



HAL
open science

Etude théorique des processus électroniques ayant lieu au cours de collisions atomiques et moléculaires : approches non perturbatives

Hicham Agueny

► **To cite this version:**

Hicham Agueny. Etude théorique des processus électroniques ayant lieu au cours de collisions atomiques et moléculaires : approches non perturbatives. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Université Moulay Ismaïl (Meknès, Maroc). Faculté des sciences, 2014. Français. NNT : 2014PA066077 . tel-01021304

HAL Id: tel-01021304

<https://theses.hal.science/tel-01021304v1>

Submitted on 9 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale : Chimie Physique et Analytique de Paris Centre

Université Moulay Ismail

Ecole doctorale : Sciences Physique & Ingénieries

Etude théorique des processus électroniques ayant lieu au cours de collisions atomiques et moléculaires: Approches non perturbatives

Par Hicham Agueny

Thèse de doctorat de Chimie Physique et Informatique

Dirigée par Alain Dubois et Abdelkader Makhoute

Présentée et soutenue publiquement le 03/04/2014

Devant un jury composé de :

Chesnel Jean-Yves	Professeur d'université	Rapporteur
Cherkani-Hassani Mohammed	Professeur d'université	Rapporteur
Khalil Driss	Professeur d'université	Examineur
Taïeb Richard	Directeur de recherche	Examineur
Dubois Alain	Professeur d'université	Examineur
Makhoute Abdelkader	Professeur d'université	Examineur

Table des matières

Introduction générale	1
1 Etat de l'art de mécanismes de collisions avec des ions	5
1 Processus collisionnels	5
2 Régimes de vitesse	7
3 Aspects expérimentaux et théoriques	9
3.1 Contexte expérimental	9
3.2 Contexte théorique	11
3.2.1 Modèles théoriques	11
2 Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule	17
1 Traitement du paramètre d'impact	17
1.1 Base physique du traitement semi-classique	17
1.2 Equation eikonale	19
1.2.1 Notation et définition de base	19
1.2.2 Systèmes collisionnels atomiques et moléculaires	21
1.3 Fonctions d'onde non-perturbatives	25
1.4 Résolution de l'équation eikonale	26
1.5 Amplitudes de probabilité	29
1.6 Sections efficaces intégrales	30
1.6.1 Collisions ion-atome	31
1.6.2 Collisions ion-molécule	31

2	Diffusion élastique et inélastique	32
2.1	Hamiltonien et approximation asymptotique	32
2.2	Fonctions d'onde stationnaires	35
2.3	Fonctions d'onde asymptotiques	36
2.4	Amplitude de diffusion	37
2.5	Sections efficaces différentielles	40
2.5.1	Collisions ion-atome	41
2.5.2	Collisions ion-molécule	42
3	Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger	45
1	Introduction	45
2	Méthodes numériques de discrétisation spatiale	46
2.1	Méthode des différences finies	47
2.1.1	Formalisme général de la méthode à une dimension	48
2.1.2	Formalisme général multidimensionnels	51
2.2	Méthode des réseaux de Lagrange	53
2.2.1	Formalisme général des réseaux de Lagrange en une di- mension	55
2.2.2	Réseau de Lagrange de fonctions sinus	58
2.2.3	Réseau de Lagrange de fonctions exponentielles (Fourier)	62
3	Spectre hamiltonien	63
3.1	Méthode de Lanczos	64
4	Etats stationnaires (vecteurs propres)	66
4.1	Méthode d'itération inverse	66
5	Introduction	67
6	Description de méthodes de propagation	68
6.1	Méthode de Crank-Nicolson	69
6.2	Méthode de Second-Ordre Differenting	70
6.3	Méthode de <i>Split-Operator</i>	72
6.4	Méthode de type prédicteur-correcteur	72
7	Discussion	73
4	Processus de transfert de charge dans les collisions ion-molécule : Effets d'interférences	75
1	Introduction	75

2	Expérience des fentes de Young	76
3	Etat de l'art des interférences dans les collisions diatomiques	78
4	Mise en œuvre	81
4.1	Méthode LCAO-MO	81
4.2	Bases d'orbitales	81
4.2.1	Etats de la cible moléculaire	82
4.2.2	Etats du projectile	84
4.3	Paramètres de simulation	85
5	Résultats et discussion	86
5.1	Sections efficaces totales	87
5.2	Sections efficaces différentielles en angle d'orientation de la molécule	89
5.3	Sections efficaces différentielles en angle de diffusion	92
6	Conclusions et perspectives	102
5	Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse	105
1	Etat de l'art	105
2	Mise en œuvre	110
2.1	Potentiels modèles utilisés	110
2.2	Paramètres de simulation	113
2.3	Absorbeurs	115
2.4	Analyse de paquet d'ondes	117
3	Résultats et discussion	117
3.1	Effets d'interférences dans les collisions $F^{9+}-H_2$	118
3.2	Effets d'interférences dans les collisions ion- Rb_2^+/Cs_2^+	123
4	Conclusions et perspectives	130
6	Diffraction Fraunhofer dans les collisions ion-atome	133
1	Introduction	133
2	Etat de l'art des phénomènes de diffraction	136
3	Mise en œuvre des simulations	143
4	Résultats et discussion	145
4.1	Sections efficaces totales	145
4.1.1	Sections efficaces totales de SCT	146
4.1.2	Sections efficaces totales de DC	148

4.2	Sections efficaces partielles de SC et TE	150
4.3	Sections efficaces différentielles	152
4.3.1	Présentation	153
4.3.2	Sections efficaces différentielles pour SC et DC	156
5	Conclusions et perspectives	168
7	Approches non-perturbatives pour la dynamique multiphotoniques	169
1	Introduction	169
2	Description du champ laser	170
3	Approximations	171
4	États habillés par un champ laser	172
4.1	Fonction d'onde de la cible habillée par un champ laser	172
4.1.1	Hamiltonien	172
4.1.2	Méthode de Floquet	174
4.2	Fonction d'onde de l'électron projectile habillé par un champ laser .	180
5	Mise en œuvre dans les collisions assistées par un champ laser	182
5.1	Etats de la cible habillés par un champ laser	182
5.2	Amplitude de diffusion	184
5.3	Approximation de Kroll-Watson	187
8	Processus multiphotoniques dans les collisions assistées par un champ laser intense	189
1	Introduction	189
2	Mise en œuvre	191
2.1	Etats atomiques de l'hélium en absence du champ laser	191
2.2	Etats atomiques de l'hélium en présence du champ laser	193
2.3	Géométrie de collision	195
3	Résultats et discussion	196
3.1	Transitions "libre-libre" dans LAES	197
3.2	Excitation résonante simultanée électron-photon de l'hélium	207
4	Conclusions et perspectives	211
	Conclusion générale et perspectives	213
	Références bibliographiques	215

Introduction générale

La physique atomique et moléculaire décrypte les phénomènes induits entre des atomes, des molécules et leurs constituants, mais aussi des ions, des électrons et des photons. Ce monde de la physique fondamentale trouve indéniablement son souffle depuis plusieurs décennies, dans le développement de modèles sophistiqués, leur implémentation numérique et l'élaboration des protocoles et dispositifs expérimentaux à haute résolution. L'objectif de ce cheminement théorique et expérimental est la description de la structure électronique de ces systèmes atomiques et moléculaires, neutres ou chargés, et l'étude de la dynamique des processus induits lors de leur interaction, en présence ou non d'un champ électromagnétique.

C'est dans ce champ de la physique que se situe mon travail de thèse, réalisé dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université Pierre et Marie Curie et l'Université Moulay Ismail. Ce manuscrit se compose de deux parties : la première traite des collisions ion-atome/molécule, la seconde des collisions électron-atome assistées par un champ laser intense. Bien que distincts, les deux thèmes sont interconnectés puisqu'il s'agit principalement d'étudier les phénomènes de diffusion et la dynamique de structures électroniques d'atomes ou molécules isolés dans des approches non-perturbatives. La compréhension approfondie des processus induits au cours de collisions atomiques et moléculaires reste en effet très parcellaire, en raison des difficultés, d'une part théoriques pour décrire des processus impliquant les systèmes quantiques à N-corps et, d'autre part, expérimentales pour concevoir des expériences complètes, "perfect scattering experiments" [Bederson1969], avec une résolution ultime pour permettre de rendre accessibles tous les paramètres décrivant le processus. La compréhension incomplète des processus électroniques ayant lieu au cours

de collisions atomiques et moléculaire élémentaires contraste de façon troublante avec l'extraordinaire contrôle et maîtrise de systèmes infiniment plus complexes, dont l'étude peut être abordée par d'autres communautés scientifiques et industrielles, par exemple en chimie, sciences des matériaux et biologie. Ceci n'enlève néanmoins pas la motivation des physiciens et physicochimistes pour développer et tester, en parallèle des travaux expérimentaux, de nouveaux modèles théoriques afin de combler notre ignorance sur des processus élémentaires. Les études dans ce contexte consistent souvent à connaître les mécanismes gouvernant la collision et à fournir des données caractéristiques telles que les sections efficaces. Elles ont pour ambition de comprendre les processus collisionnels élémentaires et d'apporter également des informations fondamentales pour la compréhension et la modélisation de systèmes complexes comme par exemple, les milieux atmosphériques et astrophysiques, les plasmas, froids ou chauds comme ceux de la fusion.

Dans le contexte des collisions assistées, qui inclut évidemment l'interaction rayonnement - matière, l'étude des processus multiphotoniques est d'un grand intérêt dans la mesure où la compréhension des mécanismes d'interaction entre le champ électromagnétique et les systèmes atomiques et moléculaires est nécessaire pour interpréter de nombreux phénomènes. Ce sont ces processus, entre autres, qui gouvernent l'absorption, l'émission et l'évolution temporelle de ces systèmes quantiques soumis à un rayonnement électromagnétique d'intensité correspondant au régime perturbatif et de durée longue (par rapport aux temps caractéristiques des systèmes considérés) ou ultra courte, c'est-à-dire à l'échelle femtoseconde ou attoseconde [Hu2013]. Il est possible en outre d'utiliser les photons pour agir sur les atomes ou les molécules, pour contrôler leurs degrés de liberté et pour les placer dans des conditions très éloignées de l'équilibre thermodynamique, comme par exemple pour le contrôle de l'orientation de molécules par pulses laser [Chaochao2012]. D'autre part, ces processus ont la particularité de combiner de manière évidente de nombreux domaines d'application aussi variés que la physique des plasmas, l'optique non linéaire ou l'astrophysique. Leur étude a permis par exemple d'expliquer certains phénomènes observés dans les atmosphères stellaires, notamment l'opacité aux rayonnements infra-rouges du soleil et des étoiles froides [Geltman1973]. Un autre exemple démontrant l'importance de ce champ de recherche dans le contexte de la physique des plasmas est donné par la récente démonstration [Brantov2003, WangF2009] de l'augmentation très importante des taux de chauffage des plasmas par les effets des trajectoires électroniques irrégulières dans le milieu ionisé, combinés à ceux des champs laser hautes fréquences et du champ coulombien créé par les noyaux.

En conséquence, la compréhension des structures électroniques - états fondamental ou

excités, et leur dynamique lors de l'interaction avec un champ électromagnétique ou avec des ions constitue un objectif central dans la physique atomique et moléculaire actuelle. C'est dans ce contexte que se situe mon travail. L'objectif principal porte sur une compréhension approfondie de la dynamique des collisions de cibles atomiques et moléculaires en interaction avec un faisceau d'électrons ou d'ions, en présence, ou non, d'un champ laser intense.

La thèse est structurée en deux parties principales : la première porte spécifiquement sur la modélisation des processus de transfert électronique et d'ionisation induits lors de collisions d'ions et de cibles atomiques et moléculaires. L'étude porte particulièrement sur les phénomènes d'interférences et de diffraction observés au cours de ces processus. Nous présentons tout d'abord, au chapitre 1 une présentation des principaux processus collisionnels induits lors de collisions atomiques et moléculaires. Nous développons dans le chapitre 2 la méthode eikonale pour calculer les sections efficaces intégrales et différentielles. Le chapitre 3 s'attache à présenter une revue de différents concepts et méthodes utilisés pour étudier la dynamique de systèmes quantiques.

Le chapitre 4 concerne l'étude de la capture électronique dans un système moléculaire monoélectronique, et l'analyse détaillée des phénomènes d'interférence qui peuvent être observés dans les sections efficaces différentielles.

Le chapitre 5 est consacré à étudier le traitement des collisions ionisantes ion-molécule (éjection d'un électron, sans transfert vers le projectile) à haute énergie d'impact. Dans ce cas, des structures d'interférences d'amplitude extrêmement faible ont été observées expérimentalement et abondamment commentées dans la littérature. Elles n'ont néanmoins jamais été confirmées théoriquement. Ces structures ont été expliquées par des phénomènes de diffusions multiples du paquet d'onde que constitue l'électron éjecté par les deux centres de la cible moléculaire. L'idée est de modéliser ce type de phénomènes en utilisant une méthode originale qui présente l'avantage de fournir une grande précision de calcul, en vue de confirmer, ou non, la réalité de ces structures.

Le chapitre 6 s'attache au traitement des collisions ion-atome à deux électrons actifs pour les processus de simple et double capture. L'objectif est d'expliquer la forme des sections efficaces différentielles qui présentent un minimum suivi d'un pic, qui ont fait l'objet d'interprétations variées, mais non définitives, dans la littérature.

La deuxième partie de cette thèse concerne l'étude des processus radiatifs induits lors de collisions électron-atome assistées par un champ laser intense. De façon générale, cette étude porte sur l'effet de "habillage" de la cible par le champ laser intense sur les sections efficaces différentielles. Plus spécifiquement, nous nous intéressons à l'étude des diffusions

résonantes et non résonantes pour des processus élastiques et inélastiques. L'effet de la géométrie du champ laser vis-à-vis de l'électron projectile sera étudié dans ce contexte. Nous envisageons dans cette étude le cas de collisions par impact d'électrons sur des atomes de l'hélium en présence d'un champ laser intense.

