nous supposons que chaque cible est au repos et très massive par rapport aux

## Chapitre I. Théorie de la réaction (e,2e)

---

électrons incidents pour que le centre du laboratoire et le centre de masse du système soient identiques. Lors de la réaction, le nombre  $N_s$  d'électron avec des énergies entre  $E_s$  et  $E_s + dE_s$  diffusés par unité de temps dans l'élément d'angle solide  $d\hat{\mathbf{k}}_s$  centré sur la direction  $(\theta_s, \varphi_s)$  définie par la direction du moment  $\mathbf{k}_s$  est donné par

$$N_s dE_s d\hat{\mathbf{k}}_s = d^2\sigma(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s) N_i N_t \quad (\text{I.3})$$

La section efficace doublement différentielle de diffusion est définie donc par

$$\frac{d^2\sigma(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s)}{dE_s d\hat{\mathbf{k}}_s} = \frac{N_s}{N_i N_t} \quad (\text{I.4})$$

Considérons le processus de diffusion dans lequel les électrons diffusés sont détectés. Le détecteur est localisé dans la direction  $d\hat{\mathbf{k}}_s = \sin\theta_s d\theta_s d\varphi_s$  et détecte les électrons avec les énergies dans l'intervalle  $[E_s, E_s + dE_s]$ . L'électron diffusé peut être trouvé dans n'importe quel endroit dans l'espace. Cependant, sa fonction d'onde ne peut pas être normalisée dans le sens que la probabilité de le trouver dans un volume fini de l'espace est l'unité. Au lieu de cela, elle peut être normalisée à l'onde plane du flux incident,

$$\varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{I.5})$$

Le flux de probabilité pour une fonction d'onde  $\psi(r)$  est

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \nabla \psi^*(\mathbf{r})}{2i} \quad (\text{I.6})$$

pour  $\varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$  nous pouvons déduire que

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) = \mathbf{k}_i \quad (\text{I.7})$$

La forme asymptotique de l'onde diffusée loin du centre de diffusion est la suivante

$$\varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}) = f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s) \frac{\exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r})}{r}, \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{I.8})$$

où l'amplitude  $f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s)$  de l'onde diffusée relative à l'onde incidente est l'amplitude de transition. Le courant radial sortant peut être déduit en utilisant l'équation (I.6). Pour  $r$  grand, nous

pouvons négliger le terme d'ordre  $r^{-3}$ , nous avons donc

$$j_s(r) = k_s |f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s)|^2, \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{I.9})$$

le nombre d'électrons qui diffusent dans l'angle solide  $d\hat{\mathbf{k}}_s$  et dans l'intervalle d'énergie  $[E_s, E_s + dE_s]$  par unité de temps est ainsi

$$k_s |f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s)|^2 dE_s d\hat{\mathbf{k}}_s \quad (\text{I.10})$$

en injectant les résultats (I.7) et (I.9) dans l'équation (I.4) nous pouvons trouver la section efficace doublement différentielle de diffusion par une cible atomique

$$\frac{d^2\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_s dE_s} = \frac{k_s}{k_i} |f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s)|^2 \quad (\text{I.11})$$

### 2.1 Section efficace triplement différentielle

La section efficace triplement différentielle est la mesure de la probabilité que dans une réaction (e,2e) un électron incident avec une énergie  $E_i$  et un moment  $\mathbf{k}_i$  excite un électron de la cible vers un état de continuum d'énergie  $E_e$  et un moment  $\mathbf{k}_e$ . L'électron incident diffuse après la collision avec une énergie  $E_s$  et un moment  $\mathbf{k}_s$ . Les électrons diffusé et éjecté sortent dans les directions  $\hat{\mathbf{k}}_s$  et  $\hat{\mathbf{k}}_e$ , respectivement. Cette section efficace peut être définie par la relation

$$\frac{d^3\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_e d\hat{\mathbf{k}}_s dE_s} = \frac{d^3\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_s d\hat{\mathbf{k}}_e dE_e} = \frac{k_s k_e}{k_i} |f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s, \mathbf{k}_e)|^2 \delta(E_i - E_s - E_e + IP) \quad (\text{I.12})$$

La section efficace triplement différentielle est la grandeur mesurable dans l'expérience de la réaction (e,2e) si les deux électrons de l'état final sont analysés aussi bien suivant leurs directions que leurs énergies respectives. C'est une quantité qui fournit une description complète sur la cinématique du processus de l'ionisation puisqu'elle fait intervenir tous les paramètres cinématiques entrants en jeu, à savoir les énergies  $E_i$ ,  $E_s$  et  $E_e$  ainsi que les angles de diffusion  $(\theta_s, \varphi_s)$  et d'éjection  $(\theta_e, \varphi_e)$ . La section efficace triplement différentielle fournit le teste le plus sensible de la théorie (e,2e), ainsi elle permet de tester les différents modèles théoriques proposés. Dans les expériences de la simple ionisation, pour s'assurer que les électrons diffusé et éjecté proviennent du même événement ionisant, ces électrons doivent être détectés en coïncidence temporelle.

## 2.2 Section efficace doublement différentielle

Si, lors d'une expérience d'une réaction (e,2e), seulement un électron est détecté et on peut mesurer son énergie et sa direction d'émission, alors la section efficace doublement différentielle est obtenue. Celle-ci est donnée par l'équation

$$\frac{d^2\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_s dE_s} = \int_0^{4\pi} d\hat{\mathbf{k}}_e \frac{d^3\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_s d\hat{\mathbf{k}}_e dE_s} \quad (\text{I.13})$$

Si on s'intéresse à l'angle et l'énergie de l'électron diffusé, et

$$\frac{d^2\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_e dE_e} = \int_0^{4\pi} d\hat{\mathbf{k}}_s \frac{d^3\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_e d\hat{\mathbf{k}}_s dE_e} \quad (\text{I.14})$$

si on s'intéresse à l'angle et l'énergie de l'électron éjecté. Cette grandeur est moins significative que la section efficace triplement différentielle puisqu'elle ne fournit qu'une description cinématique des particules diffusées ou éjectées après la collision. Même si les particules sont indiscernables, on peut, dans certaines conditions cinématiques, affirmer si la particule détectée est diffusée ou éjectée. Les théories utilisées pour décrire les sections efficaces doublement différentielles doivent inclure tous les processus d'ionisation possibles et tous les états pouvant contribuer aux sections efficaces.

## 2.3 Section efficace simplement différentielle

Si lors d'une expérience de la réaction (e,2e) une des particules diffusée ou éjectée est détectée sélectivement dans une certaine direction, on parle de la section efficace simplement différentielle en angle

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_s} = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_s \frac{d^2\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_s dE_s} \quad (\text{I.15})$$

si on s'intéresse à l'électron diffusé, et

$$\frac{d\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_e} = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} dE_e \frac{d^2\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_e dE_e} \quad (\text{I.16})$$

si on s'intéresse à l'électron éjecté. Cette quantité contient évidemment moins d'informations sur le processus d'ionisation comparée à celles données par les sections efficaces doublement et triplement différentielles, mais elle présente un grand intérêt dans, par exemple, l'étude des structures moléculaires. Si on s'intéresse au spectre de déperdition d'énergie, on définit une

section efficace simplement différentielle en énergie.

$$\frac{d\sigma}{dE_s} = \int_0^{4\pi} d\hat{\mathbf{k}}_s \frac{d^2\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_s dE_s} \quad (\text{I.17})$$

si on s'intéresse au spectre énergétique de l'électron diffusé, et

$$\frac{d\sigma}{dE_e} = \int_0^{4\pi} d\hat{\mathbf{k}}_e \frac{d^2\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_e dE_e} \quad (\text{I.18})$$

si on s'intéresse au spectre énergétique de l'électron éjecté. Elle représente un outil majeur dans l'investigation de divers champs de la physique telle que l'étude de perte d'énergie des électrons dans l'ionosphère terrestre.

### 3 Théorie

Le but de la théorie de collision est de trouver un modèle qui peut définir l'évolution du système de collision dans la région d'interaction. Les résultats donnés par ce modèle doivent être comparable avec des observations mesurées par les expériences. Pour construire ce type de modèles il faut établir un rapport entre les fonctions d'ondes qui décrivent les états initial et final du système. Les modèles théoriques simplifiés peuvent fournir une compréhension du procédé d'ionisation, où la dynamique du système de collision est régie par les principes de la mécanique quantique. Le hamiltonien  $H$  est l'observable du système qui correspond à l'énergie totale pour un système conservatif. Soit la collision d'un électron avec une cible atomique de  $N$  électrons, le hamiltonien de ce système est donné par

$$H = H_0 + V \quad (\text{I.19})$$

avec  $H_0$  est un opérateur qui décrit les deux sous-systèmes charge incidente et cible atomique sans interaction. Nous avons donc  $H_0 = H_T + K_0$  avec

$$K_0 = -\frac{1}{2}\nabla_0^2 \quad (\text{I.20})$$

est l'opérateur énergie cinétique de l'électron incident, et

$$H_T = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{N}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I.21})$$

est l'opérateur hamiltonien qui décrit le système de la cible sans la perturbation  $V$  provoquée par l'électron incident

$$V = \left( -\frac{N}{r_0} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|} \right) \quad (\text{I.22})$$

avec  $\mathbf{r}_0$  le vecteur position de l'électron incident par rapport à l'origine qui est supposé confondu avec le noyau atomique, les  $\mathbf{r}_i$  sont les vecteurs positions des électrons de la cible atomique. Cependant la cible est supposée électriquement neutre avec une charge nucléaire  $Z = N$ . nous pouvons définir la matrice de transition comme

$$T_{fi} = \langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle \quad (\text{I.23})$$

avec  $|\Psi_i\rangle$  et  $|\Psi_f\rangle$  les états initial et final, respectivement, du système de  $(N + 1)$  électrons. La matrice de transition relie la fonction d'onde qui décrit le système avant la collision à la fonction d'onde qui décrit le système après la collision. La relation entre la matrice de transition est l'amplitude de transition est la suivante

$$f = - (2\pi)^2 T_{fi} \quad (\text{I.24})$$

Ainsi la section efficace triplement différentielle peut être écrite sous la forme

$$\frac{d^3\sigma}{d\hat{\mathbf{k}}_s d\hat{\mathbf{k}}_e dE_e} = (2\pi)^4 \frac{k_s k_e}{k_i} |T_{fi}|^2 \quad (\text{I.25})$$

Il est très compliqué de faire une études théorique détaillée du processus d'ionisation, pour cette raisons des méthodes approximatives sont souvent utiliser pour évaluer les éléments de la matrice  $T_{fi}$  et dont nous pouvons trouver aussi plusieurs modèles dans la littérature

### 3.1 Matrice de transition

Habituellement, les problèmes ont une bonne chance d'être définis, et par la suite résolus, si on réussit à identifier leurs fonctions d'ondes. Ainsi, dans le cas de la diffusion, la propriété la plus essentielle émerge du fait que dans le passé ( $t \rightarrow -\infty$ ) et dans le futur ( $t \rightarrow +\infty$ ) le mouvement des particules devient libre. Ceci, en particulier, signifie que dans les limites  $t \rightarrow \pm\infty$  il ne reste pas d'interaction entre les particules qui collisionnent. L'évolution dans le temps des états de telles particules libres se développe sous l'action de l'hamiltonien non perturbé  $H_0$ . Soit un système de collision cible-projectile, dont l'hamiltonien non perturbé  $H_0$  est donné par une somme simple des opérateurs des énergies cinétiques et les potentiels d'interactions internes



appropriés, qui sont réminiscences des états liés dans chacune des particules en collision. En d'autres termes, le spectre de l'opérateur  $H_0$  décrit deux sous-systèmes, dont l'interaction est égale à zéro (l'interaction entre la projectile et la cible s'annule). Nous dénotons par  $H$  le hamiltonien total du système de collision, dont la signification physique est réalisée par le retour de l'interaction entre le projectile et la cible. Alors la différence  $H - H_0 \equiv V$  représente l'interaction qui cause la collision. Ainsi le hamiltonien totale peut être écrit sous la forme additive suivante

$$H = H_0 + V \quad (\text{I.26})$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps associée à ce hamiltonien est

$$H |\Psi(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle \quad (\text{I.27})$$

où  $|\Psi(t)\rangle$  est la fonction d'onde totale du système. Le phénomène de collision diffère de tout autre processus dynamique, qui peut être décrit par la même équation de Schrödinger, par la condition rigoureuse que pour  $t \rightarrow \pm\infty$ ,  $|\Psi(t)\rangle$  soit respectivement réduit aux fonctions d'ondes libres  $|\Psi_i(t)\rangle$  et  $|\Psi_f(t)\rangle$  qui obéissent aux équations

$$H_0 |\Psi_i(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i(t)\rangle \quad (\text{I.28})$$

$$H_0 |\Psi_f(t)\rangle = i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_f(t)\rangle \quad (\text{I.29})$$

Les informations sur ce qui se produit vraiment dans la région de collision peuvent seulement être obtenus indirectement par l'expérience, en comparant les caractéristiques appropriées aux canaux d'entrée et de sortie d'une réaction donnée. En d'autres termes, pour une expérience de diffusion, l'information physique la plus appropriée est contenue dans une certaine quantité, qui relie les états libres initial et finale du système de particules. Ce rôle central dans la théorie de collision est joué par l'opérateur de diffusion unitaire  $S$  qui corrèle les fonctions d'ondes libres avant et après la collision, c-à-d

$$|\Psi_f(t)\rangle = S |\Psi_i(t)\rangle \quad (\text{I.30})$$

Nous soulignons immédiatement la propriété stationnaire de l'opérateur  $S$ , c-à-d, le fait qu'il ne dépend pas du temps. Ceci implique directement que toute l'énergie du système est conservée. Puisque seulement les états asymptotiques  $|\Psi_i(t)\rangle$  et  $|\Psi_f(t)\rangle$  sont directement liés aux quantités physiques mesurables, c-à-d, avec l'observation dans l'expérience de diffusion, il est clair que l'opérateur  $S$  rapporte toute l'information au sujet du système quantique sous l'étude.

## Chapitre I. Théorie de la réaction (e,2e)

---

De l'opérateur  $S$ , nous obtenons l'élément de la matrice  $S$ , dont le carré de sa valeur absolue  $|\langle \Psi_f(t) | S | \Psi_i(t) \rangle|^2$  est directement proportionnel aux quantités détectables, telles que les sections efficaces différentielles pour la probabilité de transition de l'état initial  $i$  vers l'état final  $f$  du système. Cependant, dans le cas où le potentiel d'interaction projectile-cible est considéré comme une perturbation on parle plutôt de la matrice de transition  $T$ , d'élément

$$T_{fi} = \langle \Psi_f^{(-)} | T | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (\text{I.31})$$

avec

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle = \lim_{t \rightarrow -\infty} \Psi_i(t) \quad (\text{I.32})$$

$$|\Psi_f^{(-)}\rangle = \lim_{t \rightarrow +\infty} \Psi_f(t) \quad (\text{I.33})$$

Les éléments de la matrice de diffusion  $S$  sont liés à celles de la matrice de transition par la relation

$$S_{fi} = -i2\pi\delta(E_f - E_i) T_{fi} \quad (\text{I.34})$$

L'opérateur de transition  $T$  est définie par la relation

$$T |\Psi_i^{(+)}\rangle = V |\Psi_i^{(+)}\rangle \quad (\text{I.35})$$

ainsi

$$T_{fi} = \langle \Psi_f^{(-)} | V | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (\text{I.36})$$

sachant que

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle = |\Phi_i\rangle + G_0^{(+)} V |\Psi_i^{(+)}\rangle \quad (\text{I.37})$$

Cette équation intégral est connue par l'équation de Lippmann-Schwinger, où  $G_0^{(+)}$  représente l'opérateur de Green

$$G_0^{(+)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H_0 + i\varepsilon} \quad (\text{I.38})$$

Nous pouvons alors déduire la série

$$T_{fi} = \langle \Psi_f^{(-)} | V | \Psi_i^{(+)} \rangle = \langle \Psi_f^{(-)} | V + VG_0^{(+)}V + VG_0^{(+)}VG_0^{(+)}V + \dots | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (\text{I.39})$$

cette expression est connue par le développement de Born de la matrice  $T$  en puissance du potentiel d'interaction.

## 4 Modèles théoriques

L'étude théorique et expérimentale du processus d'ionisation simple d'une cible atomique a fait l'objet de nombreuses investigations. En effet, la section efficace triplement différentielle est une grandeur essentielle pour la compréhension des processus d'ionisation car elle contient l'information la plus détaillée sur ces processus. Depuis les premières mesures de cette grandeur [1, 2], diverses méthodes théoriques ont été élaborées pour comprendre les mécanismes de la réaction (e,2e). Dans ce qui suit, nous présentons certains modèles souvent utilisés pour calculer les sections efficaces de l'ionisation simple. La plupart des modèles sont développés pour étudier l'ionisation de l'atome d'hydrogène qui est le système quantique le plus simple gouverné par l'équation de Schrödinger

$$H |\Psi\rangle = (K_0 + H_T + V) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (\text{I.40})$$

avec  $|\Psi\rangle$  est la fonction d'onde du système tout entier et  $E$  est l'énergie du système. Nous avons

$$K_0 = -\frac{1}{2}\nabla_0^2, \quad H_T = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_1}, \quad V = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} \quad (\text{I.41})$$

Pour des systèmes quantiques plus compliqués, c-à-d , des cibles atomiques de plusieurs électrons, des approximations comme l'approximation dite du cœur gelé (frozen-core approximation) sont souvent utilisées pour réduire le problème à un ou deux électrons actifs et profiter des solutions analytiques des systèmes simples.

### 4.1 L'approximation de Born

Dans le cas de l'ionisation d'une cible atomique, l'état propre de la cible avant la collision est gouverné par l'équation de Schrödinger

$$H_T |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (\text{I.42})$$

ou  $E_n$  est l'énergie de l'état  $|\phi_n\rangle$ . Soit un électron incident avec un moment  $\mathbf{k}_i$  sur la cible atomique dans l'état  $|\phi_i\rangle$ . La fonction d'onde  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  du système de  $(N + 1)$  électrons doit satisfaire l'équation

$$H |\Psi^{(+)}\rangle = \left( \frac{k_i^2}{2} + E_i \right) |\Psi^{(+)}\rangle \quad (\text{I.43})$$

## Chapitre I. Théorie de la réaction (e,2e)

---

Traitons la particule incidente comme indiscernable des électrons de la cible,  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  doit satisfaire la condition au limite

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle \xrightarrow{r_0 \rightarrow \infty} |\mathbf{k}_i, \phi_i\rangle + \text{onde sortante} \quad (\text{I.44})$$

avec  $|\mathbf{k}_i, \phi_i\rangle = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0) |\phi_i\rangle$ . L'équation de Schrödinger (I.43) avec la condition à la limite (I.44) peut être transformée en équation intégrale, connue par l'équation de Lippmann-Schwinger

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle = |\mathbf{k}_i, \phi_i\rangle + G_0^{(+)}V |\Psi_i^{(+)}\rangle \quad (\text{I.45})$$

avec  $G_0^{(+)}$  est l'opérateur de Green libre défini dans l'équation (I.36). La solution formelle de la série (I.45) en puissance de  $V$  est obtenue par itération

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle = \left(1 + G_0^{(+)}V + (G_0^{(+)}V)^2 + \dots + (G_0^{(+)}V)^p + \dots\right) |\mathbf{k}_i, \phi_i\rangle \quad (\text{I.46})$$

Celle-ci est la série de Born pour la fonction d'onde. En utilisant cette relation dans la relation de l'amplitude de diffusion il vient le développement de Born de l'amplitude de diffusion

$$f_{fi}(\mathbf{k}_s, \mathbf{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \left\langle \mathbf{k}_s, \phi_f \left| V + VG_0^{(+)}V + V(G_0^{(+)}V)^2 + \dots + V(G_0^{(+)}V)^p + \dots \right| \mathbf{k}_i, \phi_i \right\rangle \quad (\text{I.47})$$

En ce limitant au premier terme du développement de cette série on définit l'amplitude de transition dans la première approximation de Born

$$f_{fi}^{B1}(\mathbf{k}_s, \mathbf{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \langle \mathbf{k}_s, \phi_f | V | \mathbf{k}_i, \phi_i \rangle \quad (\text{I.48})$$

Ce modèle est le plus simple qu'on peut utiliser pour étudier la dynamique de la réaction (e,2e), où nous avons négligé la contribution des termes en puissances supérieures à 1 pour le potentiel d'interaction. Cette approximation est valable dans le cas où l'énergie des électrons incidents est suffisamment élevée devant les potentiels d'ionisation des orbitales de la cible. Si on ne retient que les deux premiers termes du développement dans la série de Born, équation (I.47), on obtient la deuxième approximation de Born. L'amplitude de transition est définie dans cette approximation comme  $f_{fi} = f_{fi}^{B1} + f_{fi}^{B2}$ , avec le premier terme  $f_{fi}^{B1}$  est définie dans l'équation (I.48), et le deuxième terme est définie par

$$f_{fi}^{B2} = -\frac{1}{2\pi} \langle \mathbf{k}_s, \phi_f | VG_0^{(+)}V | \mathbf{k}_i, \phi_i \rangle \quad (\text{I.49})$$

Le second terme de Born  $f_{f0}^{B2}$  joue un rôle très important dans la réaction (e,2e). Pour calculer le terme  $f_{f0}^{B2}$  il est utile de faire une résolution spectrale de l'opérateur de Green, défini dans l'équation (I.36), selon la relation

$$G_0^{(+)} = - \sum_n \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{4\pi^3} \int d\mathbf{k} \frac{|\mathbf{k}, \phi_n\rangle \langle \mathbf{k}, \phi_n|}{k^2 - k_n^2 - i\eta} \quad (\text{I.50})$$

ici la sommation sur  $n$  est sur tous les états discrets et continus  $|\phi_n\rangle$  de l'atome ;  $k_n$  est définie par

$$k_n^2 = k_i^2 + 2(E_i - E_n) \quad (\text{I.51})$$

la substitution de l'équation (I.50) dans l'équation (I.49) donne

$$f_{fi}^{B2} = \frac{1}{8\pi^4} \sum_n \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int d\mathbf{k} \frac{\langle \mathbf{k}_s, \phi_f | V | \mathbf{k}, \phi_n \rangle \langle \mathbf{k}, \phi_n | V | \mathbf{k}_i, \phi_i \rangle}{k^2 - k_n^2 - i\eta} \quad (\text{I.52})$$

L'une des difficultés du calcul de ce terme est de faire la somme sur tous les états intermédiaires  $|\phi_n\rangle$ . Pour trouver une bonne approximation pour le calcul de ce terme [3], on attribue aux états intermédiaires une énergie moyenne  $\bar{E}$ , ainsi  $k_n^2$  devient indépendant de  $n$

$$\bar{k}^2 = k_i^2 + 2(E_i - \bar{E}) \quad (\text{I.53})$$

Maintenant la relation de fermeture, c-à-d  $\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1$ , peu être utilisée pour s'affranchir trivialement de la somme et trouver l'approximation

$$\bar{f}_{fi}^{B2} = \frac{1}{8\pi^4} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int d\mathbf{k} \frac{\langle \mathbf{k}_s, \phi_f | V | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}_i, \phi_i \rangle}{k^2 - \bar{k}^2 - i\eta} \quad (\text{I.54})$$

souvent appelée l'approximation de Born simplifier. Avec

$$\langle \mathbf{k}_s, \psi_f | V | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}_i, \psi_i \rangle = \int d\mathbf{X} \psi_f^*(\mathbf{X}) \left\{ \int d\mathbf{r}_0 e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_s)\cdot\mathbf{r}_0} V \int d\mathbf{r}'_0 e^{i(\mathbf{k}_i-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}'_0} V \right\} \phi_i(\mathbf{X}) \quad (\text{I.55})$$

## 4.2 Modèles 1C, 2C et 3C

Si nous nous limitons au premier terme dans l'approximation de Born donnée dans l'équation (I.48), et en travaillant dans le cadre de l'approximation du cœur gelé, nous pouvons réduire le système de plusieurs électrons à un système de seulement deux électrons, diffusé et éjecté,

## Chapitre I. Théorie de la réaction (e,2e)

---

l'amplitude de diffusion dans ce cas se réduit à la forme suivante

$$f_{f0}^{B1}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_0) = -\frac{1}{2\pi} \langle \mathbf{k}_f, \psi_f | V | \mathbf{k}_i, \psi_i \rangle \quad (\text{I.56})$$

avec  $|\psi_i\rangle$  et  $|\psi_f\rangle$  sont les fonctions d'ondes qui décrivent l'électron actif de la cible dans les états initial  $i$  et finale  $f$ . Supposons maintenant que l'électron éjecté ne subisse loin de l'ion résiduel qu'une interaction de nature coulombienne, et choisissons comme approximation à la fonction d'onde de l'électron éjecté  $|\psi_f\rangle$  la solution analytique de l'équation de Coulomb

$$\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) = \frac{D_{\xi_e}^{(-)}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}} F_1 [i\xi_e; 1; -i(k_e r + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{I.57})$$

avec  $D_{\xi_e}^{(-)} = e^{-\frac{\pi\xi_e}{2}} \Gamma(1 - i\xi_e)$ ,  $\xi_e = -Z_{eff}/k_e$  est le paramètre de Sommerfeld où  $Z_{eff}$  est la charge ionique effective. En injectant la fonction de Coulomb dans l'équation (I.56) nous définissons l'amplitude de diffusion dans le modèle 1C. Nous avons définie dans l'équation (I.19) le hamiltonien du système sous la forme  $H = H_0 + V$ , nous pouvons donc écrire l'amplitude de transition donnée dans l'équation (I.39) sous la forme

$$T_{fi} = \langle \Psi_f^{(-)} | H - H_0 | \Psi_i^{(+)} \rangle = \langle \Psi_f^{(-)} | H - H_\lambda | \Psi_i^{(+)} \rangle + \langle \Psi_f^{(-)} | H_\lambda - H_0 | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (\text{I.58})$$

avec  $H_\lambda$  est un nouveau hamiltonien arbitrairement choisie. En considérant que loin de la cible  $H$  tend vers la forme  $H_\lambda$ , nous pouvons donc choisir comme approximation pour l'état finale  $|\Psi_f^{(-)}\rangle$  la solution de l'hamiltonien  $H_\lambda$

$$H_\lambda |\Psi_\lambda^{(-)}\rangle = E_f |\Psi_\lambda^{(-)}\rangle \quad (\text{I.59})$$

Nous pouvons aussi utiliser l'approximation du cœur gelé pour réduire le hamiltonien  $H$  du système de plusieurs électrons à un hamiltonien de seulement deux électrons

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_0^2 - \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} \quad (\text{I.60})$$

Ici nous avons supposés que la charge effective est égale à 1. Nous pouvons remarquer dans l'équation (I.60) que quant les deux électrons sont à l'infinie le terme d'interaction  $|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|$  peut tend vers  $r_0$  comme il peut tend vers  $r_1$ , nous pouvons donc choisir pour l'hamiltonien  $H$  l'approximation suivante

$$H_\lambda = -\frac{1}{2} \nabla_0^2 - \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{\lambda_s}{r_0} - \frac{\lambda_e}{r_1} \quad (\text{I.61})$$

injectons cette forme dans l'équation (I.58) on obtient

$$T_{fi} = \langle \Psi_{\lambda}^{(-)} | -\frac{(1-\lambda_e)}{r_1} - \frac{(1-\lambda_s)}{r_0} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} | \Psi_i^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\lambda}^{(-)} | \frac{1-\lambda_e}{r_1} - \frac{\lambda_s}{r_0} | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (\text{I.62})$$

Comme choisis possible pour la fonction d'onde  $|\Psi_{\lambda}^{(-)}\rangle$  le produit de deux fonctions d'ondes

$$|\Psi_{\lambda}^{(-)}\rangle = \psi_{\lambda_s}^{(-)}(\mathbf{r}_0) \psi_{\lambda_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) \quad (\text{I.63})$$

en injectant cette forme dans l'équation (I.59) on obtient l'équation

$$H_{\lambda} |\Psi_{\lambda}^{(-)}\rangle = (E_s + E_e) \psi_{\lambda_s}^{(-)}(\mathbf{r}_0) \psi_{\lambda_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) \quad (\text{I.64})$$

Effectuons maintenant une séparation de variable, nous déduisons les deux équations différentielles de Coulomb suivantes

$$\left( \frac{1}{2} \nabla_0^2 + \frac{\lambda_s}{r_0} + E_s \right) \psi_{\lambda_s}^{(-)}(\mathbf{r}_0) = 0 \quad (\text{I.65})$$

$$\left( \frac{1}{2} \nabla_1^2 + \frac{\lambda_e}{r_1} + E_e \right) \psi_{\lambda_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) = 0 \quad (\text{I.66})$$

Ces deux équations différentielles sont de la même forme et fournissent des solutions analytiques connues. Ces solutions sont des fonctions de Coulomb de la forme donnée dans l'équation (I.57). Choisissons maintenant dans l'équation (I.62) l'approximation  $|\Psi_i^{(+)}\rangle = \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \phi_i(\mathbf{r}_1)$  avec  $\varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0)$  et  $\phi_i(\mathbf{r}_1)$  sont deux fonctions d'ondes orthogonales aux fonctions d'ondes  $\psi_{\lambda_s}^{(-)}(\mathbf{r}_0)$  et  $\psi_{\lambda_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1)$ , respectivement, on obtient l'amplitude de transition dans le modèle 2C [4, 5]

$$T_{fi} = \langle \Psi_{\lambda_s}^{(-)}(\mathbf{r}_0) \Psi_{\lambda_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) | -\frac{(1-\lambda_a)}{r_1} - \frac{(1-\lambda_b)}{r_0} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \phi_i(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{I.67})$$

Le modèle 3C connu aussi par le modèle BBK a été proposé par Brauner, Briggs et Klar [6] pour la première fois pour étudier le processus d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Ce modèle est basé sur une solution exacte de l'équation de Schrödinger de l'état final du système dans la région asymptotique. Dans ce modèle la fonction d'onde qui décrit l'état final composé de trois particules dans le continuum d'énergie est symétrique et s'écrit comme le produit de trois ondes coulombiennes

$$|\Psi_f^{(-)}\rangle = \psi_{\lambda_s}^{(-)}(\mathbf{r}_0) \psi_{\lambda_{se}}^{(-)}(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_0) \psi_{\lambda_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) \quad (\text{I.68})$$

avec  $\psi_{\lambda_{se}}^{(-)}(\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_0)$  décrit l'interaction mutuelle entre les électrons éjecté et diffusé connue par l'interaction Post-collision (Post-collision interaction). Une modélisation dans le cadre de l'approximation du cœur gelé nous permet de réduire un problème de collision de plusieurs électrons à un problème de deux ou trois électrons ce qui nous permet de profiter de la forme analytique de l'état finale proposée dans le modèle 3C.

### 4.3 Approximation de Born aux ondes distordues

Comme l'interaction entre les électrons a une longue portée, alors la trace de l'effet des électrons de la cible sur les électrons incident (diffusé) et actif (éjecté) doit se trouver dans les fonctions d'ondes. L'approximation de Born aux ondes distordues (Distorted wave Born approximation DWBA) est basée sur cette idée. Dans ce cas l'électron incident est représenté par une onde distordue calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger qui contient le potentiel de la cible, tandis que les électrons diffusé et éjecté sont représentés par des ondes distordues calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger qui contient le potentiel de l'ion. Cependant, bien que cette approximation tienne compte de l'interaction des électrons libres avec les électrons de la cible elle reste une approximation de premier ordre puisque elle considère que le projectile n'interagit qu'une seule fois avec la cible. Quant l'énergie du projectile est basse, l'interaction avec les électrons de la cible n'est plus négligeable comme dans le cas de l'approximation de Born. La fonction d'onde du projectile subit alors l'effet d'un potentiel de distorsion avant et après la collision avec la cible. Ce potentiel est de courte portée et devient pratiquement nul au delà d'une certaine distance, et les électrons incident, diffusé et éjecté peuvent être représentés par des ondes distordues. Quant les énergies d'incidence et de diffusion sont très grandes, les effets de distorsion et d'échange deviennent faibles.

### 4.4 Modèle Convergent Close Coupling (CCC)

Le modèle CCC a été proposé par Massey et Mohr [3] qui ont donné un formalisme général pour traiter les processus d'excitation vers les états atomiques discrets. Successivement développé par différents auteurs [7–19]. Ce modèle est une approche complètement numérique et consiste à développer la fonction d'onde totale sur des états de carré sommables. Cette méthode réussie [20] dans le traitement des transitions discrètes parce que les équations close-coupling mènent à une amplitude stationnaire pour une variation du développement de la fonction d'onde totale. Bray et Fursa [19] ont suggéré que l'extension de la méthode convergent close-coupling (CCC) donne également des amplitudes d'ionisation précises. Stelbovics [21], Bray et ses collaborateurs. [22], Bray [20], Bray et ses collaborateurs. [23, 24], Colgan et ses collaborateurs.



[25] et autres ont utilisés le formalisme close-coupling et ont réussis dans une certaine mesure à résoudre des problèmes à trois corps d'interaction de nature coulombienne, comme la collision d'un électron avec l'atome d'hydrogène et l'ionisation simple de l'atome d'hélium par impact d'électron. Leurs calculs étaient en bon accord dans la plupart des cas avec les valeurs expérimental.



## Références bibliographiques

- [1] Ehrhardt H, Schulz M, Tekaats T and Willmann K. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 89 (1969). [15](#)
- [2] Amaldi V, Egidi A, Marconero R and Pizzella G. *Rev. Sci. Instr.* **40**, 1001 (1969). [15](#)
- [3] Massey H S W and Mohr C. *Proc. Roy. Soc. A.* **141**, 434 (1933). [17](#), [20](#)
- [4] Peterkop R K. *Opt. Spectr.* **13**, 1220 (1961). [19](#)
- [5] Peterkop R K. *Theory of Ionization of Atoms by Electron Impact*. Colorado Assoc. Univ. Press, Boulder, (1977). [19](#)
- [6] Brauner M, Briggs J S and Klar H. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2265–2287 (1989). [19](#)
- [7] Bray I, McCarthy I E, Mitroy J, and Ratnavelu K. *Phys. Rev. A.* **39**, 4998 (1989). [20](#)
- [8] Bray I, Madison D H and McCarthy I E. *Phys. Rev. A.* **41**, 5916 (1990). [20](#)
- [9] Bray I, Konovalov D A and McCarthy I E. *Phys. Rev. A.* **43**, 1301 (1991). [20](#)
- [10] Bray I, Konovalov D A and McCarthy I E. *Phys. Rev. A.* **43**, 5878 (1991). [20](#)
- [11] Bray I, Konovalov D A and McCarthy I E. *Phys. Rev. A.* **44**, 5586 (1991). [20](#)
- [12] Bray I, Konovalov D A and McCarthy I E. *Phys. Rev. A.* **44**, 7179 (1991). [20](#)
- [13] Bray I and McCarthy I E. *Phys. Rev. A.* **46**, 5916 (1992). [20](#)
- [14] Bray I and Stelbovics A T. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 53 (1992). [20](#)
- [15] Bray I and Stelbovics A T. *Phys. Rev. A.* **46**, 6995 (1992). [20](#)
- [16] Bray I and Stelbovics A T. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 746 (1993). [20](#)
- [17] Bray I, Fursa D V and McCarthy I E. *Phys. Rev. A.* **47**, 1101 (1993). [20](#)

## Références bibliographiques

---

- [18] Fursa D V and Bray I. *Phys. Rev. A.* **52**, 1279 (1995). [20](#)
- [19] Bray I Fursa D V. *Phys. Rev. A.* **54**, 2991 (1996). [20](#)
- [20] Bray I. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 273201 (2002). [20](#)
- [21] Stelbovics A T. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1570 (1999). [20](#)
- [22] Bray I, Fursa D V and Stelbovics A T. *Phys. Rev. A.* **63**, 040702 (2001). [20](#)
- [23] Bray I., Bartschat K. Fursa D.V. and Stelbovics A.T. *J. Phys. B.* **36**, 3425 (2003). [20](#)
- [24] Bray I, Fursa D V and Stelbovics A T. *Phys. Rev. A.* **74**, 034702 (2006). [20](#)
- [25] Colgan J, Foster M, Pindzola M S, Bray I, Stelbovics A T and Fursa D V. *J. Phys. B.* **42**, 145002 (2009). [21](#)

## 1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons considérer l'ionisation des cibles atomiques par impact électronique dans le cadre de la deuxième approximation de Born. Le but de ce travail est d'établir un formalisme théorique avec lequel les sections efficaces peuvent être déterminées avec une bonne précision dans le domaine des énergies hautes et intermédiaires. Byron et ses collaborateurs [1] et Pathak et Srivastava [2] sont les premiers à avoir appliqué la deuxième approximation de Born pour l'ionisation de l'atome d'hydrogène. Leurs résultats théoriques ont été comparés aux premières mesures expérimentales de Weigold et ses collaborateurs [3] sur la réaction  $(e, 2e)$ . Pathak et Srivastava [2] ont également effectué des calculs sur l'ionisation de l'atome d'hélium en employant l'approximation de fermeture et ont comparé leurs résultats théoriques avec les mesures expérimentales de Ehrhardt et ses collaborateurs [4]. Byron et ses collaborateurs [5] eux aussi ont calculé la section efficace triplement différentielle (SETD) de l'ionisation de l'atome d'hélium en employant l'approximation de fermeture et leurs résultats ont été en désaccord avec ceux de Pathak et Srivastava [2]. Plus tard Byron et ses collaborateurs [6] ont appliqué la deuxième approximation de Born à l'ionisation de l'atome d'hydrogène en utilisant un petit nombre d'états discrets en tant qu'états intermédiaires et ont pris en compte l'approximation de fermeture pour considérer le reste des états intermédiaires et ont ajoutés la contribution de la troisième approximation de Born calculée dans l'approximation de Glauber.

Dans ce chapitre nous allons donner deux formalismes théoriques pour calculer la section efficace triplement différentielle (SETD) de l'ionisation d'une cible atomique dans la deuxième approximation de Born. Il est difficile de traiter le problème de l'ionisation d'une cible atomique

## Chapitre II. Ionisation d'une cible atomique

---

de plusieurs électrons, pour cette raisons des approximations sont souvent utilisées. Pour rendre les calculs maniables nous allons travailler dans le cadre de l'approximation dite du cœur gelé (frozen-core approximation). Le fait que l'électron incident vient avec une grande vitesse, la réaction effectuée entre l'électron et la cible est considérée si rapide que l'état de la cible ne change que quand les deux électrons diffusé et éjecté sont très loin du centre de diffusion. En effet, la distribution des électrons du cœur peut être considérée comme pratiquement inchangée lors de la réaction. La dynamique de la réaction ( $e, 2e$ ) ne dépende donc que du comportement des électrons libres. C'est sur cette propriété que se fonde l'approximation dite du cœur gelé qui consiste à considérer la réaction entre deux électrons dans le champ d'un ion de charge effective. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électrons apparaissant de manière explicite dans les calculs s'en trouve fortement réduit ; seuls les électrons incident et actifs sont pris en compte. En effet, les électrons du cœur apparaissent toujours de manière implicite dans les fonctions d'ondes des états initial et final.

Récemment l'application de la deuxième approximation de Born pour étudier l'ionisation simple et double d'une cible atomique a été étudiée en détails par Dal Cappello et ses collaborateurs. [7]. Cette approximation a été appliquée aux systèmes atomiques simples notamment les atomes d'hydrogène et d'hélium, pour lesquels l'étude laisse vérifier la précision de la théorie. L'atome d'hydrogène a seulement un électron dans son orbitale et la fonction d'onde est exactement connue et l'atome d'hélium contient seulement deux électrons et la fonction d'onde peut être déterminée avec une grande précision en appliquant la méthode variationnelle. En utilisant 100 états intermédiaires discrets exacts pour l'atome d'hydrogène, correspondant aux nombres quantiques principaux de  $n = 1$  à  $n = 10$ , Dal Cappello et ses collaborateurs. [7] ont démontré que la convergence est atteinte à l'état intermédiaire  $n = 6$  et ont confirmé les résultats de Byron et ses collaborateurs. [6] qui ont trouvé que la contribution de l'état intermédiaire  $n = 2$  est la plus importante. Pour vérifier la contribution des états de continuum ces auteurs ont employé l'approximation de fermeture et les pseudo-états de Callaway [8, 9], et de la comparaison de leurs résultats théoriques avec les données expérimentales de Ehrhardt et ses collaborateurs. [10, 11]. Ils ont conclu que la contribution des états discrets est insuffisante pour décrire le processus d'ionisation et les états de continuum doivent être ajoutés. Ces auteurs ont également conclu que l'approximation de fermeture fonctionne très bien pour les petites énergies d'éjection mais échoue complètement à décrire l'expérience pour des énergies d'éjection plus élevées.

Pour traiter l'interaction à longue portée entre l'électron éjecté et diffusé connue par l'interaction poste-collision (post-collision interaction (PCI)), nous avons introduit dans la SETD le facteur de Gamow. Kheifets et ses collaborateurs. [12] ont prouvés que la SETD doit être cor-

rigée par le facteur de Gamow pour traiter l'interaction poste-collision entre les électrons libres quand les énergies de ces particules sont comparables. Cette interaction a été achevée dans le modèle dit de trois ondes de Coulomb (3C) présenté dans le chapitre précédent, connu aussi par le modèle BBK, présenté par Brauner et ses collaborateurs. [13], où l'état final est décrit asymptotiquement par un produit de trois fonctions de Coulomb, deux fonctions d'ondes décrivent les deux électrons diffusé et éjecté et la troisième décrit l'interaction entre ces deux électrons. Cependant, décrire l'état final par la forme donnée par le modèle 3C complique considérablement les calculs analytiques et numériques. Le facteur de Gamow est le facteur de normalisation de la troisième fonction de Coulomb qui décrit l'interaction poste-collision entre les électrons. Kheifets et ses collaborateurs. [12] ont prouvé que le plus grand effet de l'interaction poste-collision est contenu dans ce facteur. Le facteur de Gamow a une forme simple et souvent inclus dans les sections efficaces quand les particules sortent avec des énergies comparables. Ce facteur a été employé par Dal Cappello et ses collaborateurs. [7, 14] pour décrire l'interaction poste-collision entre les électrons éjectés dans la double ionisation par impact d'électrons et de positrons de l'atome d'hélium et de la molécule d'eau, où une bonne correction aux sections efficaces a été observée et le grand décalage du pic binaire trouvé expérimentalement par Lahmam-Bennani et ses collaborateurs. [15] a été bien reproduit montrant que la deuxième approximation de Born est nécessaire pour décrire le mécanisme two-step 2 (TS2). Cependant, l'interaction poste collision entre les électrons diffusé et éjectés n'a pas été considérée dans l'approximation de Born parce que ces deux particules sont considérées diffusent avec des énergies très différentes.

Dans ce qui va suivre nous allons donner une définition de la section efficace triplement différentielle de l'ionisation d'une cible atomique par impact électronique. L'amplitude de transition est définie dans la deuxième approximation de Born et corrigée par le facteur de Gamow. En employant l'approximation dite du cœur gelé nous présentons deux formalismes théoriques selon que l'orbitale qui va être ionisée contienne un ou deux électrons actifs. Nous employons les deux formalismes à deux systèmes atomiques simples, l'hydrogène atomique et l'hélium. Nos résultats sont comparés avec des données expérimentales et avec d'autres résultats théoriques précédents.

## 2 calculs de la section efficace triplement différentielle

Lors du processus de l'ionisation d'une cible atomique par impact électronique la SETD est donnée par l'équation

$$\frac{d^3\sigma}{dE_e d\hat{\mathbf{k}}_e d\hat{\mathbf{k}}_s} = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{k_e k_s}{k_i} |T_{fi}|^2 \quad (\text{II.1})$$

où  $\hat{\mathbf{k}}_s \equiv (\theta_s, \varphi_s)$  et  $\hat{\mathbf{k}}_e \equiv (\theta_e, \varphi_e)$  sont les angles solides qui donnent les directions de diffusion et d'éjection, respectivement, et  $E_e$  est l'énergie avec laquelle l'électron actif est éjecté. L'équation (I.25) a été divisée par  $((2\pi)^6)$ .  $T_{fi}$  est un élément de matrice qui décrit la transition du système projectile-cible de l'état initial  $|\Psi_i\rangle$  à l'état final  $|\Psi_f\rangle$ , définie par

$$T_{fi} = \langle \Psi_f | (V + VG_0^{(+)}) | \Psi_i \rangle \quad (\text{II.2})$$

où  $G_0^+$  est l'opérateur de Green et  $V$  l'énergie d'interaction entre la particule incidente et la cible atomique

$$V = -\frac{Z}{r_0} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|} \quad (\text{II.3})$$

où  $\mathbf{r}_0$  est le vecteur position de l'électron incident,  $\mathbf{r}_i$  est le vecteur position du  $i^{\text{ème}}$  électron de la cible,  $Z$  le nombre atomique  $N$  est le nombre des électrons de la cible. L'état initial qui correspond à une particule incidente et  $N$  électrons liés est décrit comme le produit

$$|\Psi_i\rangle = \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.4})$$

où  $\mathbf{k}_i$  est le moment de la particule incidente. L'état final est caractérisé par

$$|\Psi_f\rangle = \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.5})$$

où  $\mathbf{k}_s$  est le moment de la particule diffusée. Dans l'approximation de Born, les fonctions  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$  sont approximées par des ondes planes

$$|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (\text{II.6})$$

Nous avons besoin d'inclure dans la section efficace l'interaction poste-collision entre les particules diffusée et éjectée sans compliquer les calculs. Une solution a été donnée par Kheifets et ses collaborateurs. [12] où ils ont démontrés que l'effet le plus large de l'interaction poste-collision est contenu dans le facteur de normalisation de la fonction de Coulomb, dit le facteur



## II.2 calculs de la section efficace triplement différentielle

---

de Gamow

$$\left| D_{\xi_{se}}^{(-)} \right|^2 = \frac{2\pi\xi_{se}}{e^{2\pi\xi_{se}} - 1} \quad (\text{II.7})$$

où  $\xi_{se} = 1/q_{se}$  et  $\mathbf{q}_{se} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_e$ . Ainsi pour prendre en compte l'interaction poste-collision, la SETD donnée dans l'équation (II.1) doit être multipliée par le facteur de Gamow

$$\frac{d^3\sigma}{dE_e d\hat{\mathbf{k}}_e d\hat{\mathbf{k}}_s} = \frac{1}{(2\pi)} \frac{k_e k_s}{k_i} \frac{\xi_{se}}{(e^{2\pi\xi_{se}} - 1)} |T_{fi}|^2 \quad (\text{II.8})$$

Il est difficile de traiter le problème de  $N$  électrons, pour cette raison nous allons utiliser l'approximation dite du cœur gelé (frozen-core approximation) pour réduire le problème à un ou deux électrons actifs. Comme l'électron incident est considéré très rapide l'interaction de cet électron avec un électron de la cible s'effectue dans un temps très court. La distribution des autres électrons peut donc être considérée comme pratiquement inchangée durant la réaction. C'est sur cette propriété que se fonde l'approximation du cœur gelé qui considère dans les calculs des sections efficaces que les électrons qui occupent l'orbitale qui va être ionisée comme particules actives. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant de manière explicite dans les calculs (et donc le nombre d'intégrales à résoudre) s'en trouve fortement réduit ; seuls les électrons actifs sont pris en compte.

Il y a deux manières de considérer les électrons actifs durant la réaction (e,2e). Nous pouvons considérer tous simplement que l'électron ionisé est le seul électron actif. Mais nous pouvons aussi, dans le cas où l'orbitale qui va être ionisée contient deux électrons, considéré les deux électrons sont actifs puisque ces deux particules sont indiscernables.

Dans ce qui va suivre nous allons présenter deux modèles dans le premier nous considérons dans l'approximation du cœur gelé que l'orbitale atomique qui va être ionisée contient un seul électron actif. Ce modèle est bien adapté aux cibles atomiques qui ne contiennent qu'un seul électron dans la couche externe. Dans le deuxième modèle nous considérons que l'orbitale atomique qui va être ionisée contienne deux électrons actifs. Nous supposons aussi que l'électron éjecté est plus lent que l'électron diffusé d'où la détection discernable des deux électrons. Avec cette supposition nous pouvons sans risque négliger l'effet d'échange entre les deux électrons sortants.

### 2.1 Cas d'un seul électron actif

Dans le cas ou l'orbitale qui va être ionisée est considérée contenir un seul électron actif, les fonctions d'ondes données dans les équations (II.4) et (II.5) qui décrivent les états initial et final du système de collision sont réduites par l'approximation du cœur gelé aux formes simples

## Chapitre II. Ionisation d'une cible atomique

---

suivantes

$$\Psi_i(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \phi_{AO}(\mathbf{r}_1) \quad (\text{II.9})$$

$$\Psi_f(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) \quad (\text{II.10})$$

où  $\phi_{OA}(\mathbf{r}_1)$  est l'orbitale atomique ( $OA$ ) qui va être ionisée et  $\mathbf{r}_1$  est le vecteur position de l'électron actif lequel est décrit après éjection par la fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1)$  avec  $\mathbf{k}_e$  son moment.  $V$  est aussi réduit à

$$V = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} \quad (\text{II.11})$$

l'élément de matrice  $T_{fi}$  est donc réduit à la somme des deux termes suivant

$$T^{B1} = \langle \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) | V | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \phi_{AO}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{II.12})$$

$$T^{B2} = \langle \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) | V G_0^+ V | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \phi_{AO}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{II.13})$$

Une résolution spectrale de l'opérateur de Green  $G_0^+$  mène à écrire le terme  $T^{B2}$  sous la forme

$$T^{B2} = -\frac{1}{4\pi^3} \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2 - k_n^2 - i\eta} \langle \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) | V | \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0) \phi_n(\mathbf{r}_1) \rangle \times \langle \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0) \phi_n(\mathbf{r}_1) | V | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \phi_{AO}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{II.14})$$

où  $\eta \rightarrow 0^+$ . La somme est sur tous les états discrets et continus  $\phi_n(\mathbf{r}_1)$  de la cible atomique et  $k_n$  est définie par  $k_n^2 = k_i^2 - 2(E_n - E_{OA})$ ,  $E_n$  étant la valeur propre de l'hamiltonien atomique qui correspond à la fonction propre  $\phi_n(\mathbf{r}_1)$ . En utilisant l'intégrale dite de Bethe [16]

$$\int \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0)}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_0 = \frac{4\pi}{q^2} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1) \quad (\text{II.15})$$

nous pouvons déduire les résultats suivants

$$T^{B1} = \frac{4\pi}{q^2} \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} - 1 | \phi_{AO}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{II.16})$$

$$T^{B2} = -\frac{4}{\pi} \sum_n \int d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} - 1 | \phi_n(\mathbf{r}) \rangle \langle \phi_n(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} - 1 | \phi_{AO}(\mathbf{r}) \rangle}{(k^2 - k_n^2 - i\eta) q_i^2 q_s^2} \quad (\text{II.17})$$

où  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$  est le moment de transfert,  $\mathbf{q}_i = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}$  et  $\mathbf{q}_s = \mathbf{k} - \mathbf{k}_s$ . Notons que pour simplifier l'écriture l'indice du vecteur position est omis puisqu'il ne reste que l'intégration sur une seule variable. Utilisons maintenant l'approximation de fermeture dans l'équation (II.17) où

## II.2 calculs de la section efficace triplement différentielle

la différence d'énergies  $E_n - E_{OA}$  est remplacée par une moyenne  $\bar{w}$  sur les énergies d'excitations pour que la relation de fermeture  $\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1$  puisse être utilisée, nous arrivons à déduire le résultat suivant

$$T^{B2} = -\frac{4}{\pi} \int d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} - 1 | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} - 1 | \phi_{AO}(\mathbf{r}) \rangle}{(k^2 - \bar{k}^2 - i\eta) q_i^2 q_s^2} \quad (\text{II.18})$$

L'état du continuum  $\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r})$  de l'électron éjecté est décrit ici par la fonction d'onde de Coulomb qui satisfait la condition aux limite sortante

$$\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} D_{\xi_e}^{(-)} e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}} {}_1F_1 [i\xi_e; 1; -i(k_e r + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{II.19})$$

avec  $D_{\xi_e}^{(-)} = e^{-\frac{\pi\xi_e}{2}} \Gamma(1 - i\xi_e)$ ,  $\xi_e = -Z_{eff}/k_e$  est le paramètre de Sommerfeld où  $Z_{eff}$  est la charge ionique effective. Nous supposons que la fonction d'onde qui décrit l'électron actif peut être développée sur une base de fonctions de type-Slater

$$\phi_{OA}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{N_{OA}} w_{\nu} \phi_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}^{\alpha_{\nu}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.20})$$

où les  $w_{\nu}$  sont des coefficients qui indiquent la magnitude de contribution de chaque élément de base  $\phi_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}^{\alpha_{\nu}}(\mathbf{r}_1)$  et  $N_{OA}$  est le nombre des éléments de base nécessaire pour décrire l'orbitale atomique  $|\phi_{OA}\rangle$ . Un élément de base de type Slater prend la forme analytique suivante

$$\phi_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}^{\alpha_{\nu}}(\mathbf{r}) = R_{n_{\nu}}^{\alpha_{\nu}}(r) Y_{l_{\nu}}^{m_{\nu}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.21})$$

avec  $R_{n_{\nu}}^{\alpha_{\nu}}(r) = B_{\nu} r^{n_{\nu}-1} e^{-\alpha_{\nu} r}$ ,  $B_{\nu} = (2\alpha_{\nu})^{n_{\nu}+1/2} / \sqrt{(2n_{\nu})!}$ , où  $\alpha_{\nu}$  est un paramètre variationnel,  $n_{\nu}$  un entier positif et  $Y_{l_{\nu}}^{m_{\nu}}(\hat{\mathbf{r}})$  est l'harmonique sphérique normalisée. En injectant dans les équations (II.16) et (II.18) les fonctions d'ondes données dans les équations (II.19) et (II.20) nous pouvons écrire  $T^{B1}$  et  $T^{B2}$  sous les formes

$$T^{B1} = \frac{4\pi}{q^2} \sum_{\nu=1}^{N_{OA}} w_{\nu} [F_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}(\mathbf{q}) - P_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}] \quad (\text{II.22})$$

$$T^{B2} = -\frac{4}{\pi} \sum_{\nu=1}^{N_{OA}} \int d\mathbf{k} \frac{F_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}(\mathbf{q}) + P_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}} - H_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{q_s^2 q_i^2 (k^2 - \bar{k}^2 - i\eta)} \quad (\text{II.23})$$

où  $F_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}(\mathbf{q}) = \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \phi_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}^{\alpha_{\nu}}(\mathbf{r}) \rangle$ ,  $H_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i) = F_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}(\mathbf{q}_s) + F_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}(\mathbf{q}_i)$  et  $P_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}} = \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | \phi_{n_{\nu} l_{\nu} m_{\nu}}^{\alpha_{\nu}}(\mathbf{r}) \rangle$ . Les formes analytiques des fonctions d'ondes des états initial et final choisis ici nous permet de résoudre analytiquement les intégrales tridimensionnelles dans

## Chapitre II. Ionisation d'une cible atomique

---

$F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q})$ ,  $H_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)$  et  $P_{n_\nu l_\nu m_\nu}$  [17] (voir annexe 4). Le terme  $T^{B2}$  dans l'équation (II.23) contient une intégrale tridimensionnelle singulière souvent difficile à résoudre numériquement. Ce terme peut être résolu numériquement en utilisant l'approche donnée par Marchalant et ses collaborateurs[18] où les singularités  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s$  peuvent être éliminées en utilisant les coordonnées sphéroïdales allongées. Le lecteur peut trouver les détails de l'approche utilisée par Marchalant et ses collaborateurs[18] dans l'annexe 5. Cependant, cette approche ne permet pas de profiter des calculs analytiques du premier terme dans l'équation (II.23)

$$T_1^{B2} = -\frac{4}{\pi} I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s; -i\bar{k}) \sum_{\nu=1}^{N_{OA}} (F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}) + P_{n_\nu l_\nu m_\nu}) \quad (\text{II.24})$$

où nous avons les mêmes intégrales  $F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q})$  et  $P_{n_\nu l_\nu m_\nu}$  qui figurent dans l'équation (II.22), et le résultat analytique de l'intégrale tridimensionnelle singulière

$$I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s; -i\bar{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{q_s^2 q_i^2 (k^2 - \bar{k}^2 - i\eta)} \quad (\text{II.25})$$

peut être déduit suivant Byron et ses collaborateurs[6]. Cette intégrale peut être exactement évaluée en utilisant le résultat de Lewis [19] (voir annexe 5). L'approche donnée par Marchalant et ses collaborateurs[18] consomme un temps considérable lors des calculs numériques avant d'atteindre la bonne précision. Dans ce travail nous avons utilisé une nouvelle méthode semi-analytique présentée dans l'annexe 3 pour calculer le second terme dans l'équation (II.23)

$$T_2^{B2} = \frac{4}{\pi} \sum_{\nu=1}^{N_{AO}} \int d\mathbf{k} \frac{H_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{q_s^2 q_i^2 (k^2 - \bar{k}^2 - i\eta)} \quad (\text{II.26})$$

Dans notre approche les singularités sont éliminées analytiquement en séparant les deux singularités  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s$  et en déplaçant la singularité  $k = \bar{k}$  pour trouver une forme simple à résoudre numériquement.

## 2.2 Cas de deux électrons actifs

Dans le cas où l'orbitale qui va être ionisée est considérée occupée par deux électrons actifs, les fonctions d'ondes données dans les équations (II.4) et (II.5) qui décrivent les états initial et final du système de collision sont réduites par l'approximation du cœur gelé aux formes simples

## II.2 calculs de la section efficace triplement différentielle

$$\Psi_i(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{II.27})$$

$$\Psi_f(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{II.28})$$

où  $\Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{OA}(\mathbf{r}_1) \phi_{OA}(\mathbf{r}_2)$  est l'orbitale atomique qui va être ionisée,  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  sont les vecteurs positions des électrons actifs. Après la collision l'un de ces deux électrons s'éjecte avec un moment  $\mathbf{k}_e$  et va être décrit par la fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r})$ . L'autre électron passe à un autre état  $\chi_{OI}(\mathbf{r})$  dans l'orbitale ionisée (OI). Comme les deux électrons liés sont considérés indiscernables, l'échange entre eux doit être pris en compte et l'état final  $\Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  prend la forme suivante

$$\Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) \chi_{OI}(\mathbf{r}_2) + \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_2) \chi_{OI}(\mathbf{r}_1) \right\} \quad (\text{II.29})$$

$V$  est réduit par l'approximation du cœur gelé à

$$V = -\frac{2}{r_0} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|} \quad (\text{II.30})$$

L'élément de matrice  $T$  est donc réduit à la somme des deux termes suivants

$$T^{B1} = \langle \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \quad (\text{II.31})$$

$$T^{B2} = \langle \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V G_0^+ V | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \quad (\text{II.32})$$

De la même façon que précédemment nous effectuons une résolution spectrale à l'opérateur de Green  $G_0^+$  pour écrire le terme  $T^{B2}$  sous la forme

$$T^{B2} = -\frac{1}{4\pi^3} \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2 - k_n^2 - i\eta} \langle \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V | \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0) \Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \\ \times \langle \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0) \Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \quad (\text{II.33})$$

où  $\eta \rightarrow 0^+$  et la somme est sur tout les états discrets et continus  $\Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de la cible atomique et  $k_n$  est définie par  $k_n^2 = k_i^2 - 2(E_n - E_i)$ ,  $E_n$  étant la valeur propre de l'hamiltonien atomique qui correspond à la fonction propre  $\Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . En utilisant l'intégrale de Bethe [16] donnée dans l'équation (II.15) nous pouvons écrire les équations (II.31) et (II.32) sous les formes

$$T^{B1} = \frac{4\pi}{q^2} \left\langle \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left| e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_2} - 2 \right| \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle \quad (\text{II.34})$$

$$T^{B2} = -\frac{4}{\pi} \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(k^2 - k_n^2 - i\eta) q_s^2 q_i^2} \times \langle \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}_2} - 2 | \Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \langle \Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_2} - 2 | \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \quad (\text{II.35})$$

où  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$  est le moment de transfert,  $\mathbf{q}_i = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}$  et  $\mathbf{q}_s = \mathbf{k} - \mathbf{k}_s$ . En utilisant l'approximation de fermeture nous arrivons à déduire

$$T^{B2} = -\frac{4}{\pi} \int d\mathbf{k} \frac{\langle \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}_2} - 2 | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}_2} - 2 | \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle}{(k^2 - \bar{k}^2 - i\eta) q_s^2 q_i^2} \quad (\text{II.36})$$

Remplaçons les fonctions d'ondes par leurs formes dans les équations (II.34) et (II.36) il vient

$$T^{B1} = \frac{8\pi}{q^2 \sqrt{2}} \left\{ \langle \chi_{OI}(\mathbf{r}) | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \left[ \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle - 2 \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \right] + \langle \chi_{OI}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \right\} \quad (\text{II.37})$$

et

$$T^{B2} = \frac{-8}{\pi \sqrt{2}} \left\{ \langle \chi_{OI}(\mathbf{r}) | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \left[ \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle + 4 \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \right] + \langle \chi_{OI}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \right\} I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s, -i\bar{k}) - \frac{8}{\pi \sqrt{2}} \int \frac{d\mathbf{k}}{(k^2 - \bar{k}^2 - i\eta) q_s^2 q_i^2} \left\{ \langle \chi_{OI}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle + \langle \chi_{OI}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle - 2 \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \left[ \langle \chi_{OI}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle + \langle \chi_{OI}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \right] - 2 \langle \chi_{OI}(\mathbf{r}) | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \left[ \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle + \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} | \phi_{OA}(\mathbf{r}) \rangle \right] \right\} \quad (\text{II.38})$$

Nous supposons maintenant que les fonctions d'ondes des états liés  $\phi_{OA}(\mathbf{r})$  et  $\chi_{OI}(\mathbf{r})$  sont développées sur des orbitales de types Slater comme dans l'équation (II.20). Injectons le développement de chaque fonction d'onde dans les équations (II.37) et (II.38) nous pouvons réécrire

$$T^{B1} = \frac{8\pi}{q^2 \sqrt{2}} \sum_{\nu=1}^{N_{OA}} \sum_{\nu'=1}^{N_{OA}} \sum_{\mu=1}^{N_{OI}} w_\nu w_{\nu'} W_\mu \left\{ Q_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\nu l_\nu m_\nu} [F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}) - 2P_{n_\nu l_\nu m_\nu}] + G_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}) P_{n_\nu l_\nu m_\nu} \right\} \quad (\text{II.39})$$

et

$$\begin{aligned}
 T^{B2} = & -\frac{8}{\pi\sqrt{2}} \sum_{\nu=1}^{N_{OA}} \sum_{\nu'=1}^{N_{OA}} \sum_{\mu=1}^{N_{OI}} w_{\nu} w_{\nu'} W_{\mu} \left\{ G_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}}(\mathbf{q}) P_{n_{\nu'}l_{\nu'}m_{\nu'}} \right. \\
 & \left. + Q_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}} \left[ F_{n_{\nu'}l_{\nu'}m_{\nu'}}(\mathbf{q}) + 4P_{n_{\nu'}l_{\nu'}m_{\nu'}} \right] \right\} I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s; -i\bar{k}) \\
 & + \int \frac{d\mathbf{k}}{(k^2 - \bar{k}^2 - i\eta) q_s^2 q_i^2} \left( G_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}}(\mathbf{q}_i) F_{n_{\nu'}l_{\nu'}m_{\nu'}}(\mathbf{q}_s) + G_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}}(\mathbf{q}_s) F_{n_{\nu'}l_{\nu'}m_{\nu'}}(\mathbf{q}_i) \right. \\
 & \left. - 2 \left[ G_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}}(\mathbf{q}_s) + G_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}}(\mathbf{q}_i) \right] P_{n_{\nu'}l_{\nu'}m_{\nu'}} - 2Q_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}} H_{n_{\nu'}l_{\nu'}m_{\nu'}}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_s) \right\} \quad (\text{II.40})
 \end{aligned}$$

avec  $Q_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}} = \langle \chi_{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}}^{\alpha_{\mu}}(\mathbf{r}) | \phi_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{\alpha_{\nu}}(\mathbf{r}) \rangle$  et  $G_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}}(\mathbf{q}) = \langle \chi_{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}}^{\alpha_{\mu}}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{n_{\nu}l_{\nu}m_{\nu}}^{\alpha_{\nu}}(\mathbf{r}) \rangle$ . Ces deux éléments de matrices peuvent être résolus analytiquement (voir annexe 6). Notons que nous avons posé ici

$$\chi_{OI}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_{OI}} W_{\mu} \chi_{n_{\mu}l_{\mu}m_{\mu}}^{\alpha_{\mu}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.41})$$

où  $N_{OI}$  est le nombre des orbitales de type Slater nécessaires pour décrire l'orbitale ionisée.

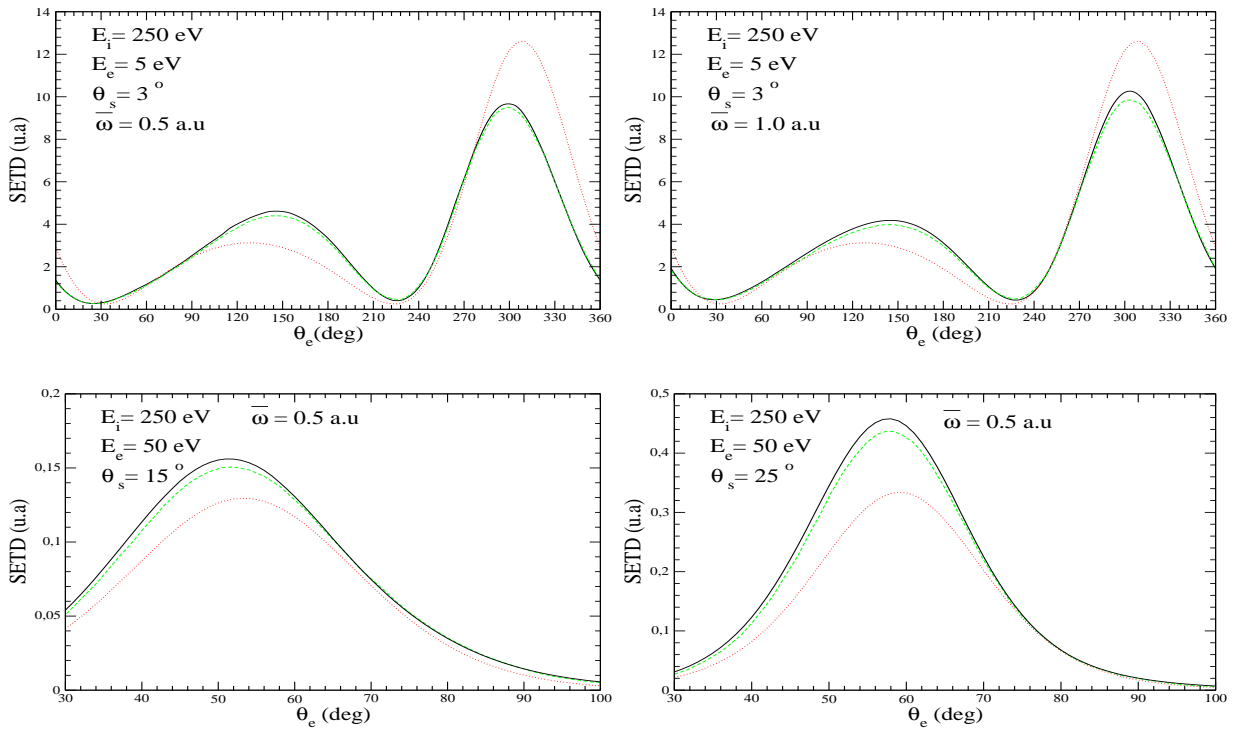
### 3 Résultats et discussions

Dans cette partie nous allons appliquer les deux formalismes présentés dans la section précédente à l'ionisation de deux cibles atomiques simples, l'atome d'hydrogène et l'atome d'hélium. La fonction d'onde de l'atome d'hydrogène est une solution exacte de l'équation de Schrödinger à deux particules et la fonction d'onde de l'atome d'hélium peut être connue avec une bonne précision. L'étude de la réaction  $(e, 2e)$  pour c'est deux atomes présente un bon contrôle pour la théorie de perturbation puisque les résultats expérimentaux existent, en particulier pour la section efficace triplement différentielle [3, 4, 10–12, 20, 22, 23].

Pour effectuer une étude détaillée sur la précision de la deuxième approximation de Born nous allons tracer la variation de la section efficace triplement différentielle en fonction de l'angle polaire d'éjection pour différents conditions énergétiques et géométriques. Nous allons aussi voir la correction que ramène l'introduction du facteur de Gamow dans la section efficace et la dépendance de l'approximation de fermeture de la valeur de  $\bar{w}$ . Nous comparons nos résultats avec les données expérimentales de Weigold et ses collaborateurs. [3], Ehrhardt et ses collaborateurs. [4, 10, 11], Kheifet et ses collaborateurs. [12], Milne-Brownlie [23] et Catoire et ses collaborateurs. [22]. Nous effectuons une comparaison aussi avec des résultats théoriques précédents.

### 3.1 Ionisation de l'atome d'hydrogène

Nous étudions dans cette section l'ionisation de l'atome d'hydrogène par impact électronique. Pour vérifier la méthode et le programme numérique nous avons comparé nos résultats de la deuxième approximation de Born avec ceux de Dal Cappello et ses collaborateurs. [7]. Dans la figure II.1 nous avons tracé les sections efficaces triplement différentielles pour des conditions énergétiques et géométriques différentes. Les premières courbes sont tracées pour une énergie d'incidence  $E_i = 250$  eV, une énergie d'éjection  $E_e = 5$  eV et un angle de diffusion  $\theta_s = 3^\circ$  pour deux moyennes sur les énergies d'excitation  $\bar{\omega} = 0.5$  u.a et  $\bar{\omega} = 1.0$  u.a. Les deuxièmes courbes sont tracées pour une énergies d'incidence  $E_i = 250$  eV, une énergie d'éjection  $E_e = 50$  eV et une moyenne sur les énergies d'excitation  $\bar{\omega} = 0.5$  pour deux angles de diffusion  $\theta_s = 15^\circ$  et  $\theta_s = 25^\circ$ .

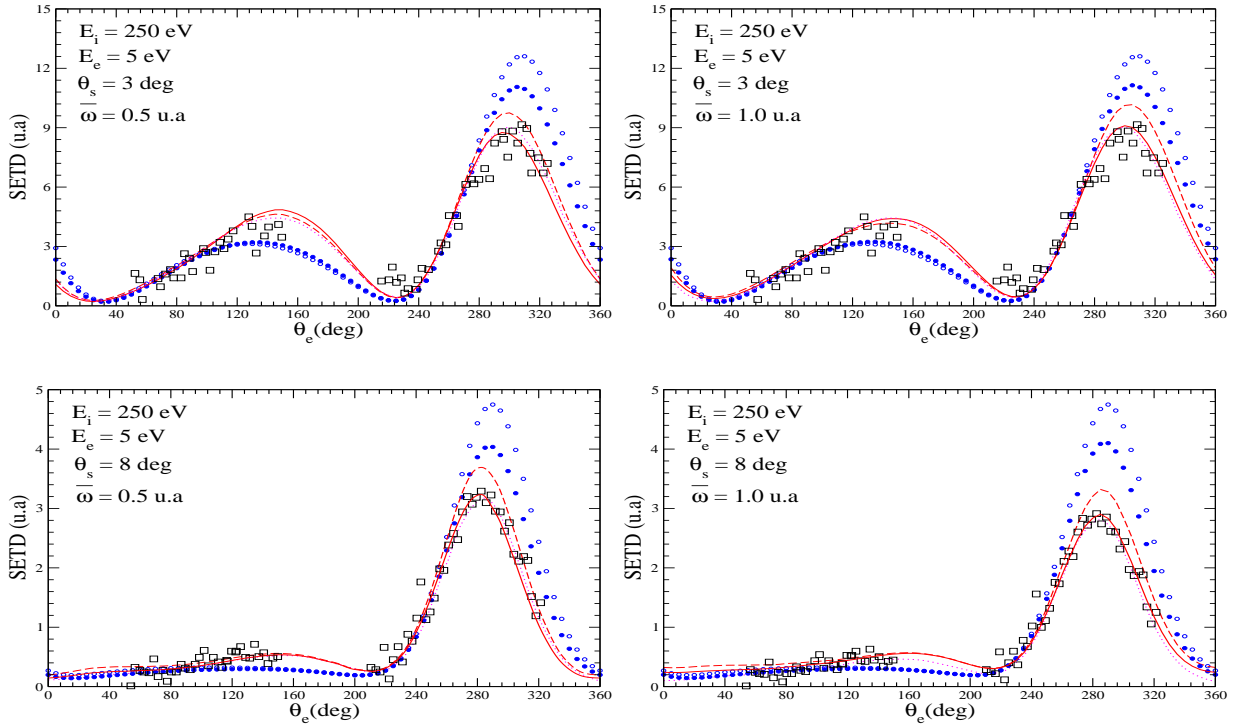


**Figure II.1** – Section efficace triplement différentielle sans le facteur de Gamow pour l'ionisation de l'atome d'hydrogène par impact électronique tracée en fonction de l'angle d'éjection  $\theta_e$  relativement à la direction d'incidence.  $E_i$  et  $E_e$  sont les énergies d'incidence et d'éjection, respectivement, et  $\theta_s$  est l'angle de diffusion.  $\bar{\omega}$  est la moyenne sur les énergies d'excitation. La ligne pointillée nos résultats dans la première approximation de Born. La ligne continue nos résultats dans la deuxième approximation de Born. La ligne discontinue les résultats de Dal Cappello et ses collaborateurs. [7] dans la deuxième approximation de Born.

De la figure II.1 nous pouvons voir que nos résultats présentent un très bon accord avec celles de Dal Cappello et ses collaborateurs[7] ce qui montre bien que la méthode semi-analytique que



nous avons développée est exacte et le programme numérique fonctionne bien. Nous signalons qu'avant de faire les calculs numériques de la section efficace nous avons d'abord vérifié la précision des calculs numériques du sous-programme qui utilise la méthode semi-analytique décrite dans l'annexe 3 par le calcul de l'intégrale singulière dans l'équation (II.26), qui a une solution analytique. Dans notre formalisme nous avons introduit le facteur de Gamow pour décrire l'interaction poste-collision entre les deux électrons sortants diffusé et éjecté. Cette interaction est considérée quant les particules sortent avec des énergies comparables, mais souvent négligée pour des énergies hautes et intermédiaires. Pour analyser la correction qu'apporte le facteur de Gamow nous avons présentés dans les figures II.2, II.3, II.4 et II.5 la SETD obtenue avec et sans correction.