L'étude de ce type de collisions présente la difficulté de devoir prendre en compte les trois types distincts d'interaction mise en jeu : *i*) l'interaction entre l'électron libre et le système atomique, *ii*) l'interaction entre le champ laser et l'électron projectile et enfin *iii*) l'interaction de l'atome et du champ électromagnétique qui, suivant son intensité, est susceptible de modifier les états atomiques impliqués dans le processus de collision (on dit que l'atome est "habillé" par le champ laser). Dans le chapitre 7 nous présentons donc l'approche utilisée pour décrire les états atomiques habillés par le champ laser. Nous développons en particulier, un formalisme mathématique correspondant à une approche non-perturbative basée sur le théorème de Floquet. Dans le chapitre 8 nous présentons et discutons les résultats pour les collisions élastiques électron-hélium en présence d'un champ laser intense. Une extension au cas de l'excitation résonante de l'hélium termine cette partie.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale et les perspectives concernant l'ensemble du travail présenté.

Chapitre 1

Etat de l'art de mécanismes de collisions avec des ions

Ce travail de thèse concerne la modélisation des processus électroniques induits lors de collisions entre des ions et des cibles atomiques et moléculaires. Dans ce chapitre nous rappelons les mécanismes fondamentaux ayant lieu aux cours des collisions ion-atome/molécule, et nous donnons une description générale succincte permettant de traiter une collision sur le plan expérimental et théorique.

1 Processus collisionnels

Lors de collisions ion-atome ou ion-molécule, la cible ou le projectile, peut subir plusieurs types de transformation, suivant la charge relative du projectile vis-à-vis de la cible (pour des systèmes hydrogénoïdes) et la vitesse du projectile relative à celle des électrons de la cible. Le réarrangement du cortège électronique de l'un ou/et de l'autre partenaire de la collision peut impliquer un ou plusieurs électrons suivant les trois types de processus qui nous ont intéressés dans ce travail : capture, excitation ou ionisation. Ces processus sont illustrés sur la figure 1.1, dont la description est donnée ci-dessous

- **Capture électronique**

Lors du passage d'un projectile P de charge q près de la cible T , celui-ci est susceptible de capturer un ou plusieurs électrons vers un état lié. On parle alors de transfert de charge,

appelé aussi capture (électronique). L'équation suivante traduit ce mécanisme

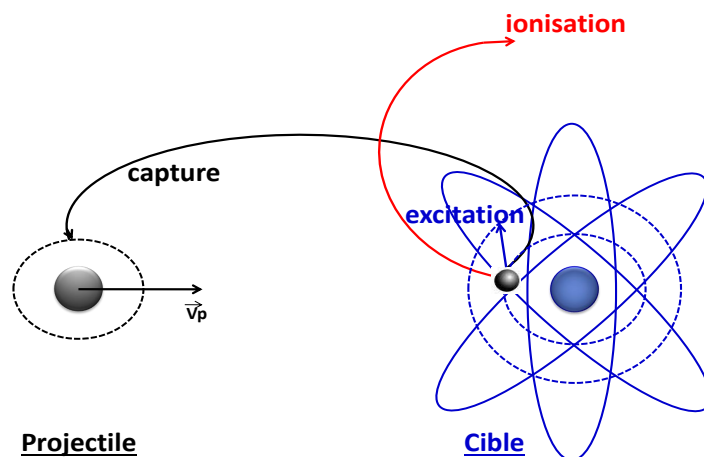
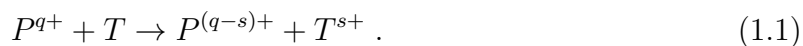


Figure 1.1 – Présentation des processus électronique induits lors des collisions.

• Excitation

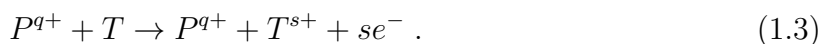
Lors de la collision entre un projectile et une cible, l'interaction peut induire une transition électronique vers un état excité de la cible selon l'équation ci-dessous



Après ce processus, la cible si elle est moléculaire peut éventuellement se fragmenter. Ces différents processus peuvent intervenir seuls ou se combiner par exemple d'une capture (transfert-excitation).

• Ionisation

Lors de l'interaction entre le projectile et la cible, elle peut conduire à l'éjection d'un ou plusieurs électrons : ionisation simple ou multiple, en induisant la perte de s électron par la cible. Ceux-ci vont être éjectés dans le continuum comme l'indique l'équation suivante



Les processus impliquant un électron sont relativement bien connus [Bethe1930], mais les processus multiples (par exemple bi-électronique) faisant intervenir plusieurs de ces processus simple simultanément (double capture, double excitation, double ionisation, transfert-excitation) sont bien moins compris et ont été et restent défis à relever sur le plan expérimental [Andersen1986, Giese1990, Bordenave1992, Tanis1999, Godunov2001] et théorique [Godunov2000, Pilskog2012, Sisourat2012].

Ces processus impliquant deux électrons seront étudiés dans la suite, en se limitant dans ce manuscrit aux processus de : double capture c'est-à-dire lorsque deux électrons sont capturés, et celui de transfert-excitation qui intervient lorsque un électron est capturé, alors que l'autre est transféré vers un état excité de la cible.

2 Régimes de vitesse

L'importance relative de ces processus varie avec le rapport entre la vitesse du projectile v_p et celle de l'électron actif de la cible v_e (*cf.* figure 1.2). Généralement, trois régimes sont considérés selon la valeur du paramètre K défini comme :

$$K = \frac{v_p}{v_e} . \quad (1.4)$$

- Domaine des hautes vitesses de collision $K \gg 1$
- Domaine des vitesses intermédiaires $K \simeq 1$
- Domaine des basses vitesses $K \ll 1$

En effet :

- Pour $K \gg 1$: c'est le régime perturbatif qui correspond à des courts temps de collision et/ou des perturbations faibles, si l'asymétrie de charge $\frac{Z_p}{Z_c}$ (où Z_p est la charge du projectile et Z_c est celle de la cible) est inférieure à l'unité. Dans ce domaine, les transitions électroniques peuvent être attribuées à la perturbation créée par le projectile, et la théorie des perturbations au premier ordre décrit un couplage direct entre l'état initial et l'état final. Dans cette gamme de vitesse, les processus d'ionisation et d'excitation dominent.

- Pour $K \simeq 1$: c'est le domaine intermédiaire dans lequel s'opère le passage des processus à une diffusion à des processus à plusieurs diffusions de l'électron actif. Autrement dit, celui-ci pourra atteindre un état final en passant par des états intermédiaires centrés sur la cible ou sur le projectile, de telle sorte que les processus sont couplés dans ce régime qui implique un traitement non-perturbatif. Dans ce domaine de vitesse, les sections efficaces des trois processus sont toutes du même ordre de grandeur (*cf.* figure 1.1

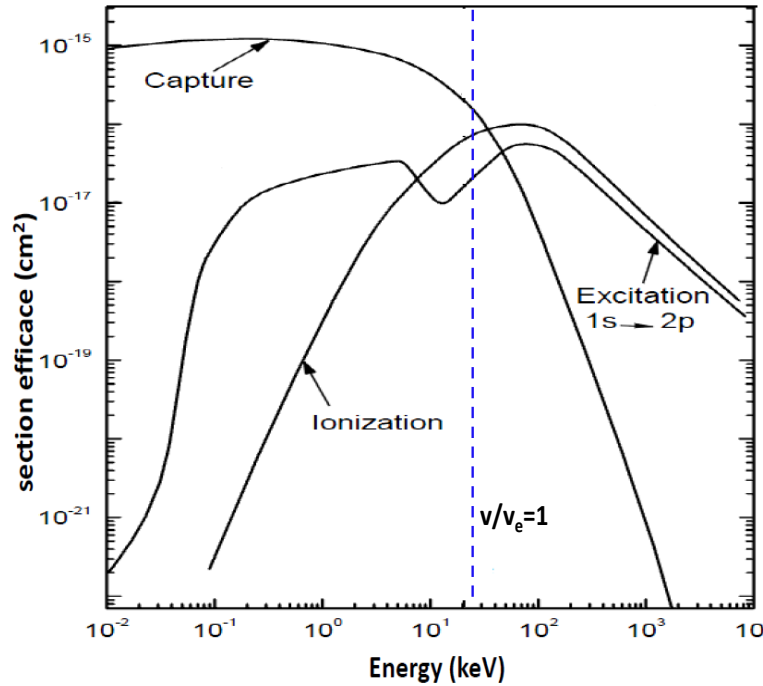


Figure 1.2 – Figure extraite de [Fritsch1991] : Sections efficaces des trois processus décrits ci-dessus induits lors des collisions $H^+ - H$ en fonction de l'énergie d'impact.

où la ligne pointillée indique le domaine intermédiaire). Ce domaine de vitesse est celui correspondant au maximum du pouvoir d'arrêt des ions dans la matière. La nécessité d'une bonne description des mécanismes élémentaires dans ce domaine est importante, notamment dans le but de valider les lois d'échelle dans un domaine où les traitements théoriques complets sont très lourds, voire impossibles pour des systèmes complexes.

- Enfin, pour $K \ll 1$: c'est le régime quasi-moléculaire, qui est atteint pour des vitesses de collisions très inférieures à celle de l'électron actif, entre partenaires de charges nucléaires comparables ou non. La théorie peut être alors basée sur une description adiabatique des états électroniques dont les couplages non-adiabatiques sont liés au mouvement relatif entre les partenaires de la collision. Dans ce domaine, les processus électroniques sont dominés par le transfert électronique et sont induits généralement aux croisements entre les courbes d'énergie moléculaire.

3 Aspects expérimentaux et théoriques

Les études expérimentales et théoriques des processus collisionnels sont très nombreuses et ont une longue histoire remontant au début du 20^{ème} siècle, avec la naissance du modèle atomique et la mécanique quantique. La section efficace totale (TCS) est la grandeur essentielle accessible à la théorie et à l'expérience et caractérisant l'importance des différents processus collisionnels induits lors de collisions atomiques et moléculaires. Néanmoins, elle ne permet pas une compréhension détaillée de la dynamique de collision. La grandeur physique contenant l'information la plus complète et la plus détaillée sur ces processus est la section efficace différentielle (DCS).

Dans la suite, et en se basant sur les régimes de vitesse de collision que nous avons décrit précédemment, nous présentons les modèles théoriques les plus utilisés dans le cadre des collisions ion-atome/molécule. Dans un premier temps, nous abordons le contexte expérimental.

3.1 Contexte expérimental

D'un point de vue expérimental, l'étude des systèmes de collision bénéficie d'extraordinaires avancées technologiques qui permettent la compréhension de leur dynamique et de mécanismes mis en jeu lors des interactions entre les partenaires impliqués.

Plusieurs techniques permettent de collecter des informations détaillées sur les mécanismes physiques lors de collisions. A titre d'exemple : la spectroscopie de gain d'énergie, la spectroscopie d'électron Auger, la spectroscopie de photons, COLTRIMS (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) et MOTRIMS (Magneto Optical Trap Recoil Ion Momentum Spectroscopy). Ces dernières servent à mesurer l'impulsion des ions de recul¹, mais aussi des électrons émis contenant toute l'information.

- Dans ce contexte, nous pouvons citer les mesures expérimentales d'Othani *et al* [Ohtani1982] pour étudier la simple capture dans les systèmes $C^{6+} - He$ et $O^{7+} - He$ en utilisant la technique de la spectroscopie de gain d'énergie. Toutefois, la limite de cette technique vis-à-vis du processus de double capture vers les états auto-ionisants rend l'identification de ce mécanisme difficile². Une mesure simultanée du gain d'énergie et de l'angle de diffusion du projectile en coïncidence avec l'ion de recul permet de s'affranchir

1. La cible ayant perdu un ou plusieurs électrons s'appelle ion de recul.

2. Notons que la double capture auto-ionisante provoque un élargissement des raies en raison d'un effet cinématique lié à l'émission de l'électron dans le continuum, ce qui rend finalement l'identification du mécanisme difficile.

à ce problème [[Barat1987](#)].

- La technique de spectroscopie d'électron Auger a été développée et utilisée par de nombreux groupes dans le but d'étudier le processus de double capture [[Stolterfoht1986](#), [Mann1987](#), [Sakaue1990](#), [Sakaue1991](#)]. Néanmoins, des problèmes de résolution dus à des effets ayant lieu après la collision (effets post-collisionnels) limitent l'efficacité de cette technique, notamment pour pouvoir analyser les voies de double capture auto-ionisante, en raison de la complexité des spectres. Pour cette raison des techniques de coïncidence entre les électrons et l'ion de recul ont été souvent utilisées [[Posthumus1992](#), [Moretto1990](#)].

- La technique de spectroscopie de photons est basée sur la détection des photons créés par la désexcitation des états peuplés lors de la collision. Elle a été utilisée pour étudier par exemple le processus de simple capture [[Dijkkamp1984](#), [Dijkkamp1985a](#), [Dijkkamp1985b](#), [Martin1989](#)]. Malgré une excellente résolution, la technique est moins utilisée pour le processus de double capture, en raison des états auto-ionisants générés par ce processus. Afin de surmonter à ce problème, des techniques en coïncidence entre les photons et les ions de recul ont été utilisées dans ce contexte [[Martin1995](#), [Chen1996](#)].

- La technique de la spectroscopie COLTRIMS (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) [[Ullrich1997](#), [Ullrich2003](#)] est la technique la plus connue et la plus utilisée depuis une dizaine d'années. Elle permet la mesure vectorielle de la vitesse des fragments en coïncidence, ce qui permet d'obtenir les détails de la dynamique de la fragmentation ainsi que la mesure de charge. En effet, ce dispositif s'appuie sur les techniques les plus récentes d'imagerie, de temps de vol et de détection en multi-coïncidence. Il donne accès au nombre d'électrons arrachés au système au cours de la collision, à l'identification de chacun des fragments (en charge et en masse), ainsi qu'à la mesure de leur énergie cinétique, après l'explosion du système. L'étude de la fragmentation des molécules doublement ionisées fournit d'ailleurs, des informations extrêmement précieuses sur la forme des surfaces d'énergie potentielle et de la dynamique associée.