**Figure II.2** – La même que la figure II.1. Cercles fermés et ouverts nos résultats dans la première approximation de Born avec et sans le facteur de Gamow, respectivement. Lignes continue et discontinue nos résultats dans la deuxième approximation de Born avec et sans le facteur de Gamow, respectivement. ligne pointillée les résultats donnés par le modèle 3C [13]. Carrés ouverts les données de l'expérience [10, 11].

Dans la figure II.2 nous présentons la SETD tracée en fonction de la variation de l'angle d'éjection pour une énergie d'incidence relativement grande. Pour voir l'influence du choix de la moyenne sur les énergies d'excitation nous avons tracée la SETD pour deux valeurs  $\bar{\omega} = 0.5$  u.a. et  $\bar{\omega} = 1.0$  u.a. Nous avons aussi tracés la SETD sans et avec la correction du facteur de

Gamow. Nous pouvons bien voir dans la figure II.2 que l'introduction du facteur de Gamow donne une correction importante à la section efficace. Les résultats deviennent très proches à ceux obtenue par le modèle 3C [13] et bien en accord avec les données de l'expérience [10, 11]. Nous remarquons que l'approximation de fermeture dépend du choix de la valeur moyenne sur les énergies d'excitation  $\bar{\omega}$ , et elle est plus précise pour  $\bar{\omega} = 1.0$  u.a.

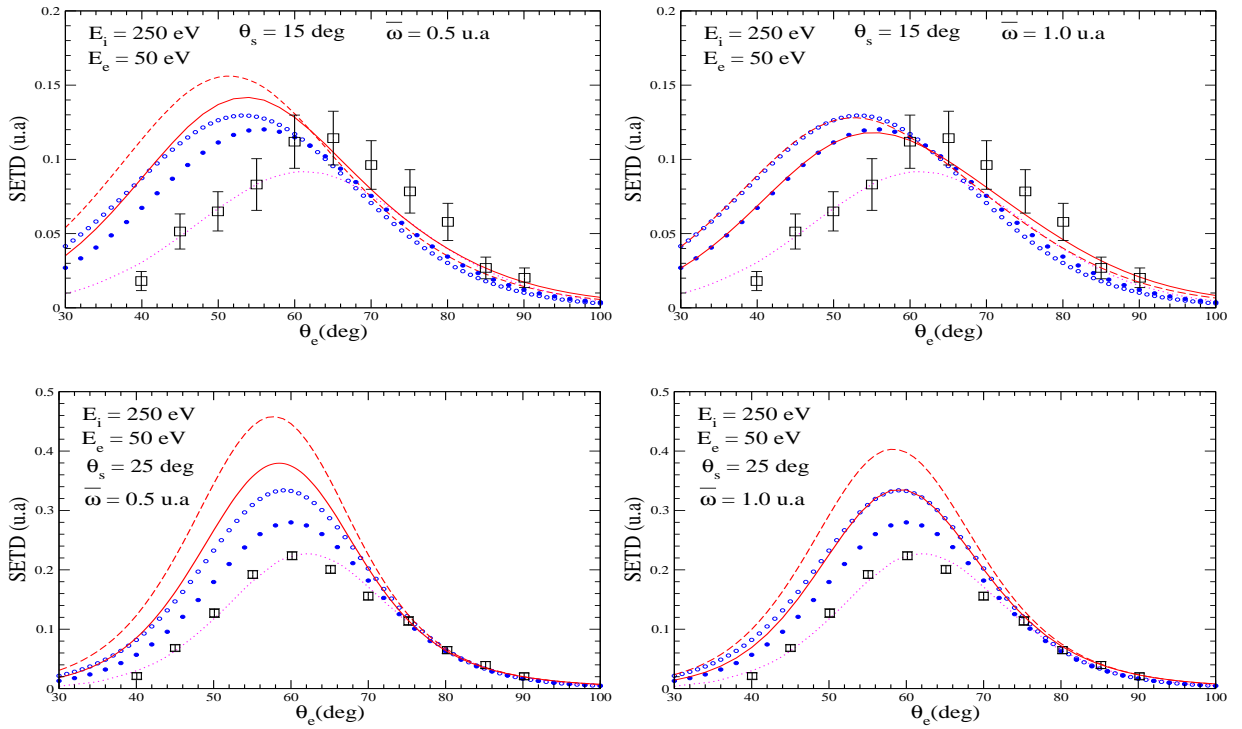
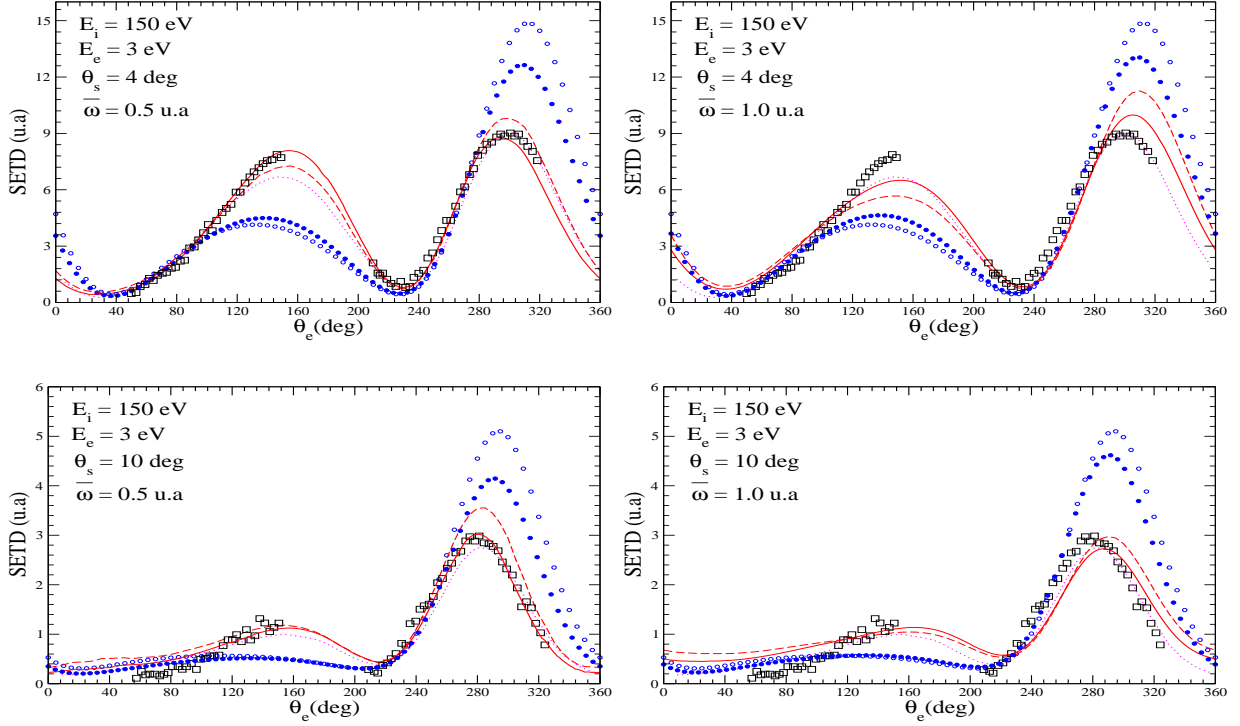


Figure II.3 – La même que la figure II.2. ligne pointillée les résultats donné par le modèle 3C [7]. Quarrés ouverts les données de l'expérience [3]

Dans la figure II.3 nous avons tracé la SETD pour une énergie d'incidence relativement grande mais contrairement aux résultats de la figure II.2 l'énergie d'éjection est grande. Nous pouvons remarquer que la deuxième approximation de Born calculée en utilisant l'approximation de fermeture échoue à décrire l'expérience quant l'énergie d'éjection est grande. Cependant les résultats de la figure II.3 confirment que l'introduction du facteur de Gamow donne une bonne amélioration à la section efficace et que pour une énergie d'incidence grande la relation de fermeture est plus précise pour  $\bar{\omega} = 1.0$ . Nous avons aussi tracé dans les figures II.4 et II.5 la SETD pour une énergie d'incidence plus petite que celle présentée dans les figures II.2 et II.3. Ces figures confirment les remarques sur les figures précédentes ou le facteur de Gamow donne une correction considérable et que l'approximation de fermeture dépend du choix de  $\bar{\omega}$ . Mais contrairement aux cas des grandes énergies d'incidence l'approximation de fermeture est

cette fois plus précise pour la valeur moyenne sur les énergies d'excitation  $\bar{\omega} = 0.5$  u.a.



**Figure II.4** – La même que la figure II.2. ligne pointillée les résultats donnés par le modèle 3C [13]. Carrés ouverts les données de l'expérience [10, 11]

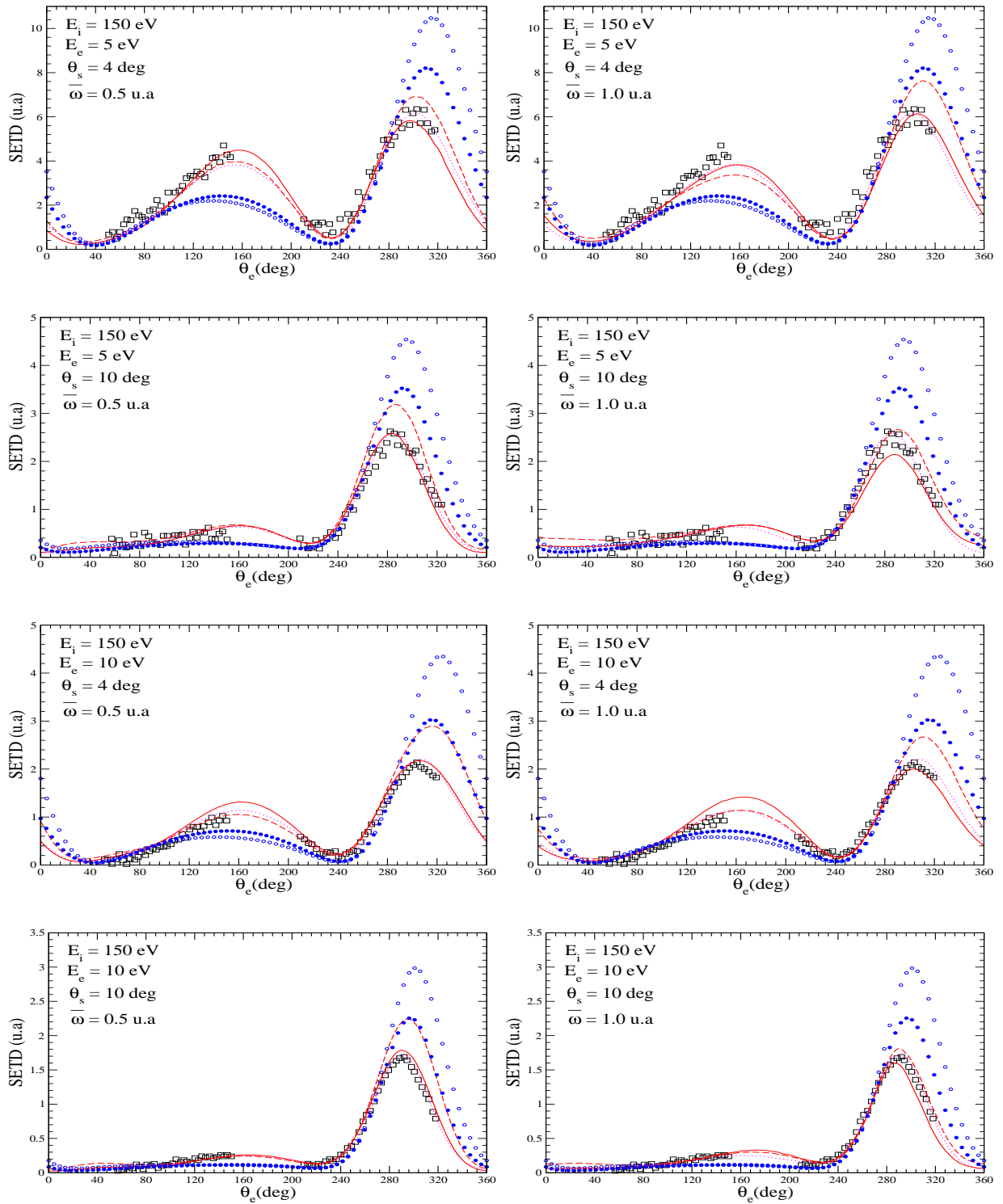
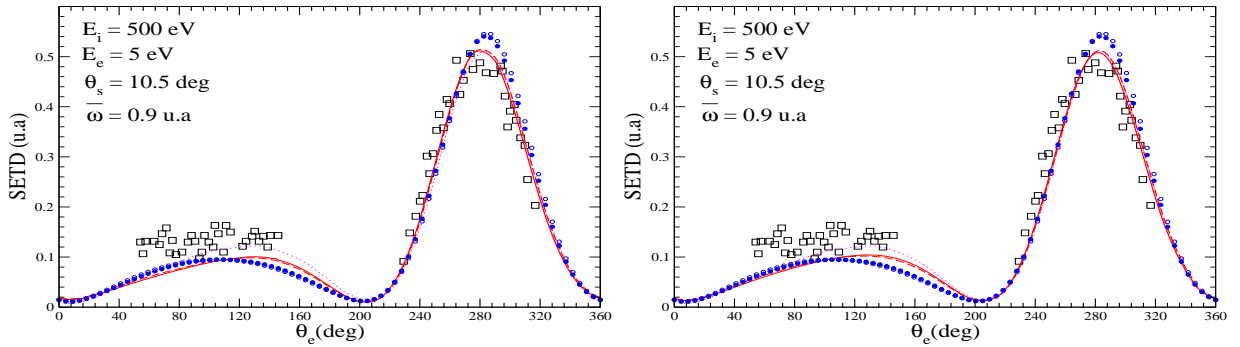


Figure II.5 – La même que la figure II.4

### 3.2 Ionisation de l'atome d'hélium

Dans cette section nous allons utiliser le deuxième formalisme, de deux électrons actifs, pour étudier l'ionisation de l'atome d'hélium par impact électronique. L'atome d'hélium contient seulement deux électrons et la fonction d'onde de l'état fondamentale peut être obtenue avec une bonne précision par la méthode variationnelle ou par une résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Ce qui va nous permettre, comme dans le cas de l'atome d'hydrogène, de vérifier la précision de l'approximation de Born. De la même façon que dans la section précédente la SETD est calculée en fonction des angles d'éjection pour différentes énergies d'incidence et d'éjection et pour une variété d'angles de diffusion.

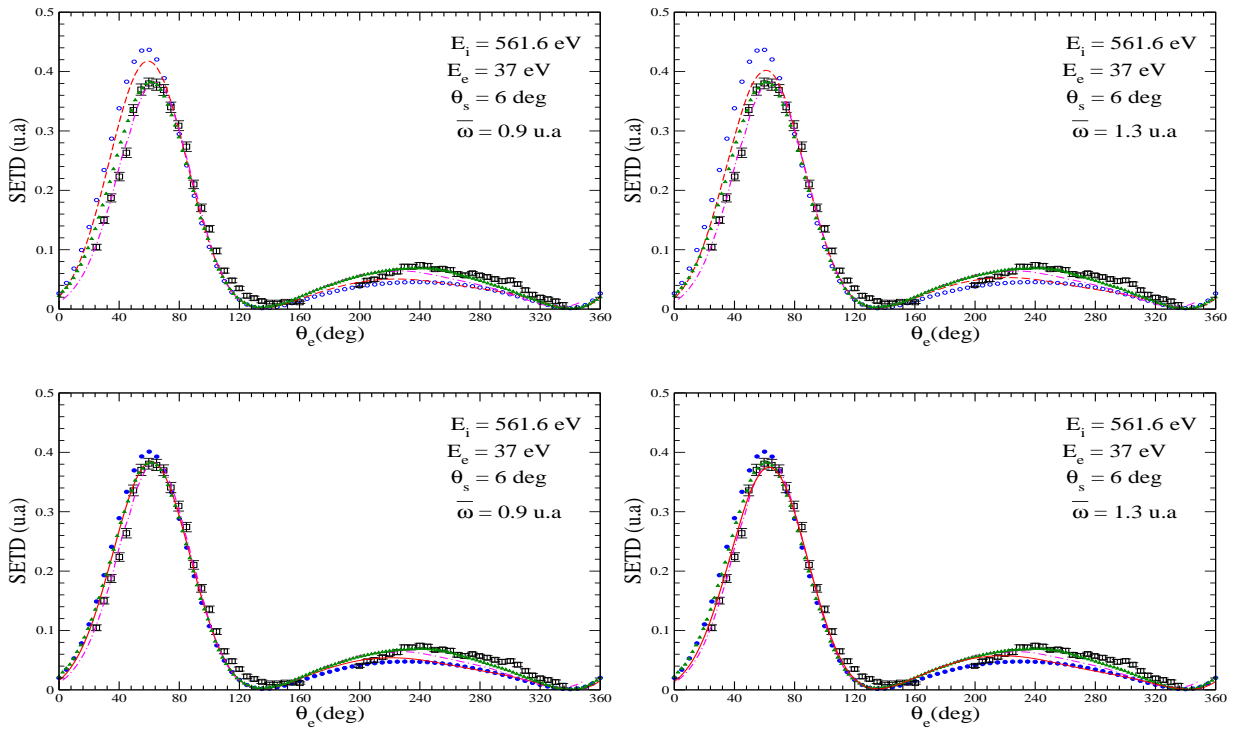


**Figure II.6** – Section efficace triplement différentielle pour l'ionisation de l'atome d'hélium par impact électronique tracée en fonction de l'angle d'éjection  $\theta_e$  relativement à la direction de l'électron incident pour deux moyennes sur les énergies d'excitation  $\bar{w}$ . Cercles fermés et ouverts nos résultats dans la première approximation de Born avec et sans le facteur de Gamow, respectivement. Lignes continue et discontinue nos résultats dans la deuxième approximation de Born avec et sans le facteur de Gamow, respectivement. ligne pointillée les résultats donnés par le modèle 3C [7]. Carrés ouverts les données de l'expérience [4]

Dans la figure II.6 nous avons tracés la SETD de l'ionisation de l'atome d'hélium par impact électronique. Dans cette figure l'énergie d'incidence  $E_i = 500$  eV est très élevée par rapport au potentiel d'ionisation et l'énergie d'éjection  $E_e = 5$  eV est relativement petite, l'angle de diffusion  $\theta_s = 10.5^\circ$ . Nos résultats théoriques sont comparés aux données expérimentales de Ehrhardt et ses collaborateurs. [4] et aux résultats théoriques obtenus par le modèle 3C [7]. Nous pouvons voir dans la figure II.6 que la deuxième approximation de Born décrit bien l'expérience dans la partie binaire mais la courbe théorique est un peu basse que les données de l'expérience dans la partie de recule. Nous pouvons voir aussi qu'il n'y a pas une grande différence entre les courbes pour les valeurs moyennes sur les énergies d'excitation  $\bar{w} = 0.9$  u.a et  $\bar{w} = 1.3$  u.a. Mais la courbe pour  $\bar{w} = 1.3$  u.a est plus décalée vers la droite que la courbe pour  $\bar{w} = 0.9$  u.a. Comme dans le cas de l'ionisation de l'hydrogène atomique on peut dire

## Chapitre II. Ionisation d'une cible atomique

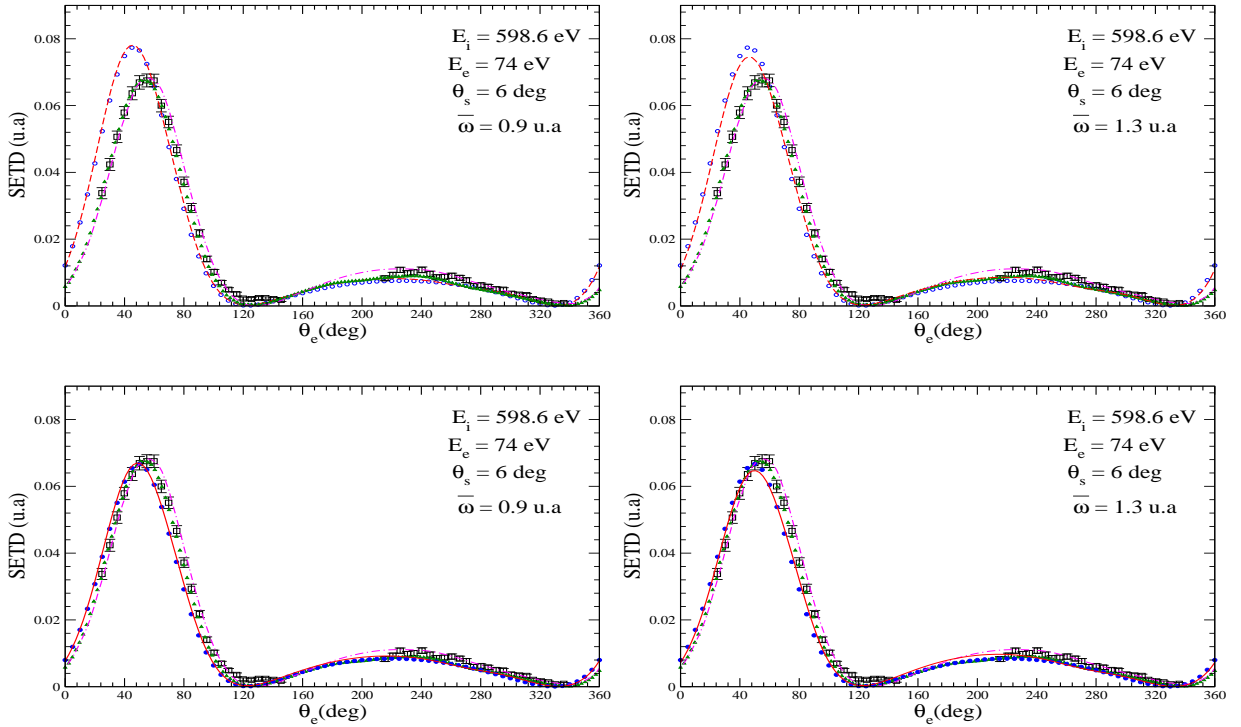
que la relation de fermeture est plus précise pour la grande valeurs de  $\bar{w}$ . Nous remarquons aussi que pour une très grande énergie d'incidence le facteur de Gamow ne donne pas une correction significative. De la figure II.6 nous pouvons voir que le modèle 3C est plus précis que la deuxième approximation de Born. Nous pouvons dire que l'effet de recul de l'électron éjecté créé par l'ion est plus important dans le cas de l'hélium.



**Figure II.7** – Même que la figure figII-6 avec une énergie d'incidence  $E_i = 561.6$  eV, une énergie d'éjection  $E_e = 37$  eV et une angle de diffusion  $\theta_s = 6^\circ$ . ligne discontinue-pointillée les résultats donnés par le modèle DWBA-G [12]. Triangles les résultats donnés par le modèle CCC [21]. Carrés ouverts les mesures expérimentales de Kheifets et ses collaborateurs. [12].

Dans la figure II.7 nous avons tracé la SETD pour une énergie d'incidence  $E_i = 561.6$  eV aussi très élevée par rapport au potentiel d'ionisation. L'énergie d'éjection  $E_e = 37$  eV est un peu grande et l'angle de diffusion  $\theta_s = 6^\circ$  est petite. Nos résultats théoriques sont comparés aux données expérimentales de Kheifets et ses collaborateurs. [12] et aux résultats théoriques obtenus par les modèles DWBA-G [12] et CCC [21]. Nous pouvons voir dans la figure II.7 que la deuxième approximation de Born décrit bien l'expérience dans la partie binaire mais la courbe théorique est un peu basse que les données de l'expérience dans la partie de recul. Contrairement à la figure II.6 nous pouvons voir dans la figure II.7 qu'il y a une petite différence entre les courbes pour les valeurs  $\bar{w} = 0.9$  u.a et  $\bar{w} = 1.3$  u.a. La courbe pour  $\bar{w} = 1.3$  u.a est plus

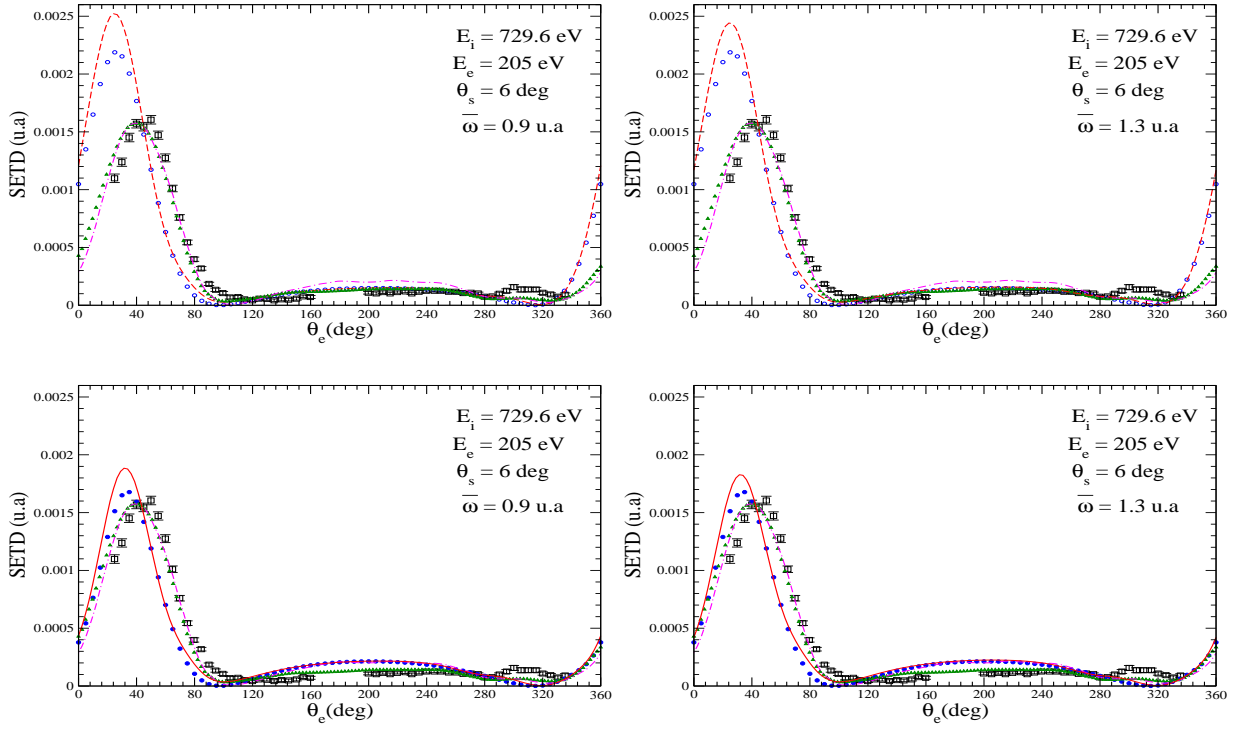
décalée vers la droite que la courbe pour  $\bar{w} = 0.9$  u.a et là aussi la relation de fermeture est plus précise pour la grande valeurs de  $\bar{w}$ . Nous remarquons aussi que le facteur de Gamow donne une correction significative pour une énergie d'éjection un peu grande. Nous pouvons voir aussi que les modèles DWBA-G et CCC sont plus précis que la deuxième approximation de Born ce qui montre une autre fois que l'effet du recul de l'électron éjecté créé par l'ion est important.



**Figure II.8** – Même que la figure figII-7 avec une énergie d'incidence  $E_i = 598.6$  eV et une énergie d'éjection  $E_e = 74$  eV.

Dans la figure II.8 nous avons tracé la SETD de l'ionisation de l'atome d'hélium par impact électronique pour une énergie d'incidence  $E_i = 598.6$  eV aussi très élevée par rapport au potentiel d'ionisation, l'énergie d'éjection  $E_e = 74$  eV est plus élevée que celle donnée dans les figures précédentes et l'angle de diffusion  $\theta_s = 6^\circ$  est petite. Comme dans la figure II.7 nos résultats sont comparés aux données expérimentales de Kheifet et ses collaborateurs. [12] et aux résultats théoriques obtenus par les modèles DWBA-G [12] et CCC [21]. Nous pouvons voir dans la figure II.8 les mêmes remarques précédentes observées dans les figures II.6 et II.7, et nous pouvons voir aussi que plus l'énergie d'éjection est grande plus la deuxième approximation de Born calculée avec l'approximation de fermeture est moins précise. Ceci est bien confirmé par la figure II.9 où l'énergie d'incidence  $E_i = 729.6$  eV et très élevée par rapport au potentiel

d'ionisation et l'énergie d'éjection  $E_e = 205$  eV et encore plus élevée. Nous avons dans cette figure comparé nos résultats aux données expérimentales de Catoire et ses collaborateurs. [22] et aux résultats théoriques obtenus par les modèles DWBA-G [12] et CCC [21].

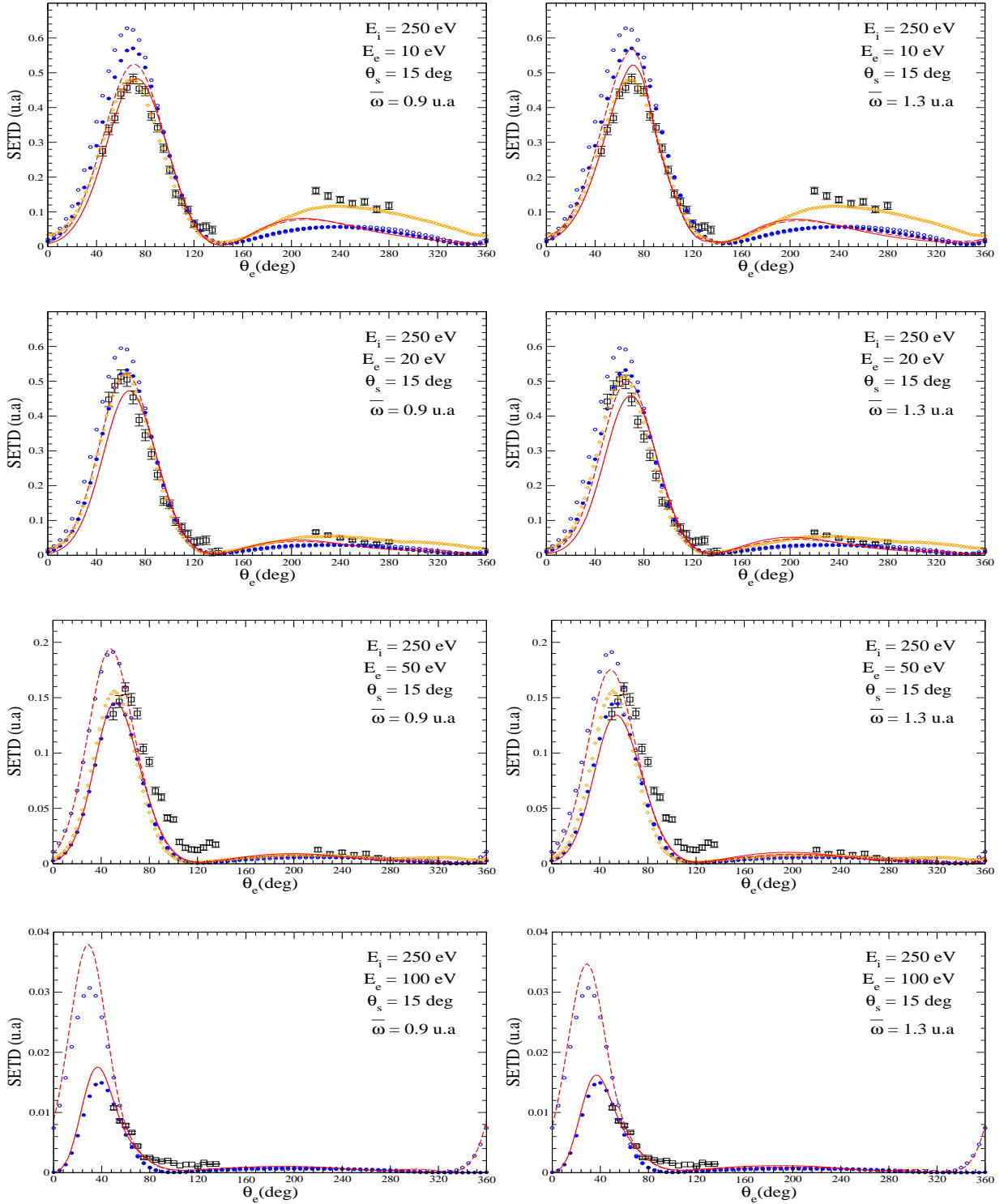


**Figure II.9** – Même que la figure figII-7 avec une énergie d'incidence  $E_i = 729.6$  eV et une énergie d'éjection  $E_e = 205$  eV. Carrés ouverts les mesures expérimentales de Catoire et ses collaborateurs. [22].

Dans la figure II.10 nous avons tracé la SETD pour une énergie d'incidence  $E_i = 250$  eV moins élevée par rapport à celles des figures précédentes. De la même façon que précédemment nous avons tracé la SETD pour les deux moyennes sur les énergies d'excitation  $\bar{\omega} = 0.9$  u.a. et  $\bar{\omega} = 1.3$  u.a. L'énergie d'incidence et l'angle de diffusion  $\theta_s = 15^\circ$  sont fixes et l'énergie d'éjection varie de 10 eV à 100 eV. Dans cette figure nos résultats sont comparés aux données expérimentales de Milne-Brownlie [23] et aux résultats théoriques donnés par le modèle DWBA obtenus par Milne-Brownlie [23] en utilisant le code de McCarthy [24]. Nous pouvons voir dans cette figure les mêmes remarques observées dans les figures II.6, II.7, II.8 et II.9. Nous pouvons voir que plus l'énergie d'éjection est grande plus la deuxième approximation de Born calculée avec l'approximation de fermeture est moins précise. Nous pouvons voir aussi que plus l'énergie d'incidence est petite plus la région du recul n'est pas bien décrite et contrairement aux résultats précédents pour lesquels l'énergie d'incidence est très élevée l'approximation de fermeture est plus précise pour la valeur moyenne sur les énergies d'excitation  $\bar{\omega} = 0.9$ .



## II.3 Résultats et discussions



**Figure II.10** – Même que la figure figII-7 avec une énergie d'incidence  $E_i = 250$  eV, une angle de diffusion  $\theta_s = 15^\circ$  et des énergies d'éjection  $E_e = 10$  eV,  $E_e = 20$  eV,  $E_e = 50$  eV et  $E_e = 100$  eV. Diamants les résultats donnés par le modèle DWBA [23]. Carrés ouverts les mesures expérimentales de [23].

### 4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté deux formalismes théoriques pour calculer la section efficace d'ionisation d'une cible atomique par impact électronique. Le premier formalisme s'applique à l'ionisation d'une orbitale remplie par un seul électron et le deuxième s'applique à l'ionisation d'une orbitale remplie par deux électrons. Dans les deux formalismes nous avons utilisé l'approximation du cœur gelé pour réduire le nombre d'électron apparaissant de manière explicite dans les calculs. Nous avons employé la deuxième approximation de Born dans laquelle l'approximation de fermeture est utilisée afin de considérer tous les états intermédiaires discrets et continus. Tous les calculs des intégrales dans l'espace réel sont effectués analytiquement. Une partie de l'intégrale singulière dans l'espace des moments qui apparaît dans le second terme de Born est calculée semi-analytiquement où nous avons employé une nouvelle méthode analytique pour traiter les singularités. Le premier formalisme a été appliqué à l'ionisation de l'atome d'hydrogène et le second à été appliqué à l'ionisation de l'atome d'hélium. Ces deux systèmes quantiques sont simples et nous permettent de bien vérifier la théorie et de tirer des conclusions concrètes sur la précision de la deuxième approximation de Born.

Nous avons comparé les résultats obtenus par nos formalismes avec plusieurs résultats théoriques et expérimentaux obtenus pour différentes conditions énergétiques et géométriques. L'analyse des résultats des sections efficaces triplement différentielles de l'ionisation de l'hydrogène atomique et l'hélium nous a permis de voir que la deuxième approximation de Born est bonne quand l'énergie d'incidence est très grande devant le potentiel d'ionisation et l'énergie d'éjection relativement petite ainsi quand l'angle de diffusion n'est pas très large.

Nous avons trouvé aussi que dans le cas de l'ionisation de l'hélium l'interaction de l'électron éjecté avec l'ion résiduel est importante et doit être prise en considération dans la fonction d'onde. Quant on emploie l'approximation de fermeture, la moyenne sur les énergies d'excitation doit être judicieusement choisie selon la valeur de l'énergie d'incidence. Cependant, l'influence de la valeur de ce paramètre est considérable seulement pour l'ionisation de l'atome d'hydrogène ; elle est négligeable pour l'ionisation de l'atome d'hélium. La deuxième approximation de Born avec l'approximation de fermeture échoue complètement pour de hautes énergies d'éjection. Pour généraliser ces conclusions nous devons étudier d'autres atomes.