- Malgré les succès expérimentaux de la technique de COLTRIMS, celle-ci présente une résolution limitée, en raison d'utilisation des jets supersoniques. Afin de s'affranchir de cette limite de résolution, la technique de COLTRIMS est utilisée en combinant un piège magnéto-optique et une spectroscopie d'impulsion d'ions de recul qui donne naissance à la technique de MOTRIMS [[Flecharde2001](#), [Depaola2008](#)].

3.2 Contexte théorique

La modélisation des processus électronique a évidemment débuté par le traitement des collisions ion-atome pour lesquelles un très vaste ensemble d'approches théoriques existé. Dans le cadre des collisions ion-molécule, la modélisation et les calculs théoriques présentent beaucoup plus de difficultés que dans le cas des collisions ion-atome. En effet, lorsqu'il s'agit d'une cible moléculaire, des degrés de liberté supplémentaires s'ajoutent, à savoir : l'orientation de la molécule vis-à-vis de la vitesse du projectile, les distances internucléaires dans la cible moléculaire ainsi que la présence de plusieurs centres diffuseurs. Ces difficultés supplémentaires rendent les calculs plus lourds en terme de temps, malgré l'augmentation des ressources informatiques. Néanmoins, des méthodes théoriques basées sur des approximations et des modèles simples ont été développés à partir de ceux relatifs à des cibles atomiques. La modélisation de ces collisions constitue un défi majeur pour des théoriciens, avec la mise en œuvre de techniques, de modèles et d'approximations conçues afin de décrire et d'expliquer avec plus de précision les divers processus induits.

Dans ce qui suit, nous présentons succinctement certains modèles théoriques permettant d'étudier les processus ayant lieu au cours de collisions ion-atome/molécule.

3.2.1 Modèles théoriques

a) Première approximation de Born (FBA)

Dans le cas d'un régime de collision perturbatif ($K = v_p/v_e \gg 1$), les processus d'ionisation et d'excitation sont dominants, et les sections efficaces de ces processus peuvent être calculées dans le cadre de la première approximation de Born, sachant que l'ordre correspondant à la série de Born représente le nombre d'interactions du projectile avec la cible : une seule interaction pour la première approximation de Born, deux interactions pour la deuxième etc ... [Cappello2011]. Dans le cadre de la première approximation de Born, le temps de collision doit être petit devant le temps de révolution de l'électron sur son orbite initiale ou finale ; autrement dit, le traitement est valable pour des projectiles ayant une énergie suffisamment élevée par rapport à celle des électrons de la cible. En raison de la simplicité de mise en œuvre de cette approximation, elle est en effet, la méthode utilisée la plus courante pour modéliser une interaction entre le projectile et la cible. Elle donne des résultats raisonnables, comme nous pouvons le constater en figure 1.3, où elle a été employée pour l'ionisation de la cible H_2O par impact d'ions C^{6+} , He^{2+} et H^+ . Notons que dans le cas de la double ionisation, comme il a été montré récemment [Cappello2013], la

deuxième approximation de Born est nécessaire pour décrire les résultats expérimentaux. Cette approximation nécessite une intégration numérique triple parfois difficile à évaluer et qui conduit généralement à des résultats controversés. L'une des limitations de cette approximation réside à courte distance projectile-cible : en effet, plus les deux centres se rapprochent plus l'approximation devient moins valide, car l'électron actif ressent alors une perturbation forte modifiant ainsi sa fonction d'onde.

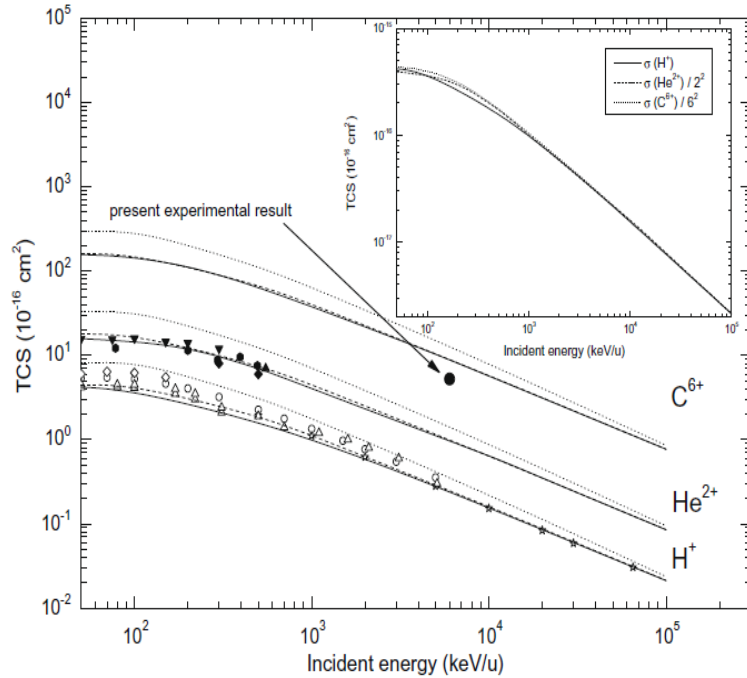


Figure 1.3 – Figure extraite de [Cappello2011] : Sections efficaces totales de l'ionisation de la cible moléculaire H_2O par impact d'ions C^{6+} , He^{2+} et H^+ . Les traits pleins représentent les résultats issus de FBA-CW. Les courbes en tirets et en points représentent les résultats semi-empiriques de Rudd [Rudd1989] et HKS [Stolterfoht1997] respectivement.

b) Méthode CDW-EIS

Dans le domaine des énergies intermédiaires jusqu'aux hautes énergies du projectile (régime perturbatif $K \geq 1$), un formalisme d'ondes distordues est valable, tel que le modèle de type CDW-EIS (Continuum Distorted Wave - Eikonal Initial State) [Fainstein1991]. Le modèle CDW-EIS est basé sur une théorie perturbative où le champ coulombien créé par le noyau projectile est inclus dans la forme des fonctions électroniques (d'où le nom "onde distordues"). La méthode CDW-EIS a été beaucoup utilisée pour étudier l'ionisation des cibles moléculaires par impact d'ions à haute énergie. Les résultats issus de cette

méthode montrent souvent un très bon accord avec les mesures expérimentales. Citons à titre d'exemple les mesures récentes des distributions d'énergie de l'électron émis lors des collisions $F^{9+} - H_2$ obtenues par Chatterjee *et al* [Chatterjee2010] et comparées avec des calculs de CDW-EIS [Fainstein1991]. Comme nous pouvons le constater en figure 1.4, un très bon accord est obtenu. Notons que l'extension au cas de systèmes à plusieurs électrons complique le calcul. Dans ce contexte, l'approximation des électrons indépendants est le plus souvent employée.

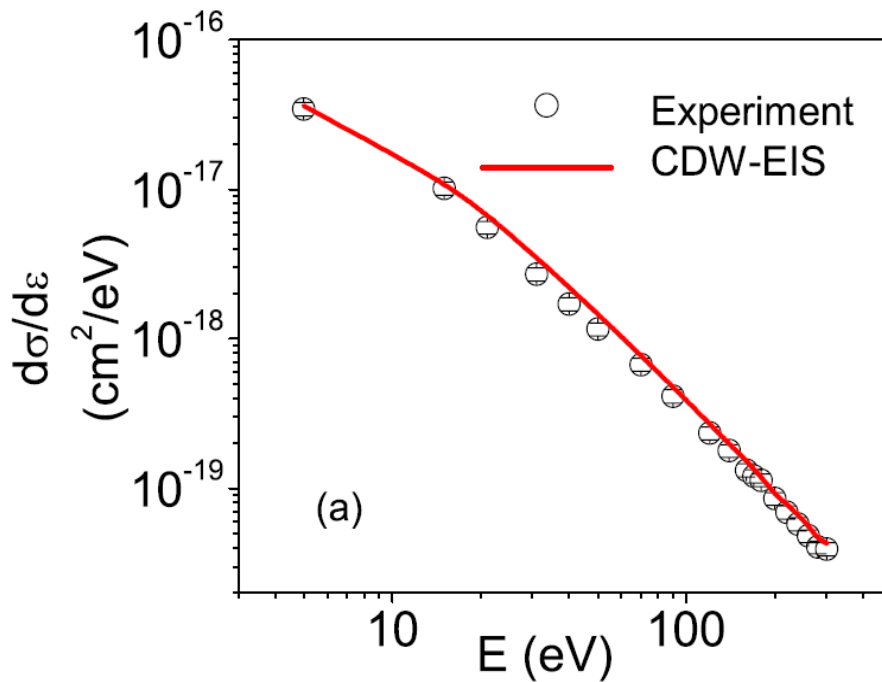


Figure 1.4 – Figure extraite de [Chatterjee2010] : Distributions d'énergie de l'électron pour l'ionisation de la cible moléculaire H_2 par impact d'ions F^{9+} à 5 MeV/u .

c) Méthode CTMC

La méthode CTMC (Classical Trajectory Monte Carlo) développée par Abrines et Percival [Abrines1966] est une méthode totalement classique comme son nom l'indique. Vu sa simplicité d'implémentation, sa précision et ses applications dans des domaines très vastes, la méthode CTMC est très utilisée pour modéliser les collisions de particules lourdes, lorsque les méthodes quantiques ou semi-classique ne peuvent pas être employées en raison de leurs complexité intrinsèques. Elle permet, en effet, d'appréhender les régimes de collision allant de celui où le transfert de charge est dominant, jusqu'à celui

de l'ionisation directe (*cf.* Figure 1.2). Cette méthode est basée sur la résolution des équations du mouvement pour chaque particule impliquée. Elle a été en effet, employée pour étudier les processus induits lors de collisions ion-atome/molécule (voir par exemple [Errea2007, Igenbergs2012]). La figure 1.5 montre la région d'énergie où les résultats issus de cette méthode sont valides. Comme nous pouvons le constater, au-dessous de l'énergie $10 \text{ keV}/u$ les résultats sont en désaccord avec les méthodes quantiques et semi-classiques [Liu2010] et même avec les mesures expérimentales [Errea2007, Igenbergs2012]. Notons que malgré la simplicité de la méthode, sa mise en œuvre pour un système impliquant plusieurs électrons devient plus compliquée, et des approximations basées sur le modèle des électrons indépendants ont été utilisées.

d) Méthode close coupling

La méthode close-coupling est une méthode non-perturbative qui peut être traitée soit dans le cadre quantique (par exemple, la méthode quantique QMOCC "Quantum Molecular Orbital Close Coupling") ou semi-classique (à savoir, la méthode semi-classique AOCC "Atomic Orbital Close Coupling"). Ce type de méthodes fut établi par Bates et McCarroll [Bates1958] et développée par de nombreuses équipes (*cf.* Fritsch et Lin [Fritsch1991]). Elles sont bien adaptées au régime d'énergies intermédiaires, voire à basse énergie. Le principe des méthodes close-coupling consiste à développer la fonction d'onde totale du système "projectile-cible" sur une base d'orbitales atomiques (de type Slater ou gaussiennes, fonctions sturmiennes...) [Bransden1992] ou moléculaires. Dans cette approche, l'équation de Schrödinger dépendant du temps peut être reformulée en un système de N équations différentielles couplées, où N est le nombre de fonctions de base utilisé et qui devrait être infini. En pratique, il faut effectuer une troncature de la base de manière à assurer la convergence des résultats sans allonger les temps de calculs de manière prohibitive. L'approche semi-classique non-perturbative sera présentée en détail dans le chapitre suivant.

e) Méthode de l'état stationnaire perturbé (P.S.S)

La méthode PSS (Perturbed Stationary States) développée par Bates [Bates1958] est bien adaptée au régime des basses vitesses ($v_p \ll v_e$) [Massey1933, Delos1981, Bransden1992] et beaucoup utilisée afin d'étudier les collisions ion-atome ou atome-atome. Dans ce contexte, le temps de collision est très supérieur à la période de révolution des électrons de telle sorte que le système projectile-cible peut être considéré comme une molécule transi-

1.3 Aspects expérimentaux et théoriques

toire lors de la collision, et les processus électroniques sont donc induits par des couplages dynamiques (radiaux et rotationnels) entre états moléculaires. Dans cette méthode, la fonction d'onde totale est donc développée sur les fonctions d'ondes moléculaires adiabatiques déterminées à distance internucléaire fixe. Cette méthode a l'inconvénient majeur de ne pas assurer l'invariance galiléenne des résultats.

Nous résumons le domaine énergétique de la validité de ces trois dernières méthodes sur la figure 1.5 représentant des sections efficaces totales de capture pour le système collisionnel $Be^{2+}(1s^2) - H(1s)$. Comme nous pouvons le constater, les méthodes de type Close-Coupling donnent des résultats très précis et couvrent une large gamme d'énergie, alors que la méthode classique CTMC est plutôt valable à grande vitesse de collisions ($> 10keV/u$). En revanche, celle de PSS est bien adaptée à basse énergie mais la méthode devient moins précise pour des énergies intermédiaires.

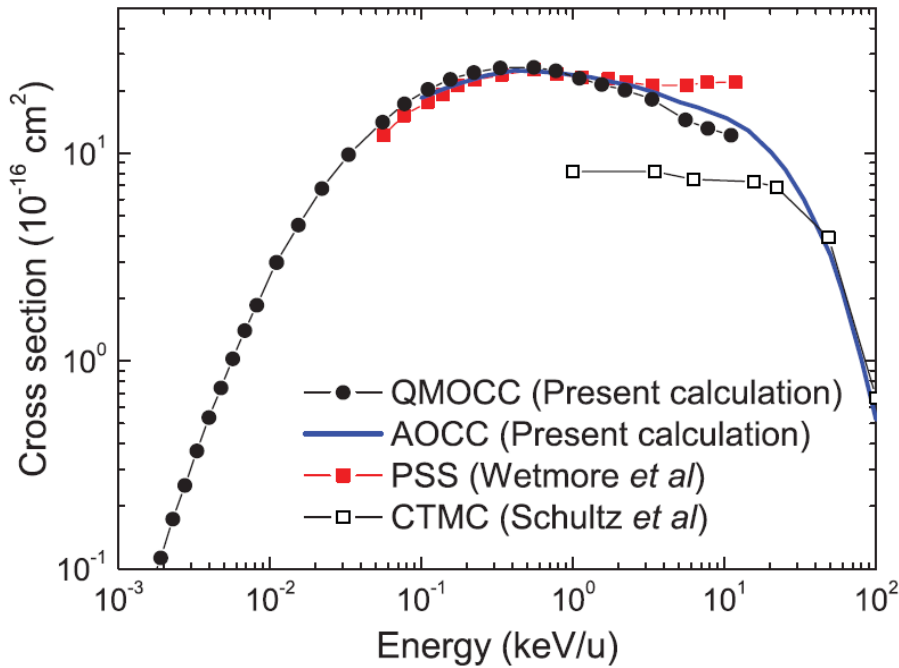


Figure 1.5 – Figure extraite de [Liu2010] : Sections efficaces totales du processus de capture induit lors de collisions $Be^{2+}(1s^2) - H(1s)$ obtenues à l'aide des quatre traitements théoriques différents.