## Références bibliographiques

- [1] Byron F W Jr, Joachain C J and Piraux B. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **13**, L673 (1980). [25](#)
- [2] Pathak A and Srivastava M K. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **14**, L773 (1980). [25](#)
- [3] Weigold E, Noble C J, Hood S T and Fuss I. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **12**, 291 (1979). [25](#), [35](#), [38](#)
- [4] Ehrhardt H, Fischer M and Jung K. *Z. Phys. A.* **304**, 119 (1982). [25](#), [35](#), [41](#)
- [5] Byron F W Jr, Joachain C J and Piraux B. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **15**, L293 (1982). [25](#)
- [6] Byron F W Jr, Joachain C J and Piraux B. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **18**, 3203 (1985 ). [25](#), [26](#), [32](#)
- [7] Dal Cappello C, Haddadou A, Menas F and Roy A C. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 015204 (2011). [26](#), [27](#), [36](#), [38](#), [41](#)
- [8] Callaway J. *Phys. Rep.* **45**, 89 (1978). [26](#)
- [9] Callaway J and Unnikrishnan K. *Phys. Rev. A.* **48**, 4292 (1993). [26](#)
- [10] Ehrhardt H, Knoth G, Schlemmer P and Jung K. *Phys. Lett.* **110**, 92 (1985). [26](#), [35](#), [37](#), [38](#), [39](#)
- [11] Ehrhardt H, Jung K, Knoth G and Schlemmer P. *Z. Phys. D.* **1**, 3 (1986). [26](#), [35](#), [37](#), [38](#), [39](#)
- [12] Kheifets A S, Naja A, Staicu Casagrande E M and Lahmam-Bennani A. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 145201. (2008). [26](#), [27](#), [28](#), [35](#), [42](#), [43](#), [44](#)
- [13] Brauner M, Briggs J S and Klar H. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2265–2287 (1989). [27](#), [37](#), [38](#), [39](#)

## Références bibliographiques

---

- [14] Dal Cappello C, Kada I, Mansouri A and Champion C. *J. Phys : Conf. Ser.* **288**, 012004 (2011). [27](#)
- [15] Lahmam-Bennani A, Staicu-Casagrande E M, Naja A, Dal Cappello C and Bolognesi P. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 105201 (2010). [27](#)
- [16] Bethe H A. *Ann. Phys.* **5**, 325 (1930). [30](#), [33](#)
- [17] Sahlaoui M and Bouamoud M. *Can. J. Phys.* **88**, 905–910 (2010). [32](#)
- [18] Marchalant J P, Whelan C T and Walters H R J. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 1141–1178 (1998). [32](#)
- [19] Lewis R R Jr. *Phys. Rev.* **102**, 537-543 (1956). [32](#)
- [20] McCarthy I E, Stelbovics A T and Weigold E. *Phys. Rev. A.* **30**, 758 (1984). [35](#)
- [21] Naja A, Staicu-Casagrande E M, Kheifets A S, Lahmam-Bennani A, Stevenson M, Lohmann B, Dal Cappello C, Bartschat K, Kheifets A, Bray I and Fursa D V. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 085205 (2008). [42](#), [43](#), [44](#)
- [22] Catoire F, Staicu Casagrande E M, Nekkab M, Dal Cappello C, Bartschat K and Lahmam-Bennani A. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 2827–38 (2006). [35](#), [44](#)
- [23] Milne-Brownlie D S. *Doctorat Thesis. Electron Coincidence Studies of Molécules*. Griffith University. School of Science (2007). [35](#), [44](#), [45](#)
- [24] McCarthy I E. *Aust. J. Phys.* **48**, 1 (1995). [44](#)

## 1 Introduction

Pour étudier le processus d'ionisation d'une cible atomique ou moléculaire par impact d'électrons, plusieurs modèles théoriques et méthodes expérimentales ont été développés. La compréhension de ce processus est de grande importance pour plusieurs domaines, tels que la physique des plasmas, l'astrophysique ou la radiobiologie. Il est difficile d'étudier des cibles atomiques ou moléculaires avec plus de deux électrons. Donc il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'approximation qui permettent d'extraire des données précises sans compliquer les calculs. Ces approximations doivent être construites pour donner des résultats précis et une identification des mécanismes qui se produisent pendant la collision. La méthode d'approximation de Born est une de ces types d'approximations. Elle permet, par exemple, l'identification du processus de collisions multiples dans l'ionisation simple et les mécanismes Shake-Off, Two-Step 1 et Two-Step 2 dans la double ionisation [1-4].

L'approximation de Born est flexible dans les calculs analytiques et numériques et demeure encore un modèle préférable pour étudier les processus de collision. L'application de la deuxième approximation de Born pour étudier l'ionisation simple et double d'une cible atomique a été étudiée récemment en détails par Dal Cappello et ses collaborateurs. [4], elle est aussi étudiée en détail dans le deuxième chapitre de ce manuscrit. Cette approximation a été appliquée aux systèmes atomiques simples notamment l'hydrogène atomique et l'atome d'hélium, pour bien vérifier la précision de la théorie. Suivant le travail de Dal Cappello et ses collaborateurs. [4] et les résultats obtenus dans le chapitre II l'approximation de fermeture fonctionne bien pour des petites énergies d'éjection mais échoue à décrire l'expérience pour des énergies d'éjection

élevées.

Dans ce chapitre nous employons la deuxième approximation de Born pour étudier l'ionisation simple de la molécule d'eau par impact d'électron en utilisant l'approximation de fermeture pour prendre en considération tous les états intermédiaires discrets et continus. L'eau constitue une masse importante de la matière biologique, ce qui fait de la molécule d'eau une cible intéressante pour étudier les processus de structure de voie de particules. Plusieurs simulations numériques de ces processus ont besoin d'ensembles précis de sections efficaces d'ionisation de la molécule d'eau [5–9]. Pour cette raison, plusieurs activités théoriques et expérimentales sont focalisées sur l'évaluation des sections efficaces de l'ionisation de la molécule d'eau par impact de particules chargées.

Avant d'étudier l'ionisation de la molécule d'eau nous allons donner un formalisme général pour calculer la section efficace triplement différentielle (SETD) de l'ionisation par impact d'électron d'une molécule simple de forme chimique  $XH_n$ , avec X est un atome très lourd devant l'atome d'hydrogène H. Dans ce formalisme les intégrales dans l'espace réel sont calculées en utilisant l'expression analytique donnée dans les références [10, 11] (voir aussi annexe 4). Une partie de l'intégrale dans l'espace des moments dans le second terme de Born est calculée semi-analytiquement en utilisant la méthode décrite dans l'annexe 3. Les sections efficaces triplement différentielles données dans la première et la deuxième approximation de Born sont corrigées par le facteur de Gamow pour traiter l'interaction post-collision entre les électrons diffusé et éjecté. Kheifets et ses collaborateurs. [12] on prouvé que la section efficace doit être corrigée par ce facteur pour traiter l'interaction post-collision entre les électrons sortants quand les énergies de ces particules sont comparables. Ceci a été aussi confirmé par l'étude que nous avons présentée dans le chapitre précédent. L'interaction post-collision a été achevée dans le modèle trois Coulomb (3C) présenté par Brauner et ses collaborateurs. [13], dans lequel l'état final est décrit asymptotiquement par le produit de trois fonctions de Coulomb. Cependant, l'utilisation de la fonction 3C complique considérablement les calculs analytiques et numériques. Le facteur de Gamow est le facteur de normalisation de la troisième fonction de Coulomb qui décrit l'interaction post-collision entre les électrons diffusé et éjecté. Kheifets et ses collaborateurs. [12] on prouvé que le plus grand effet de cette interaction est contenu dans ce facteur. Ce facteur est simple et souvent inclus dans les sections efficaces quand les particules diffusent avec des énergies comparables. Cependant, l'interaction post-collision entre les électrons diffusé et éjecté est souvent négligée dans l'approximation de Born parce que ces deux particules sont considérées avec des énergies très différentes. Dans le chapitre II nous avons montrés que cette interaction est importante même quand les énergies des électrons libres ne sont pas comparables, et elle est de plus en plus importante quand l'énergie d'incidence est petite et l'énergie d'éjection

est grande.

## 2 Théorie

Si lors d'une expérience la cible moléculaire n'est pas alignée suivant une direction définie alors elle sera considérée aléatoirement orientée dans l'espace. Dans ce cas la section efficace triplement différentielle donnée théoriquement doit être moyennée sur toutes les orientations moléculaires.

$$\frac{d^3\sigma}{dE_e d\hat{\mathbf{k}}_e d\hat{\mathbf{k}}_s} = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{k_e k_s}{k_i} \int \frac{d\omega}{8\pi} |D_{\xi_{se}}^{(-)} T_{fi}|^2 \quad (\text{III.1})$$

où l'orientation de la molécule dans le système de référence liée au laboratoire est définie par l'élément d'angle solide  $d\omega = \sin\beta d\beta d\alpha d\gamma$  avec  $(\alpha, \beta, \gamma)$  les angles d'Euler.  $\hat{\mathbf{k}}_s \equiv (\theta_s, \varphi_s)$  et  $\hat{\mathbf{k}}_e \equiv (\theta_e, \varphi_e)$  sont les angles solides qui donnent les directions de diffusion et d'éjection, respectivement, et  $E_e$  est l'énergie avec laquelle l'électron actif est éjecté.  $|D_{\xi_{se}}^{(-)}|^2$  est le facteur de Gamow et  $T_{fi}$  est un élément de matrice de transition du système projectile-cible de l'état initial  $|\Psi_i\rangle$  à l'état final  $|\Psi_f\rangle$ , défini par

$$T_{fi} = \langle \Psi_f | (V + VG_0^+V) | \Psi_i \rangle \quad (\text{III.2})$$

où  $G_0^+$  est l'opérateur de Green.  $V$  est l'énergie d'interaction entre la particule incidente et la cible moléculaire

$$V = -\sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_i|} \quad (\text{III.3})$$

où  $\mathbf{r}_0$  est le vecteur position de l'électron incident,  $\mathbf{r}_i$  est le vecteur position du  $i^{\text{ème}}$  électron de la cible,  $\mathbf{r}_j$  est le vecteur position du  $j^{\text{ème}}$  noyau de la cible,  $Z_j$  le nombre atomique du  $j^{\text{ème}}$  noyau et  $N$  le nombre des électrons de la cible moléculaire. L'état initial qui correspond à une particule incidente et  $N$  électrons liés est décrit par le produit

$$|\Psi_i\rangle = \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{III.4})$$

où  $\mathbf{k}_i$  est le moment de la particule incidente. L'état final est caractérisé par

$$|\Psi_f\rangle = \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \Phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{III.5})$$

où  $\mathbf{k}_s$  est le moment de la particule diffusée. Dans l'approximation de Born, les fonctions  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$  sont des ondes planes  $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ . Il est difficile de traiter le problème de collision

### Chapitre III. Ionisation d'une cible Moléculaire

---

d'un électron avec une cible moléculaire de  $N$  électrons et  $M$  noyaux. Pour cette raisons nous allons utiliser l'approximation dite du cœur gelé (frozen-core approximation) pour réduire le problème à deux électrons actifs. Les fonctions d'ondes données dans les équations (II.4) et (II.5) qui décrivent les états initial et final du système de collision sont réduites donc aux formes simples suivantes

$$\Psi_i(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_{\text{OM}}(\mathbf{r}_1) \quad (\text{III.6})$$

$$\Psi_f(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) = \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) \quad (\text{III.7})$$

où  $\Phi_{\text{OM}}(\mathbf{r}_1)$  est l'orbitale moléculaire (OM) qui va être ionisée et  $\mathbf{r}_1$  est le vecteur position de l'électron actif lequel est décrit après éjection par la fonction d'onde  $\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1)$  avec  $\mathbf{k}_e$  le moment d'éjection.  $V$  est aussi réduite à

$$V = -\frac{1}{r_0} + \frac{1}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|} \quad (\text{III.8})$$

Ici nous avons considéré aussi que dans la molécule  $\text{XH}_n$ , l'atome X est si lourd devant les atomes H que l'origine de référence est très proche du noyau de l'atome X. L'élément de la matrice  $T$  va prendre donc la forme  $T = T^{\text{B1}} + T^{\text{B2}}$ , avec les éléments

$$T^{\text{B1}} = \langle \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) | V | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_{\text{OM}}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{III.9})$$

$$T^{\text{B2}} = \langle \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) | V G_0^+ V | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_{\text{OM}}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{III.10})$$

Nous effectuons maintenant une résolution spectrale à l'opérateur de Green  $G_0^+$  pour écrire le deuxième terme  $T^{\text{B2}}$  sous la forme

$$T^{\text{B2}} = -\frac{1}{4\pi^3} \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2 - k_n^2 - i\eta} \langle \varphi_{\mathbf{k}_s}(\mathbf{r}_0) \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}_1) | V | \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0) \Phi_n(\mathbf{r}_1) \rangle \\ \times \langle \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0) \Phi_n(\mathbf{r}_1) | V | \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}_0) \Phi_{\text{OM}}(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (\text{III.11})$$

où  $\eta \rightarrow 0^+$  et la somme est sur tous les états discrets et continus  $\Phi_n(\mathbf{r}_1)$  de la cible moléculaire et  $k_n$  est définie par  $k_n^2 = k_i^2 - 2(E_n - E_{\text{OM}})$ ,  $E_n$  étant la valeur propre de l'hamiltonien moléculaire qui correspond à la fonction propre  $\Phi_n(\mathbf{r}_1)$ . En utilisant l'intégrale de Bethe [14] donnée dans l'équation (II.15) nous pouvons écrire  $T^{\text{B1}}$  et  $T^{\text{B2}}$  sous formes

$$T^{\text{B1}} = \frac{4\pi}{q^2} \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - 1 | \Phi_{\text{OM}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{III.12})$$



$$T^{B2} = -\frac{4}{\pi} \sum_n \int d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} - 1 | \Phi_n(\mathbf{r}) \rangle \langle \Phi_n(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} - 1 | \Phi_{\text{OM}}(\mathbf{r}) \rangle}{(k^2 - k_n^2 - i\eta) q_i^2 q_s^2} \quad (\text{III.13})$$

où  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$  est le moment de transfert,  $\mathbf{q}_i = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}$  et  $\mathbf{q}_s = \mathbf{k} - \mathbf{k}_s$ . Notons que l'indice du vecteur position n'a pas été utilisé puisqu'il ne reste que l'intégration sur une seule variable. Utilisons maintenant l'approximation de fermeture où la différence d'énergies  $E_n - E_{\text{OM}}$  est remplacée par une moyenne  $\bar{w}$  sur les énergies d'excitations afin de pouvoir utiliser la relation de fermeture  $\sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| = 1$ , nous arrivons à déduire le résultat

$$T^{B2} = -\frac{4}{\pi} \int d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} - 1 | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} - 1 | \Phi_{\text{OM}}(\mathbf{r}) \rangle}{(k^2 - \bar{k}^2 - i\eta) q_i^2 q_s^2} \quad (\text{III.14})$$

L'état du continuum  $\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r})$  de l'électron éjecté est décrit ici par la fonction d'onde de Coulomb

$$\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) = \frac{D_{\xi_e}^{(-)}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}} {}_1F_1 [i\xi_e; 1; -i(k_e r + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{III.15})$$

avec  $D_{\xi_e}^{(-)} = e^{-\frac{\pi\xi_e}{2}} \Gamma(1 - i\xi_e)$ ,  $\xi_e = -Z_{eff}/k_e$  est le paramètre de Sommerfeld où  $Z_{eff}$  est la charge ionique effective. Nous considérons dans ce chapitre seulement les cibles moléculaires simples de configuration chimique  $\text{XH}_n$  où X est un atome lourd comparé à l'atome d'hydrogène H. Dans ce type de molécules le centre de masse est très proche du noyau le plus lourd et l'origine peut être choisie sur ce noyau. Alors chaque orbitale moléculaire (OM) peut être développée sur un ensemble de base  $\{\phi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r}_1)\}$  centrée sur l'atome le plus lourd [15–17].

$$\Phi_{\text{OM}}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{N_{\text{OM}}} w_\nu \phi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r}), \quad (\text{III.16})$$

où  $w_\nu$  sont des coefficients qui indiquent la magnitude de contribution (le poids) de chaque élément de base  $\phi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r})$  et  $N_{\text{OM}}$  est le nombre d'éléments de base nécessaires pour décrire l'orbitale moléculaire. La forme générale d'un élément de cet ensemble de base est

$$\phi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r}) = R_{n_\nu}^{\alpha_\nu}(r) Y_{l_\nu}^{m_\nu}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{III.17})$$

où  $R_{n_\nu}^{\alpha_\nu}(r)$  est une fonction de type Slater

$$R_{n_\nu}^{\alpha_\nu}(r) = B_\nu r^{n_\nu-1} e^{-\alpha_\nu r} \quad (\text{III.18})$$

### Chapitre III. Ionisation d'une cible Moléculaire

---

où  $B_\nu = (2\alpha_\nu)^{n_\nu+1/2} / \sqrt{(2n_\nu)!}$ ,  $\alpha_\nu$  est un paramètre variationnel,  $n_\nu$  un entier positif et  $Y_{l_\nu}^{m_\nu}(\hat{\mathbf{r}})$  l'harmonique sphérique normalisée. Pour résoudre analytiquement l'intégrale sur  $d\omega$  dans l'équation (III.1) nous utilisons la transformation suivante

$$Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{\mu=-l}^l D_{m\mu}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^\mu(\hat{\mathbf{r}}), \quad (\text{III.19})$$

avec laquelle l'orientation moléculaire est donnée dans le système de référence du laboratoire, avec  $D_{m\mu}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$  un élément de la matrice de rotation. Ainsi, la propriété d'orthonormalisation

$$\int D_{m_1\mu_1}^{(l_1)} D_{m_2\mu_2}^{(l_2)} d\omega = \frac{8\pi^2}{2l_1+1} \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{\mu_1 \mu_2}, \quad (\text{III.20})$$

est utilisée pour résoudre l'intégrale dans l'équation (III.1), pour trouver le résultat

$$\frac{d^3\sigma}{dE_e d\hat{\mathbf{k}}_e d\hat{\mathbf{k}}_s} = \frac{|D_{\xi s e}^{(-)}|^2 k_e k_s}{(2\pi)^2 k_i} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{OM}}} \frac{w_\nu^2}{2l_\nu+1} \sum_{\mu=-l_\nu}^{l_\nu} |T_\nu|^2 \quad (\text{III.21})$$

où  $T_\nu = T_\nu^{\text{B1}} + T_\nu^{\text{B2}}$ , avec

$$T_\nu^{\text{B1}} = \frac{4\pi}{q^2} [F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}) - P_{n_\nu l_\nu m_\nu}] \quad (\text{III.22})$$

$$T_\nu^{\text{B2}} = -\frac{4}{\pi} \int d\mathbf{k} \frac{F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}) + P_{n_\nu l_\nu m_\nu} - H_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{q_s^2 q_i^2 (k^2 - \bar{k}^2 - i\eta)} \quad (\text{III.23})$$

où

$$F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}) = \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{III.24})$$

$$H_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i) = F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}_s) + F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}_i) \quad (\text{III.25})$$

$$P_{n_\nu l_\nu m_\nu} = \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) | \phi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{III.26})$$

Les formes analytiques des fonctions d'ondes des états initial et final choisies ici pour décrire l'électron actif nous permettent de résoudre analytiquement les intégrales tridimensionnelle dans  $F_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q})$ ,  $H_{n_\nu l_\nu m_\nu}(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)$  et  $P_{n_\nu l_\nu m_\nu}$  [10]. Les détails de résolutions de ces intégrales sont donnés dans l'annexe 4. La méthode de résolution du terme  $T_\nu^{\text{B2}}$  est décrite dans le chapitre II

### 3 Résultats et discussion

Nous étudions maintenant l'ionisation de la molécule d'eau par impact d'électron en utilisant le formalisme décrit dans la section précédente. Nos résultats théoriques sont obtenus dans la première et la deuxième approximation de Born et comparés aux données expérimentales de Milne-Brownlie et ses collaborateurs. [18, 19] et aux résultats théoriques de Champion et ses collaborateurs. [20] obtenus dans le modèle 3C [13] et le modèle dit dynamique d'écrantage de trois corps en interaction coulombienne (dynamic screening of the three-body Coulomb interaction (DS3C)) [21]. Les données expérimentales des quatre orbitales moléculaires externes de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  ont été mesurées dans la géométrie asymétrique coplanaire où les conditions des expériences sont fixées à une énergie d'incidence  $E_i = 250$  eV, une énergie d'éjection  $E_e = 10$  eV et un angle de diffusion  $\theta_s = 15^\circ$ . Les énergies d'ionisation des quatre orbitales moléculaires externes sont 32.2 eV pour l'orbitale atomique  $2a_1$ , 18.55 eV, 14.73 eV et 12.63 eV pour les orbitales moléculaires  $3a_1$ ,  $1b_2$  et  $1b_1$ , respectivement.

Pour décrire l'état fondamental de la molécule d'eau nous avons choisi la représentation de Moccia [17] dans laquelle chaque orbitale moléculaire est décrite par une fonction d'onde d'un seul centre développée sur une base de type Slater comme donnée dans l'équation (III.18). Les calculs donnés dans la section 2 sont effectués pour une partie angulaire des éléments de base des états liés décrite par l'harmonique sphérique normalisée. Cependant, dans la présentation de Moccia [17] la partie angulaire est une harmonique sphérique réelle

$$S_{l_\nu m_\nu}(\hat{\mathbf{r}}) = \sqrt{\frac{\text{sgn}(m_\nu)}{2}} \left\{ \text{sgn}(m_\nu) Y_{l_\nu |m_\nu|}(\hat{\mathbf{r}}) + (-1)^{m_\nu} Y_{l_\nu -|m_\nu|}(\hat{\mathbf{r}}) \right\} \quad (\text{III.27})$$

où  $S_{l_\nu 0}(\hat{\mathbf{r}}) = Y_{l_\nu 0}(\hat{\mathbf{r}})$  et  $\text{sgn}(x) = x/|x|$  est la fonction signe, avec  $\text{sgn}(0) = 0$ . Cette représentation ne change pas le résultat dans l'équation (III.21) puisque quand on effectue la moyenne définie dans l'équation (III.1) nous trouvons la même expression.

Avant d'étudier l'ionisation de la molécule d'eau nous allons discuter d'abord la précision de la fonction d'onde proposée par Moccia [17] où chaque orbitale moléculaire est développée sur des fonctions de type Slater centrés sur l'oxygène. Les calculs de Moccia [17] ont été effectués pour la configuration d'équilibre dans la méthode de champ self-consistant (self-consistent field (SCF)). Le tableau III.1 donne la liste des différents coefficients et nombres quantiques proposés par Moccia [17] pour développer chaque orbitale moléculaire. Nous pouvons voir dans le tableau III.2 que la représentation choisie donne un bon accord avec l'expérience quant on calcul le moment dipolaire électrique  $\mu$ , le premier potentiel d'ionisation  $1^{er} PI$ , la longueur de la liaison O–H, la distance H–H en équilibre et l'angle moléculaire H–O–H.

## Chapitre III. Ionisation d'une cible Moléculaire

**Tableau III.1** – Liste des coefficients et nombres quantiques  $(n_\nu, l_\nu, m_\nu)$  nécessaires pour développer chaque orbitale de la molécule d'eau sur la base de type lSlater [17]. Les cinq orbitales moléculaires sont notées par  $^1a_1$ ,  $^2a_1$ ,  $^3a_1$ ,  $^1b_2$  et  $^1b_1$ , respectivement. Les potentiels d'ionisation correspondant sont en unité atomique 20.5249, 1.3261, 0.5561, 0.6814 et 0.4954.

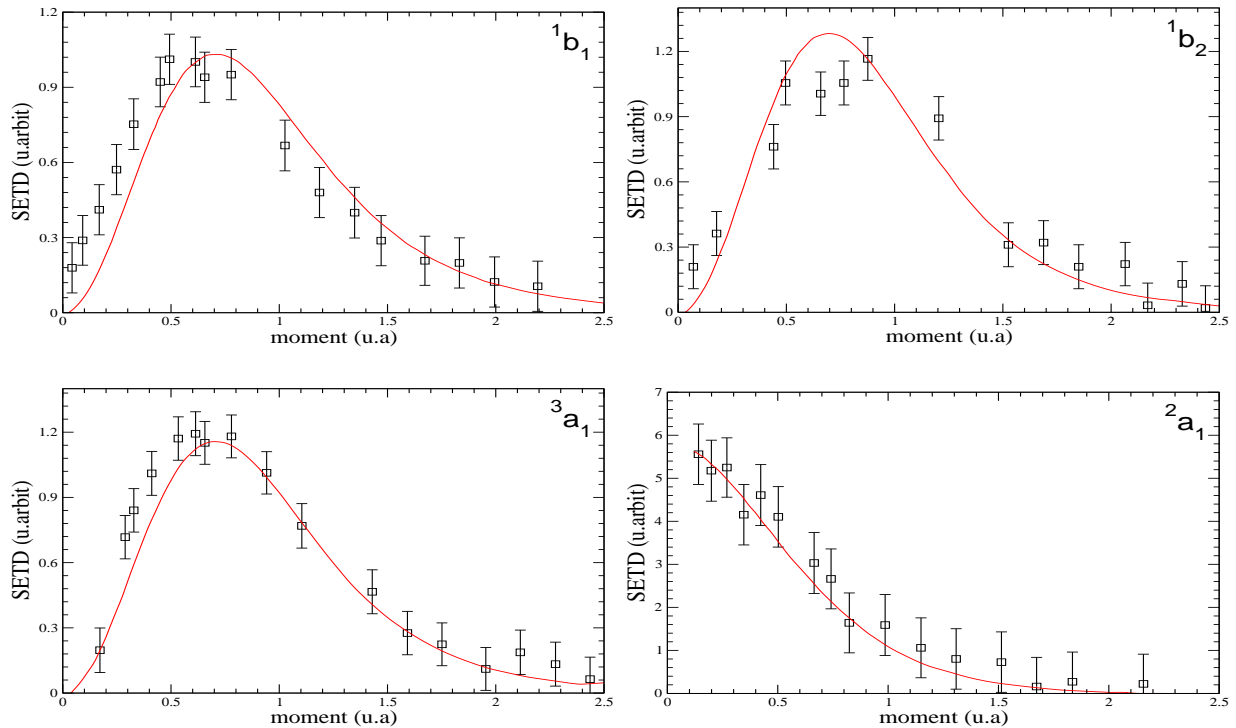
$n_\nu$	$l_\nu$	$m_\nu$	$\alpha$	$^1a_1$	$^2a_1$	$^3a_1$	$^1b_2$	$^1b_1$
1	0	0	12.600	0.05167	0.01889	-0.00848	...	...
1	0	0	7.450	0.94656	-0.25592	0.08241	...	...
2	0	0	2.200	-0.01708	0.77745	-0.30752	...	...
2	0	0	3.240	0.02497	0.09939	-0.04132	...	...
2	0	0	1.280	0.00489	0.16359	0.14954	...	...
2	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	0.00275	0.02484	0.24413	...	...
3	2	0	1.600	0.00000	0.00695	0.05935	...	...
3	2	0	2.400	0.00000	0.00215	0.00396	...	...
3	2	2	1.600	-0.00004	-0.06403	-0.09293	...	...
3	2	2	2.400	0.00003	-0.00988	0.01706	...	...
4	3	0	1.950	-0.00004	-0.02628	-0.01929	...	...
4	3	2	1.950	-0.00008	-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

**Tableau III.2** – Comparaison des valeurs théoriques proposés par Moccia [17] avec les mesures expérimentales des propriétés géométriques et énergétiques de la molécule d'eau. Les propriétés énergétiques concernent essentiellement le moment dipolaire électrique  $\mu$  et le premier potentiel d'ionisation  $1^{er} PI$ . Les paramètres géométriques représentent la longueur de la liaison O-H, la distance H-H en équilibre et l'angle moléculaire H-O-H.

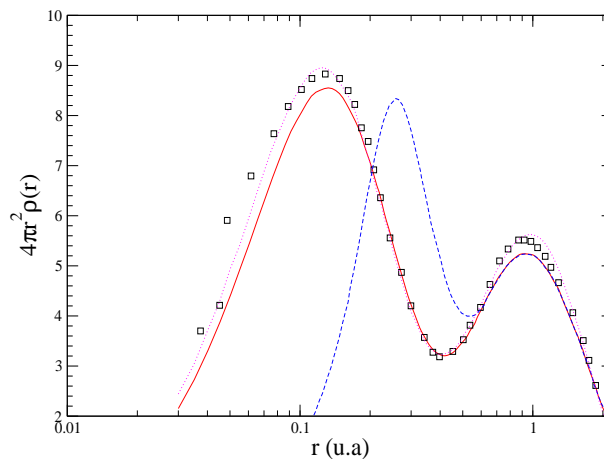
paramètres de H <sub>2</sub> O	valeurs théoriques	valeurs expérimentales
$\mu$ (u.a)	0.8205	0.728
$1^{er} PI$ (u.a)	0.4954	0.463
O-H (u.a)	1.814	1.810
H-H (u.a)	2.907	2.873
H-O-H (u.a)	106.53°	105.5°

La bonne qualité de la fonction d'onde a été aussi confirmée par la comparaison des résultats théoriques des sections efficaces triplement différentielles de l'ionisation des orbitales  $^1b_1$ ,  $^1b_2$ ,  $^3a_1$  et  $^2a_1$  obtenues par Champion et ses collaborateurs. [20] avec les résultats expérimentaux de la spectroscopie de moment électronique (SME) (electron momentum spectroscopy, EMS) obtenue par Bawagan et ses collaborateurs. [22]. En effet, la technique SME, connue aussi sous le nom de la spectroscopie (e,2e) binaire, constitue un outil puissant pour étudier les orbitales atomiques et moléculaires [23–25]. La spectroscopie de moment électronique mesure la densité moment-énergie des électrons d'un atome, une molécule ou un solide au moyen d'une cinématique complète sur la réaction d'ionisation effectuée par un faisceau d'électrons. La SETD de l'ionisation à une énergie suffisamment grande, obtenue pour différentes valeurs de la différence entre le moment électronique totale et les énergies initiales et finales est très sensible à la densité énergie-moment. Les conditions d'expérience peuvent être arrangées telles que la différence entre le moment électronique total initial et final puisse être identifiée avec le moment de l'électron initialement lié, et la probabilité d'observation de cette différence est proportionnelle à la densité énergie-moment.

Les résultats théoriques de Champion et ses collaborateurs. [20] et les mesures expérimentales de Bawagan et ses collaborateurs. [22] sont donnés dans la figure III.1. Les calculs des résultats théoriques obtenus par Champion et ses collaborateurs. [20] sont basés sur l'approximation d'onde plane (plane wave impulse approximation, PWBA) en prenant en compte l'effet d'échange puisque les deux électrons sortent avec la même énergie. L'expérience de Bawagan et ses collaborateurs. [22] est réalisée pour une géométrie non-coplanaire pour une énergie d'incidence d'environ 1200 eV et un angle de détection des deux électrons ensemble  $\theta = 45^\circ$  par rapport à la direction d'incidence qui correspond à un maximum du moment de transfert. L'angle azimutal d'éjection est considéré égal à zéro  $\phi_e = 0^\circ$  et l'angle azimutal de diffusion  $\phi_s$  s'étend entre 0 et  $30^\circ$ . Le bon accord entre la théorie et l'expérience observé dans la figure III.1 montre que la représentation de Moccia [17] est d'une bonne qualité et constitue une description précise de la structure de la cible. Nous avons aussi présentés dans la figure III.2 la distribution de charge électronique déduite par Champion [26] en employant la fonction d'onde proposée par Moccia [17]. Ce résultat est comparé à celui de Katase et ses collaborateurs. [27] obtenu dans l'approximation de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals, LCAO), et à la distribution de charge électronique mesurée expérimentalement par Neufeind et ses collaborateurs. [28]. Nous pouvons voir que la distribution de charge présente deux maximum et celle obtenue par la représentation de Moccia [17] présente un très bon accord avec l'expérience. Ce qui confirme une autre fois la bonne qualité de la fonction d'onde utilisée dans ce travail.

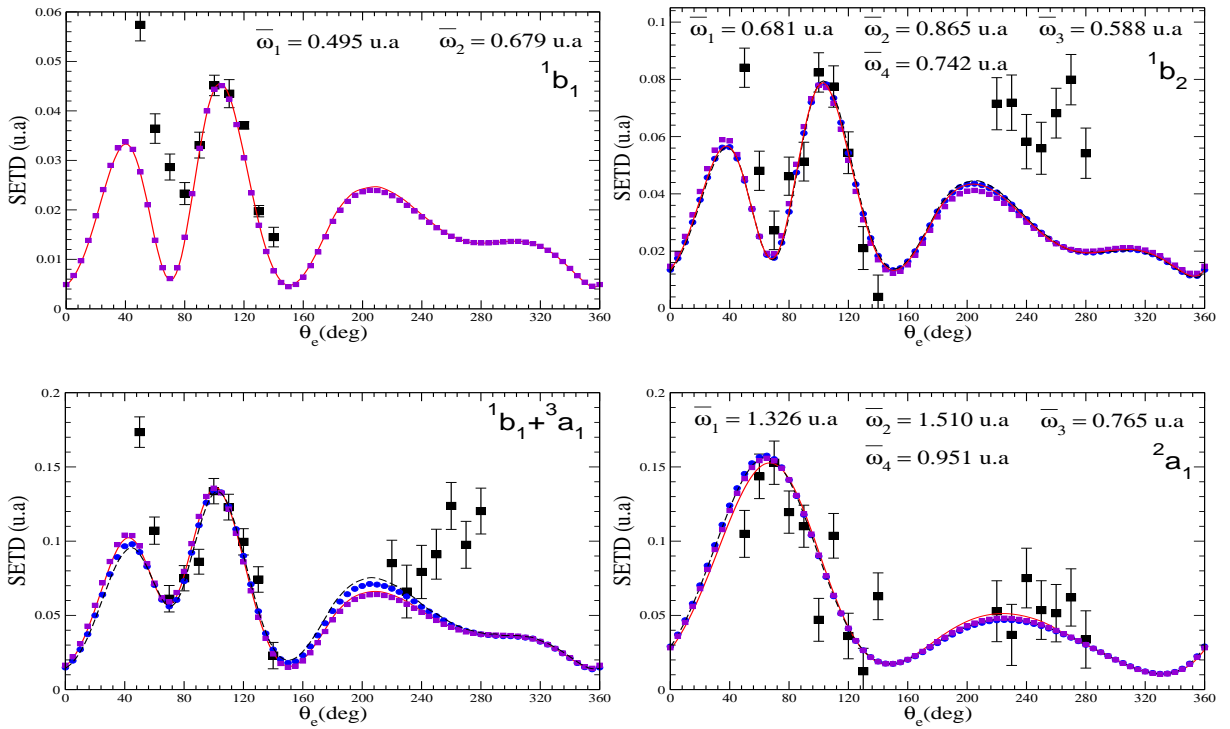


**Figure III.1** – Comparaison de la section efficace triplement différentielle obtenue théoriquement par Champion et ses collaborateurs. [20] (ligne continue) pour les orbitales de la molécule d'eau  $1b_1$ ,  $1b_2$ ,  $3a_1$  et  $2a_1$  avec les résultats de l'expérience mesurés par Bawagan et ses collaborateurs. [22] (carrés ouverts). Les résultats sont obtenus dans la géométrie de la symétrie non-coplanaire où les électrons sortants sont détectés pour un angle polaire  $\theta = 45^\circ$  pour la même énergie  $E_s = E_e = 600$  eV.



**Figure III.2** – Distribution de charge électronique dans la molécule d'eau tracée en fonction de la distance radiale. Carrés ouverts les mesures expérimentales données par Neufeind et ses collaborateurs. [28]. Ligne continue la distribution de charge construite de la description des orbitales de type Slater donnée par Moccia [17]. Ligne pointillée la distribution de charge obtenue par Katase et ses collaborateurs. [27] de la description donnée dans l'approximation LCAO. Ligne discontinue la distribution de charge construite de la description des orbitales de type Gaussiennes donnée par Champion [26].