Chapitre 2

Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

Ce chapitre traite l'approche semi-classique employée dans ce travail. Celle-ci dérive d'une approche purement quantique, en traitant classiquement le mouvement relatif entre la cible et le projectile et quantiquement la dynamique des électrons. Cette approximation permet d'alléger de façon considérable les calculs purement quantiques de close-coupling. Dans la suite de ce chapitre, nous allons dériver l'approximation du paramètre d'impact permettant de retrouver l'équation eikonale qui gère l'évolution du système de collision dans l'approche semi-classique et qui est équivalente à l'équation de Schrödinger dépendant du temps. La résolution de cette dernière constitue le point central de notre approche et permet d'obtenir des amplitudes de probabilité permettant de déduire les sections efficaces intégrales et différentielles.

1 Traitement du paramètre d'impact

1.1 Base physique du traitement semi-classique

Le traitement semi-classique du paramètre d'impact (TPI) fournit une description précise des collisions ion-atome/molécule [Dewangan1994, Bates1958, Frame1931]. En effet, les noyaux du projectile et de la cible sont lourds ($m_P/m_e > 1836$), de telle sorte que leur quantité de mouvement est très grande par rapport à celle de l'électron lié. La

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

validité de cette approximation repose sur la longueur d'onde de de Broglie λ_d associée au mouvement relatif entre le projectile et la cible. Celle-ci est donnée par

$$\lambda_d = \frac{2\pi}{k_i}, \quad (2.1)$$

où $k_i = \mu_i v$ est le vecteur d'onde relatif entre le projectile et la cible, μ_i la masse réduite et v la vitesse relative du système projectile-cible. En effet, pour des vitesses qui ne sont pas trop petites, la longueur d'onde λ_d est beaucoup plus petite que la taille caractéristique des atomes impliqués et de la zone de collision. On peut décrire alors le mouvement relatif entre le projectile et la cible par un paquet d'onde infiniment étroit et donc par une trajectoire classique. En outre, une très faible fraction de l'énergie cinétique initiale du mouvement relatif est transférée à la cible. Ceci implique qu'en bonne approximation, on peut décrire la trajectoire du mouvement relatif par une trajectoire rectiligne uniforme, c'est-à-dire définie par une vitesse relative constante v et un paramètre d'impact \vec{b} . En revanche, le mouvement de l'électron dans le champ créé par les noyaux du système projectile-cible est décrit quantiquement. Cette description classique de la trajectoire, en parallèle avec la description quantique du mouvement de l'électron, constitue la base du traitement semi-classique des collisions ion-atome/molécule. Ce traitement est démontré [McCarroll1968] équivalent à un traitement quantique dans l'approximation dite "eikonale". On doit donc s'attendre à ce qu'elle s'applique assez mal aux très basses énergies.

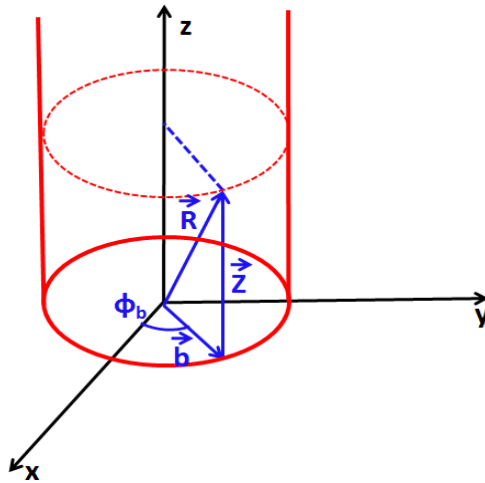


Figure 2.1 – Représentation du vecteur \vec{R} : la composante transverse à la direction du faisceau incident est notée b (b, ϕ_b) est appelée paramètre d'impact ($\vec{v} \parallel Oz$).

2.1 Traitement du paramètre d'impact

Dans ce contexte, on peut visualiser les collisions ion-atome/molécule comme suivant : le projectile P se déplace avec une vitesse v constante par rapport à la cible T qui est considérée fixe le long d'une trajectoire rectiligne de $t = -\infty$ à $t = +\infty$. Si on choisit l'origine du système comme le centre de masse des noyaux constituant la cible T (cas d'une cible moléculaire), et en définissant la vitesse v suivant l'axe (OZ), le vecteur position $\vec{R}(t)$ du projectile relatif à la cible varie de $t = -\infty$ à $t = +\infty$, et s'exprime de la manière suivante (*cf.* figure 2.1)

$$\vec{R}(t) = \vec{b} + \vec{v}t, \quad \vec{b} \cdot \vec{v} = 0. \quad (2.2)$$

Notons qu'à $t = \pm\infty$, P et T sont infiniment séparés et peuvent être considérés isolés.

1.2 Equation eikonale

1.2.1 Notation et définition de base

Pour simplifier les notations, nous considérons des collisions entre un projectile P et une cible moléculaire T à un seul électron actif e , ce traitement s'étend naturellement aux systèmes multi-électroniques. Pour décrire ce système du point de vue théorique, il est habituel de se placer dans le référentiel du centre de masse (C.M) du système et d'adopter le système de coordonnées de Jacobi représenté en figure 2.2. Nous passons donc du système de coordonnées \vec{r}_P , \vec{r}_i et \vec{R}_i ($i = A, B$) décrivant les positions, respectivement, de l'électron et des noyaux au système de coordonnées de Jacobi \vec{r}_T , \vec{R}_P , \vec{R}_T , et \vec{R} définies dans le référentiel du C.M. L'avantage de ce choix réside dans le fait que toute la dépendance de l'Hamiltonien du système de collision en la variable \vec{R} est contenue dans un terme d'énergie cinétique, comme nous allons voir dans la suite. Il est cependant parfois nécessaire pour comparer avec certaines données expérimentales de calculer les sections efficaces différentielles dans le référentiel du laboratoire.

Soit M_A , M_B , M_T , M_P et m_e respectivement les masses des particules A , B , T , P et e , où A et B sont les deux noyaux de la cible moléculaire T ($M_T = m_A + m_B$). Afin de mener une discussion générale, nous n'allons pas poser une restriction sur les masses des particules M_T , M_P et m_e .

Soit μ_{AB} , μ_T , μ_P , μ_{PT} , μ_i et μ_f , respectivement les masses réduites de systèmes composés de particules (T), ($T + e$), ($P + e$), ($T + P$), $P + (T + e)$ et $T + (P + e)$ et qui sont données par

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (2.3)$$

$$\mu_T = \frac{m_e M_T}{m_e + M_T} \quad , \quad \mu_P = \frac{m_e M_P}{m_e + M_P} \quad (2.4)$$

$$\mu_{PT} = \frac{M_P M_T}{M_P + M_T} . \quad (2.5)$$

$$\mu_i = \frac{M_P(m_e + M_T)}{M_P + m_e + M_T} \quad , \quad \mu_f = \frac{M_T(m_e + M_P)}{M_T + m_e + M_P} . \quad (2.6)$$

Ces expressions nous permettent d'écrire

$$\frac{\mu_T}{\mu_f} = \frac{\mu_P}{\mu_i} = 1 - \frac{\mu_P \mu_T}{m_e^2} . \quad (2.7)$$

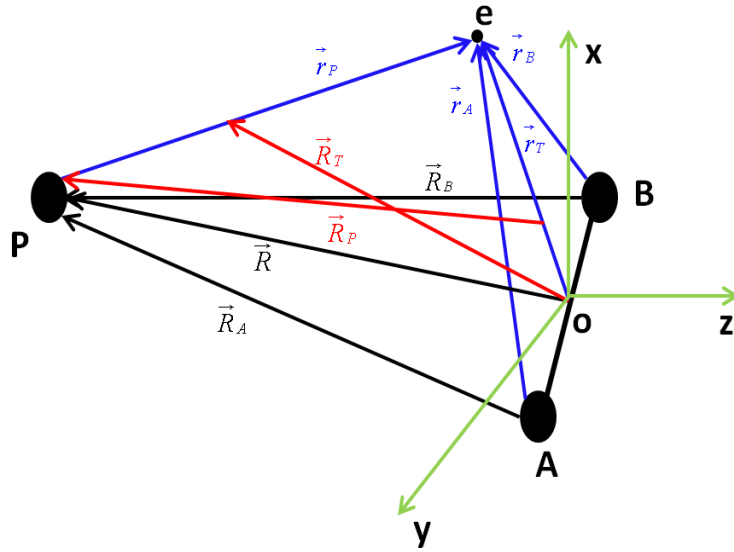


Figure 2.2 – Système de Jacobi.

Soit \vec{r}_P et \vec{r}_T (cf. figure 2.2) les vecteurs positions de l'électron actif par rapport au projectile P et au C.M de la cible T , respectivement. On note \vec{R} le vecteur position de P relatif à T tel que

$$\vec{R} = \vec{r}_T - \vec{r}_P . \quad (2.8)$$

De même \vec{R}_P définit le vecteur position du projectile P par rapport au C.M de $(T + e)$ et \vec{R}_T décrit le vecteur position du C.M de $(P + e)$ relatif au C.M de la cible T . Les vecteurs

2.1 Traitement du paramètre d'impact

positions (\vec{R}_P, \vec{r}_T) et (\vec{R}_T, \vec{r}_P) sont liés par

$$\vec{R}_P = \frac{\mu_T}{m_e} \vec{R}_T - \frac{\mu_T}{\mu_f} \vec{r}_P \quad , \quad \vec{r}_T = \vec{R}_T + \frac{\mu_P}{m_e} \vec{r}_P ; \quad (2.9)$$

on montre également,

$$\vec{R}_P = \frac{\mu_T}{m_e} \vec{r}_T - \vec{r}_P \quad , \quad \vec{R}_T = \vec{r}_T - \frac{\mu_P}{m_e} \vec{r}_P , \quad (2.10)$$

et

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \vec{R}_P + \frac{m_e}{m_e + M_T} \vec{r}_T \\ &= \vec{R}_T - \frac{m_e}{m_e + M_P} \vec{r}_P . \end{aligned} \quad (2.11)$$

1.2.2 Systèmes collisionnels atomiques et moléculaires

L'Hamiltonien total H d'un système composé d'un projectile P et d'une cible $(T + e)$ entrant en collision s'écrit

$$H = T + V_{Te} + V_{Pe} + V_{PT} \quad (2.12)$$

où les interactions entre les différentes particules sont coulombiennes¹ : les termes V_{Te} , V_{Pe} et V_{PT} définissent les énergies potentielles correspondant respectivement à l'interaction {cible-électron}, {projectile-électron} et {projectile-cible}. Dans le cas des collisions ion-molécule, le terme V_{Te} se décompose en

$$V_{Te} = V_{Ae} + V_{Be} . \quad (2.13)$$

L'opérateur d'énergie cinétique T du système est donné (en *u.a.*) par

$$T = -\frac{1}{2\mu_i} \nabla_{\vec{R}_P}^2 - \frac{1}{2\mu_T} \nabla_{\vec{r}_T}^2 \quad \text{pour les collisions ion - atome} \quad (2.14)$$

1. On peut traiter aussi les potentiels modèles dans le cas où une partie du cortège électronique (par exemple, électrons de cœur) d'un partenaire peut être considérée gelée.

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

$$T = -\frac{1}{2\mu_i}\nabla_{\vec{R}_P}^2 - \frac{1}{2\mu_T}\nabla_{\vec{r}_T}^2 - \frac{1}{2\mu_{AB}}\nabla_{\vec{R}_{AB}}^2$$

pour les collisions ion – molécule

(2.15)

où les positions relatives des différentes particules pour les collisions ion-atome et ion-molécule sont présentées en figure 2.3. L'équation de Schrödinger indépendant du temps est donnée alors par

$$(H - E)\Psi_i = 0 \quad (2.16)$$

où E est l'énergie totale du système dont la fonction d'onde associée est Ψ_i .

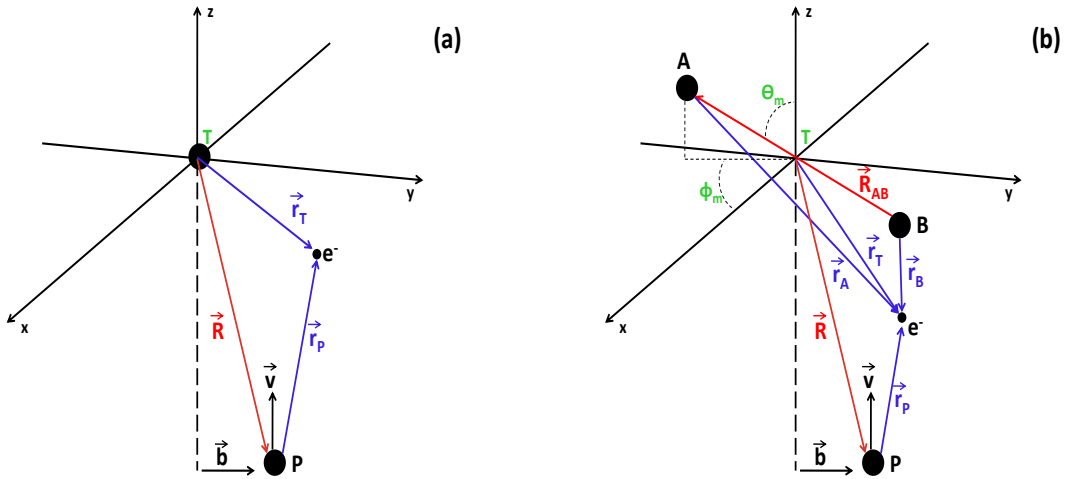


Figure 2.3 – Systèmes collisionnels : (a) Collision ion-atome. (b) Collision ion-molécule.