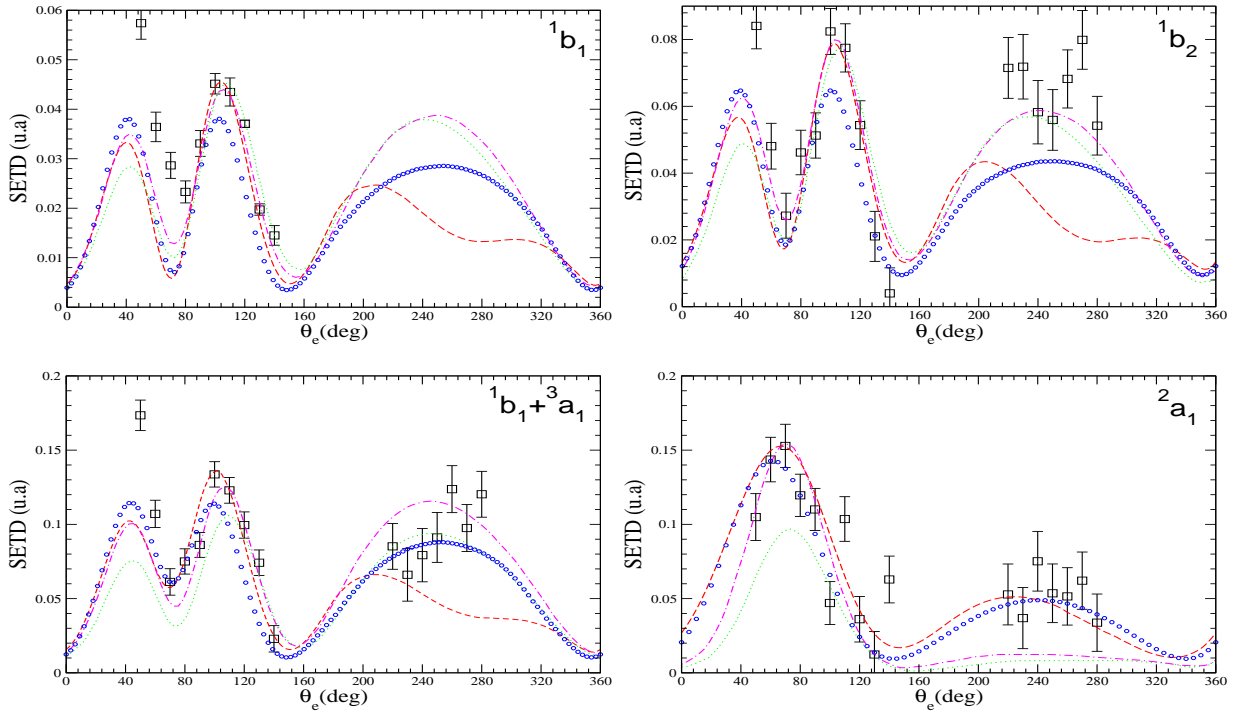
Nous avons vu dans le chapitre II, dans le cas de l'ionisation de hydrogène atomique, que la précision de l'approximation de fermeture dépend de la valeur du paramètre  $\bar{w}$ , qui présente la moyenne sur les énergies d'excitation. Cependant, dans le cas de l'ionisation de l'atome d'hélium nous avons trouvé que cette dépendance n'est pas très importante. Prendre un choix physique du paramètre  $\bar{w}$  dans la réaction d'ionisation est un problème, et comme il est indiqué par Walters [29] un choix raisonnable de  $\bar{w}$  dans ce cas est l'énergie d'ionisation de l'orbitale ionisée. Pour analyser la dépendance de l'approximation de fermeture, dans la seconde approximation de Born, de la valeur du paramètre  $\bar{w}$  dans le cas de l'ionisation de la molécule d'eau, différentes valeurs on été utilisées pour obtenir les résultats donnés dans la figure III.3. Comme valeurs



**Figure III.3** – Section efficace triplement différentielle sans le facteur de Gamow pour l'ionisation par impact d'électron des orbitales de la molécule d'eau  $^2a_1$ ,  $^1b_1$ ,  $^1b_2$  et la somme  $^1b_1 + ^3a_1$  tracé en fonction de l'angle d'éjection  $\theta_e$  relativement à la direction d'incidence. L'énergie d'incidence  $E_i = 250$  eV, l'énergie d'éjection  $E_e = 10$  eV et l'angle de diffusion  $\theta_s = 15^\circ$ . Nous analysons dans cette figure la dépendance de l'approximation de fermeture de la valeur du paramètre  $\bar{w}$ . Les carrés sont les mesures expérimentales de Milne-Brownlie et ses collaborateurs. [18]. Pour un paramètre  $\bar{w}$  égal à  $\bar{w}_1$  l'énergie d'ionisation par la ligne continue;  $\bar{w}_2$ , la moyenne entre les énergies d'ionisation et d'excitation vers le continuum par les cercles;  $\bar{w}_3$ , la moyenne entre les énergies d'ionisation de l'état fondamentale par la ligne discontinue; et  $\bar{w}_4$ , la moyenne entre cette dernière et l'énergie d'excitation vers le continuum par les petits carrés.

de  $\bar{w}$  nous avons utilisé : l'énergie d'ionisation, une moyenne entre les énergies d'ionisation et d'excitation au continuum où l'état du continuum de l'électron éjecté est considéré comme un

état intermédiaire, une moyenne entre les énergies d'ionisation de l'orbitale ionisée et les états supérieurs, et une moyenne entre cette dernière et l'énergie d'excitation vers le continuum. La figure III.3 montre que pratiquement il n'y a pas de différence entre les courbes pour chaque orbitale, et nous pouvons dire que l'énergie d'ionisation peut être utilisée sans risque comme valeur pour le paramètre  $\bar{w}$ . Nous allons maintenant étudier le processus d'ionisation de la mo-



**Figure III.4** – Même que la figure III.3 sans le facteur de Gamow. Cercles ouverts et ligne discontinue nos résultats dans la première et la deuxième approximation de Born, respectivement. Les carrés sont les mesures expérimentales de Milne-Brownlie et ses collaborateurs. [18]. Lignes pointillée et discontinu-pointillée les résultats de Champion et ses collaborateurs. [20] obtenue par les modèles 3C et DS3C, respectivement

lécule d'eau par impact-électronique. Dans la figure III.4 nous avons tracé les sections efficaces triplement différentielles obtenues dans la première et la deuxième approximation de Born sans introduire le facteur de Gamow. Nos résultats théoriques sont comparés aux mesures expérimentales de Milne-Brownlie et ses collaborateurs. [18] et aux résultats théoriques de Champion et ses collaborateurs. [20] obtenus par le modèle 3C et le modèle DS3C. Dans cette figure nous observons selon les résultats des orbitales moléculaires  $1b_2$ ,  $1b_1$  et la somme  $1b_1 + 3a_1$  que la seconde approximation de Born, le modèle 3C et le modèle DS3C sont en bon accord avec l'expérience dans la région binaire ( $\theta_e < 180^\circ$ ). Cependant, nos résultats sous-estiment l'expérience dans la région de recul ( $\theta_e > 180^\circ$ ). Nous rappelons que la même remarque a été observée dans l'étude de l'ionisation de l'atome d'hélium dans le chapitre II ce qui nous ramène à penser que



l'influence de l'ion moléculaire sur l'électron éjecté est importante et doit être considérée dans les calculs de la section efficace. Cette conclusion est bien confirmée par les résultats théoriques obtenus par les modèle 3C et DS3C. Néanmoins, pour l'orbitale atomique  $2a_1$  notre formalisme décrit l'expérience mieux que les modèles 3C et DS3C donnés par Champion et ses collaborateurs. [20]. La nouvelle chose prévue par nos calculs est la prédiction de deux pics dans la région de recul de l'ionisation des orbitales moléculaires  $1b_2$ ,  $1b_1$  et la somme  $1b_1 + 3a_1$ . De l'analyse de la région binaire nous pouvons observer que la première approximation de Born n'est pas suffisante pour décrire la dynamique de l'ionisation de la molécule d'eau dans les conditions cinématiques  $E_i = 250$  eV et  $E_e = 10$  eV. Donc, des effets d'ordre supérieur sont importants essentiellement dans l'ionisation des orbitales moléculaires  $1b_2$ ,  $1b_1$  et  $3a_1$ .

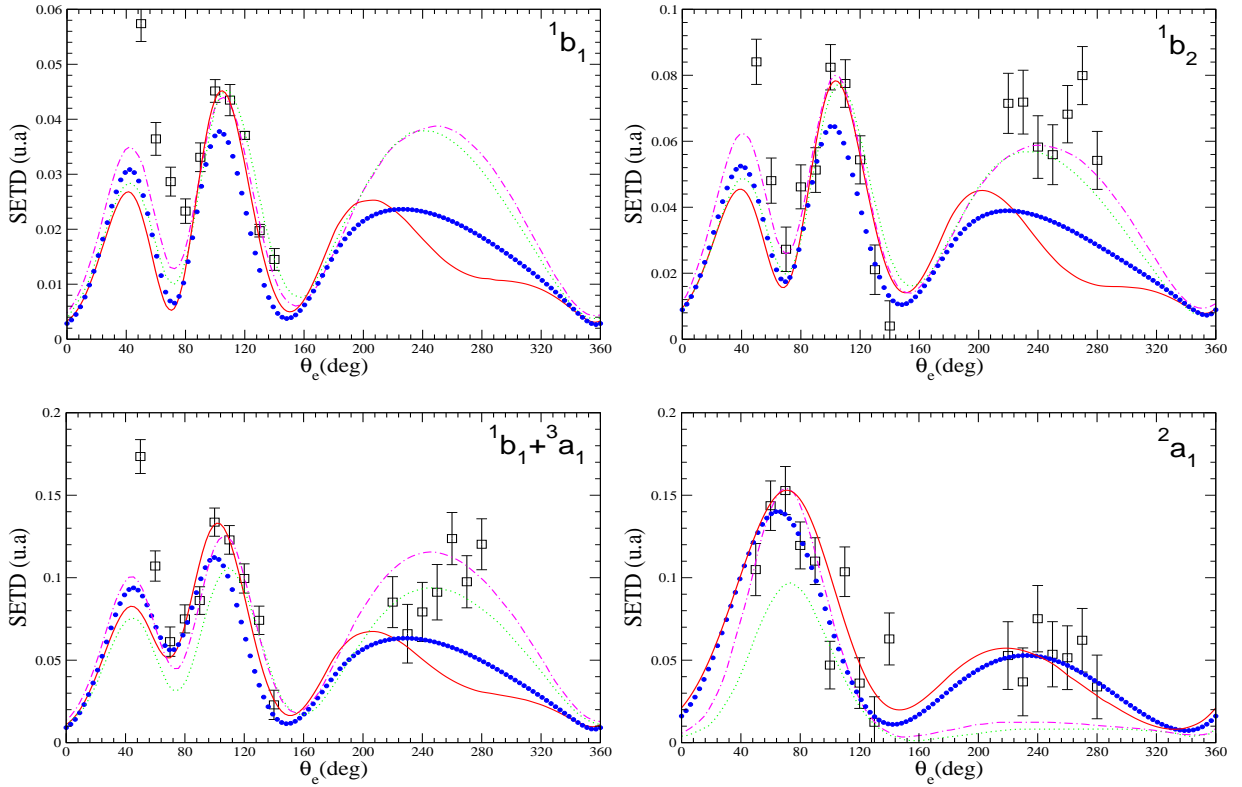


Figure III.5 – Même que la figure III.4 corrigée par le facteur de Gamow

La figure III.5 est similaire à la figure III.4 mais la section efficace triplement différentielle est cette fois corrigée par le facteur de Gamow. En général nous avons les mêmes commentaires donnés dans l'analyse de la figure III.4 quand on compare les résultats théoriques avec les mesures expérimentales. Cependant, nous pouvons voir une amélioration significative donnée par le facteur de Gamow pour les deux approximations de Born première et deuxième. Nous

pouvons aussi voir que l'introduction du facteur de Gamow mène à un décalage important de la section efficace triplement différentielle par rapport à la direction du moment de transfert dans les deux régions binaire et de recul. Nous pouvons aussi voir que de la même façon que dans le cas de l'ionisation des atomes d'hydrogène et d'hélium étudiés dans le chapitre II, la deuxième approximation de Born corrigée par le facteur de Gamow devient très proche du modèle 3C dans la région binaire. Ceci confirme aussi que l'énergie d'éjection  $E_e = 10$  eV n'est pas grande. Bien que nos calculs donnent une bonne description pour la région binaire ils restent en dessous de l'expérience dans la région de recul des orbitales moléculaires  $^1b_2$ ,  $^1b_1$  et  $^3a_1$ , et pour les petits angles dans la région binaire.

## 4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre un nouveau formalisme pour calculer la section efficace triplement différentielle pour l'ionisation simple de cibles moléculaires avec une structure chimique de la forme  $XH_n$ . Dans ce formalisme les calculs de la section efficace sont effectués dans la première et la deuxième approximation de Born en introduisant le facteur de Gamow pour considérer l'interaction post-collision entre les deux électrons diffusé et éjecté. Dans le second terme de l'approximation de Born nous avons utilisé l'approximation de fermeture pour prendre en compte tous les états intermédiaires discrets et continus. Le premier terme de l'approximation de Born est calculé analytiquement et le deuxième terme est calculé semi-analytiquement en utilisant la méthode décrite dans le chapitre II. Le formalisme donné dans ce chapitre est utilisé pour étudier l'ionisation simple de la molécule d'eau par impact électronique.

Le bon accord de nos résultats avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques précédents obtenus par les modèles 3C et DS3C montre que le formalisme donné dans cette thèse est bien adapté à l'étude de l'ionisation simple des cibles moléculaires avec des structures chimiques de la forme  $XH_n$ . Le facteur de Gamow qui est souvent considéré quand les électrons sortants sont émis avec des énergies comparables donne aussi une amélioration importante quand les énergies de ces électrons sont très différentes. Nous rappelons que nous avons trouvé dans le chapitre II que plus l'énergie d'incidence est grande moins la correction donnée par le facteur de Gamow est importante.

Dans notre étude sur l'ionisation de la molécule d'eau par impact électronique nous avons trouvé que l'approximation de Born de premier ordre n'est pas suffisante pour décrire la dynamique d'ionisation des orbitales moléculaire  $^1b_2$ ,  $^1b_1$  et  $^3a_1$  dans les conditions cinématiques

$E_i = 250$  eV et  $E_e = 10$  eV. Nous présumons que le formalisme présenté ici va donner des résultats plus précis si nous décrivons la particule diffusée par une fonction d'onde qui contient l'effet de l'ion résiduel et si nous décrivons la particule éjectée par une fonction d'onde qui contient, d'une façon implicite, l'effet des électrons de l'ion résiduel. L'approche donnée dans ce chapitre peut être étendue pour décrire l'ionisation simple des atomes et molécules par d'autres particules chargées comme le proton, le positron, et les ions nus.



## Références bibliographiques

- [1] Lahmam-Bennani A, Staicu-Casagrande E M, Naja A, Dal Cappello C and Bolognesi P. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 105201 (2010). [49](#)
- [2] Staicu-Casagrande E M, Li C, Lahmam-Bennani A, Dal Cappello C, Schultz M and Ciappina M. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 055201 (2011). [49](#)
- [3] Li C, Lahmam-Bennani A, Staicu-Casagrande E M and Dal Cappello C. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 115201 (2011). [49](#)
- [4] Dal Cappello C, Haddadou A, Menas F and Roy A C. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 015204 (2011). [49](#)
- [5] Bigildeev E A and Michalik V. *Radiat. Phys. Chem.* **47**, 197–207 (1996). [50](#)
- [6] Champion C, L’Hoir A, Politis M F, Chetioui A, Fayard B and Touati A. *Nucl. Instrum. Methods B.* **146**, 533–540 (1998 ). [50](#)
- [7] Champion C. *Nucl. Instrum. Methods B.* **205**, 671–676. (2003). [50](#)
- [8] Munoz A, Blanco F, Garcia G, Thorn P A, Brunger M J, Sullivan J P and Buckman S J. *Int. J. Mass Spectrom.* **277**, 175–179 (2008). [50](#)
- [9] Lekadir H, Abbas I, Champion C and Hanssen J. *Nucl. Instrum. Methods B.* **267**, 1011–1014 (2009 ). [50](#)
- [10] Sahlaoui M and Bouamoud M. *Can. J. Phys.* **88**, 905–910 (2010). [50](#), [54](#)
- [11] Sahlaoui M and Bouamoud M. *Can. J. Phys.* **89**, 723–727(2011). [50](#)
- [12] Kheifets A S, Naja A, Staicu Casagrande E M and Lahmam-Bennani A. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 145201. (2008). [50](#)
- [13] Brauner M, Briggs J S and Klar H. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2265–2287 (1989). [50](#), [55](#)

## Références bibliographiques

---

- [14] Bethe H A. *Ann. Phys.* **5**, 325 (1930). [52](#)
- [15] Moccia R. *J. Chem. Phys.* **40**, 2164–2176 (1964). [53](#)
- [16] Moccia R. *J. Chem. Phys.* **40**, 2176–2185 (1964). [53](#)
- [17] Moccia R. *J. Chem. Phys.* **40**, 2186–2192 (1964). [53](#), [55](#), [56](#), [57](#), [58](#)
- [18] Milne-Brownlie D S, Cavanagh S J, Lohmann B, Champion C, Hervieux P A and Hanssen J. *Phys. Rev. A* . **69**, 032701 (2004). [55](#), [59](#), [60](#)
- [19] Milne-Brownlie D S. *Doctorat Thesis. Electron Coincidence Studies of Molécules. Griffith University. School of Science.* (2007). [55](#)
- [20] Champion C, Dal Cappello C, Houamer S and Mansouri A 2006. *Phys. Rev. A*. **73**, 012717 (2006). [55](#), [57](#), [58](#), [60](#), [61](#)
- [21] Zhang S. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 3545–3553 (2000). [55](#)
- [22] Bawagan A O, Brion C E, Davidson E R, and Feller D. *J. Chem. Phys.* **113**, 19 (1987). [57](#), [58](#)
- [23] Coplan M, Moore J H, and Doering J P. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 985 (1994). [57](#)
- [24] Lahmam-Bennani A. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 2401 (1991). [57](#)
- [25] Weigold E and McCarthy I E. *Electron Momentum Spectroscopie. Kluwer Academic. Plenum Publishers, New York* (1999). [57](#)
- [26] Champion C. *Phys. Med. Biol.* **55**, 11 (2010). [57](#), [58](#)
- [27] Katase A, Ishibashi K, Matsumoto Y, Sakae T, Maezono S, Murakami E, Watanabe K and Maki H. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.* **19**, 2715 (1986). [57](#), [58](#)
- [28] Neufeind J, Benmore C J, Tomberli B and Egelstaff P A. *J. Phys : Condens. Matter.* **14**, L429 (2002). [57](#), [58](#)
- [29] Walters H R J. *Phys. Rep.* **116**, 1 (1984). [59](#)

## 1 Introduction

Un principe variationnel est une certaine expression algébrique stationnaire pour les solutions inconnues d'un problème en termes de certaines quantités inconnues. Si des solutions exactes sont employées pour ces quantités inconnues, le principe variationnel devient une identité. Employer des approximations pour ces quantités inconnues mène à un résultat précis. Si les approximations choisies sont prises avec des petites erreurs, le principe variationnel mène à un résultat avec une erreur de second ordre par rapport aux erreurs des approximations choisies. Un principe variationnel est extrêmement puissant pour l'amélioration successive de la solution d'un problème quand la solution approximative est connue. Un principe variationnel peut être formé pour la solution d'un problème algébrique, pour trouver un inverse, pour résoudre un problème de valeur propre en mécanique quantique, ou pour résoudre une équation intégrale. Pour mieux faire comprendre au lecteur la puissance d'une formule variationnelle nous illustrons d'abord deux problèmes algébriques simples, le calcul de l'inverse d'un nombre et la solution d'une équation algébrique linéaire. Un principe variationnel pour le calcul de l'inverse d'un nombre  $x$  peut être écrit sous la forme de l'identité suivante

$$x^{-1} = (x^{-1})_{t_1} + (x^{-1})_{t_2} - (x^{-1})_{t_1} x (x^{-1})_{t_2} + \left[ x^{-1} - (x^{-1})_{t_1} \right] x \left[ x^{-1} - (x^{-1})_{t_2} \right] \quad (\text{IV.1})$$

qui est valable pour des nombres arbitraires  $(x^{-1})_{t_1}$  et  $(x^{-1})_{t_2}$ . Si nous choisissons  $(x^{-1})_{t_1}$  et  $(x^{-1})_{t_2}$  comme deux approximations pour le nombre  $x^{-1}$ , le dernier terme dans l'équation (IV.1) est de second ordre pour les différences  $x^{-1} - (x^{-1})_{t_1}$  et  $x^{-1} - (x^{-1})_{t_2}$ . En négligeant ce dernier

## Chapitre IV. Application du PVS à l'ionisation simple

---

terme nous pouvons écrire le principe variationnel de l'inverse d'un nombre sous la forme

$$[x^{-1}] = (x^{-1})_{t_1} + (x^{-1})_{t_2} - (x^{-1})_{t_1} x (x^{-1})_{t_2} . \quad (\text{IV.2})$$

Les crochets dans cette expression indiquent qu'elle est stationnaire. Si nous choisissons  $(x^{-1})_{t_1} = (x^{-1})_{t_2} = x^{-1}$  cette expression devient une identité. La propriété de stationnarité de l'expression (IV.2) peut être vérifiée en considérant les estimations indépendantes  $(x^{-1})_{t_1} = (x^{-1})_E + \Delta_1$  et  $(x^{-1})_{t_2} = (x^{-1})_E + \Delta_2$ , où  $(x^{-1})_E$  est la valeur exacte et  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont deux petits écarts par rapport à la valeur exacte. Par ces estimations d'essai nous retrouvons

$$[x^{-1}] = (x^{-1})_E - \Delta_1 x \Delta_2 \quad (\text{IV.3})$$

l'écart dans (IV.3) est quadratique pour les  $\Delta$ , donc plus ces derniers sont petits plus l'expression (IV.3) converge rapidement vers la valeur exacte. L'équation (IV.2) est le principe variationnel désiré, qui est basé sur l'identité (IV.1). Si par exemple nous considérons l'inverse du nombre  $x = 3$  qui est  $0.333333333 \dots$  l'injection de l'estimation approximative  $(x^{-1})_{t_1} = (x^{-1})_{t_2} = 0.3$  dans l'équation (IV.2) mène au résultat  $0.33$ , lequel s'il est introduit dans (IV.2) pour les deux estimations mène à un résultat plus amélioré,  $0.3333$ . Cette procédure peut être continuée indéfiniment jusqu'à ce que le résultat exact ou un résultat avec une précision désirée est obtenu. Une réduction quadratique d'une petite erreur sur le résultat est effectuée après chaque itération. Soit maintenant la solution  $x$  de l'équation algébrique

$$Ax = B \quad (\text{IV.4})$$

qui peut être exprimée sous forme du principe variationnel suivant

$$[x] = x_t + (A^{-1})_t B - (A^{-1})_t Ax_t \quad (\text{IV.5})$$

où  $x_t$  et  $(A^{-1})_t$  sont des estimations d'essai. L'exemple avec  $A = 3$  et  $B = 2$  mène au résultat exact  $x = 0.666666666 \dots$  qui peut être utilisé pour illustrer l'avantage d'employer le principe variationnel. Quant nous utilisons dans le principe variationnel (IV.5) les estimations  $x_t = 0.6$  et  $(A^{-1})_t = 0.3$  nous trouvons le résultat amélioré  $x = 0.66$ . Une estimation améliorée de  $(A^{-1})_t$  peut être trouvée de  $A^{-1} = x/B$  ou par l'utilisation du principe variationnel (IV.2). Dans l'un ou l'autre cas, l'utilisation de ces résultats améliorés mène à une évaluation précise de  $x$ .



## 2 Principe variationnelle de Schwinger

Le principe variationnel de Schwinger à été originalement proposé pour le calcul du déphasage de diffusion. Cependant, il peut être modifié pour calculer les éléments de la matrice de transition. Considérons une collision élastique ou inélastique, l'hamiltonien du système s'écrit sous la forme

$$H = H_0 + V \quad (\text{IV.6})$$

où  $H_0$  décrit les deux systèmes indépendants qui entrent en collision et  $V$  l'énergie d'interaction. L'élément de la matrice de transition est défini par

$$T_{fi} = \langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(+)} \rangle = \langle \Psi_f^{(-)} | V | \Phi_i \rangle. \quad (\text{IV.7})$$

où  $|\Phi_i\rangle$  et  $\langle \Phi_f|$  sont les ondes libres initiale et finale tandis que  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  et  $\langle \Psi_f^{(-)}|$  désignent les deux solutions des équations de Lippmann-Schwinger suivantes

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle = |\Phi_i\rangle + G_0^{(+)} V |\Psi_i^{(+)}\rangle \quad (\text{IV.8})$$

$$\langle \Psi_f^{(-)}| = \langle \Phi_f| + G_0^{(-)} V \langle \Psi_f^{(-)}| \quad (\text{IV.9})$$

avec

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} \quad (\text{IV.10})$$

les deux opérateurs de Green associés à l'hamiltonien  $H_0$ . Les expressions intégrales données dans l'équation (IV.7) pour l'amplitude de transition sont exactes pour les solutions exactes  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  et  $\langle \Psi_f^{(-)}|$  de l'équation de Schrödinger, mais elles ne sont pas stationnaires pour des solutions approchées. Plusieurs expressions stationnaires ont été proposées pour calculer la matrice de transition, dont le principe variationnel de Schwinger définie par l'identité suivante

$$T_{fi} = \langle \Psi_f^{(-)A} | V | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(+)A} \rangle - \langle \Psi_f^{(-)A} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_i^{(+)A} \rangle \\ + \langle \Psi_f^{(-)A} - \Psi_f^{(-)} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_i^{(+)A} - \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (\text{IV.11})$$

où  $|\Psi_i^{(+)A}\rangle$  et  $\langle \Psi_f^{(-)A}|$  sont de approximations pour les solutions exacts  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  et  $\langle \Psi_f^{(-)}|$ , respectivement. L'équation (IV.11) est une identité indépendante de  $|\Psi_i^{(+)A}\rangle$  et  $\langle \Psi_f^{(-)A}|$ . Cependant, si  $|\Psi_i^{(+)A}\rangle$  et  $\langle \Psi_f^{(-)A}|$  sont des bonnes approximations pour les fonctions d'onde exactes  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  et  $\langle \Psi_f^{(-)}|$  le dernier terme dans l'équation (IV.11) est de second ordre pour l'écart par rapport à la valeur exacte. Gardons seulement les termes de premier ordre de l'écart dans l'équation

## Chapitre IV. Application du PVS à l'ionisation simple

---

(IV.11) et supprimons l'indice  $A$  des fonctions d'ondes approximatives. Nous obtenons la forme bilinéaire du principe variationnel de Schwinger

$$[T_{fi}] = \langle \Psi_f^{(-)} | V | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(+)} \rangle - \langle \Psi_f^{(-)} | (V - VG_0^{(+)}V) | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (\text{IV.12})$$

Ce sont les fonctions d'ondes d'essai approximatives qui sont employées dans ce principe variationnel. Les équations (IV.11) et (IV.12) devraient être comparées aux équations (IV.1) et (IV.2), respectivement. Il y a trois termes dans l'équation (IV.12), si des fonctions d'ondes exactes sont employées dans cette équation, chacun de ces trois termes devient égal à la matrice exacte  $T_{fi}$  et l'équation (IV.12) devient une identité. Vérifions maintenant que la forme bilinéaire du principe variationnel de Schwinger donnée dans l'équation (IV.12) est stationnaire, c-à-d  $\delta [T_{fi}] = 0$ , pour des variations arbitraires du bra  $\langle \Psi_f^{(-)} |$  et du ket  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  autour de leurs valeurs exactes. Variions en premier lieu le bra  $\langle \Psi_f^{(-)} |$  de la quantité  $\langle \delta \Psi_f^{(-)} |$ , nous trouvons

$$\delta [T_{fi}] = \langle \delta \Psi_f^{(-)} | V | \Phi_i \rangle - \langle \delta \Psi_f^{(-)} | (V - VG_0^{(+)}V) | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (\text{IV.13})$$

Cependant, la fonction  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  satisfait l'équation de Lippmann-Schwinger (IV.8), d'où  $\delta [T_{fi}] = 0$ . Similairement, en variant le ket  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  autour de sa valeur exacte, nous trouvons que cette équation est vérifiée si le bra  $\langle \Psi_f^{(-)} |$  satisfait l'équation de Lippmann-Schwinger (IV.9). Nous pouvons immédiatement tirer profit du principe variationnel (IV.12) en choisissant les fonctions d'essais

$$|\Psi_i^{(+)}\rangle \rightarrow A |\Psi_i^{(+)}\rangle \quad (\text{IV.14})$$

$$\langle \Psi_f^{(-)} | \rightarrow B \langle \Psi_f^{(-)} | \quad (\text{IV.15})$$

où  $A$  et  $B$  sont des paramètres variationnels. Insérons les expressions (IV.14) et (IV.15) dans la forme bilinéaire du principe variationnel de Schwinger donnée dans l'équation (IV.12) nous trouvons

$$[T_{fi}] = B \langle \Psi_f^{(-)} | V | \Phi_i \rangle + A \langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(+)} \rangle - AB \langle \Psi_f^{(-)} | (V - VG_0^{(+)}V) | \Psi_i^{(+)} \rangle \quad (\text{IV.16})$$

## IV.2 Principe variationnelle de Schwinger

---

Varions maintenant  $A$  et  $B$  respectivement,  $\frac{\partial}{\partial A} [T] = 0$  et  $\frac{\partial}{\partial B} [T] = 0$  nous obtenons

$$B = \frac{\langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(+)} \rangle}{\langle \Psi_f^{(-)} | (V - VG_0^{(+)}V) | \Psi_i^{(+)} \rangle} \quad (\text{IV.17})$$

$$A = \frac{\langle \Psi_f^{(-)} | V | \Phi_i \rangle}{\langle \Psi_f^{(-)} | (V - VG_0^{(+)}V) | \Psi_i^{(+)} \rangle} \quad (\text{IV.18})$$

En remplaçant ces quantités dans l'expression stationnaire (IV.16), nous obtenons la forme fractionnaire du principe variationnel de Schwinger

$$[T_{fi}] = \frac{\langle \Psi_f^{(-)} | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_f | V | \Psi_i^{(+)} \rangle}{\langle \Psi_f^{(-)} | (V - VG_0^{(+)}V) | \Psi_i^{(+)} \rangle} \quad (\text{IV.19})$$

Notons que ce principe variationnel, de même que la forme bilinéaire (IV.12), n'exige pas des fonctions d'ondes de satisfaire les conditions aux limites, ainsi la forme fractionnelle (IV.19) est indépendante de la normalisation adoptée pour les fonctions d'ondes initiale et finale. Comme illustration de la forme fractionnelle du principe variationnel de Schwinger donnée dans l'équation (IV.19), remplaçons dans cette expression les fonctions d'ondes exactes inconnues  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  et  $\langle \Psi_f^{(-)}|$  par les fonctions d'ondes de l'approximation de Born correspondantes  $|\Psi_i^{(+)}\rangle \simeq |\Phi_i\rangle$  et  $\langle \Psi_f^{(-)}| \simeq \langle \Phi_f|$ . Avec ce simple choix des fonctions d'essai, et en les injectant dans l'équation (IV.19) nous pouvons trouver le résultat

$$[T_{fi}] = T^{\text{B1}} \left( 1 - \frac{T^{\text{B2}}}{T^{\text{B1}}} \right)^{-1} \quad (\text{IV.20})$$

avec  $T^{\text{B1}} = \langle \Phi_f | V | \Phi_i \rangle$  et  $T^{\text{B2}} = \langle \Phi_f | VG_0^{(+)}V | \Phi_i \rangle$  sont, respectivement, le premier et le deuxième terme de l'approximation de Born. Si la quantité  $|T^{\text{B2}}/T^{\text{B1}}|$  est petite, nous pouvons développer l'expression (IV.20) et obtenir

$$[T_{fi}] = T^{\text{B1}} + T^{\text{B2}} + \dots \quad (\text{IV.21})$$

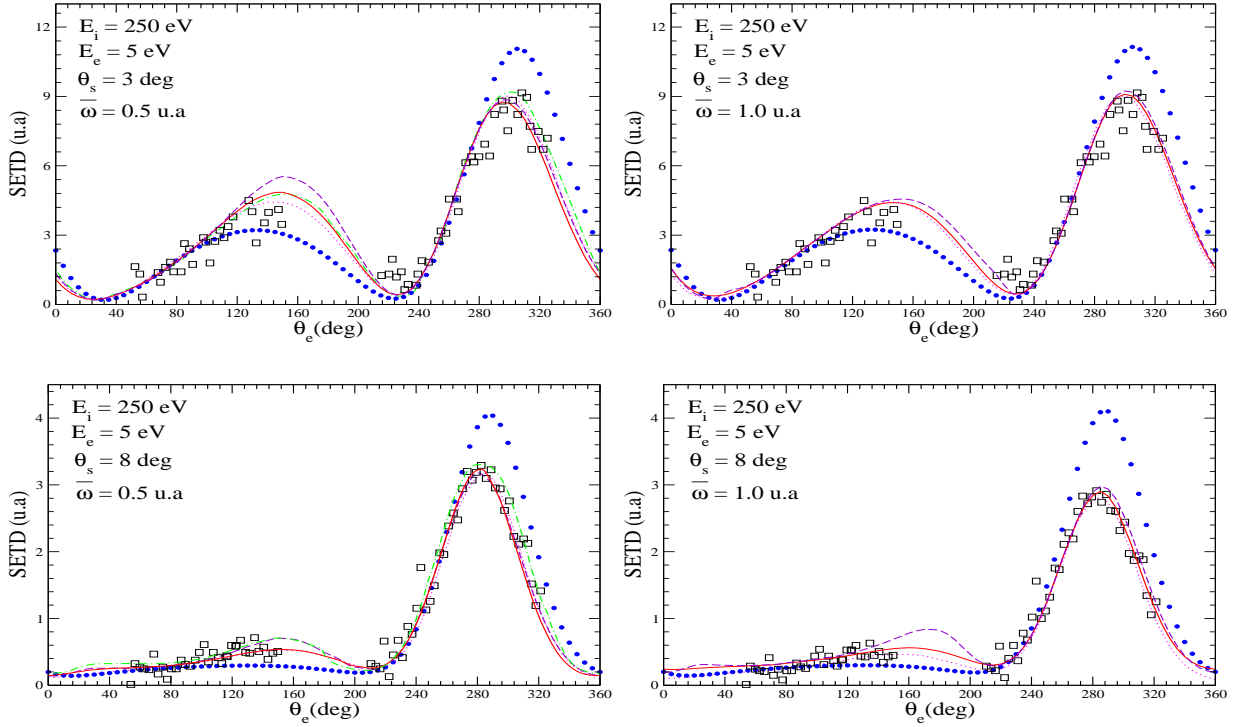
qui est en accord avec la série de Born d'ordre 2 si on néglige les termes d'ordres supérieurs. Cependant, nous pouvons remarquer que l'expression (IV.20), qui est basée sur le principe variationnel, avec seulement deux termes de l'approximation de Born donne un résultats plus précis que la deuxième approximation de Born.

### 3 Résultats et discussions

Dans cette section nous allons appliquer le principe variationnel de Schwinger (PVS) à l'ionisation de deux cibles atomiques simples, l'atome d'hydrogène et l'atome d'hélium et à une cible moléculaire qui est la molécule d'eau. Les deux atomes sont deux systèmes quantiques relativement simples. La fonction d'onde de l'atome d'hydrogène est une solution exacte de l'équation de Schrödinger à deux particules et la fonction d'onde de l'atome d'hélium peut être connue avec une bonne précision. L'étude de la réaction  $(e, 2e)$  pour ces deux atomes est un bon contrôle pour la théorie puisque les résultats expérimentaux existent, en particulier pour la section efficace triplement différentielle (Weigold et ses collaborateurs. [1], Lohmann et ses collaborateurs. [2], Ehrhardt et ses collaborateurs. [3, 4]). L'étude de l'ionisation de la molécule d'eau qui est le but de ce travail de thèse est très importante puisque cette molécule constitue un pourcentage très important de la masse de la matière biologique et entre dans la construction du blindage de l'ADN des cellules biologiques. Nous signalons que malgré la puissance du principe variationnel de Schwinger, il n'est pas très utilisé pour calculer les amplitudes de transition dans le cas des réactions de l'ionisation. Les seuls travaux trouvés dans la littérature sont ceux de Das et ses collaborateurs. [5, 6] et de Chakrabarti [7] sur l'ionisation simple de l'atome d'hydrogène par impact d'électron et de positron.

#### 3.1 Ionisation de l'atome d'hydrogène

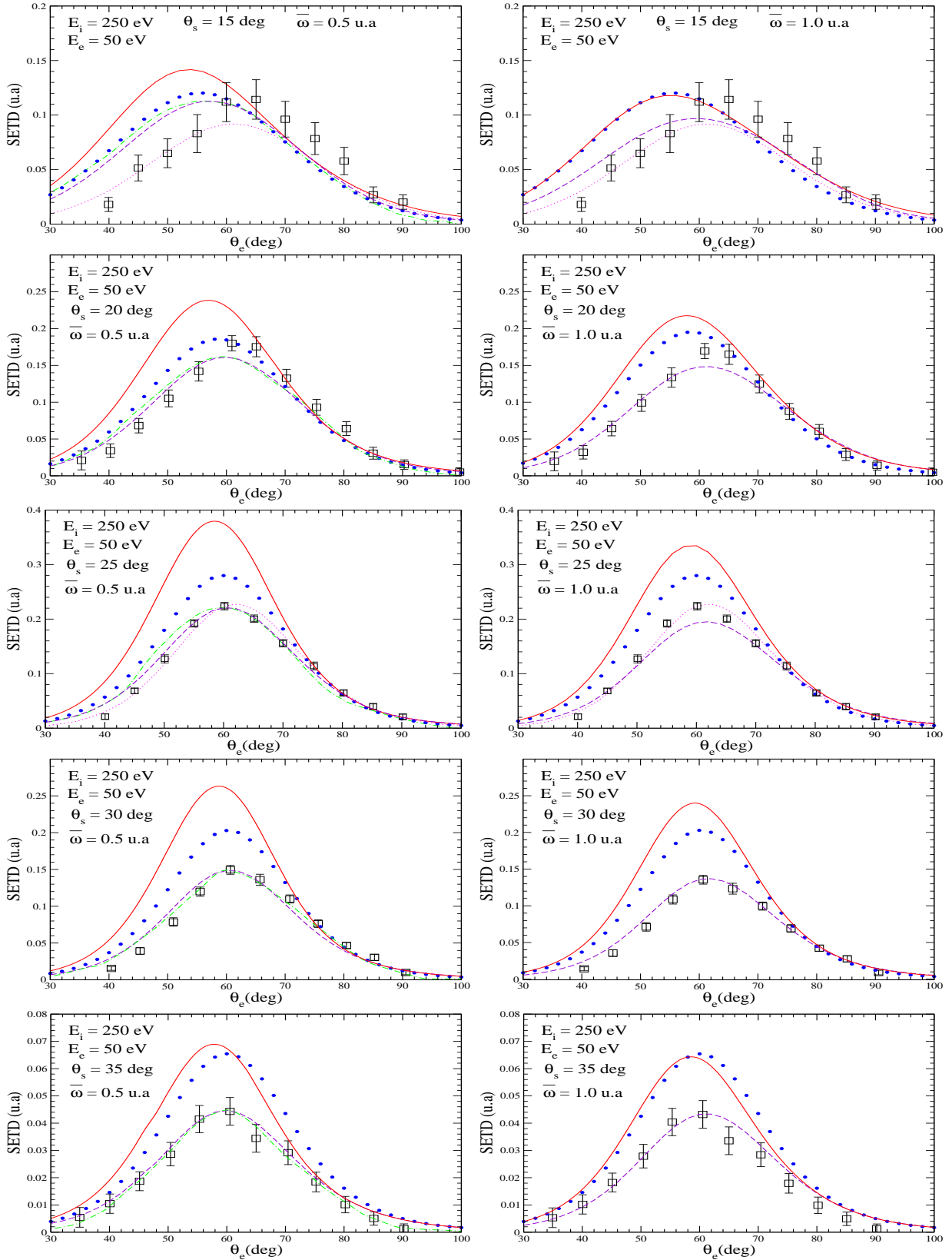
Nous commençons par l'étude de l'ionisation de l'atome d'hydrogène par impact électronique. L'étude de l'ionisation simple de cet atome nous permet de bien vérifier la précision et la puissance du PVS puisque les fonctions d'ondes sont des solutions exactes de l'équation de Schrödinger. Dans la figure IV.1 nous avons tracé les sections efficaces triplement différentielles dans la première et la deuxième approximation de Born et en utilisant le principe variationnel de Schwinger pour deux moyennes sur les énergies d'excitation  $\bar{w} = 0.5$  u.a et  $\bar{w} = 1.0$  u.a. Les conditions énergétiques sont l'énergie d'incidence  $E_i = 250$  eV et l'énergie d'éjection  $E_e = 5$  eV et les conditions géométriques sont les angles de diffusion  $\theta_s = 3^\circ$  et  $\theta_s = 8^\circ$ . Dans ces conditions l'énergie d'incidence est très élevée devant le potentiel d'ionisation et l'énergie d'éjection est petite, donc l'approximation de fermeture est une bonne approximation pour le calcul du deuxième terme de Born. On s'attend donc à ce que la deuxième approximation de Born et le PVS pressentent un bon accord avec l'expérience, et c'est bien ce que montre la figure IV.1. Nous avons trouvé dans les chapitres II et III que le facteur de Gamow donne une correction importante à la section efficace, donc tous les résultats présentés dans ce chapitre sont corrigés



**Figure IV.1** – Section efficace triplement différentielle pour l’ionisation de l’atome d’hydrogène par impact électronique tracée en fonction de l’angle d’éjection  $\theta_e$  relativement à la direction d’incidence pour deux moyennes sur les énergies d’excitation  $\bar{w} = 0.5$  u.a. et  $\bar{w} = 1.0$  u.a. L’énergie d’incidence est  $E_i$ , l’énergie d’éjection est  $E_e$  et l’angle de diffusion est  $\theta_s$ . Cercles fermés nos résultats dans la première approximation de Born. Lignes continue et discontinue nos résultats dans la deuxième approximation de Born et le PVS, respectivement. Ligne discontinue-pointillée les résultats de Das et ses collaborateurs. [5] obtenus par le PVS. ligne en pointillée les résultats donnés par le modèle 3C [8]. Carrés ouverts les données de l’expérience [3, 4]

par ce facteur. Nos résultats théoriques sont comparés avec celles obtenus par le modèle 3C [8], avec les données de l’expérience de Ehrhardt et ses collaborateurs. [3, 4] et avec les résultats obtenus par Das et ses collaborateurs. [5] en employant le PVS avec les mêmes formules utilisées dans le travail actuel. En plus du bon accord de la deuxième approximation de Born et le PVS avec l’expérience, nous remarquons que le principe variationnel de Schwinger est plus sensible que la deuxième approximation de Born à la variation du paramètre  $\bar{w}$ . La figure IV.2 montre la SETD pour une énergie d’incidence relativement grande, la même que celle dans la figure IV.1  $E_i = 250$  eV, mais pour une énergie d’éjection grande  $E_e = 50$  eV. Les courbes sont tracées pour deux valeurs du paramètre  $\bar{w}$  et pour des angles de diffusions qui varient entre  $15^\circ$  et  $35^\circ$ . Nos résultats théoriques sont comparés avec ceux obtenus par le modèle 3C [9] et avec les données de l’expérience de Weigold et ses collaborateurs. [1].

## Chapitre IV. Application du PVS à l'ionisation simple



**Figure IV.2** – Même que la figure IV.1. Ligne discontinue-pointillée les résultats de Chakrabarti [7] obtenus par le PVS. ligne pointillée les résultats donnés par le modèle 3C [9]. Carrés ouverts les données de l'expérience [1]

Nous pouvons voir dans la figure IV.2 que la deuxième approximation de Born calculée en utilisant l'approximation de fermeture échoue à décrire l'expérience quand l'énergie d'éjection est grande. Cependant les résultats obtenus avec le PVS présentent un bon accord avec l'expérience. Nous remarquons aussi que les deux modèles, la deuxième approximation de Born et le PVS sont sensibles à la variation du paramètre  $\bar{w}$ . Les figures IV.3 et IV.4 confirment les remarques précédentes que le PVS est plus sensible que la deuxième approximation de Born, dans la partie de recul, au choix du paramètre  $\bar{w}$  et il est encore plus sensible quand l'énergie d'incidence est petite. Par contre elles montrent aussi que pour un bon choix de  $\bar{w}$  le PVS donne des résultats plus précis que ceux donnés par la deuxième approximation de Born.

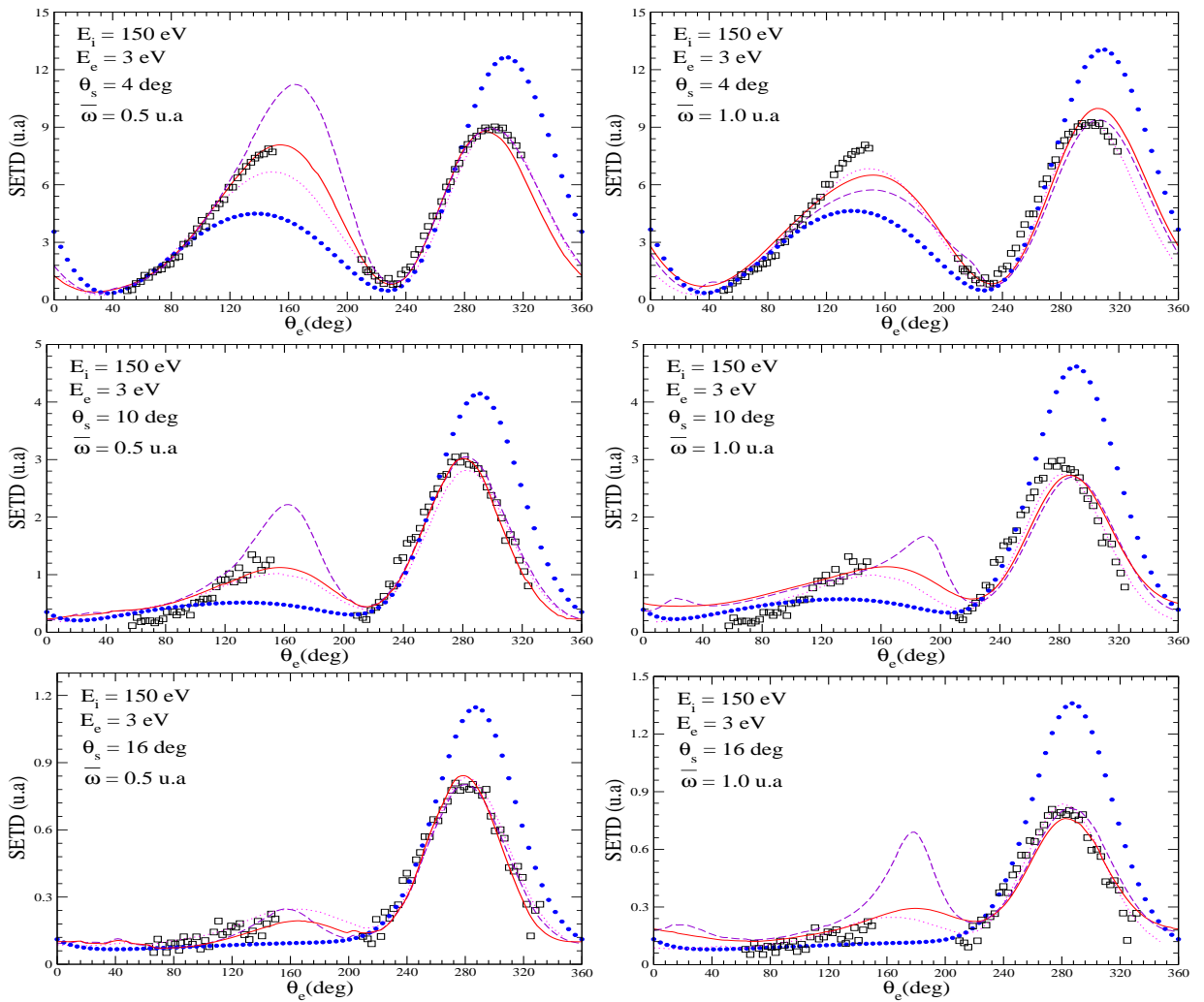


Figure IV.3 – Même que la figure IV.1.

## Chapitre IV. Application du PVS à l'ionisation simple

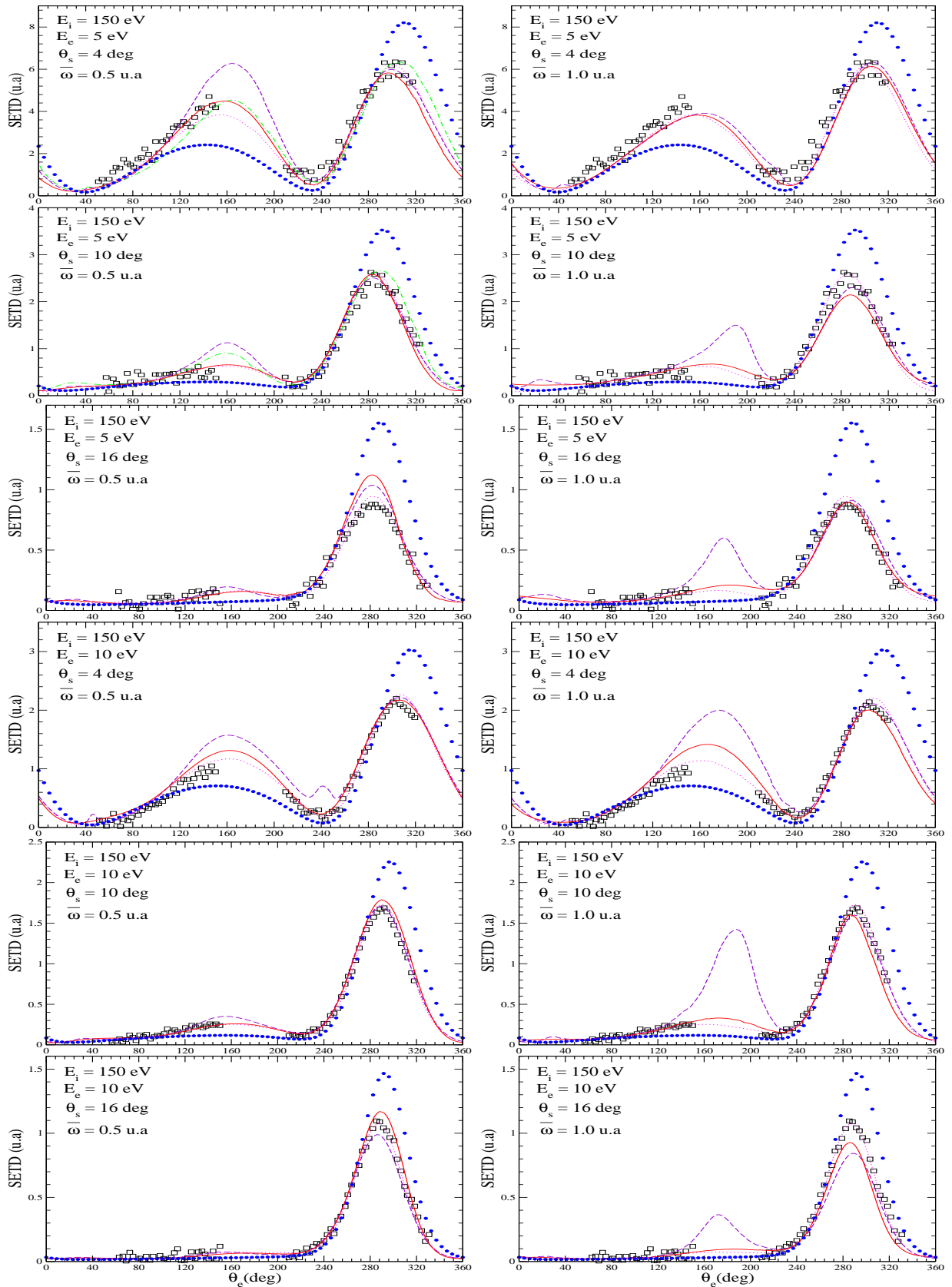
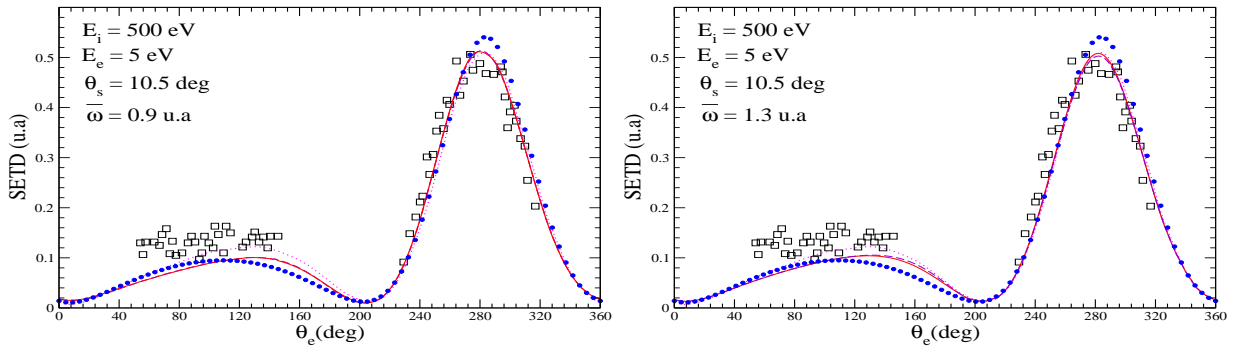


Figure IV.4 – Mêmes que la figure IV.1.



### 3.2 Ionisation de l'atome d'hélium

Nous allons maintenant étudier l'ionisation de l'atome d'hélium par impact électronique. L'atome d'hélium contient seulement deux électrons et la fonction d'onde qui décrit l'état fondamental peut être obtenue avec une bonne précision. Ce qui permet, comme dans le cas de l'étude de l'atome d'hydrogène, de bien vérifier la précision du PVS. La SETD est calculée en fonction des angles d'éjection pour différentes énergies d'incidence et d'éjection et pour une variété d'angles de diffusion en introduisant le terme de Gamow pour tenir compte de l'interaction post-collision entre les deux particules sortantes.

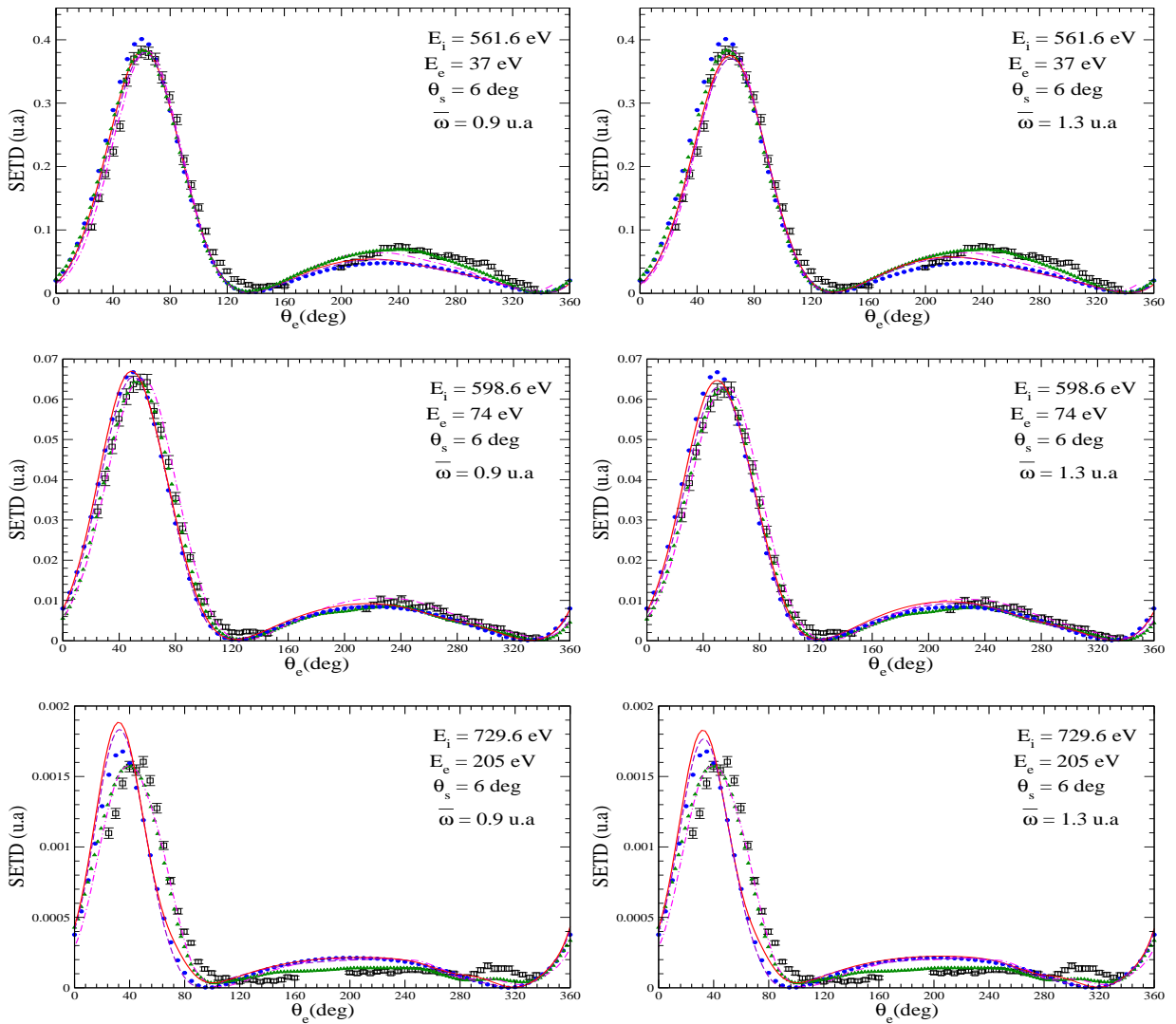


**Figure IV.5** – Section efficace triplement différentielle pour l'ionisation de l'atome d'hélium par impact électronique tracée en fonction de l'angle d'éjection  $\theta_e$  relativement à la direction d'incidence pour deux moyennes sur les énergies d'excitation  $\bar{w} = 0.9$  u.a. et  $\bar{w} = 1.3$  u.a. L'énergie d'incidence est  $E_i$ , l'énergie d'éjection est  $E_e$  et l'angle de diffusion est  $\theta_s$ . Cercles fermés et ligne continue nos résultats dans la première et la deuxième approximation de Born, respectivement. Ligne discontinue nos résultats du PVS. ligne pointillée les résultats donnés par le modèle 3C [9]. Carrés ouverts les données de l'expérience [10]

Dans la figure IV.5 nous avons tracé la SETD de l'ionisation de l'atome d'hélium par impact électronique pour une énergie d'incidence  $E_i = 500$  eV très élevée par rapport au potentiel d'ionisation, une énergie d'éjection  $E_e = 5$  eV petite et pour un angle de diffusion  $\theta_s = 10.5^\circ$ . Nos résultats sont tracés pour deux valeurs moyennes sur les énergies d'excitation  $\bar{w} = 0.9$  u.a. et  $\bar{w} = 1.3$  u.a. et comparés avec les données expérimentales de Ehrhardt et ses collaborateurs. [10] et aux résultats théoriques obtenus par Dal Cappello et ses collaborateurs. [9] dans le modèle 3C. Nous pouvons voir dans la figure IV.5 que les résultats obtenus par la deuxième approximation de Born et le principe variationnel de Schwinger sont similaires et décrivent bien l'expérience dans la partie binaire ( $\theta_e < 180^\circ$ ) mais sont un peu plus bas que l'expérience dans la partie de recul ( $\theta_e > 180^\circ$ ). Nous pouvons voir aussi que les deux modèles ne sont pas très sensibles à la variation du paramètre  $\bar{w}$  pour les conditions géométriques et énergétiques données. Mais la courbe pour  $\bar{w} = 1.3$  u.a. est plus décalée vers la droite que la courbe pour  $\bar{w} = 0.9$  u.a. et comme dans le cas de l'ionisation de l'hydrogène atomique nous remarquons que

## Chapitre IV. Application du PVS à l'ionisation simple

pour une grande énergie d'incidence la relation de fermeture est plus précise pour la grande valeurs de  $\bar{\omega}$ . Nous rappelons que nous avons trouvé dans le chapitre II que pour une grande énergie d'incidence le facteur de Gamow ne donne pas une correction significative et c'est le même cas dans la figure IV.5. De cette figure nous pouvons voir aussi, dans la partie de recul, que le modèle 3C est plus précis que la deuxième approximation de Born et le principe variationnel de Schwinger. De cette remarque nous pouvons conclure que l'effet du recul de l'ion résiduel sur l'électron éjecté est très important.

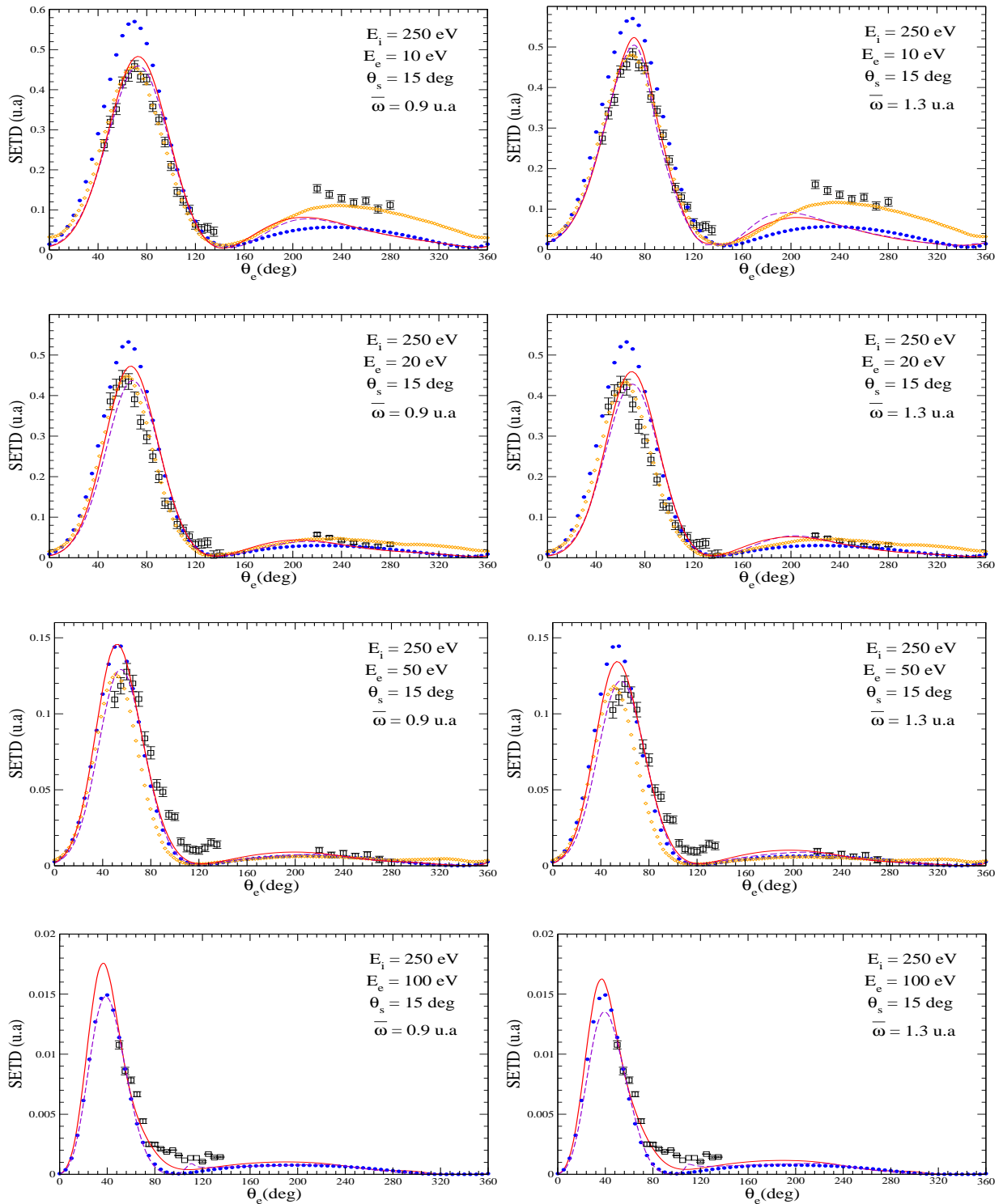


**Figure IV.6** – Même que la figure figIV-5. ligne discontinue-pointillée les résultats donnés par le modèle DWBA-G [11]. Triangles les résultats donnés par le modèle CCC [12]. Carrés ouverts les mesures expérimentales de Kheifets et ses collaborateurs. [11].

La figure IV.6 montre les SETD de l'ionisation de l'atome d'hélium par impact électronique

pour les énergies d'incidence  $E_i = 561.6$  eV,  $E_i = 598.6$  eV et  $E_i = 729.6$  eV très élevées par rapport au potentiel d'ionisation, l'énergie d'éjection  $E_e = 37$  eV est considérée relativement petite,  $E_e = 74$  eV et  $E_e = 205$  eV sont grandes, et l'angle de diffusion est fixé à  $\theta_s = 6^\circ$ . Nos résultats théoriques sont comparés aux données expérimentales de Kheifet et ses collaborateurs. [11] et aux résultats théoriques obtenus toujours par Kheifet et ses collaborateurs. [11] en employant le modèle DWBA-G (Distorted Wave Born Approximation) qui est corrigé par le facteur de Gamow. Nous avons présenté aussi les résultats théoriques obtenus par Naja et ses collaborateurs. [12] par le modèle CCC (Convergent Close-coupling). Nous pouvons voir que les courbes tracées dans le principe variationnel de Schwinger et la deuxième approximation de Born sont presque confondues quand l'énergie d'incidence est grande, et décrivent bien l'expérience dans la partie binaire quand l'énergie d'éjection est petite mais ne décrivent pas correctement les données de l'expérience dans la partie de recul. Ainsi, comme dans la figure IV.5, nous pouvons voir qu'il n'y a pas une différence significative entre les courbes obtenues pour le paramètre  $\bar{w} = 0.9$  u.a et  $\bar{w} = 1.3$  u.a. La courbe pour  $\bar{w} = 1.3$  u.a est plus décalée vers la droite que la courbe pour  $\bar{w} = 0.9$  u.a et il apparait que la relation de fermeture est plus précise pour la grande valeur de  $\bar{w}$ . Nous pouvons voir aussi que plus l'énergie d'éjection est grande plus le principe variationnel de Schwinger et la deuxième approximation de Born échouent à décrire l'expérience. Nous remarquons que les modèles DWBA-G et CCC sont plus précis. De cette remarque nous pouvons dire une autre fois que l'effet du recul de l'ion résiduel sur l'électron éjecté est important. Dans la figure IV.8 nous avons tracé les SETD de l'ionisation de l'atome d'hélium par impact électronique pour une énergie d'incidence  $E_i = 250$  eV moins élevée par rapport au potentiel d'ionisation par rapport à celles données dans les figures IV.5 et IV.6. L'énergie d'éjection  $E_e$  dans la figure IV.8 varie de 10 à 100 eV pour un angle de diffusion fixé à  $\theta_s = 15^\circ$ . Comme dans toutes les figures précédente nous avons tracé les courbes pour deux valeurs moyennes sur les énergies d'excitation  $\bar{w} = 0.9$  u.a et  $\bar{w} = 1.3$  u.a. Nous avons comparé nos résultats aux données expérimentales de Milne-Brownlie [13] et aux résultats théoriques obtenus par le modèle DWBA par Milne-Brownlie [13] en utilisant le code de McCarthy [14]. Nous pouvons voir dans la figure IV.8 les mêmes remarques précédentes observées dans les figures IV.5 et IV.6. Nous pouvons voir que plus l'énergie d'éjection est grande plus le PVS et la deuxième approximation de Born calculés avec l'approximation de fermeture deviennent moins précis. Nous pouvons voir aussi que plus l'énergie d'incidence est petite plus la région du recul n'est pas bien décrite et de la même façon que pour les résultats précédents l'approximation de fermeture apparait plus précise pour la valeur moyenne sur les énergies d'excitation  $\bar{w} = 1.3$ . Nous pouvons constater aussi que plus l'énergie d'incidence est petite plus le principe variationnel de Schwinger devient plus précis que la deuxième approximation de Born.

## Chapitre IV. Application du PVS à l'ionisation simple



**Figure IV.7** – Même que la figure figIV-6. Diamants les résultats donné par le modèle DWBA [13]. Carrés ouverts les mesures expérimentales de [13].

### 3.3 Ionisation de la molécule d'eau

Nous arrivons maintenant à l'étude de l'ionisation de la molécule d'eau par impact électronique en utilisant le formalisme variationnel de Schwinger et la deuxième approximation de Born, les deux corrigés par le facteur de Gamow. Nous rappelons que dans le chapitre III nous avons donné la section efficace de l'ionisation d'une cible moléculaire de type  $XH_n$  par la formule

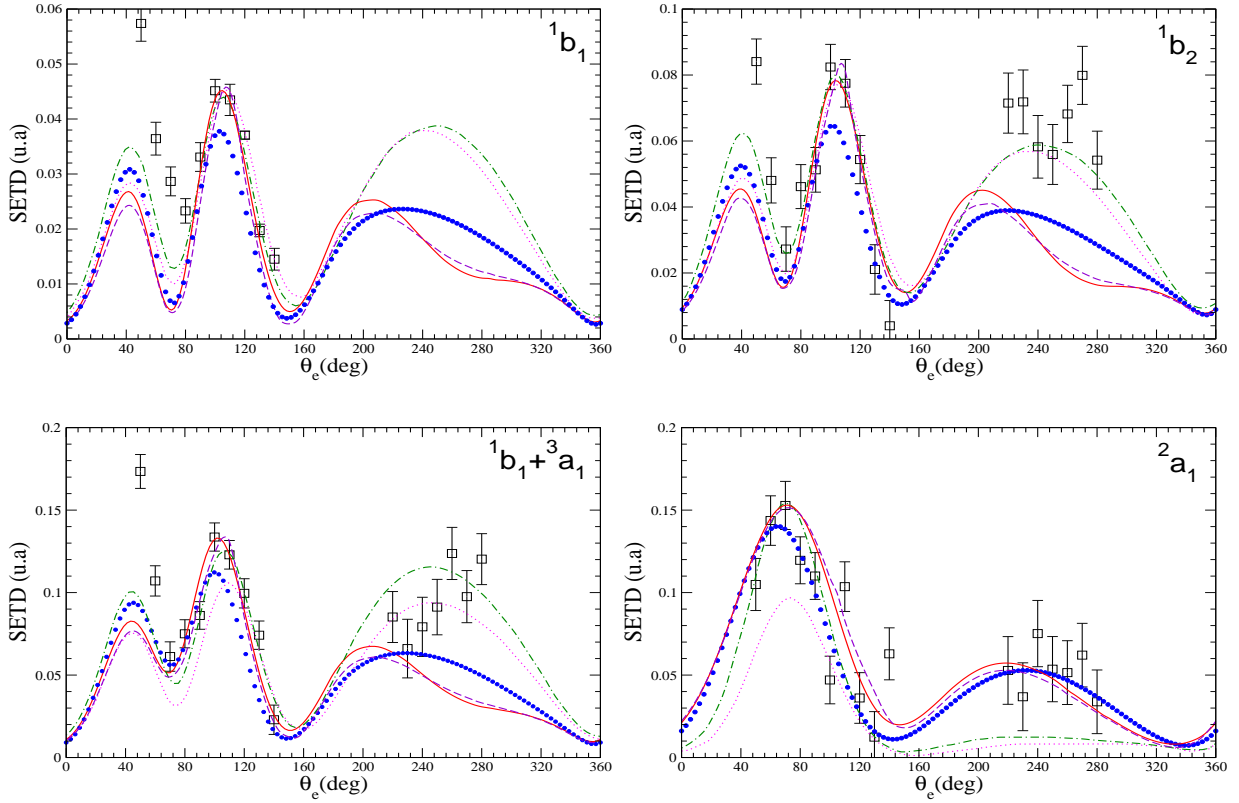
$$\frac{d^3\sigma}{dE_e d\hat{\mathbf{k}}_e d\hat{\mathbf{k}}_s} = \frac{|D_{\xi_{se}}^{(-)}|^2}{(2\pi)^2} \frac{k_e k_s}{k_i} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{OM}}} \frac{w_\nu^2}{2l_\nu + 1} \sum_{\mu=-l_\nu}^{l_\nu} |T_\nu^{\text{B1}} + T_\nu^{\text{B2}}|^2 \quad (\text{IV.22})$$

où  $T_\nu^{\text{B1}}$  et  $T_\nu^{\text{B2}}$  sont définies par les équations (III.22) et (III.23). L'équation (IV.22) donne la SETD moyennée sur toutes les orientations de la cible moléculaire. En utilisant la forme fractionnelle du principe variationnel de Schwinger pour l'amplitude de transition partielle  $T_\nu$  nous pouvons réécrire l'équation (IV.22) sous la forme

$$\frac{d^3\sigma}{dE_e d\hat{\mathbf{k}}_e d\hat{\mathbf{k}}_s} = \frac{|D_{\xi_{se}}^{(-)}|^2}{(2\pi)^2} \frac{k_e k_s}{k_i} \sum_{\nu=1}^{N_{\text{OM}}} \frac{w_\nu^2}{2l_\nu + 1} \sum_{\mu=-l_\nu}^{l_\nu} \left| \frac{(T_\nu^{\text{B1}})^2}{T_\nu^{\text{B1}} - T_\nu^{\text{B2}}} \right|^2 \quad (\text{IV.23})$$

Les résultats obtenus par la deuxième approximation de Born et le principe variationnel de Schwinger sont comparés aux données expérimentales de Milne-Brownlie et ses collaborateurs. [13, 15] et aux résultats théoriques de Champion et ses collaborateurs. [16] obtenus dans le modèle 3C [8] et le modèle dit dynamique d'écrantage de trois corps en interaction coulombienne (dynamic screening of the three-body Coulomb interaction (DS3C)) [17]. Les données expérimentales des quatre orbitales moléculaires externes de la molécule  $H_2O$  ont été mesurées dans la géométrie asymétrique coplanaire où les conditions des expériences sont fixées à une énergie d'incidence  $E_i = 250$  eV, une énergie d'éjection  $E_e = 10$  eV et un angle de diffusion  $\theta_s = 15^\circ$ . Les énergies d'ionisation des quatre orbitales moléculaires externes sont 32.2 eV pour l'orbitale atomique  $2a_1$ , 18.55 eV, 14.73 eV et 12.63 eV pour les orbitales moléculaires  $3a_1$ ,  $1b_2$  et  $1b_1$ , respectivement. Pour décrire l'état fondamental de la molécule d'eau nous avons choisi la représentation de Moccia [18] dans laquelle chaque orbitale moléculaire est décrite par une fonction d'onde d'un seul centre, développée sur une base de type Slater définie dans l'équation (III.17), où la partie angulaire de chaque élément de base est une harmonique sphérique réelle définie dans l'équation (III.27). La précision de la fonction d'onde proposée par Moccia [18] à été discutée dans le chapitre III où nous avons donné dans le tableau III.1 la liste des différents coefficients et nombres quantiques  $(n_\nu, l_\nu, m_\nu)$  nécessaires pour développer sur une base de type Slater les orbitales  $1a_1$ ,  $2a_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$  et  $1b_1$  de la molécule d'eau. La non dépendance de la relation

de fermeture sur le paramètre  $\bar{\omega}$  à été aussi vérifiée dans le chapitre III. Nous rappelons que nous avons choisi pour paramètre  $\bar{\omega}$  l'énergie d'ionisation de l'orbitale moléculaire considérée.