Notons que les rapports de masse $\frac{M_T}{m_e}$ et $\frac{M_P}{m_e}$ sont très grands de telle sorte que le module de l'impulsion incidente k_i^P et l'énergie cinétique $\frac{(k_i^P)^2}{2\mu_i}$ sont également supérieurs à ceux de l'électron. Cela suggère que nous pouvons dériver le TPI en enlevant de l'équation de Schrödinger le terme d'énergie cinétique du mouvement relatif. Pour cela, une transformation de fonctions d'onde est définie, et la limite des rapports de masse est tendue vers l'infinie. Afin d'enlever ce terme d'énergie cinétique $\frac{(k_i^P)^2}{2\mu_i}$, nous substituons

$$\Psi_i(\vec{r}_T, \vec{R}_P) = \exp(i\vec{k}_i^P \cdot \vec{R}_P) \tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}_P) \quad (2.17)$$

2.1 Traitement du paramètre d'impact

dans l'équation de Schrödinger (2.16), on obtient alors

$$\left(-\frac{1}{2\mu_i} \nabla_{\vec{R}_P}^2 - i\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_P} - \frac{1}{2\mu_T} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Te} + V_{Pe} + V_{PT} - \varepsilon_i^T \right) \tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}_P) = 0$$

pour les collisions ion – atome (2.18)

$$\left(-\frac{1}{2\mu_i} \nabla_{\vec{R}_P}^2 - i\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_P} - \frac{1}{2\mu_T} \nabla_{\vec{r}_T}^2 - \frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_{\vec{R}_{AB}}^2 + V_{Te} + V_{Pe} + V_{PT} - \varepsilon_i^T \right) \tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}_P) = 0$$

pour les collisions ion – molécule (2.19)

où nous avons utilisé le fait que $\frac{k_i^P}{\mu_i} = v$. L'équation de Schrödinger (2.16) pour la fonction d'onde totale $\Psi_i(\vec{r}_T, \vec{R}_P)$ est transformée en les équations données en (2.18) et (2.19) pour une fonction d'onde $\tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}_P)$ inconnue.

Nous procédons maintenant à la limite des masses infinies, c'est-à-dire dans les équations (2.18) et (2.19), la limite $\frac{me}{M_{T,P}} \rightarrow 0$, et par conséquent,

$$\lim_{\mu_i \rightarrow \infty} -\frac{1}{2\mu_i} \nabla_{\vec{R}_P}^2 \tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}_P) \rightarrow 0. \quad (2.20)$$

A cette limite, $R_P \rightarrow R$ (cf. relation (2.11)), ce qui permet de remplacer $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_P}$ par $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}}$, ainsi que $\tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}_P) \rightarrow \tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R})$. Ceci permet de réécrire les équations (2.18) et (2.19) sous cette forme

$$\left(-i\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} - \frac{1}{2\mu_T} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Te} + V_{Pe} + V_{PT} - \varepsilon_i^T \right) \tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}) = 0$$

pour les collisions ion – atome (2.21)

$$\left(-i\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} - \frac{1}{2\mu_T} \nabla_{\vec{r}_T}^2 - \frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_{\vec{R}_{AB}}^2 + V_{Te} + V_{Pe} + V_{PT} - \varepsilon_i^T \right) \tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}) = 0$$

pour les collisions ion – molécule (2.22)

L'élimination du terme d'énergie cinétique (cf. équation (2.20)) permet de retrouver les deux équations ci-dessus, qui diffèrent néanmoins par la présence du terme $-\frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_{\vec{R}_{AB}}^2$ dans l'Hamiltonien du système moléculaire. L'élimination de ce dernier terme dans les

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

collisions ion-molécule va permettre de traiter les deux types de collision et les processus électroniques induits de façon identique. Pour cela, nous allons appliquer l'approximation de Born-Oppenheimer à la molécule cible.

Cette approximation s'appuie sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons, alors que les forces agissant sur ces particules sont du même ordre de grandeur. Il s'ensuit que le mouvement nucléaire est beaucoup plus lent que le mouvement électronique. On peut donc considérer que les noyaux de la cible moléculaire sont fixes. L'utilisation de cette approximation en parallèle avec l'approximation soudaine, et qui consiste à geler le mouvement interne de la cible durant le passage du projectile induisant en conséquence des processus électroniques ; est justifiée par le fait que le temps caractéristique associé aux divers mouvements d'une molécule est [Bransden1996, Frolov2002] :

- Transition électronique : 10^{-17} s
- Vibration moléculaire : 10^{-14} - 10^{-12} s
- Rotation moléculaire : 10^{-12} - 10^{-9} s

La durée d'interaction entre un ion multichargé et une molécule ayant des vitesses relatives de l'ordre de l'*u.a* ($25 \text{ keV}/uma$), est de l'ordre de femtoseconde, temps court comparé au temps caractéristique du mouvement des noyaux. Il est évident alors que les noyaux des molécules bougent beaucoup plus lentement que les électrons.

En appliquant alors cette approximation, le terme $\nabla_{\vec{R}_{AB}}^2$ peut être éliminé, et donc le terme d'énergie cinétique des noyaux est

$$-\frac{1}{2\mu_{AB}}\nabla_{\vec{R}_{AB}}^2\tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}_P) = 0. \quad (2.23)$$

Par conséquent, les équations (2.18) et (2.19) prennent la même forme approximative

$$\left(-i\vec{v}\cdot\vec{\nabla}_{\vec{R}} - \frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Te} + V_{Pe} + V_{PT} - \varepsilon_i^T \right) \tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}) = 0, \quad (2.24)$$

où nous avons utilisé le fait que, $\mu_T \rightarrow 1$ à la limite des masses infinies. L'équation (2.24) est la limite de l'équation (2.18) quand $\frac{me}{M_{T,P}} \rightarrow 0$.

En tenant compte du fait que la vitesse relative v est suivant la direction (OZ) et $\vec{R}(t) = \vec{b} + \vec{Z}$ avec $\vec{b}\cdot\vec{v} = 0$, nous pouvons écrire

$$\vec{v}\cdot\vec{\nabla}_{\vec{R}} = v\frac{\partial}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial t}. \quad (2.25)$$

2.1 Traitement du paramètre d'impact

Les variables \vec{R} et \vec{r}_T sont indépendantes dans l'équation (2.24), de telle sorte que la dérivation par rapport au temps est effectuée à \vec{r}_T fixe. D'après l'équation (2.24), nous constatons qu'aucun opérateur n'affecte le paramètre d'impact \vec{b} et la vitesse \vec{v} , ainsi, à la limite $\frac{m_e}{M_{T,P}} \rightarrow 0$, le mouvement relatif est décrit par une trajectoire rectiligne classique, et la solution $\tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R})$ dépend *paramétriquement* du \vec{b} et \vec{v} . La variable t , qui est le temps, est reliée aux positions par $Z = vt$, et nous pouvons alors, *paramétriser* la trajectoire \vec{R} selon $\vec{R}(t) = \vec{b} + \vec{v}t$, $\vec{b} \cdot \vec{v} = 0$, qui n'est autre que la relation (2.2).

Afin d'enlever ε_i^T de l'équation (2.24), nous utilisons la transformation de phase triviale

$$\tilde{\chi}(\vec{r}_T, \vec{R}) = \exp(i\varepsilon_i^T t) \tilde{\psi}_i(t) \quad (2.26)$$

pour obtenir finalement

$$i \frac{\partial \tilde{\psi}_i(t)}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Te} + V_{Pe} + V_{PT} \right) \tilde{\psi}_i(t) = \tilde{H} \tilde{\psi}_i(t), \quad (2.27)$$

qui est appelée l'équation eikonale, formellement équivalente à l'équation de Schrödinger dépendant du temps associée à l'approximation semi-classique dans le cas des trajectoires rectilignes uniformes. La résolution de cette équation constitue le point central de notre travail. Nous présenterons dans la suite une résolution détaillée de celle-ci, en utilisant plusieurs techniques numériques (*cf.* chapitre 3).

A partir des équations (2.17) et (2.26), nous constatons, finalement, que la fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r}_T, \vec{R})$ est reliée à la fonction d'onde semi-classique $\tilde{\psi}_i(t)$ par

$$\lim_{R_P \rightarrow \infty} \Psi_i(\vec{r}_T, \vec{R}_P) = \exp(ik_i^P \cdot \vec{R}_P + i\varepsilon_i^T t) \tilde{\psi}_i(t). \quad (2.28)$$

1.3 Fonctions d'onde non-perturbatives

Nous considérons un système collisionnel $P-T$ décrit dans le cadre du traitement du paramètre d'impact par l'équation eikonale (2.27). L'Hamiltonien du système ($T+e$) est

$$H_T = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Te}. \quad (2.29)$$

L'équation de Schrödinger dépendant du temps pour le mouvement non-perturbatif de l'électron dans l'état initial $\varphi_i^T(\vec{r}_T)$ est donnée par

$$H_T \chi_i^T(t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Te} \right) \chi_i^T(t) = i \frac{\partial \chi_i^T(t)}{\partial t}, \quad (2.30)$$

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

et la fonction d'onde non-perturbée correspondante s'exprime sous la forme

$$\chi_i^T(t) = \exp(-i\varepsilon_i^T t) \varphi_i^T(\vec{r}_T). \quad (2.31)$$

Dans le cas du transfert de charge, le projectile P capture l'électron dans un état lié $\varphi_f^P(\vec{r}_P)$. L'électron capturé se meut avec le projectile à la vitesse \vec{v} , et l'Hamiltonien de l'électron dans le champ coulombien créé par le projectile ($P + e$) est

$$H_P = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Pe}(t). \quad (2.32)$$

L'équation de Schrödinger dépendant du temps pour la dynamique de l'électron capturé s'écrit alors

$$H_P \chi_f^P(t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Pe}(t) \right) \chi_f^P(t) = i \frac{\partial \chi_f^P(t)}{\partial t}. \quad (2.33)$$

La solution traduit à la fois la translation du système et son caractère atomique, et est donnée par [Bates1958, Brinkman1930, Takayanagi1952]

$$\chi_f^P(t) = \mathcal{F}(\vec{r}_T, t) \exp(-i\varepsilon_f^P t) \varphi_f^P(\vec{r}_P), \quad (2.34)$$

où le terme

$$\mathcal{F}(\vec{r}_T, t) = \exp(i\vec{v} \cdot \vec{r}_T - i\frac{v^2}{2}t) \quad (2.35)$$

est appelé le facteur de translation électronique (ETF). Ce facteur de phase tient compte du mouvement de translation de l'électron par rapport à l'origine du repère de collision localisé au centre de masse des noyaux de la cible (*cf.* figure 2.2). Si le ETF est négligé dans l'expression de $\chi_f^P(t)$ donnée par l'équation (2.34), la fonction d'onde résultante prend la forme

$$\chi_f^P(t) \longrightarrow \exp(-i\varepsilon_f^P t) \varphi_f^P(\vec{r}_P), \quad (2.36)$$

et satisfait l'équation (2.33) seulement pour la vitesse $v = 0$.

1.4 Résolution de l'équation eikonale

Après avoir simplifié le système de collision étudié, c'est-à-dire en utilisant l'approximation semi-classique, nous présentons maintenant la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Les méthodes de résolutions de celle-ci peuvent s'appliquer à tous les systèmes quantiques atomiques et moléculaires soumis à un champ extérieur dépendant du temps. La première méthode que nous allons présenter est basée sur un

2.1 Traitement du paramètre d'impact

traitement semi analytique qui consiste à développer la fonction d'onde électronique sur une base d'orbitales définies analytiquement. Comme nous allons montrer ci-dessous, ceci permet de transformer l'équation de Schrödinger en un jeu d'équations couplées en temps différentielles pour les coefficients du développement, qui présentent les amplitudes de probabilité pour les différents processus électroniques après collisions. Évidemment, le recours à des méthodes numériques est nécessaire pour résoudre l'ensemble des équations différentielles couplées, afin d'obtenir les amplitudes de probabilité permettant le calcul des sections efficaces intégrales et différentielles.

Tout d'abord, et afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour un Hamiltonien purement électronique, nous utilisons la transformation

$$\tilde{\psi}_i(\vec{r}_T, t) = e^{-i \int_{-\infty}^t V_{PT}(t') dt'} \psi(\vec{r}_T, t'), \quad (2.37)$$

qui permet d'éliminer le terme d'interaction internucléaire² V_{PT} dans l'équation de Schrödinger (2.27). Celle-ci prend alors la forme suivante

$$i \frac{\partial \psi(\vec{r}_T, t)}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Te} + V_{Pe} \right) \psi(\vec{r}_T, t) = H_e \psi(\vec{r}_T, t), \quad (2.38)$$

où H_e est l'Hamiltonien électronique.

Afin de procéder à la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, nous développons la fonction d'onde électronique $\psi(\vec{r}_T, t)$ sur une base bâtie à partir d'états électroniques centrés sur le projectile $\{\varphi_i^P(\vec{r}_P)\}$ et la cible $\{\varphi_i^T(\vec{r}_T)\}$. Ce développement de la fonction d'onde électronique ψ , s'écrit alors

$$\psi(\vec{r}, t) = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_T} a_i^T(t) \chi_i^T(\vec{r}_T, t)}_{\text{excitation}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_P} a_i^P(t) \chi_i^P(\vec{r}_P, t)}_{\text{capture}}, \quad (2.39)$$

où N_T (N_P) est le nombre d'états inclus dans la base sur chacun des partenaires de la collision. La première somme dans l'équation (2.39) décrit l'état initial du système (la diffusion élastique) et l'excitation de la cible, alors que la seconde concerne le processus de capture avec les états du projectile. Les fonctions de base $\chi_i^I(\vec{r}_I, t)$ ($I = T, P$) sont

² Notons que le terme d'interaction internucléaire V_{PT} intervient dans le calcul de sections efficaces différentielles à travers ce qu'on appelle la phase coulombienne (voir la suite).

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

données par les équations (2.31) et (2.34) et s'écrivent sous la forme

$$\begin{cases} \chi_i^T(\vec{r}_T, t) = e^{-i\varepsilon_i^T t} \varphi_i^T(\vec{r}_T) \\ \chi_i^P(\vec{r}_P, t) = e^{-i\varepsilon_i^P t} \varphi_i^P(\vec{r}_P) \mathcal{F}(\vec{r}_T, t) \end{cases} \quad (2.40)$$

où nous avons choisi la cible T comme origine du repère pour la collision. Notons que le choix de ce référentiel est uniquement guidé par la simplicité d'une représentation de la collision de telle sorte que la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps est indépendante de ce choix. Pour cela l'introduction de l'ETF $\mathcal{F}(\vec{r}_T, t)$ (*cf.* l'équation (2.35)) est nécessaire permettant d'assurer l'invariance galiléenne. Les états électroniques du projectile $\{\varphi_i^P(\vec{r}_P)\}$ et de la cible $\{\varphi_i^T(\vec{r}_T)\}$ sont décrits par des combinaisons de fonctions gaussiennes et s'expriment sous la forme

$$\varphi_i^I(\vec{r}_I) = \sum_{i=1}^{N_I} c_i^I G_{\alpha_i, l_i, m_i}(\vec{r}_I) \quad (I = T, P) \quad (2.41)$$

où les coefficients c_i^T (c_i^P) sont obtenus par diagonalisation de l'Hamiltonien de la cible (projectile) sur une base de fonctions gaussiennes. Celles-ci sont définies en coordonnées sphériques par

$$G_{\alpha, l, m}(\vec{r}) = Y_{l, m}(\vec{r}) r^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.42)$$

avec les harmoniques sphériques $Y_{l, m}(\vec{r})$ où l et m représentent respectivement les nombres quantiques secondaire et magnétique.

En substituant le développement de la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ (2.39) dans l'équation de Schrödinger dépendant du temps (2.38), nous obtenons le système d'équations différentielles couplées pour les coefficients du développement $a_i^I(t)$ ($I = T, P$). Celui-ci prend la forme matricielle

$$i\mathbf{S}\dot{\mathbf{a}} = \mathbf{M}\mathbf{a} , \quad (2.43)$$

où \mathbf{a} est la matrice colonne des coefficients du développement, $\dot{\mathbf{a}}$ celle de leurs dérivées par rapport au temps. La matrice de couplage est définie par

2.1 Traitement du paramètre d'impact

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \begin{array}{ccc|ccc} M_{11}^{TT} & \cdots & M_{1N_T}^{TT} & M_{11}^{TP} & \cdots & M_{1N_P}^{TP} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ M_{N_T 1}^{TT} & \cdots & M_{N_T N_T}^{TT} & M_{N_T 1}^{TP} & \cdots & M_{N_T N_P}^{TP} \end{array} \\ \begin{array}{ccc|ccc} M_{11}^{PT} & \cdots & M_{1N_T}^{PT} & M_{11}^{PP} & \cdots & M_{1N_P}^{PP} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ M_{N_P 1}^{PT} & \cdots & M_{N_P N_T}^{PT} & M_{N_P 1}^{PP} & \cdots & M_{N_P N_P}^{PP} \end{array} \end{pmatrix}$$

où les éléments de matrice de couplage $M_{i,j}$ sont donnés par

$$\begin{aligned} M_{ij}^{TT} &= \langle \phi_i^T | H_e - \varepsilon_i^T | \phi_j^T \rangle e^{-i(\varepsilon_j^T - \varepsilon_i^T)t} \\ M_{ij}^{PP} &= \langle \phi_i^P | H_e - \varepsilon_i^P | \phi_j^P \rangle e^{-i(\varepsilon_j^P - \varepsilon_i^P)t} \\ M_{ij}^{TP} &= \langle \phi_i^T | (H_e - \varepsilon_i^P) e^{i\vec{v} \cdot \vec{r}} | \phi_j^P \rangle e^{-i(\varepsilon_j^P - \varepsilon_i^T + \frac{v^2}{2})t} \\ M_{ij}^{PT} &= \langle \phi_i^P | e^{-i\vec{v} \cdot \vec{r}} (H_e - \varepsilon_i^T) | \phi_j^T \rangle e^{-i(\varepsilon_j^T - \varepsilon_i^P - \frac{v^2}{2})t} . \end{aligned} \quad (2.44)$$

De même, la matrice de recouvrement est donnée par

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \begin{array}{ccc|ccc} S_{11}^{TT} & \cdots & S_{1N_T}^{TT} & S_{11}^{TP} & \cdots & S_{1N_P}^{TP} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{N_T 1}^{TT} & \cdots & S_{N_T N_T}^{TT} & S_{N_T 1}^{TP} & \cdots & S_{N_T N_P}^{TP} \end{array} \\ \begin{array}{ccc|ccc} S_{11}^{PT} & \cdots & S_{1N_T}^{PT} & S_{11}^{PP} & \cdots & S_{1N_P}^{PP} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{N_P 1}^{PT} & \cdots & S_{N_P N_T}^{PT} & S_{N_P 1}^{PP} & \cdots & S_{N_P N_P}^{PP} \end{array} \end{pmatrix}$$

avec les éléments de matrice $S_{i,j}$

$$\begin{aligned} S_{ij}^{TT} &= \langle \phi_i^T | \phi_j^T \rangle e^{-i(\varepsilon_j^T - \varepsilon_i^T)t} \\ S_{ij}^{PP} &= \langle \phi_i^P | \phi_j^P \rangle e^{-i(\varepsilon_j^P - \varepsilon_i^P)t} \\ S_{ij}^{TP} &= \langle \phi_i^T | e^{i\vec{v} \cdot \vec{r}} \phi_j^P \rangle e^{-i(\varepsilon_j^P - \varepsilon_i^T)t} \\ S_{ij}^{PT} &= \langle \phi_i^P | e^{-i\vec{v} \cdot \vec{r}} \phi_j^T \rangle e^{-i(\varepsilon_j^T - \varepsilon_i^P - \frac{v^2}{2})t} . \end{aligned} \quad (2.45)$$

1.5 Amplitudes de probabilité

Les éléments de matrice de couplage (2.44) et de recouvrement (2.45) sont évalués numériquement [Hansen1990, Hansen1992], et la résolution de l'ensemble des équations

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

différentielles couplées (2.43) est effectuée par la méthode prédicteur-correcteur présentée au chapitre 3 pour une vitesse v , un paramètre d'impact b , une orientation de la molécule (θ_m, ϕ_m) (s'il s'agit d'une cible moléculaire) et un état initial i centré sur la cible, suivant notre convention

$$a_k^I(t \rightarrow -\infty) = \delta_{ki} . \quad (2.46)$$

Un processus quelconque $i \rightarrow f$ est caractérisé alors, pour un paramètre d'impact b , une vitesse v dans le cas des collisions ion-atome, par une probabilité définie par

$$P_{fi}(b, v) = | a_f^I(b, v, t \rightarrow +\infty) |^2 , \quad (2.47)$$

alors que dans le cas des collisions ion-molécule et en tenant compte de l'orientation (θ_m, ϕ_m) (cf. figure 2.3-b)), la probabilité est définie par

$$P_{fi}(b, v, \theta_m, \phi_m) = | a_f^I(b, v, \theta_m, \phi_m, t \rightarrow +\infty) |^2 . \quad (2.48)$$

Notons que les coefficients $a_f^I(t)$ ne peuvent être considérés comme amplitude de probabilité qu'asymptotiquement ($t \rightarrow \pm\infty$), limites pour lesquelles les états de la base sont orthogonaux (cible et projectile infiniment séparés). En effet, pour un temps t fini, les états centrés sur la cible et le projectile ne sont pas orthogonaux ; au contraire, ils se recouvrent et les a_f^I ne sont que les coefficients d'un développement sur un ensemble de fonctions d'onde (que l'on nomme "base" par abus de langage). Ces amplitudes sont obtenues en projetant l'état du projectile ou de la cible, selon le processus électronique, sur le développement de la fonction d'onde $\psi(t)$ après la collision

$$a_f^I(t) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \begin{cases} \langle \chi_f^P(t) | \psi(t) \rangle & \text{capture} \\ \langle \chi_f^T(t) | \psi(t) \rangle & \text{excitation ou processus élastique} \end{cases} \quad (2.49)$$

où les fonctions d'onde finales $\chi_f^I(t)$ ($I = P, T$) sont données en (2.40).

C'est cette expression qui va nous permettre dans la suite, d'évaluer les sections efficaces, l'amplitude de diffusion et finalement les sections efficaces différentielles.

1.6 Sections efficaces intégrales

Les sections efficaces d'un processus électronique peuvent être calculées directement à partir des amplitudes de probabilité (2.49) provenant de la résolution de l'équation de

Schrödinger dépendant du temps. Nous donnons l'expression de celles-ci dans le cas des collisions ion-atome et ion-molécule.

1.6.1 Collisions ion-atome

Dans le cadre général des collisions ion-atome, la section efficace intégrale ne dépend que de la vitesse d'impact v . L'axe z des quantifications étant définie parallèle à la vitesse \vec{v} (cf. figure 2.3-a)), les collisions ion-atome présentent alors une symétrie cylindrique. La section efficace d'un processus $i \rightarrow f$ s'exprime alors sous la forme

$$\sigma_{fi}(v) = 2\pi \int_0^\infty b db P_{fi}(b). \quad (2.50)$$

Notons que la section efficace pour un processus considéré dans son ensemble (par exemple, capture totale), est la somme des sections efficaces pour chaque transition électronique concernée. Dans ce contexte, et dans le cadre des collisions $He^{2+} - He$, nous traiterons au chapitre 6 les sections efficaces de capture et transfert-excitation vers des niveaux n d'énergies définies, sommées sur les états lm correspondants.

1.6.2 Collisions ion-molécule

Dans le cadre des collisions ion-molécule, le traitement est plus complexe que celui dans les collisions ion-atome. Ceci est en raison de la perte de la symétrie cylindrique. Ce traitement nécessite en effet, la prise en compte des degrés de liberté supplémentaires liées à la position relative des noyaux de la cible, également vis-à-vis de la trajectoire du projectile. On définit la section efficace pour une orientation θ_m par l'intégration des probabilités $P_{fi}(b, \theta_m, \phi_m)$ sur $\vec{b}(b, \phi_b)$.

$$\sigma_{fi}(v, \theta_m) = \int_0^{2\pi} \phi_b \int_0^{b_{max}} b db P_{fi}(b, \theta_m, \phi_m), \quad (2.51)$$

de telle sorte que les sections efficaces différentielles en angle d'orientation θ_m s'écrivent

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d \cos \theta_m} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_m \int b db d\phi_b P_{fi}(b, \theta_m, \phi_m). \quad (2.52)$$

Dans l'application aux collisions $H^+ - H_2^+$ (traités au chapitre 4), des sections efficaces totales et différentielles en angle θ_m seront présentées.

Après avoir déterminé les sections efficaces intégrales, passons à présent à évaluer l'amplitude de diffusion qui permet de calculer les sections efficaces différentielles.

2 Diffusion élastique et inélastique

La diffusion du projectile sur la cible, qui se trouve dans son état fondamental, modifie la direction du mouvement relatif entre les deux partenaires de la collision de telle sorte que les sections efficaces différentielles en angle de diffusion θ s'étendent sur une gamme plus ou moins importante de θ , selon la valeur de la vitesse v . Néanmoins, pour le domaine de vitesse de collision que nous considérons, la diffusion n'est significative qu'à petits angles de diffusion (moins de quelques degrés). Bien entendu, dans le cadre du traitement du paramètre d'impact, et au cours d'un tel processus, le transfert d'énergie entre le projectile et la cible est négligeable. Le mouvement relatif entre le projectile et la cible étant caractérisé initialement par le vecteur d'onde \vec{k}_i^P , la diffusion dans une direction (θ, ϕ) est définie par un vecteur d'onde $\vec{k}_f^P = (k_f^P, \theta, \phi)$, et le module du moment relatif n'est donc pas modifié (*i.e* $k_i^P \simeq k_f^P$).

Notons que dans le cadre de l'approche semi-classique, l'approximation eikonale ne peut être faite que si

$$k_i^P b \gg 1 \text{ et } k_i^P \approx k_f^P, \quad (2.53)$$

ce qui implique que l'angle de diffusion soit faible, c'est-à-dire

$$\theta = \cos^{-1}(\vec{k}_i^P, \vec{k}_f^P) \ll 1. \quad (2.54)$$

Afin d'évaluer l'amplitude de diffusion, nous présentons le système collisionnel dans une approximation asymptotique, et les fonctions d'onde stationnaires et asymptotiques du système considéré dans un cadre général.