**Figure IV.8** – Section efficace triplement différentielle corrigée par le facteur de Gamow pour l'ionisation par impact d'électron des orbitales de la molécule d'eau  $^2a_1$ ,  $^1b_1$ ,  $^1b_2$  et la somme  $^1b_1 + ^3a_1$  tracées en fonction de l'angle d'éjection  $\theta_e$  relativement à la direction d'incidence. L'énergie d'incidence est  $E_i = 250$  eV, l'énergie d'éjection est  $E_e = 10$  eV et l'angle de diffusion est  $\theta_s = 15^\circ$ . Cercles fermés et ligne continue nos résultats dans la première et la deuxième approximations de Born, respectivement. Quarrés les mesures expérimentales de Milne-Brownlie et ses collaborateurs. [15]. Lignes pointillée et discontinu-pointillée les résultats de Champion et ses collaborateurs. [16] obtenue par les modèles 3C et DS3C, respectivement

Dans la figure IV.8 nous avons tracé les sections efficaces triplement différentielles obtenues dans la deuxième approximation de Born et dans le principe variationnel de Schwinger. Nos résultats sont comparés aux mesures expérimentales de Milne-Brownlie et ses collaborateurs. [15] et aux résultats théoriques de Champion et ses collaborateurs. [16] obtenus par le modèle 3C et le modèle DS3C. Nous observons qu'il n'y a pas une grande différence entre la seconde approximation de Born et le principe variationnel de Schwinger. Cette remarque a déjà été vue dans l'étude de l'atome d'hélium, ceci est dû à l'énergie d'incidence qui est grande. Mais nous pouvons aussi voir que le principe variationnel de Schwinger donne une petite correction notamment sur le déphasage vers la droite. Nous pouvons observer aussi dans cette figure, selon

les résultats des orbitales moléculaires  $^1b_2$ ,  $^1b_1$  et la somme  $^1b_1 + ^3a_1$ , que la seconde approximation de Born, le principe variationnel de Schwinger, le modèle 3C et le modèle DS3C sont en bon accord avec le deuxième pic de l'expérience dans la région binaire ( $\theta_e < 180^\circ$ ). Cependant, nos résultats sous-estiment l'expérience dans la région de recul ( $\theta_e > 180^\circ$ ). Nous rappelons que la même remarque à été observée dans l'étude de l'ionisation de l'atome d'hélium ce qui nous ramène à penser que l'influence de l'ion moléculaire sur l'électron éjecté est importante et doit être considérée dans les calculs de la section efficace. Ainsi comme les deux modèles 3C et DS3C donnent des résultats plus précis, nous supposons que les termes supérieurs à deux, dans l'approximation de Born, deviennent importants dans la région de recul. Néanmoins, notre formalisme décrit l'expérience pour l'orbitale atomique  $^2a_1$  mieux que les modèles 3C et DS3C donnés par Champion et ses collaborateurs. [16]. Une chose nouvelle est observée dans nos résultats, c'est la prédiction de deux pics dans la région de recul des orbitales moléculaires  $^1b_2$ ,  $^1b_1$  et la somme  $^1b_1 + ^3a_1$ . De l'analyse de la région binaire nous pouvons observer que la première approximation de Born n'est pas suffisante pour décrire la dynamique de l'ionisation de la molécule d'eau dans les conditions cinématique  $E_i = 250$  eV et  $E_e = 10$  eV. Donc, des effets d'ordres supérieurs sont importants essentiellement dans l'ionisation des orbitales moléculaires  $^1b_2$ ,  $^1b_1$  et  $^3a_1$ .

## 4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre un nouveau formalisme pour calculer la section efficace triplement différentielle pour l'ionisation simple de cibles atomiques et moléculaires avec une structure chimique de la forme  $XH_n$ . Dans ce formalisme l'amplitude de transition est définie par une forme stationnaire, c-à-d , pour de bonnes approximations sur les fonctions d'ondes des états initial et final l'amplitude de transition est proche de sa valeur exacte. Les calculs de la section efficace sont effectués dans le formalisme variationnel de Schwinger en utilisant l'approximation de Born sur les fonctions d'ondes et en introduisant le facteur de Gamow pour considérer l'interaction post-collision entre les deux électrons diffusé et éjecté. Dans le second terme de Born nous avons utilisé l'approximation de fermeture pour prendre en compte tous les états intermédiaires discrets et continus. Le premier terme de l'approximation de Born est calculé analytiquement et le deuxième terme est calculé semi-analytiquement en utilisant la méthode décrite dans le chapitre II. Le formalisme donné dans ce chapitre est utilisé pour étudier l'ionisation simple de l'atome d'hydrogène, l'atome d'hélium et la molécule d'eau par impact électronique. Afin de faire une bonne analyse de l'application du formalisme variationnel de

Schwinger au calcul de la section efficace de d'ionisation nous avons comparé les résultats obtenus par nos calculs avec plusieurs données expérimentales mesurés pour différentes conditions énergétiques et géométriques. Nous avons trouvé un bon accord de nos résultats avec les mesures expérimentales et avec les résultats théoriques précédents obtenus quand l'énergie d'incidence est grande et l'énergie d'éjection et l'angle de diffusion sont petits. Quand l'énergie d'éjection est grande nous avons remarqué que le formalisme variationnel de Schwinger donne des résultats plus précis que les résultats donnés par la deuxième approximation de Born. L'analyse des différentes figures montre aussi que plus l'énergie d'incidence est petite plus le formalisme variationnel de Schwinger devient sensible à la variation du paramètre  $\bar{w}$  qui représente la moyenne sur les énergie d'excitation des états intermédiaires. Cependant, la dépendance de la relation de fermeture de la valeur de  $\bar{w}$  est importante seulement pour l'hydrogène atomique. Dans l'étude de l'ionisation de la molécule d'eau par impact électronique nous avons trouvé que l'approximation de Born de premier ordre n'est pas suffisante pour décrire la dynamique d'ionisation des orbitales moléculaires  $^1b_2$ ,  $^1b_1$  and  $^3a_1$  dans les conditions cinématiques  $E_i = 250$  eV et  $E_e = 10$  eV. Ainsi, ni la seconde approximation de Born ni le formalisme variationnel de Schwinger sont capables de décrire correctement la partie de recul de ces orbitales moléculaires. Donc une amélioration de notre formalisme est nécessaire. Nous présumons que le formalisme présenté ici va donner des résultats plus précis si nous décrivons la particule éjectée par une fonction d'onde qui contient l'effet de l'ion résiduel. Ainsi, nous trouvons qu'il est possible de faire des calculs analytiques dans le cas où la particule diffusée est décrite par une onde Coulombienne au lieu d'une onde plane, ceci va encore améliorer les résultats de notre formalisme. Nous devons aussi trouver une solution à la sensibilité du formalisme variationnel à la variation du paramètre  $\bar{w}$  ou trouver un moyen pour déterminer la bonne valeur de ce paramètre.



## Références bibliographiques

- [1] Weigold E, Noble C J, Hood S T and Fuss I. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **12**, 291 (1979). [72](#), [73](#), [74](#)
- [2] Lohmann B, McCarthy I E, Stelbovics A T and Weigold E. *Phys. Rev. A.* **30**, 758 (1984). [72](#)
- [3] Ehrhardt H, Knoth G, Schlemmer P and Jung K. *Phys. Lett.* **110**, 92 (1985). [72](#), [73](#)
- [4] Ehrhardt H, Jung K, Knoth G and Schlemmer P. *Z. Phys. D.* **1**, 3 (1986). [72](#), [73](#)
- [5] Das J N, Dey A and Chakrabarti K. *Aust. J. Phys.* **47**, 751 (1994). [72](#), [73](#)
- [6] Das J N, Dey A and Chakrabarti K. *Pramana. J. Phys.* **45**, 41 (1995). [72](#)
- [7] Chakrabarti K. *Pramana. J. Phys.* **58**, 529–536 (2002). [72](#), [74](#)
- [8] Brauner M, Briggs J S and Klar H. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2265–2287 (1989). [73](#), [81](#)
- [9] Dal Cappello C, Kada I, Mansouri A and Champion C. *J. Phys : Conf. Ser.* **288**, 012004 (2011). [73](#), [74](#), [77](#)
- [10] Ehrhardt H, Fischer M and Jung K. *Z. Phys. A.* **304**, 119 (1982). [77](#)
- [11] Kheifets A S, Naja A, Staicu Casagrande E M and Lahmam-Bennani A. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 145201. (2008). [78](#), [79](#)
- [12] Naja A, Staicu-Casagrande E M, Kheifets A S, Lahmam-Bennani A, Stevenson M, Lohmann B, Dal Cappello C, Bartschat K, Kheifets A, Bray I and Fursa D V. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 085205 (2008). [78](#), [79](#)
- [13] Milne-Brownlie D S. *Doctorat Thesis. Electron Coincidence Studies of Molécules. Griffith University. School of Science.* (2007). [79](#), [80](#), [81](#)

## Références bibliographiques

---

- [14] McCarthy I E. *Aust. J. Phys.* **48**, 1 (1995). [79](#)
- [15] Milne-Brownlie D S, Cavanagh S J, Lohmann B, Champion C, Hervieux P A and Hanssen J. *Phys. Rev. A* . **69**, 032701 (2004). [81](#), [82](#)
- [16] Champion C, Dal Cappello C, Houamer S and Mansouri A. *Phys. Rev. A*. **73**, 012717 (2006). [81](#), [82](#), [83](#)
- [17] Zhang S. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 3545–3553 (2000). [81](#)
- [18] Moccia R. *J. Chem. Phys.* **40**, 2186–2192 (1964). [81](#)

## Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail nous avons développé trois formalismes pour calculer la section efficace triplement différentielle de l'ionisation simple par impact électronique d'une orbitale atomique ou moléculaire. Les trois formalismes sont développés pour calculer les sections efficaces dans la deuxième approximation de Born ou par le principe variationnel de Schwinger. Pour vérifier les formalismes nous avons étudié l'ionisation simple des atomes d'hydrogène et d'hélium d'abord dans la deuxième approximation de Born. Une fois assuré de la précision du formalisme nous avons étudié l'ionisation de la molécule d'eau par impact d'électron. Ensuite nous avons employé le principe variationnel de Schwinger à l'ionisation des atomes d'hélium et d'hydrogène, ce qui a montré qu'effectivement cette méthode variationnelle est puissante et devrait être prise en considération. Nous avons aussi étudié dans le dernier chapitre l'ionisation simple de la molécule d'eau par impact électronique en employant le principe variationnel de Schwinger ce qui a montré une amélioration des résultats par rapport à ceux obtenus dans la deuxième approximation de Born. Mais cette amélioration n'est pas si importante car l'énergie d'incidence est grande. Les approches données dans ce travail peuvent être étendues pour décrire l'ionisation simple des atomes et molécules par d'autres particules chargées comme le proton, le positron, et les ions nus. Cependant, tous les formalismes nécessitent encore des améliorations. Nous pensons d'abord à remplacer l'onde plane qui décrit la particule diffusée par une onde coulombienne pour prendre en compte l'effet du champ de l'ion résiduel sur cette particule. Nous signalons encore une fois que trois formalismes ont été développés dans cette thèse. Le premier s'applique à l'étude de l'ionisation d'une orbitale atomique qui ne contient qu'un électron actif. Le deuxième formalisme s'applique à l'ionisation d'une orbitale atomique qui contient deux électrons où l'échange entre les deux électrons actifs est considéré. Le troisième formalisme s'applique à l'ionisation d'une cible moléculaire de structure chimique  $XH_n$  avec X un atome très lourd devant l'atome d'hydrogène H.

Le développement de trois formalismes signifie le développement de trois programmes de

développement numérique pour calculer les sections efficaces. Les trois programmes sont écrits d'une façon à être utilisés pour étudier systématiquement le processus d'ionisation de cibles atomiques à un ou deux électrons comme une cible moléculaire de type  $XH_n$ .

## 1 Calcul du facteur de forme atomique

Le facteur de forme atomique joue un rôle très important dans les calculs des sections efficaces. Dans cette annexe nous proposons une formule analytique, bien adaptée pour les manipulations numériques, pour calculer le facteur de forme atomique de l'ionisation simple d'une cible atomique par impact d'une particule chargée. Nous considérons que les électrons incident et diffusé sont décrits par des fonctions d'ondes planes. Les états lié et libre de l'électron actif sont décrits respectivement, par une fonction de type-Slater et une fonction d'onde coulombienne. Le résultat obtenu est écrit comme une somme finie de produits de polynômes hypersphériques (polynôme de Gegenbauer) et des fonctions de structures analytiques simples.

### 1.1 Méthode mathématique

Le facteur de forme atomique est une intégrale définie par la transformation de Fourier suivante

$$F_{nlm}(\mathbf{q}) = \langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{nlm} \rangle \quad (\text{A1-1})$$

où  $|\phi_{nlm}\rangle$  et  $|\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}\rangle$  sont les états initial et final, respectivement, de l'électron actif.  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$  est le moment de transfert. Les orbitales de type-Slater sont définie comme

$$|\Phi_{nlm}\rangle = R_n^\alpha(r) Y_l^m(\mathbf{r}) \quad (\text{A1-2})$$

avec  $Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$  l'harmonique sphérique normalisée, et

$$R_n^\alpha(r) = B r^{n-1} e^{-\alpha r}, \quad B = \frac{(2\alpha)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \quad (\text{A1-3})$$

## Annexe 1

---

où  $n > l$  est un nombre entier positif et  $\alpha$  est un paramètre variationnel. Pour les états liés décrits par des orbitales hydrogénoïdes, la partie radiale de la fonction d'onde est de la forme

$$R_{nl}(r) = 2\omega^{3/2} \left[ \frac{\Gamma(n-l)}{n\Gamma(n+l+1)} \right]^{1/2} (2\omega r)^l e^{-\omega r} L_{n-l-1}^{2l+1}(2\omega r) \quad (\text{A1-4})$$

où  $\omega = Z_{\text{eff}}/n$  avec  $Z_{\text{eff}}$  la charge ionique effective et  $L_k^\lambda(x)$  sont les polynômes de Laguerre. Nous pouvons utiliser le développement suivant [1]

$$L_k^\lambda(x) = (\lambda+k)! \sum_{\eta=0}^k \frac{(-1)^\eta}{(k-\eta)! (\lambda+\eta)! \eta!} x^\eta \quad (\text{A1-5})$$

pour écrire la partie radiale de la fonction d'onde comme une somme de fonctions de type-Slater

$$R_{nl}(r) = 2\omega^{3/2} \left[ \frac{\Gamma(n-l)\Gamma(n+l+1)}{n} \right]^{1/2} \sum_{\eta=0}^{n-l-1} \frac{(-1)^\eta (2\omega)^{l+\eta} r^{l+\eta} e^{-\omega r}}{\Gamma(\eta+1)\Gamma(n-l-\eta)\Gamma(2l+\eta+2)} \quad (\text{A1-6})$$

Une représentation plus élaborée d'une orbitale de l'état lié qui consiste en une combinaison linéaire d'orbitales de type Slater peut être traitée de la même manière. Dans le cas de l'ionisation l'état du continuum de l'électron éjecté peut être approximé par une fonction d'onde coulombienne

$$\psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)}(\mathbf{r}) = D^{(-)} e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}} {}_1F_1[-i\xi; 1; -i(k_e r + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r})] \quad (\text{A1-7})$$

avec  $D^{(-)} = e^{\frac{\pi\xi}{2}} \Gamma(1+i\xi)$ ,  $\xi = Z_{\text{eff}}/k_e$  est le paramètre de Sommerfeld et  ${}_1F_1$  est la fonction hypergéométrique confluyente.

## 1.2 Calcul de l'élément de matrice $F_{nlm}(\mathbf{q})$

Nous pouvons réécrire l'intégrale  $F(\mathbf{q})$  sous la forme

$$F_{nlm}(\mathbf{q}) = BD^{*(-)} \left[ \frac{\partial^{n-l}}{\partial \varepsilon^{n-l}} J(\varepsilon) \right]_{\varepsilon=0^+} \quad (\text{A1-8})$$

avec

$$J(\varepsilon) = \int \frac{e^{-\bar{\alpha}r}}{r} r^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} {}_1F_1[i\xi; 1; i(k_e r + \mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{A1-9})$$

où  $\mathbf{p} = \mathbf{q} - \mathbf{k}_e$  et  $\bar{\alpha} = \alpha - \varepsilon$ . Utilisons la forme suivante de la fonction hypergéométrique [2]

$${}_1F_1 [a; b; c] = \frac{i}{2\pi} \frac{\Gamma(1-a)\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)} \oint_C \frac{(-t)^{1-a} e^{itc}}{(1-t)^{1+a-b}} dt \quad (\text{A1-10})$$

où le contour d'intégration  $C$  est un contour fermé qui commence au point  $t = 1$  et encercle l'origine une fois dans le sens opposé des aiguilles d'une horloge, nous pouvons écrire

$$J(\varepsilon) = \frac{i}{2\pi} \oint_C dt \frac{(1-t)^{-i\xi}}{(-t)^{1-i\xi}} \int \frac{r^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})}{e^{(\bar{\alpha}-itk_e)r}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{r} \quad (\text{A1-11})$$

avec  $\mathbf{g} = \mathbf{p} + t\mathbf{k}_e$ .

### 1.2.1 Cas des états $ns$

Dans le cas des états  $ns$ , l'harmonique sphérique est réduite à  $1/\sqrt{4\pi}$  et  $J(\varepsilon)$  devient une intégrale simple qui peut être résolue par la méthode du contour complexe de Nordsieck [3]

$$J(\varepsilon) = \sqrt{4\pi} [q^2 - (k_e + i\bar{\alpha})^2]^{-i\xi} [p^2 + \bar{\alpha}^2]^{i\xi-1} \quad (\text{A1-12})$$

Utilisons la définition de la fonction génératrice des polynômes de Gegenbauer [1]

$$[1 - 2xw + w^2]^{-\lambda} = \sum_{\mu=0}^{\infty} C_{\mu}^{\lambda}(x) w^{\mu}, \quad |w| < 1, \quad \lambda \neq 0 \quad (\text{A1-13})$$

avec  $C_{\mu}^{\lambda}(x)$  les polynômes de Gegenbauer. Nous pouvons réécrire l'équation (A1-12) sous la forme suivante

$$J(\varepsilon) = \frac{\sqrt{4\pi}}{T} \left[ \frac{T}{S} \right]^{i\xi} \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} C_{\mu}^{1-i\xi}(x) C_{\nu}^{i\xi}(y) w^{\mu} v^{\nu} \quad (\text{A1-14})$$

avec

$$x = \alpha/\sqrt{T}, \quad y = (\alpha - ik_e)/\sqrt{S}, \quad v = \varepsilon/\sqrt{S}, \quad (\text{A1-15})$$

$$w = \varepsilon/\sqrt{T}, \quad T = \alpha^2 + p^2, \quad S = q^2 + (\alpha - ik_e)^2 \quad (\text{A1-16})$$

alors  $F(\mathbf{q})$  prend la forme

$$F_{nlm}(\mathbf{q}) = BD^{*(-)} \frac{\sqrt{4\pi}}{T} \left[ \frac{T}{S} \right]^{i\xi} \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} C_{\mu}^{1-i\xi}(x) C_{\nu}^{i\xi}(y) \left[ \frac{\partial^n (w^{\mu} v^{\nu})}{\partial \varepsilon^n} \right]_{\varepsilon=0^+} \quad (\text{A1-17})$$

## Annexe 1

---

Maintenant nous utilisons la règle de dérivation de Leibniz [1]

$$\frac{\partial^n}{\partial z^n} U(z) V(z) = \sum_{s=0}^n \binom{n}{s} \frac{\partial^{(n-s)}}{\partial z^{(n-s)}} U(z) \frac{\partial^s}{\partial z^s} V(z) \quad (\text{A1-18})$$

pour déduire le résultat suivant

$$F_{nlm}(\mathbf{q}) = BD^{*(-)} \frac{\sqrt{4\pi}}{T} \left[ \frac{T}{S} \right]^{i\xi} \sum_{s=0}^n \binom{n}{s} \frac{C_{n-s}^{1-i\xi}(x) C_s^{i\xi}(y)}{\sqrt{T^{(n-s)} S^s}} \quad (\text{A1-19})$$

Notons que les termes non nuls dans l'Eq.(A1-17) sont seulement ceux avec  $\mu + \nu = n$ .

### 1.2.2 Cas général

Dans le cas général l'harmonique sphérique n'est plus une constante. Pour résoudre l'équation (A1-11), nous avons besoin d'une méthode différente de la précédente. Pour résoudre la partie angulaire nous utilisons le développement de Rayleigh d'une fonction d'onde plane en termes de fonctions de Bessel sphériques  $j_\lambda(gr) = \sqrt{\pi/(2gr)} J_{\lambda+1/2}(gr)$  et d'harmoniques sphériques

$$e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{+\lambda} i^\lambda j_\lambda(gr) Y_\lambda^\mu(\hat{\mathbf{g}}) [Y_\lambda^\mu(\hat{\mathbf{r}})]^*. \quad (\text{A1-20})$$

nous trouvons la forme suivante

$$J(\varepsilon) = 2i^{l+1} \oint_C dt \frac{(1-t)^{-i\xi}}{(-t)^{1-i\xi}} Y_l^m(\hat{\mathbf{g}}) \int_0^\infty r^{l+1} e^{-(\bar{\alpha}-itk_e)r} j_l(gr) dr \quad (\text{A1-21})$$

L'intégrale radiale peut être déduite du résultat suivant [1]

$$\int_0^\infty r^{l+1} e^{-\beta r} j_l(gr) dr = \frac{(2g)^l \Gamma(l+1)}{[g^2 + \beta^2]^{l+1}}, \quad \Re(\beta) > 0 \quad (\text{A1-22})$$

il suit

$$J(\varepsilon) = \Gamma(l+1) (2i)^{l+1} \oint_C dt \frac{(1-t)^{-i\xi}}{(-t)^{1-i\xi}} \frac{\mathcal{Y}_l^m(\mathbf{g})}{[g^2 + (\bar{\alpha} - itk_e)^2]^{l+1}} \quad (\text{A1-23})$$

avec  $\mathcal{Y}_l^m(\mathbf{g}) = |\mathbf{g}|^l Y_l^m(\hat{\mathbf{g}})$  est l'harmonique solide régulière. Posons maintenant  $g^2 + (\bar{\alpha} - itk_e)^2$  dans la forme  $a(1-t) + ct$  avec  $a = |\mathbf{q} - \mathbf{k}_e|^2 + \bar{\alpha}^2$  et  $c = q^2 + (\bar{\alpha} - ik_e)^2$ , et selon le théorème



d'addition d'harmoniques solides réguliers [4]

$$y_l^m(\mathbf{g}) = 4\pi (2l+1)!! \sum_{l_1=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \frac{\langle lm|l_1 m_1|l-l_1 m-m_1\rangle}{(2l_1+1)!! [2(l-l_1)+1]!!} \frac{y_{l_1}^{m_1}(\mathbf{q}) y_{l-l_1}^{m-m_1}(-\mathbf{k}_e)}{(1-t)^{l_1-l}} \quad (\text{A1-24})$$

où  $(2l+1)!! = 1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2l+1)$  et  $\langle lm|l_1 m_1|l-l_1 m-m_1\rangle$  sont les coefficients de Gaunt lesquels peuvent être exprimés en termes de symboles  $3jm$  de Wigner comme :

$$\langle lm|l_1 m_1|l-l_1 m-m_1\rangle = (-1)^m \left[ \frac{(2l+1)(2l_1+1)[2(l-l_1)+1]}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l-l_1 & l_1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l-l_1 & l_1 & l \\ m-m_1 & m_1 & -m \end{pmatrix} \quad (\text{A1-25})$$

Nous pouvons écrire l'équation (A1-23) sous la forme suivante

$$J(\varepsilon) = 16\pi^2 \Gamma(l+1) (2i)^l (2l+1)!! \sum_{l_1=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \frac{\langle lm|l_1 m_1|l-l_1 m-m_1\rangle}{(2l_1+1)!! [2(l-l_1)+1]!!} \times y_{l_1}^{m_1}(\mathbf{q}) y_{l-l_1}^{m-m_1}(-\mathbf{k}_e) \frac{i}{2\pi} \oint_C dt \frac{(-t)^{i\xi-1} (1-t)^{l-l_1-i\xi}}{[a(1-t)+ct]^{l+1}} \quad (\text{A1-26})$$

En utilisant le résultat de l'équation (A2-10) de l'Annexe 2, nous pouvons écrire

$$J(\varepsilon) = 16\pi^2 (2i)^l (2l+1)!! \sum_{l_1=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \frac{\langle lm|l_1 m_1|l-l_1 m-m_1\rangle}{(2l_1+1)!! [2(l-l_1)+1]!!} y_{l_1}^{m_1}(\mathbf{q}) y_{l-l_1}^{m-m_1}(-\mathbf{k}_e) \sum_{j=0}^{l_1} \frac{(1-i\xi)_{l-j} (i\xi)_j}{(l_1+1)_{-j} \Gamma(j+1)} \frac{a^{j-l-1+i\xi}}{c^{j+i\xi}} \quad (\text{A1-27})$$

avec  $(\alpha)_n = \Gamma(\alpha+n)/\Gamma(\alpha)$  le symbole de Pochhammer. Il est facile de voir que

$$a^{i\xi+j-l-1} c^{-j-i\xi} = \frac{1}{T^{l+1}} \left[ \frac{T}{S} \right]^{j+i\xi} \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} C_{\mu}^{l+1-j-i\xi}(x) C_{\nu}^{j+i\xi}(y) w^{\mu} v^{\nu} \quad (\text{A1-28})$$

où  $x, y, v, w, S$  et  $T$  sont définies dans les équations (A1-15) et (A1-16). Le reste du calcul est le même que celui de la section précédente où la règle de dérivation de Leibnitz (équation

(A1-18) est utilisée, et nous arrivons à

$$F_{nlm}(\mathbf{q}) = BD^{*(-)} (2i)^l (2l+1)!! \frac{16\pi^2}{T^{l+1}} \sum_{l_1=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{+l_1} \frac{\langle lm|l_1 m_1|l-l_1 m-m_1\rangle}{(2l_1+1)!! [2(l-l_1)+1]!!} y_{l_1}^{m_1}(\mathbf{q}) \\ \times y_{l-l_1}^{m-m_1}(-\mathbf{k}_e) \sum_{j=0}^{l_1} \frac{(1-i\xi)_{l-j} (i\xi)_j}{(l_1+1)_{-j} \Gamma(j+1)} \left[\frac{T}{S}\right]^{j+i\xi} \sum_{s=0}^{n-l} \binom{n-l}{s} \frac{C_{n-l-s}^{l-j+1-i\xi}(x) C_s^{j+i\xi}(y)}{\sqrt{T^{(n-l-s)} S^s}} \quad (\text{A1-29})$$

Notons que si on pose  $l = m = 0$  dans ce résultats nous retrouvons une autre fois le résultats dans l'équation (A1-19) pour les cas  $ns$ .

## 2 Calcul de l'élément de matrice $P_{nlm}$

L'intégrale  $\langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)} | \phi_{nlm} \rangle$  peut être calculée suivant la méthode précédente, comme elle peut être déduite de l'équation (A1-29) en posant  $l_1 = m_1 = 0$  et  $q = 0$

$$\langle \psi_{\mathbf{k}_e}^{(-)} | \phi_{nlm} \rangle = 4\pi BD^{*(-)} (2i)^l \frac{(1-i\xi)_l}{t^{l+1}} \left[\frac{t}{s}\right]^{i\xi} y_l^m(-\mathbf{k}_e) \sum_{\eta=0}^{n-l} \binom{n-l}{\eta} C_\eta^{i\xi}(1) \frac{C_{n-l-\eta}^{l+1-i\xi}(z)}{\sqrt{t^{n-\eta} s^\eta}} \quad (\text{A1-30})$$

où  $z = \alpha/\sqrt{t}$ ,  $t = \alpha^2 + k_e^2$  et  $s = (\alpha - ik_e)^2$ . Nous pouvons aussi calculer la matrice  $\langle \phi_{nlm} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{nlm} \rangle$  en utilisant le développement définie dans l'équation (A1-20) lequel mène à la forme suivante

$$\langle \phi_{nlm} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{nlm} \rangle = B^2 4\pi \sqrt{\frac{\pi}{2q}} \sum_{\lambda=0}^{2l} i^\lambda \langle lm|l-m|\lambda 0 \rangle Y_{\lambda 0}(\hat{\mathbf{q}}) \int_0^\infty dr r^{2n-1/2} e^{-2\alpha r} J_{\lambda+\frac{1}{2}}(qr) \quad (\text{A1-31})$$

avec  $\int d\hat{\mathbf{r}} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{\lambda\mu}^*(\hat{\mathbf{r}}) = \langle lm|l-m|\lambda 0 \rangle$ . L'intégrale radiale peut être déduite [1]

$$\int dr r^{\mu-1} e^{-\beta r} J_\nu(qr) = \Gamma(\nu + \mu) \left( \frac{1}{\sqrt{\beta^2 + q^2}} \right)^\mu P_{\mu-1}^{-\nu} \left( \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 + q^2}} \right) \quad (\text{A1-32})$$

avec  $\beta > 0$ ,  $q > 0$ ,  $\Re(\nu + \mu) > 0$ , et  $P_{\mu-1}^{-\nu}$  est la fonction de Legendre associée.

---

## References

- [1] Gradshteyn I S and Ryzhik I M. *Table of Integrals, Series, and Products*. New York : Academic. (1980).
- [2] Landau L et Lifchitz E. *Mécanique Quantique vol III*. Editions Mir. (1967).
- [3] McDowell M R C and Coleman J P. *Introduction to the Theory of Ion-Atom Collisions*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam. (1970).
- [4] Weniger E J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **70**, 1225 (2005).

### 3 Calcul de l'intégral de contour

Nous allons maintenant calculer l'intégrale suivante

$$I = \frac{i}{2\pi} \oint_C dt \frac{(-t)^{i\xi-1} (1-t)^{l-l_1-i\xi}}{[a(1-t) + ct]^{l+1}}. \quad (\text{A2-1})$$

et nous exprimons le résultat sous une forme appropriée pour résoudre la différentiation dans l'équation (A1-26). De la représentation intégrale de la fonction hypergéométrique [1]

$${}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; z) = \frac{i}{2\pi} \frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)} \oint_C \frac{dt (1-t)^{\gamma-\alpha-1}}{(-t)^{1-\alpha} (1-zt)^\beta}, \quad \Re(\gamma-\alpha) > 0, \quad (\text{A2-2})$$

où le contour  $C$  dans les équations (A2-1) et (A2-2) est le même que celui défini dans l'équation (A1-10), nous déduisons que

$$I = \frac{a^{-(l+1)}\Gamma(1-i\xi+l-l_1)}{\Gamma(l-l_1+1)\Gamma(1-i\xi)} {}_2F_1\left(i\xi, l+1; l-l_1+1; 1-\frac{c}{a}\right). \quad (\text{A2-3})$$

En utilisant la formule de transformation suivante [2]

$${}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; z) = (1-z)^{-\alpha} {}_2F_1\left(\alpha, \gamma-\beta; \gamma; \frac{z}{z-1}\right), \quad (\text{A2-4})$$

on trouve le résultat

$$I = \frac{a^{i\xi-(l+1)}}{c^{-i\xi}} \frac{\Gamma(1-i\xi+l-l_1)}{\Gamma(l-l_1+1)\Gamma(1-i\xi)} {}_2F_1\left(i\xi, -l_1; l-l_1+1; 1-\frac{a}{c}\right). \quad (\text{A2-5})$$

## Annexe 2

---

Le second paramètre de la fonction hypergéométrique est un entier négatif, alors au moyen d'une second transformation [2]

$${}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; z) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma - \alpha - \beta)}{\Gamma(\gamma - \alpha)\Gamma(\gamma - \beta)} {}_2F_1(\alpha, \beta; \alpha + \beta + 1 - \gamma; 1 - z) + \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha + \beta - \gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} (1 - z)^{\gamma - \alpha - \beta} {}_2F_1(\gamma - \alpha, \gamma - \beta; \gamma + 1 - \alpha - \beta; 1 - z), \quad (\text{A2-6})$$

il suit que

$$I = \frac{(1 - i\xi)_l a^{i\xi - (l+1)}}{\Gamma(l+1) c^{i\xi}} {}_2F_1\left(i\xi, -l_1; i\xi - l; \frac{a}{c}\right). \quad (\text{A2-7})$$

Nous signalons ici que la fonction gamma avec un argument négatif prend une valeur infinie. Le second paramètre de la fonction hypergéométrique dans le résultat (A2-7) est aussi un entier négatif, donc nous pouvons utiliser le développement suivant [2]

$${}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; z) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_j (\beta)_j}{(\gamma)_j} \frac{z^j}{\Gamma(j+1)}, \quad (\text{A2-8})$$

pour écrire  $I$  sous la forme

$$I = \sum_{j=0}^{l_1} \frac{(1 - i\xi)_l (i\xi)_j (-l_1)_j}{\Gamma(l+1)\Gamma(j+1)(i\xi - l)_j} \frac{a^{-(l+1)+i\xi+j}}{c^{j+i\xi}}. \quad (\text{A2-9})$$

Finalement, en utilisant la propriété du symbole de Pochhammer  $(-a)_n = (-1)^n / (a+1)_{-n}$ , on arrive au résultat

$$I = \frac{a^{-(l+1)}}{\Gamma(l+1)} \sum_{j=0}^{l_1} \frac{(1 - i\xi)_{l-j} (i\xi)_j}{\Gamma(j+1) (l_1 + 1)_{-j}} \left(\frac{a}{c}\right)^{j+i\xi}. \quad (\text{A2-10})$$

Cette forme de  $I$  est bien appropriée pour résoudre la différentiation  $n^{eme}$  qui apparait dans l'équation (A1-26).

---

## References

- [2] Landau L et Lifchitz E. *Mécanique Quantique vol III. Editions Mir.* (1967).
- [1] Gradshteyn I S and Ryzhik I M. *Table of Integrals, Series, and Products. New York : Academic.* (1980).