2.1 Hamiltonien et approximation asymptotique

Nous suivons les notations décrites dans la section 1.2.2. Nous pouvons réécrire l'Hamiltonien total H dans le cas des collisions ion-atome comme dans le cas des collisions ion-molécule sous la forme

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2\mu_i} \nabla_{\vec{R}_P}^2 - \frac{1}{2\mu_T} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Pe} + V_{Te} + V_{PT} \\ &= -\frac{1}{2\mu_f} \nabla_{\vec{R}_T}^2 - \frac{1}{2\mu_P} \nabla_{\vec{r}_P}^2 + V_{Pe} + V_{Te} + V_{PT}. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Notons que lors d'une collision entre un projectile P et une cible T , deux situations

2.2 Diffusion élastique et inélastique

physiques principales (avant et après la collision) sont nécessaires à mettre en œuvre. En effet, avant l'interaction, l'électron est lié à la cible T (cf. figure 2.4), l'Hamiltonien du système $(T + e)$ est donné par

$$h_T = -\frac{1}{2\mu_T} \nabla_{\vec{r}_T}^2 + V_{Te}, \quad (2.56)$$

et les fonctions d'onde $\varphi_n^T(\vec{r}_T)$ correspondants satisfont l'équation de Schrödinger

$$(h_T - \varepsilon_n^T) \varphi_n^T(\vec{r}_T) = 0 \quad (2.57)$$

où ε_n^T sont les énergies de la cible T . L'électron est associé en effet, à la cible T et le projectile P se situe asymptotiquement de ce système ($R_P \rightarrow \infty$). L'Hamiltonien³ h_i (voie de réaction initiale) peut être obtenu en faisant tendre R_P vers l'infini dans l'Hamiltonien total H donné par l'équation (2.55) (voir [Newton1982] p471)

$$h_i = \lim_{R_P \rightarrow \infty} H = -\frac{1}{2\mu_i} \nabla_{\vec{R}_P}^2 + h_T. \quad (2.58)$$

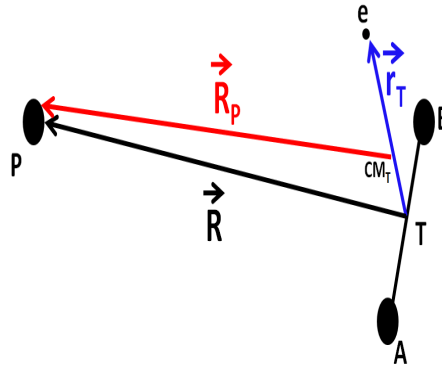


Figure 2.4 – Schéma du système avant la collision (après s'il s'agit d'excitation où l'électron reste lié à la cible T). CM_T : est le centre de masse de $(T + e)$.

Dans le cas d'une capture, après l'interaction, l'électron actif est associé au projectile P (cf. figure 2.5). L'Hamiltonien du système $(P + e)$ s'exprime

$$h_P = -\frac{1}{2\mu_P} \nabla_{\vec{r}_P}^2 + V_{Pe}, \quad (2.59)$$

3. S'il s'agit d'excitation, l'électron est toujours associé à la cible i.e $h_i = h_f$, sinon l'électron est lié au projectile, ce qui correspond à la capture électronique.

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

et les fonctions d'onde $\varphi_n^P(\vec{r}_P)$ satisfont l'équation de Schrödinger

$$(h_P - \varepsilon_n^P)\varphi_n^P(\vec{r}_P) = 0 , \quad (2.60)$$

où ε_n^P sont les énergies du projectile P .

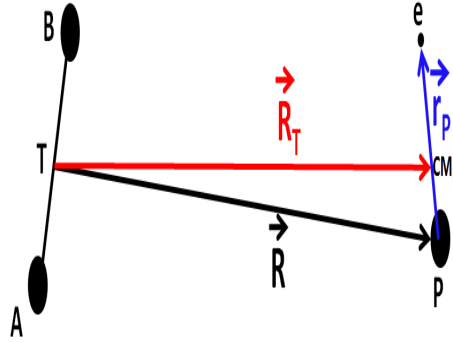


Figure 2.5 – Schéma après la collision s'il s'agit de capture où l'électron est lié au projectile P . CM_P : est le centre de masse de $(P + e)$.

Notons qu'après l'interaction, l'Hamiltonien h_f (voie de réaction finale) s'écrit sous la forme

$$h_f = \lim_{R_T \rightarrow \infty} H = -\frac{1}{2\mu_f} \nabla_{\vec{R}_T}^2 + h_P , \quad (2.61)$$

où le terme d'interaction projectile-cible est négligé, puisque la distance $P - T$ est infinie. En vertu de (2.58) et (2.61), l'Hamiltonien total H peut être décomposé en

$$\begin{aligned} H &= h_i + V_i \\ &= h_f + V_f , \end{aligned} \quad (2.62)$$

avec les énergies potentielles : dans la voie initiale

$$V_i = V_{PT} + V_{Pe} , \quad (2.63)$$

et dans la voie finale

$$V_f = V_{PT} + V_{Te} . \quad (2.64)$$

2.2 Fonctions d'onde stationnaires

Les fonctions d'onde stationnaires initiale⁴ Φ_i et finale⁵ Φ_f sont solutions d'équations de Schrödinger

$$\begin{cases} (h_i - E)\Phi_i(\vec{R}_P, \vec{r}_T) = 0 \\ (h_f - E)\Phi_f(\vec{R}_T, \vec{r}_P) = 0 \end{cases} \quad (2.65)$$

et sont donnés par

$$\begin{cases} \Phi_i(\vec{R}_P, \vec{r}_T) = \exp(i\vec{k}_i^P \cdot \vec{R}_P) \varphi_i^T(\vec{r}_T) \\ \Phi_f(\vec{R}_T, \vec{r}_P) = \exp(i\vec{k}_f^T \cdot \vec{R}_T) \varphi_f^P(\vec{r}_P) \end{cases} \quad (2.66)$$

où \vec{k}_i^P est l'impulsion incidente (*i.e* le moment du projectile P relatif à la cible dans l'état initial $\varphi_i^T(\vec{r}_T)$), et \vec{k}_f^T définit l'impulsion finale (*i.e* le moment du système $(P + e)$ dans l'état final $\varphi_f^P(\vec{r}_P)$).

En substituant les équations (2.58) et (2.61) dans l'expression (2.65), nous obtenons

$$\left(-\frac{1}{2\mu_i} \nabla_{\vec{R}_P}^2 + h_T - E \right) \Phi_i(\vec{R}_P, \vec{r}_T) = 0. \quad (2.67)$$

En tenant compte de l'expression de la fonction d'onde Φ_i donnée par (2.66), l'équation (2.67) prend la forme

$$\left(\frac{(k_i^P)^2}{2\mu_i} - (E - \varepsilon_i^T) \right) \varphi_i^T(\vec{r}_T) = 0. \quad (2.68)$$

Ceci impose que l'excitation de la cible T ($\varphi_i^T(\vec{r}_T) \rightarrow \varphi_n^T(\vec{r}_T)$) ne peut avoir lieu que si

$$E - \varepsilon_n^T \geq 0, \quad (2.69)$$

de même, le projectile P peut capturer l'électron dans l'état lié $\varphi_f^P(\vec{r}_P)$ ($\varphi_f^P(\vec{r}_P) \leftarrow \varphi_n^T(\vec{r}_T)$) à condition que

$$E - \varepsilon_f^P \geq 0. \quad (2.70)$$

4. L'indice i dans Φ_i symbolise les nombres quantiques qui caractérisent l'état initial centré sur la cible.

5. De même l'indice f dans Φ_f représente les nombres quantiques qui caractérisent l'état de capture.

La conservation d'énergie s'écrit

$$E = \frac{(k_i^P)^2}{2\mu_i} + \varepsilon_i^T = \frac{(k_n^P)^2}{2\mu_i} + \varepsilon_n^T \quad \text{pour l'excitation de la cible} \quad (2.71)$$

$$E = \frac{(k_i^P)^2}{2\mu_i} + \varepsilon_i^T = \frac{(k_f^T)^2}{2\mu_f} + \varepsilon_f^P \quad \text{pour la capture électronique} \quad (2.72)$$

où ε_i^T , ε_n^T et ε_f^P représentent les énergies électroniques quand l'électron actif est associé à la cible T avant et après la collision, et au projectile P respectivement. Ici \vec{k}_n^P est l'impulsion du projectile P relatif à la cible ($T + e$) dans un état excité $\varphi_n^T(\vec{r}_T)$.

2.3 Fonctions d'onde asymptotiques

Dans la théorie de la diffusion, la forme asymptotique de la fonction d'onde de diffusion Ψ_i définit l'amplitude de diffusion. Suivant le processus considéré, la forme asymptotique de Ψ_i solution de l'équation de Schrödinger (2.16) peut s'écrire sous plusieurs formes (voir par exemple [Joachain1987]) :

$$\Psi_i \xrightarrow{R_P \rightarrow \infty} \underbrace{\varphi_i^T(\vec{r}_T) \exp(i\vec{k}_i^P \cdot \vec{R}_P)}_{(1)} + \underbrace{\sum_{n \text{ excitation}} \varphi_n^T(\vec{r}_T) \frac{\exp(ik_n^P R_P)}{R_P} f_{ni}(\Omega_T)}_{(2)} \quad (2.73)$$

$$\Psi_i \xrightarrow{R_T \rightarrow \infty} \underbrace{\sum_{m \text{ capture}} \varphi_m^P(\vec{r}_P) \frac{\exp(ik_m^T R_T)}{R_T} f_{mi}(\Omega_P)}_{(3)} . \quad (2.74)$$

Le terme (1) décrit l'état initial du système, où le mouvement relatif entre la cible et le projectile est décrit par l'onde plane $\exp(i\vec{k}_i^P \cdot \vec{R}_P)$, et la fonction d'onde électronique $\varphi_i^T(\vec{r}_T)$ est centrée sur la cible. Les termes (2) et (3) décrivent les comportements asymptotiques du système après la collision. En effet, le terme (2) est associé au processus d'excitation de l'électron qui reste lié à la cible T , et d'une façon implicite, au processus d'ionisation⁶. Le terme (3) est relatif au processus de capture électronique. Les ondes sphériques $\frac{\exp(ik_n^P R_P)}{R_P}$ et $\frac{\exp(ik_m^T R_T)}{R_T}$ décrivent la diffusion des partenaires de la collision, une fois multipliées par les grandeurs $f_{ki}(\Omega_I)$ qui dépendent de la direction de la diffusion. Les termes $f_{ki}(\Omega_I)$ représentent les amplitudes de diffusion pour un processus donné et permettent d'évaluer les sections efficaces différentielles

6. Ce processus peut être vu comme une excitation de l'électron vers le continuum.

La suite du chapitre décrit le lien entre l'amplitude de diffusion et l'amplitude de probabilité définie dans l'approximation semi-classique⁷. Cette dernière, bien que basée sur un modèle classique de trajectoire rectiligne, permet donc d'évaluer des sections efficaces différentielles, grandeurs accessibles également à l'expérience, à la différence de probabilité $P(b)$.

2.4 Amplitude de diffusion

L'amplitude de diffusion pour la capture de l'électron de l'état initial $\varphi_i^T(\vec{r}_T)$ vers l'état final $\varphi_m^P(\vec{r}_P)$ s'exprime sous la forme

$$f_{fi}(\Omega) = -\frac{\mu_f}{2\pi} \langle \phi_f | V_f | \Psi_i \rangle , \quad (2.75)$$

où V_f est le potentiel dans la voie de sortie (pour la capture, c'est-à-dire entre T et $(P+e)$) (cf. expression 2.64). Dans cette équation, Ψ_i est la solution générale de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (2.38) et peut s'écrire à l'aide des équations (2.28) et (2.37) sous la forme indépendante asymptotique

$$\Psi_i(\vec{R}_P, \vec{r}_T) \xrightarrow{R_P \rightarrow \infty} \exp \left[i \left(\vec{k}_i^P \cdot \vec{R}_P + \varepsilon_i^T t - \int_{-\infty}^{+\infty} V_{PT} dt \right) \right] \psi(\vec{r}_T, t) , \quad (2.76)$$

et ϕ_f est l'état final (voir l'équation (2.66))

$$\phi_f(\vec{R}_T, \vec{r}_P) = \exp(i\vec{k}_f^T \cdot \vec{R}_T) \varphi_f(\vec{r}_P) . \quad (2.77)$$

En substituant les équations (2.76) et (2.77) dans l'expression (2.75), et en tenant compte du fait que $\vec{R}_P \rightarrow \vec{R}$, l'amplitude de diffusion s'écrit en représentation intégrale comme

$$f_{fi}(\Omega) = -\frac{\mu_f}{2\pi} \int d\vec{R} e^{i(\vec{k}_i^P \cdot \vec{R}_P - \vec{k}_f^T \cdot \vec{R}_T)} e^{i\varepsilon_i^T t} e^{-i \int_{-\infty}^{+\infty} V_{PT} dt} \langle \varphi_f(\vec{r}_P) | V_f | \psi_i(\vec{r}_T, t) \rangle_{\vec{r}_T} . \quad (2.78)$$

On montre que

$$\vec{k}_i^P \cdot \vec{R}_P - \vec{k}_f^T \cdot \vec{R}_T \approx -\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{b} - \vec{v} \cdot \vec{r} + \varepsilon_f^P t - \varepsilon_i^T t + \frac{v^2}{2} t , \quad (2.79)$$

⁷ Nous décrivons cette relation dans le cas du processus de capture que nous considérons dans la suite de cette thèse. Pour l'excitation, une démonstration équivalente peut être évidemment faite.

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

où $\vec{k}_{f\perp}$ est la projection du vecteur d'onde k_f^P sur le plan (b, ϕ_b) perpendiculaire à k_i^P (cf. figure 2.6).