## 4 Traitement des singularités

Dans cette section nous allons présenter une méthode semi-analytique pour calculer l'intégrale

$$I = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int d\mathbf{k} \frac{H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{(k^2 - \bar{k}^2 \pm i\eta) q_s^2 q_i^2} \quad (\text{A3-1})$$

avec  $H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i) = F(\mathbf{q}_s) + F(\mathbf{q}_i)$ . Cette intégrale apparaît dans le second terme de Born et elle est souvent difficile à résoudre numériquement à cause des singularités. En utilisant l'identité de Cauchy

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} (\bar{k}^2 - k^2 \pm i\eta)^{-1} = P(k^2 - \bar{k}^2)^{-1} \mp i\pi\delta(k^2 - \bar{k}^2) \quad (\text{A3-2})$$

où  $P$  signifie la valeur principale. Nous pouvons donc écrire l'intégrale  $I$  sous la forme

$$I = \int d\mathbf{k} \frac{H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{(k^2 - \bar{k}^2) q_s^2 q_i^2} + \frac{i\pi\bar{k}}{2} \int_0^{4\pi} d\hat{\mathbf{k}} \frac{H(\bar{\mathbf{q}}_s, \bar{\mathbf{q}}_i)}{\bar{q}_s^2 \bar{q}_i^2} \quad (\text{A3-3})$$

où le deuxième terme de ce résultats peut facilement être calculé numériquement. Le premier terme contient une singularité unidimensionnelle au point  $k = \bar{k}$  et deux singularités tridimensionnelles aux positions spatiales  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s$ . Ce terme peut être décomposé en deux intégrales, chaque intégrale contienne deux singularités, en utilisant l'identité suivante

$$\frac{1}{ab} = \frac{1}{(a+b)} \left( \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \right) \quad (\text{A3-4})$$

ce qui mène au résultat

$$J = \int d\mathbf{k} \frac{H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{(k^2 - \bar{k}^2) (q_i^2 + q_s^2) q_s^2} + \int d\mathbf{k} \frac{H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{(k^2 - \bar{k}^2) (q_i^2 + q_s^2) q_i^2} = J_1 + J_2 \quad (\text{A3-5})$$

## Annexe 3

La singularité unidimensionnelle dans les deux intégrales  $J_1$  et  $J_2$  peut être déplacée vers une autre intégrale simple en écrivant  $J_1$  et  $J_2$  sous les formes

$$J_1 = \int \frac{d\mathbf{k}}{(k^2 - \bar{k}^2)} \left[ \frac{H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{q_s^2 (q_i^2 + q_s^2)} - \frac{H(\bar{\mathbf{q}}_s, \bar{\mathbf{q}}_i)}{\bar{q}_s^2 (\bar{q}_i^2 + \bar{q}_s^2)} e^{-\gamma(k-\bar{k})^2} \right] + \int d\mathbf{k} \frac{e^{-\gamma(k-\bar{k})^2}}{(k^2 - \bar{k}^2)} \frac{H(\bar{\mathbf{q}}_s, \bar{\mathbf{q}}_i)}{\bar{q}_s^2 (\bar{q}_i^2 + \bar{q}_s^2)} \quad (\text{A3-6})$$

$$J_2 = \int \frac{d\mathbf{k}}{(k^2 - \bar{k}^2)} \left[ \frac{H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{q_i^2 (q_i^2 + q_s^2)} - \frac{H(\bar{\mathbf{q}}_s, \bar{\mathbf{q}}_i)}{\bar{q}_i^2 (\bar{q}_i^2 + \bar{q}_s^2)} e^{-\gamma(k-\bar{k})^2} \right] + \int d\mathbf{k} \frac{e^{-\gamma(k-\bar{k})^2}}{(k^2 - \bar{k}^2)} \frac{H(\bar{\mathbf{q}}_s, \bar{\mathbf{q}}_i)}{\bar{q}_i^2 (\bar{q}_i^2 + \bar{q}_s^2)} \quad (\text{A3-7})$$

ce qui nous permet d'écrire l'intégrale  $J$  sous la forme

$$I = I_1 + I_2 + \int_0^{4\pi} d\hat{\mathbf{k}} \frac{H(\bar{\mathbf{q}}_s, \bar{\mathbf{q}}_i)}{\bar{q}_s^2 \bar{q}_i^2} \left( \int_0^\infty dk \frac{k^2 e^{-\gamma(k-\bar{k})^2}}{(k^2 - \bar{k}^2)} + \frac{i\pi\bar{k}}{2} \right) \quad (\text{A3-8})$$

où

$$I_1 = \int \frac{d\mathbf{k}}{(k^2 - \bar{k}^2)} \left[ \frac{H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{q_s^2 (q_i^2 + q_s^2)} - \frac{H(\bar{\mathbf{q}}_s, \bar{\mathbf{q}}_i)}{\bar{q}_s^2 (\bar{q}_i^2 + \bar{q}_s^2)} e^{-\gamma(k-\bar{k})^2} \right] \quad (\text{A3-9})$$

$$I_2 = \int \frac{d\mathbf{k}}{(k^2 - \bar{k}^2)} \left[ \frac{H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q}_i)}{q_i^2 (q_i^2 + q_s^2)} - \frac{H(\bar{\mathbf{q}}_s, \bar{\mathbf{q}}_i)}{\bar{q}_i^2 (\bar{q}_i^2 + \bar{q}_s^2)} e^{-\gamma(k-\bar{k})^2} \right] \quad (\text{A3-10})$$

Il reste seulement une singularité tridimensionnelle dans chacune des intégrales  $I_1$  et  $I_2$ . Nous pouvons effectuer des changements de variables dans ces intégrales afin d'éliminer les singularités, ce qui donne

$$I_1 = \int \frac{d\mathbf{q}_s}{q_s^2} \frac{1}{(|\mathbf{k}_s + \mathbf{q}_s|^2 - \bar{k}^2)} \left[ \frac{H(\mathbf{q}_s, \mathbf{q} - \mathbf{q}_s)}{(q_s^2 + |\mathbf{q} - \mathbf{q}_s|^2)} - \frac{q_s^2 H(\bar{k}\hat{\mathbf{K}}_s - \mathbf{k}_s, \mathbf{k}_i - \bar{k}\hat{\mathbf{K}}_s) e^{-\gamma(|\mathbf{k}_s + \mathbf{q}_s| - \bar{k})^2}}{|\bar{k}\hat{\mathbf{K}}_s - \mathbf{k}_s|^2 (|\mathbf{k}_i - \bar{k}\hat{\mathbf{K}}_s|^2 + |\bar{k}\hat{\mathbf{K}}_s - \mathbf{k}_s|^2)} \right]$$

$$I_2 = \int \frac{d\mathbf{q}_i}{q_i^2} \frac{1}{(|\mathbf{k}_i - \mathbf{q}_i|^2 - \bar{k}^2)} \left[ \frac{H(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i, \mathbf{q})}{(q_i^2 + |\mathbf{q} - \mathbf{q}_i|^2)} - \frac{q_i^2 H(\bar{k}\hat{\mathbf{K}}_i - \mathbf{k}_s, \mathbf{k}_i - \bar{k}\hat{\mathbf{K}}_i) e^{-\gamma(|\mathbf{k}_i - \mathbf{q}_i| - \bar{k})^2}}{|\mathbf{k}_i - \bar{k}\hat{\mathbf{K}}_i|^2 (|\mathbf{k}_i - \bar{k}\hat{\mathbf{K}}_i|^2 + |\bar{k}\hat{\mathbf{K}}_i - \mathbf{k}_s|^2)} \right]$$

avec  $\hat{\mathbf{K}}_s = (\widehat{\mathbf{q}_s + \mathbf{k}_s})$  et  $\hat{\mathbf{K}}_i = (\widehat{\mathbf{k}_i - \mathbf{q}_i})$ . Il reste à calculer l'intégrale singulière suivante

$$K = \int_0^\infty dk \frac{k^2 e^{-\gamma(k-\bar{k})^2}}{(k^2 - \bar{k}^2)} \quad (\text{A3-11})$$

Cette intégrale est simple à résoudre numériquement, mais il est possible d'éliminer la singularité de cette intégrale analytiquement. Effectuons le changement de variable  $z = k - \bar{k}$  ce qui mène au résultat

$$K = \int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{(z + \bar{k})^2 e^{-\gamma z^2}}{z(z + 2\bar{k})} \quad (\text{A3-12})$$

qui peut être écrite sous la forme

$$K = \int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{(z(z + 2\bar{k}) + \bar{k}^2) e^{-\gamma z^2}}{z(z + 2\bar{k})} = \int_{-\bar{k}}^{\infty} dz e^{-\gamma z^2} + \bar{k}^2 \int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{z(z + 2\bar{k})} \quad (\text{A3-13})$$

le premier terme de ce résultat n'est pas singulier et peut être décomposé en deux intégrales

$$\int_{-\bar{k}}^{\infty} dz e^{-\gamma z^2} = \int_0^{\infty} dz e^{-\gamma z^2} + \int_{-\bar{k}}^0 dz e^{-\gamma z^2} = \int_0^{\infty} dz e^{-\gamma z^2} + \int_0^{\bar{k}} dz e^{-\gamma z^2} \quad (\text{A3-14})$$

ce qui nous permet d'identifier la première intégrale avec l'intégrale de Gauss

$$\int_0^{\infty} dz e^{-\gamma z^2} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-\gamma z^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \quad (\text{A3-15})$$

et la deuxième intégrale avec la fonction erreur

$$\int_0^{\bar{k}} dz e^{-\gamma z^2} = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \int_0^{\sqrt{\gamma \bar{k}}} dy e^{-y^2} = \sqrt{\frac{\pi}{4\gamma}} \operatorname{erf}(\sqrt{\gamma \bar{k}}) \quad (\text{A3-16})$$

d'où le résultat

$$\int_{-\bar{k}}^{\infty} dz e^{-\gamma z^2} = \sqrt{\frac{\pi}{4\gamma}} [1 + \operatorname{erf}(\sqrt{\gamma \bar{k}})] \quad (\text{A3-17})$$

Soit maintenant le deuxième terme de l'intégrale  $K$ . Ce terme contient la singularité et peut être lui aussi décomposé en deux intégrales par la façon suivante

$$\int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{z(z + 2\bar{k})} = \frac{1}{2\bar{k}} \int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{\exp(-\gamma z^2)}{z} - \frac{1}{2\bar{k}} \int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{(z + 2\bar{k})} \quad (\text{A3-18})$$

Le premier terme dans ce résultat apparait singulier mais sachant que l'intégrand est une fonction impaire, en décomposant l'intégrale comme suit

$$\int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{z} = \int_{-\bar{k}}^{+\bar{k}} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{z} + \int_{\bar{k}}^{\infty} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{z} \quad (\text{A3-19})$$

## Annexe 3

---

nous pouvons directement éliminer la singularité, et en effectuant une succession de changements de variables

$$\int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{z} = \int_{\bar{k}}^{\infty} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{z} = \frac{1}{2} \int_{\bar{k}}^{\infty} 2z dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{z^2} = \frac{1}{2} \int_{\bar{k}^2}^{\infty} dy \frac{e^{-\gamma y}}{y} = \frac{1}{2} \int_{\gamma \bar{k}^2}^{\infty} dp \frac{e^{-p}}{p} \quad (\text{A3-20})$$

nous pouvons l'identifier avec la fonction exponentielle intégrale

$$\int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{z} = \frac{1}{2} E_1(\gamma \bar{k}^2) \quad (\text{A3-21})$$

Ces calculs nous ont permis d'écrire l'intégrale  $K$  sous la forme analytique non singulière suivante

$$K = \sqrt{\frac{\pi}{4\gamma}} [1 + \operatorname{erf}(\sqrt{\gamma \bar{k}})] + \frac{\bar{k}}{4} E_1(\gamma \bar{k}^2) - \frac{\bar{k}}{2} \int_{-\bar{k}}^{\infty} dz \frac{e^{-\gamma z^2}}{(z + 2\bar{k})} \quad (\text{A3-22})$$

où le dernier terme dans ce résultat décroît très rapidement et peut être facilement calculé numériquement.

## 5 L'approche de Marchalant et ses collaborateurs

L'approche de Marchalant et ses collaborateurs[1] est proposée pour résoudre l'intégrale

$$I = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int d\mathbf{k} \frac{f(\mathbf{k})}{(k^2 - \bar{k}^2 - i\eta)} \quad (\text{A3-23})$$

avec

$$f(\mathbf{k}) = \frac{\langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} - 1 | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} - 1 | \psi_i \rangle}{q_s^2 q_i^2} \quad (\text{A3-24})$$

où  $\mathbf{q}_i = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}$  et  $\mathbf{q}_s = \mathbf{k} - \mathbf{k}_s$ . Nous pouvons décomposer l'intégrale  $I$  en deux termes

$$I = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_f | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + 1 | \psi_i \rangle}{q_s^2 q_i^2 (k^2 - \bar{k}^2 - i\eta)} - \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_f | e^{i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}} + e^{i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}} | \psi_i \rangle}{q_s^2 q_i^2 (k^2 - \bar{k}^2 - i\eta)} \quad (\text{A3-25})$$

où  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ . L'intégrale du premier terme a été évaluée analytiquement par Byron et ses collaborateurs. [2] en utilisant les résultats de Lewis [3]. Le deuxième terme peut être évalué semi-analytiquement en utilisant la méthode présentée dans l'annexe 3. Cependant, dans la méthode de Marchalant et ses collaborateurs. [1] l'intégrale dans l'équation (A3-23) ne doit pas



être décomposée. En utilisant l'équation (A3-2), nous pouvons écrire

$$I = P \int d\mathbf{k} \frac{f(\mathbf{k})}{(k^2 - \bar{k}^2)} - i\pi \frac{\bar{k}}{2} \int d\hat{\mathbf{k}} f(\bar{k}\hat{\mathbf{k}}). \quad (\text{A3-26})$$

où  $P$  signifie la valeur principale. Le second terme peut être facilement résolu numériquement. Cependant, le premier terme contient une singularité unidimensionnelle  $k = \bar{k}$  et deux singularités tridimensionnelles aux positions spatiales  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s$  et il est difficile de calculer une telle intégrale. La procédure de substitution nous permet de déplacer la singularité  $k = \bar{k}$  vers une intégrale plus simple à manipulée. La procédure suivante à été proposée

$$I = P \int d\mathbf{k} \frac{f(\mathbf{k}) - e^{-\alpha(k-\bar{k})^2} f(\bar{k}\hat{\mathbf{k}})}{(k^2 - \bar{k}^2)} + \left( \int_0^\infty dk \frac{k^2 e^{-\alpha(k-\bar{k})^2}}{(k^2 - \bar{k}^2)} - i\pi \frac{\bar{k}}{2} \right) \int d\hat{\mathbf{k}} f(\bar{k}\hat{\mathbf{k}}) \quad (\text{A3-27})$$

où le facteur  $e^{-\alpha(k-\bar{k})^2}$  est exponentiellement convergent quant  $k \rightarrow \infty$ , ainsi

$$\lim_{k \rightarrow \bar{k}} e^{-\alpha(k-\bar{k})^2} = \lim_{k \rightarrow \bar{k}} \left[ 1 - \alpha(k - \bar{k})^2 \right] \quad (\text{A3-28})$$

d'où

$$\lim_{k \rightarrow \bar{k}} \frac{f(\mathbf{k}) - e^{-\alpha(k-\bar{k})^2} f(\bar{k}\hat{\mathbf{k}})}{(k^2 - \bar{k}^2)} = \frac{\alpha}{2\bar{k}} f(\bar{k}\hat{\mathbf{k}}) \lim_{k \rightarrow \bar{k}} (k - \bar{k}) = 0 \quad (\text{A3-29})$$

Donc l'intégrand du premier terme dans l'équation (A3-27) est maintenant continu aux point  $k = \bar{k}$  et la singularité est déplacée vers une intégrale unidimensionnelle simple. Il reste les singularités  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s$  dans la fonction  $f(\mathbf{k})$ . Ces singularités sont apparentes, puisque nous pouvons centrer l'intégrale de volume  $d\mathbf{k}$  sur les points  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s$ , par exemple  $d\mathbf{k} \rightarrow q_i^2 dq_i d\hat{\mathbf{q}}_i$  ce qui élimine la singularité au point  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_i$ . Similairement, la singularité au point  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s$  peut être éliminée en utilisant une intégration de volume centrée sur ce point  $d\mathbf{k} \rightarrow q_s^2 dq_s d\hat{\mathbf{q}}_s$ . Cependant il n'est pas possible d'éliminé les deux singularités en même temps par cette procédure, mais ceci devient possible en utilisant les coordonnées elliptiques. Notons que les singularités dans l'équation (A3-23) sont réellement de premier ordre puisque

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_i} f(\mathbf{k}) = \lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_i} \frac{\langle \psi_f | (i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r}) (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} - 1) | \psi_i \rangle}{q_s^2 q_i^2} \quad (\text{A3-30})$$

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_s} f(\mathbf{k}) = \lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_s} \frac{\langle \psi_f | (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} - 1) (i\mathbf{q}_s \cdot \mathbf{r}) | \psi_i \rangle}{q_s^2 q_i^2} \quad (\text{A3-31})$$

## Annexe 3

---

Donc nous avons besoins seulement d'un élément de volume proportionnel à  $q_s q_i$  pour éliminer les singularités dans l'intégrale  $I$ . C'est là où intervient le rôle des coordonnées elliptiques  $(\zeta, \eta, \varphi)$  définies par

$$\zeta = \frac{q_s + q_i}{q}, \quad \eta = \frac{q_s - q_i}{q} \quad (\text{A3-32})$$

et  $\varphi$  est l'angle azimutal dans le système de coordonnées cartésiennes  $(k_x, k_y, k_z)$  (autour de l'axe  $Oz$ ). Les coordonnées elliptiques varient sur les intervalles

$$\zeta \in [1, \infty[, \quad \eta \in [-1, +1] \quad \text{et} \quad \varphi \in [0, 2\pi] \quad (\text{A3-33})$$

L'élément de volume dans l'espace des coordonnées elliptiques est définie par

$$d\mathbf{k} = \frac{q^3}{8} (\zeta^2 - \eta^2) d\zeta d\eta d\varphi \quad (\text{A3-34})$$

nous pouvons facilement déduire que

$$(\zeta^2 - \eta^2) = \frac{4q_s q_i}{q^2} \quad (\text{A3-35})$$

Donc le calculs de l'intégrale tridimensionnelle dans l'espace des coordonnées elliptiques va automatiquement éliminer les deux singularités  $q_s$  et  $q_i$ .

---

## References

- [1] Marchalant J P, Whelan C T and Walters H R J. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 1141–1178 (1998).
- [2] Byron F W Jr, Joachain C J and Piraux B. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **18**, 3203 (1985).
- [3] Lewis R R Jr. *Phys. Rev.* **102**, 537–543 (1956).

## 6 Intégrale à trois dénominateurs

L'intégrale à trois dénominateurs est définie par la formule générale suivante

$$I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(|\mathbf{k} - \mathbf{k}_i|^2 + \alpha^2) (|\mathbf{k} - \mathbf{k}_s|^2 + \beta^2) (k^2 + \gamma^2)} \quad (\text{A4-1})$$

Cette intégrale apparait dans les amplitudes de transition de la deuxième approximation de Born. Elle peut être résolue en utilisant la méthode de paramétrisation de Feynman et la technique d'intégration de Dalitz [1]. Les propriétés de la fonction  $I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma)$  peuvent être déduites de l'examinassions de l'intégrand dans l'équation (A4-1) :

1. La fonction est paire pour  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .
2. La fonction est symétrique pour la permutation de  $\mathbf{k}_i$  et  $\alpha$  avec  $\mathbf{k}_s$  et  $\beta$ .
3. La fonction est analytique pour  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , excepté pour des points sur l'axe imaginaire, où le résultat de l'intégrale dépend de la position de l'axe d'intégration au-dessus ou au-dessous de l'axe réel.

Lewis [2] a calculé l'intégrale  $I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma)$  et a donné un résultat général. Nous allons dans ce qui va suivre décrire la méthode de Lewis. En utilisant la paramétrisation de Feynman

$$\frac{1}{ab} = \int_0^1 \frac{dx}{[ax + b(1-x)]^2} \quad (\text{A4-2})$$

Nous pouvons écrire l'équation (A4-1) sous la forme

$$I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma) = \int_0^1 dx \int \frac{d\mathbf{k}}{[|\mathbf{k} - \mathbf{K}|^2 + \Gamma^2]^2 (k^2 + \gamma^2)} \quad (\text{A4-3})$$

## Annexe 4

---

où  $\mathbf{K} = x\mathbf{k}_i + (1+x)\mathbf{k}_s$  et  $\Gamma^2 = q^2x(1-x) + x\alpha^2 + (1-x)\beta^2$ , avec  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ . Ainsi

$$I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma) = -\frac{1}{2} \int_0^1 dx \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \Gamma} \int \frac{d\mathbf{k}}{[|\mathbf{k} - \mathbf{K}|^2 + \Gamma^2] (k^2 + \gamma^2)} \quad (\text{A4-4})$$

$$= -\frac{1}{2} \int_0^1 dx \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left\{ \frac{i\pi^2}{K} \ln \left( \frac{\gamma + \Gamma - iK}{\gamma + \Gamma + iK} \right) \right\} \quad (\text{A4-5})$$

$$= \pi^2 \int_0^1 dx \frac{1}{\Gamma} \frac{1}{\gamma^2 + x(k_i^2 + \alpha^2) + (1-x)(k_s^2 + \beta^2) + 2\gamma\Gamma} \quad (\text{A4-6})$$

Pour résoudre la dernière intégrale nous utilisons le changement de variable

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \frac{x}{1-x} \implies \int_0^1 dx = \alpha\beta \int_0^\infty \frac{dz}{(\beta z + \alpha)^2} \quad (\text{A4-7})$$

donc

$$\Gamma = \frac{\alpha\beta}{(\beta z + \alpha)} \sqrt{f(z)}, \quad f(z) = z^2 + \frac{z}{\alpha\beta} (q^2 + \alpha^2 + \beta^2) + 1 \quad (\text{A4-8})$$

et ainsi

$$I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma) = \int_0^\infty \frac{dz}{\sqrt{f(z)}} \frac{\pi^2}{\beta z (\gamma^2 + k_i^2 + \alpha^2) + \alpha (\gamma^2 + k_s^2 + \beta^2) + 2\gamma\alpha\beta \sqrt{f(z)}} \quad (\text{A4-9})$$

qui a l'avantage que les racines de  $f(z)$  sont négatives pour des réels positifs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Cette intégrale peut être maintenant écrite dans une forme rationnelle en introduisant une transformation basée sur les racines de  $f(z)$ . Soit  $f(z) = (z + z_1)(z + z_2)$ , où

$$z_{1,2} = \left( q^2 + \alpha^2 + \beta^2 \mp \sqrt{(q^2 + \alpha^2 + \beta^2)^2 - 4\alpha^2\beta^2} \right) / (2\alpha\beta) \quad (\text{A4-10})$$

Introduisons le changement de variable  $u = \sqrt{z_1(z + z_2)/(z + z_1)}$  nous trouvons la forme

$$I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma) = \pi^2 \int_{\sqrt{z_1}}^{\sqrt{z_1}} \frac{du}{au^2 + 2bu + c} \quad (\text{A4-11})$$

avec

$$a = \alpha\sqrt{z_2}(\gamma^2 + k_s^2 + \beta^2) - \beta\sqrt{z_1}(\gamma^2 + k_i^2 + \alpha^2), \quad (\text{A4-12})$$

$$b = \gamma\alpha\beta(z_2 - z_1), \quad (\text{A4-13})$$

$$c = \beta\sqrt{z_2}(\gamma^2 + k_i^2 + \alpha^2) - \alpha\sqrt{z_1}(\gamma^2 + k_s^2 + \beta^2), \quad (\text{A4-14})$$

Ceci a l'inconvénient que  $a$ ,  $b$ , et  $c$  ne sont pas positifs pour des réels positifs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  et ainsi nous effectuons une dernière transformation

$$v = \sqrt{z_2} \left( \frac{u - \sqrt{z_1}}{\sqrt{z_2} - u} \right) \quad (\text{A4-15})$$

ce qui donne

$$I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma) = 2\pi^2 \int_0^\infty \frac{dv}{Av^2 + 2Bv + C}, \quad (\text{A4-16})$$

où

$$A = \beta(\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2}) [k_i^2 + (\gamma + \alpha)^2], \quad (\text{A4-17})$$

$$B = \alpha\beta\gamma(2 + z_1 + z_2) + \beta(\gamma^2 + k_i^2 + \alpha^2) + \alpha(\gamma^2 + k_s^2 + \beta^2), \quad (\text{A4-18})$$

$$C = \alpha(\sqrt{z_1} + \sqrt{z_2})[k_s^2 + (\gamma + \beta)^2] \quad (\text{A4-19})$$

Maintenant l'intégrale est devenue simple, et en introduisant les racines de la quadratique  $v_{1,2} = (B \pm \sqrt{B^2 - AC})/A$ , nous pouvons par une simple intégration déduire le résultat

$$I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma) = \pi^2 \frac{1}{\sqrt{B^2 - AC}} \ln \left[ \frac{B + \sqrt{B^2 - AC}}{B - \sqrt{B^2 - AC}} \right], \quad (\text{A4-20})$$

avec

$$AC = [q^2 + (\alpha + \beta)^2] [k_i^2 + (\alpha + \gamma)^2] [k_s^2 + (\beta + \gamma)^2], \quad (\text{A4-21})$$

$$B = \gamma [q^2 + (\alpha + \beta)^2] + \beta (k_i^2 + \alpha^2 + \gamma^2) + \alpha (k_s^2 + \beta^2 + \gamma^2) \quad (\text{A4-22})$$

Un cas spécial de la fonction  $I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma)$  que nous pouvons rencontrer dans la second approximation de Born est celui pour lequel  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0$  et  $\gamma = -i\bar{k}$ . Dans ce cas nous avons

$$I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s; -i\bar{k}) = \frac{i\pi^2}{q\Delta} \ln \left[ \frac{\bar{k}q + \Delta}{\bar{k}q - \Delta} \right], \quad (\text{A4-23})$$

où  $\Delta = \sqrt{(\bar{k}q)^2 + (k_i^2 - \bar{k}^2)(k_s^2 - \bar{k}^2)}$ . Byron et ses collaborateurs [3] ont discuté les valeurs de la fonction  $I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s; -i\bar{k})$  selon les valeurs de  $\bar{k}$ . Nous avons  $\bar{k}^2 = k_i^2 - 2\bar{w} = k_s^2 - 2(\bar{w} - w)$ , où  $k_i^2 - k_s^2 = 2w$ , c-à-d  $w$  est l'énergie d'excitation de l'électron actif. La quantité  $\bar{w}$  est la différence d'énergies entre l'état initial et la moyenne sur les états intermédiaires, tandis que  $(\bar{w} - w)$  est la différence d'énergies entre l'état final et la moyenne sur les états intermédiaires.

## Annexe 4

---

Nous pouvons écrire

$$\Delta = \sqrt{(\bar{k}q)^2 + 4\bar{w}(\bar{w} - w)} \quad (\text{A4-24})$$

Si  $(\bar{w} - w) > 0$ , qui est équivalent à  $\bar{k} < k_s$ . Si l'état initial est l'état fondamental, alors  $\bar{w} > 0$  et  $\Delta > \bar{k}q$  donc nous avons

$$I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s; -i\bar{k}) = \frac{\pi^3}{q\Delta} + \frac{i\pi^2}{q\Delta} \ln \left[ \frac{(\bar{k}q + \Delta)^2}{4\bar{w}(\bar{w} - w)} \right] = \frac{\pi^3}{q\Delta} + \frac{i\pi^2}{q\Delta} \ln \left[ \frac{(\bar{k}q + \Delta)^2}{|k_i^2 - \bar{k}^2| |\bar{k}^2 - k_s^2|} \right] \quad (\text{A4-25})$$

D'une autre part si  $(\bar{w} - w) < 0$  et  $\bar{w} > 0$  (c-à-d, si la moyenne sur les états intermédiaires se trouve entre les états initial et final), ce qui est équivalent à  $k_s < \bar{k} < k_i$  alors  $\Delta < \bar{k}q$ , Ainsi

$$I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s; -i\bar{k}) = \frac{i\pi^2}{q\Delta} \ln \left[ \frac{(\bar{k}q + \Delta)^2}{4\bar{w}(\bar{w} - w)} \right] = \frac{i\pi^2}{q\Delta} \ln \left[ \frac{(\bar{k}q + \Delta)^2}{|k_i^2 - \bar{k}^2| |\bar{k}^2 - k_s^2|} \right] \quad (\text{A4-26})$$

Si  $\bar{k} = k_s$ , la partie imaginaire de  $I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma)$  tend vers l'infini et la partie réelle est

$$I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s; -ik_s) = \frac{\pi^3}{2k_s q^2} \quad (\text{A4-27})$$

Si  $\bar{k} = k_i$ , la partie imaginaire de  $I(\mathbf{k}_i, \alpha; \mathbf{k}_s, \beta; \gamma)$  tend vers l'infini et la partie réelle est

$$I(\mathbf{k}_i; \mathbf{k}_s; -ik_s) = \frac{\pi^3}{2k_i q^2} \quad (\text{A4-28})$$

---

## References

- [1] Dalitz R H. *Proc. Roy. Soc. A.* **206**, 509 (1951).
- [2] Lewis R R Jr. *Phys. Rev.* **102**, 537–543 (1956).
- [3] Byron F W Jr, Joachain C J and Piraux B. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **18**, 3203 (1985).

## 7 Calcul des éléments de matrices $G_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu}(\mathbf{q})$ et $Q_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu}$

Nous allons calculer les éléments des matrices dans les équations (II.39) et (II.40)

$$Q_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu} = \langle \chi_{n_\mu l_\mu m_\mu}^{\alpha_\mu}(\mathbf{r}) | \phi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{A5-1})$$

$$G_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu}(\mathbf{q}) = \langle \chi_{n_\mu l_\mu m_\mu}^{\alpha_\mu}(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{A5-2})$$

Les éléments de base  $\phi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r})$  et  $\chi_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{\alpha_\nu}(\mathbf{r})$  sont de la forme donnée dans l'équation (II.21). Nous commençons d'abord par le premier élément de matrice qui est simple à calculer

$$Q_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu} = \langle Y_{l_\mu}^{m_\mu}(\hat{\mathbf{r}}) | Y_{l_\nu}^{m_\nu}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle B_\mu B_\nu \int_0^\infty dr \frac{r^{n_\mu+n_\nu}}{e^{(\xi_\mu+\xi_\nu)r}} = \frac{B_\mu B_\nu (n_\mu+n_\nu)!}{(\xi_\mu+\xi_\nu)^{n_\mu+n_\nu+1}} \delta_{l_\mu l_\nu} \delta_{m_\mu m_\nu} \quad (\text{A5-3})$$

La partie angulaire peut être déduite par la propriété d'ortho-normalisation des harmoniques sphériques et l'intégrale radiale est facile à résoudre. Maintenant nous allons résoudre le deuxième élément de matrice  $G_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu}(\mathbf{q})$ . En utilisant le développement d'une fonction d'onde plane donné dans l'équation (A1-20) nous pouvons écrire l'équation (A5-2) sous la forme

$$G_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu}(\mathbf{q}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l Y_l^m(\hat{\mathbf{q}}) \langle R_{n_\mu}^{\xi_\mu}(r) | j_l(qr) | R_{n_\nu}^{\xi_\nu}(r) \rangle \langle Y_{l_\mu}^{m_\mu}(\hat{\mathbf{r}}) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) | Y_{l_\nu}^{m_\nu}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle \quad (\text{A5-4})$$

La partie angulaire peut être facilement déduite sachant que

$$\int_0^{4\pi} d\hat{\mathbf{r}} Y_{l_1}^{m_1}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_3}^{m_3}(\hat{\mathbf{r}}) = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A5-5})$$

## Annexe 5

et en utilisant la transformation  $Y_l^{*m}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^m Y_l^{-m}(\hat{\mathbf{r}})$  nous pouvons trouver

$$\begin{aligned} \langle Y_{l_\mu}^{m_\mu}(\hat{\mathbf{r}}) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) | Y_{l_\nu}^{m_\nu}(\hat{\mathbf{r}}) \rangle &= (-1)^{m_\mu+m} \sqrt{\frac{(2l_\mu+1)(2l_\nu+1)(2l+1)}{4\pi}} \\ &\times \begin{pmatrix} l_\mu & l_\nu & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\mu & l_\nu & l \\ -m_\mu & m_\nu & -m \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A5-6})$$

Alors l'équation (A5-4) peut être écrite sous la forme

$$\begin{aligned} G_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu}(\mathbf{q}) &= 4\pi (-1)^{m_\mu} \sqrt{\frac{(2l_\mu+1)(2l_\nu+1)}{4\pi}} \sum_{l=|l_\mu-l_\nu|}^{l_\mu+l_\nu} i^l \sqrt{(2l+1)} \begin{pmatrix} l_\mu & l_\nu & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\times \langle R_{n_\mu}^{\xi_\mu}(r) | j_l(qr) | R_{n_\nu}^{\xi_\nu}(r) \rangle \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m Y_l^m(\hat{\mathbf{q}}) \begin{pmatrix} l_\mu & l_\nu & l \\ -m_\mu & m_\nu & -m \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A5-7})$$

Il reste donc à résoudre la partie radiale

$$\langle R_{n_\mu}^{\xi_\mu}(r) | j_l(qr) | R_{n_\nu}^{\xi_\nu}(r) \rangle = B_\mu B_\nu \int_0^\infty dr r^{n_\mu+n_\nu} j_l(qr) e^{-(\xi_\mu+\xi_\nu)r} \quad (\text{A5-8})$$

nous posons  $n = n_\mu + n_\nu$  et  $\xi = \xi_\mu + \xi_\nu$  et nous écrivons l'équation (A5-8) sous la forme

$$\langle R_{n_\mu}^{\xi_\mu}(r) | j_l(qr) | R_{n_\nu}^{\xi_\nu}(r) \rangle = B_\mu B_\nu \left[ \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial \varepsilon^{n-l-1}} \int_0^\infty dr r^{l+1} j_l(qr) e^{-(\xi-\varepsilon)r} \right]_{\varepsilon=0^+} \quad (\text{A5-9})$$

Cette forme nous permet d'utiliser le résultat

$$\int_0^\infty r^{l+1} j_l(qr) e^{-\beta r} dr = \frac{(2q)^l \Gamma(l+1)}{[q^2 + \beta^2]^{l+1}}, \quad \Re(\beta) > 0 \quad (\text{A5-10})$$

pour écrire l'équation (A5-9) sous la forme

$$\langle R_{n_\mu}^{\xi_\mu}(r) | j_l(qr) | R_{n_\nu}^{\xi_\nu}(r) \rangle = B_\mu B_\nu \frac{(2q)^l \Gamma(l+1)}{[q^2 + \xi^2]^{l+1}} \left[ \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial \varepsilon^{n-l-1}} \left( 1 - \frac{2\xi w}{\sqrt{q^2 + \xi^2}} + w^2 \right)^{-l-1} \right]_{\varepsilon=0^+} \quad (\text{A5-11})$$

avec  $w = \varepsilon/\sqrt{q^2 + \xi^2}$ . Utilisons maintenant la définition de la fonction génératrice des polynômes de Gegenbauer

$$(1 - 2xw + w^2)^{-\lambda} = \sum_{\mu=0}^{\infty} C_\mu^\lambda(x) w^\mu, \quad |w| < 1, \quad \lambda \neq 0 \quad (\text{A5-12})$$



où  $C_\mu^\lambda(x)$  sont les polynômes de Gegenbauer, nous pouvons réécrire l'équation (A5-11) sous la forme suivante

$$\begin{aligned} \langle R_{n_\mu}^{\xi_\mu}(r) | j_l(qr) | R_{n_\nu}^{\xi_\nu}(r) \rangle &= B_\mu B_\nu \frac{(2q)^l \Gamma(l+1)}{[q^2 + \xi^2]^{l+1}} \sum_{j=0}^{\infty} C_j^{l+1} \left( \frac{\xi}{\sqrt{q^2 + \xi^2}} \right) \\ &\quad \times \left( \frac{1}{\sqrt{q^2 + \xi^2}} \right)^j \left[ \frac{\partial^{n-l-1}}{\partial \varepsilon^{n-l-1}} \varepsilon^j \right]_{\varepsilon=0^+} \end{aligned} \quad (\text{A5-13})$$

Sachant que le seul terme non nul est celui pour lequel  $j = n - l - 1$  nous déduisons que

$$\langle R_{n_\mu}^{\xi_\mu}(r) | j_l(qr) | R_{n_\nu}^{\xi_\nu}(r) \rangle = B_\mu B_\nu (n - l - 1)! \frac{(2q)^l \Gamma(l+1)}{\sqrt{q^2 + \xi^2}^{2n+l+1}} C_{n-l-1}^{l+1} \left( \frac{\xi}{\sqrt{q^2 + \xi^2}} \right) \quad (\text{A5-14})$$

d'où le résultat

$$\begin{aligned} G_{n_\nu l_\nu m_\nu}^{n_\mu l_\mu m_\mu}(\mathbf{q}) &= (-1)^{m_\mu} \sqrt{4\pi (2l_\mu + 1)(2l_\nu + 1)} B_\mu B_\nu \sum_{l=|l_\mu - l_\nu|}^{l_\mu + l_\nu} \sqrt{(2l + 1)} \begin{pmatrix} l_\mu & l_\nu & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \times (n - l - 1)! \frac{(2iq)^l \Gamma(l+1)}{\sqrt{q^2 + \xi^2}^{2n+l+1}} C_{n-l-1}^{l+1} \left( \frac{\xi}{\sqrt{q^2 + \xi^2}} \right) \\ &\quad \times \sum_{m=-l}^{+l} (-1)^m Y_l^m(\hat{\mathbf{q}}) \begin{pmatrix} l_\mu & l_\nu & l \\ -m_\mu & m_\nu & -m \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A5-15})$$

Si nous posons dans ce résultat  $q = 0$  et  $l = m = 0$  ce qui sera équivalent à  $l_\mu = l_\nu$  et  $m_\mu = m_\nu$  nous allons retrouver le résultat donné dans l'équation (A5-3).





**Résumé :** L'objectif de ce travail est de réaliser un formalisme variationnel qui permet de donner, avec une bonne précision, les sections efficaces de l'ionisation de la molécule d'eau par impact électronique. Le formalisme que nous avons choisi est connu par le principe variationnel de Schwinger du calcul de l'amplitude de transition. La puissance et la précision de ce formalisme ont été confirmées par l'étude des processus d'excitation mais nous ne trouvons que très peu de travaux qui ont utilisé ce formalisme pour étudier les processus d'ionisation. Après une étude de l'ionisation des atomes d'hydrogène et d'hélium et la confirmation de la puissance du formalisme variationnel de Schwinger, nous avons appliqué ce formalisme à l'étude de l'ionisation de la molécule d'eau où nous avons constaté qu'il donne de bons résultats.

**Mots clés :** Section efficace, formalisme variationnel de Schwinger, ionisation par impact d'électron.

**Abstract :** The aim of this work is to carry out a variational formalism who allows to give, with good accuracy, the cross sections of the ionization of water molecule by electronic impact. The formalism that we have chosen is known by Schwinger variational principle for the calculation of the transition amplitude. The power and the accuracy of this formalism have been confirmed by the study of the excitation processes but we find only very few works which have used this formalism to study the ionization processes. After a study of the ionization of the hydrogen and helium atoms and the confirmation of the power of Schwinger variational formalism, we have applied this formalism to study the ionization of water molecule where we have found that it gives good results.

**Keywords :** Cross section, Schwinger variational principle, Ionisation by electron impact.

**تلخيص :** موضوع هذ العمل هو تحقيق صورية تسمح بإعطاء، بدقة مقبولة، المقاطع الفعالة لتأين جزيئة الماء بصضم إلكتروني. السورية التي إختارناها معروفة بالمبدء الغير متغير لشوينغر لحساب سعة الإنتقال. قوّة و دقّة هذه الصورية قد أُكّدتا من خلال دراسة ظاهرة إثارة الذرّة ولكن لا نجد إلا القليل من الأعمال التي قد إستعملت هذه السورية لدراسة ضواهر التأين. بعد دراسة تأين ذرّة الهيدروجين و الهيليوم و تأكيد قوّة الصورية الغير متغيرة لشوينغر، طبّقنا هذه الصورية لدراسة تأين جزيئة الماء حيث وجدنا أنّها تعطي نتائج حسنة.

**الكلمات المفتاح :** المقاطع الفعالة، المبدء الغير متغير لشوينغر، تأين بصضم إلكتروني.