On peut alors réécrire l'amplitude de diffusion sous la forme

$$f_{fi}(\Omega) = -\frac{\mu_f}{2\pi} \int d\vec{R} e^{-i\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{b}} e^{-i \int_{-\infty}^{+\infty} V_{PT} dt} \underbrace{\langle e^{i(\vec{v} \cdot \vec{r} - \frac{v^2}{2} t - \varepsilon_f^P t)} \varphi_f(\vec{r}_P) | V_f | \psi_i(\vec{r}_T, t) \rangle}_{\chi_f^P(t)} \quad (2.80)$$

où la fonction d'onde $\chi_f^P(t)$ est explicitée dans l'expression (2.34). En posant $Z = vt$, l'amplitude de diffusion se réécrit en coordonnées cylindriques $\vec{R}(b, \phi_b, Z)$ (cf. figure 2.1)

$$f_{fi}(\Omega) = -\frac{\mu_f v}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_b \int_0^\infty b db e^{-i\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{b}} e^{-i\varphi^{PT}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \chi_f^P(t) | V_f | \psi_i(\vec{r}_T, t) \rangle, \quad (2.81)$$

où φ^{PT} est la phase coulombienne liée à la répulsion internucléaire

$$\varphi^{PT} = \int_{-\infty}^{+\infty} V_{PT} dt. \quad (2.82)$$

Le terme $\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \chi_f^P(t) | V_f | \psi_i(\vec{r}_T, t) \rangle$ est défini comme suivant

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \chi_f^P(t) | V_f | \psi_i(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \chi_f^P(t) | H | \psi_i(t) \rangle - \langle \chi_f^P(t) | h_f | \psi_i(t) \rangle \\ &= -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \chi_f^P(t) | \frac{\partial \psi_i(t)}{\partial t} \rangle - \langle \frac{\partial \chi_f^P(t)}{\partial t} | \psi_i(t) \rangle \\ &= -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{\partial}{\partial t} \langle \chi_f^P(t) | \psi_i(t) \rangle \\ &= -i \left[\lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \chi_f^P(t) | \psi_i(t) \rangle - \lim_{t \rightarrow -\infty} \langle \chi_f^P(t) | \psi_i(t) \rangle \right] \end{aligned} \quad (2.83)$$

avec le fait que

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \langle \chi_f^P(t) | \psi_i(t) \rangle = \delta_{fi} \quad (2.84)$$

qui s'annule sauf dans le cas où la diffusion est élastique. D'après l'expression (2.49),

2.2 Diffusion élastique et inélastique

$\lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \chi_f^P(t) | \psi_i(t) \rangle$ n'est autre que les amplitudes de probabilité : solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Et donc,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \chi_f^P(t) | V_f | \psi_i(t) \rangle = -i \left[a_{fi}(\vec{b}, \vec{v}, t \rightarrow +\infty) - \delta_{fi} \right]. \quad (2.85)$$

Finalement, nous obtenons la forme générale de l'amplitude de diffusion

$$f_{fi}(\Omega) = -\frac{\mu_f v}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_b \int_0^\infty b db e^{-i\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{b}} e^{-i\varphi^{PT}} (a_{fi}(\vec{b}, \vec{v}, t \rightarrow +\infty) - \delta_{fi}) \quad (2.86)$$

en fonction des amplitudes de probabilité a_{fi} .

Nous définissons le vecteur de transfert de moment \vec{k} (cf. figure 2.6)

$$\vec{k} = \vec{k}_f^P - \vec{k}_i^P, \quad (2.87)$$

celui-ci pouvant être décomposé en une partie transverse $\vec{k}_{f\perp}$, et une partie parallèle $\vec{k}_{f\parallel}$ à l'axe (OZ)

$$\vec{k} = \vec{k}_{f\perp} + \vec{k}_{f\parallel}. \quad (2.88)$$

D'après la figure 2.6, les vecteurs \vec{b} et $\vec{k}_{f\perp}$ peuvent s'exprimer respectivement comme

$$\vec{b} = \begin{pmatrix} b \cos \phi_b \\ b \sin \phi_b \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.89)$$

$$\vec{k}_{f\perp} = \begin{pmatrix} k_{f\perp} \cos \phi \\ k_{f\perp} \sin \phi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.90)$$

de telle sorte que

$$\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{b} = k_{f\perp} b \cos(\phi - \phi_b). \quad (2.91)$$

Dans le domaine de vitesse considérée, les angles de diffusion sont généralement très petits ($\theta < 1^\circ$), et le moment transféré est purement transverse et de module approché par

$$k_{f\perp} = k = 2k_i^P \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.92)$$

de telle sorte que

$$\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{b} = 2k_i^P b \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos(\phi - \phi_b). \quad (2.93)$$

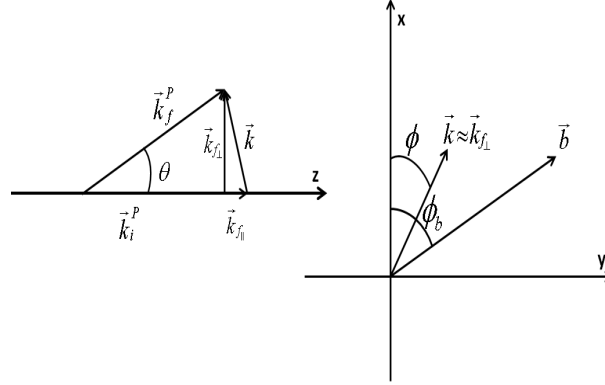


Figure 2.6 – A gauche, représentation du vecteur du moment de transfert \vec{k} ainsi que ses composantes transverse $\vec{k}_{f\perp}$ et parallèle $\vec{k}_{f\parallel}$ dans le plan défini par l'axe Z et le vecteur \vec{k}_f^P . A droite, représentation des angles azimutaux ϕ et ϕ_b , dans le plan XY .

En conclusion, l'équation (2.86) démontre que l'amplitude de diffusion, grandeur quantique, peut être obtenue à partir des amplitudes de probabilité, grandeurs semi-classiques. Une démonstration plus générale peut être trouvée dans [McDowell1970, Bransden1992].

2.5 Sections efficaces différentielles

Les sections efficaces différentielles en angle de diffusion permettent d'accéder à une information détaillée de la collision, dont l'analyse entraîne une compréhension approfondie de la dynamique collisionnelle du système considéré. Ces sections différentielles sont calculées directement à partir des amplitudes de diffusion (2.86), de telle sorte que nous pouvons les évaluer dans les cas des collisions ion-atome et ion-molécule.

Les sections efficaces différentielles pour une diffusion élastique ou une transition inélastique d'un état initial i vers un état final f est

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\Omega} = |f_{fi}(\Omega)|^2 . \quad (2.94)$$

Nous distinguons alors dans la suite cette grandeur physique pour les collisions ion-atome et ion-molécule.

2.5.1 Collisions ion-atome

Dans les collisions ion-atome, où une représentation schématique de la diffusion du projectile sur une cible atomique est donnée en figure 2.7, l'amplitude de diffusion semi-classique (2.86) peut être réduit à une intégrale unidimensionnelle.

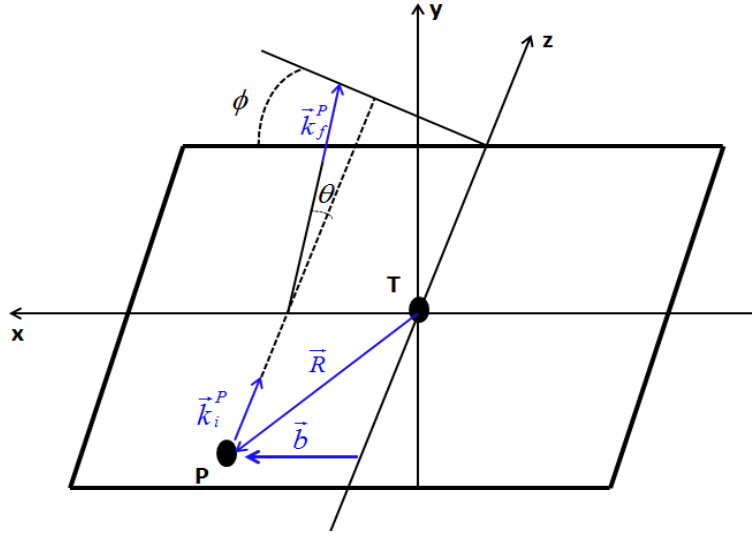


Figure 2.7 – Schéma de collisions ion-atome. Les vecteurs d'onde \vec{k}_i^P et \vec{k}_f^P sont les vecteurs de moment initial et final du projectile. Après la collision le projectile est défini par les angle de diffusion (θ, ϕ) . \vec{b} est le vecteur de paramètre d'impact.

En effet, il est facile de montrer que l'amplitude de probabilité a_{fi} dépend de l'angle azimutale ϕ_b (cf. figure 2.1) suivant la forme suivante

$$a_{fi}(\vec{b}, \vec{v}, t \rightarrow +\infty) = e^{-i(m_f - m_i)\phi_b} c_{fi}(b, v, t \rightarrow +\infty), \quad (2.95)$$

où m_f (m_i) est le nombre quantique magnétique de l'état final (initial), et l'amplitude de probabilité c_{fi} est indépendant de l'angle azimutale ϕ_b .

L'amplitude de diffusion (2.86) peut alors être réécrite sous la forme

$$f_{fi}(\Omega) = -\frac{\mu_f v}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_b e^{-i[k_{f\perp} b \cos(\phi_b - \phi) + (m_f - m_i)\phi_b]} \int_0^\infty b db e^{-i\varphi^{PT}} \left(c_{fi}(b, v, t \rightarrow +\infty) - \delta_{fi} \right). \quad (2.96)$$

En utilisant l'intégrale définie suivante

$$\int_0^{2\pi} d\alpha e^{-i[z \cos(\alpha - \beta) + n\alpha]} = 2\pi i^{-|n|} e^{-in\beta} J_{|n|}(z), \quad \text{valabe pour } n \text{ entier}, \quad (2.97)$$

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

où J_n est une fonction de Bessel d'ordre n . Nous obtenons la forme finale de l'amplitude de diffusion pour ion-atome

$$f_{fi}(\Omega) = \mu_f v (-i)^{|m_f - m_i| + 1} e^{-i(m_f - m_i)\phi} \int_0^\infty b db J_{|m_f - m_i|} (2k_i^P b \sin \frac{\theta}{2}) e^{-i\varphi^{PT}} (c_{fi}(b, v) - \delta_{fi}), \quad (2.98)$$

où la phase coulombienne φ^{PT} pour ion-atome se réduit à

$$\varphi^{PT} = -4 \frac{Z_P Z_T}{v} \ln b. \quad (2.99)$$

2.5.2 Collisions ion-molécule

Dans le cas ion-molécule, les degrés de liberté supplémentaires de la cible, c'est-à-dire l'orientation (θ_m, ϕ_m) , brise la symétrie cylindrique qui existe dans le cas atomique. Dans ce cas et afin de calculer la dépendance azimutale, nous avons fixé le plan de collision et fait tourner la molécule autour de l'axe Z pour chaque angle d'orientation θ_m (cf. la figure 2.8).

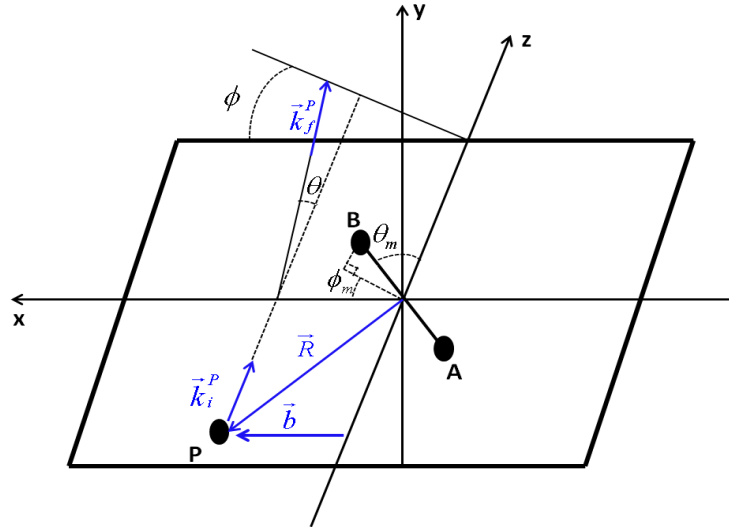


Figure 2.8 – Même schéma que mais pour les collisions ion-molécule, où les angles θ_m et ϕ_m définissent les orientations de la cible moléculaire d'axe internucléaire R_{AB} .

Par conséquent, les intégrations sur les angles ϕ_b et ϕ_m sont équivalentes. L'amplitude de diffusion (2.86) prend, donc la forme finale suivante

$$f_{fi}(\Omega) = -\frac{\mu_f v}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_m \int_0^\infty b db e^{-i\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{b}} e^{-i\varphi^{PT}} (a_{fi}(\vec{b}, \vec{v}, \phi_m, \theta_m, t \rightarrow +\infty) - \delta_{fi}), \quad (2.100)$$

2.2 Diffusion élastique et inélastique

où la phase coulombienne, dans le cas des collisions ion-molécule, peut s'exprimer dans le cas d'une molécule homonucléaire par

$$\varphi^{PT} = -\frac{Z_P Z_A}{v} \ln \left\{ \left(b^2 - \frac{R_{AB}^2}{4} \sin^2 \theta_m \cos^2 2\phi_m \right)^2 + \frac{R_{AB}^2}{4} \sin^2 \theta_m \sin^2 2\phi_m \right\}, \quad (2.101)$$

Dans l'approximation soudaine que nous considérons, la section efficace différentielle dépend aussi de la distance internucléaire. En toute rigueur, une moyenne sur la distribution vibrationnelle devrait être faite : dans la suite, nous utilisons l'approximation de Frank-Condon pour laquelle seule la distance d'équilibre sera considérée.

Chapitre 2. Approche semi-classique dans les collisions ion-atome/molécule

Chapitre 3

Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

A) Systèmes stationnaires

1 Introduction

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la mécanique quantique, et sa résolution demeure un défi majeur intervenant dans de nombreux calculs de physique atomique et moléculaire. Il n'est possible de résoudre analytiquement cette équation que pour quelques cas extrêmement rare [Kerner1958]. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de faire appel à des approches et/ou méthodes numériques de résolution. La plus utilisée depuis la naissance de la mécanique quantique est sans doute la méthode variationnelle [Tannoudji1973, Gottlieb1977] qui requiert l'évaluation des éléments de matrice de l'Hamiltonien décrivant le système étudié. Cette méthode présente souvent l'avantage de fournir des résultats précis à l'aide d'une base contenant peu de fonctions pour autant que ces dernières soient bien choisies, c'est-à-dire en accord avec les propriétés du système. L'inconvénient majeur de la méthode provient de la difficulté liée au calcul des éléments de matrice du potentiel, lorsque les fonctions de base prennent une forme compliquée. C'est la raison pour laquelle se sont développées ces dernières décennies des méthodes d'approximation sur réseau basées sur l'approche variationnelle, à savoir les méthodes à

variables discrétisées (DVR : discrete variable representation) [Light1985] et la méthode des réseaux de Lagrange [Baye1986].

La résolution numérique impose également de discrétiser le domaine spatial. On optera d'une part pour une technique standard, à savoir les différences finies [Abramowitz1972], et d'autre part, pour la méthode variationnelle des réseaux de Lagrange [Baye1986], sachant que cette dernière a déjà fait ses preuves pour la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire [Hesse1999].

Les récents progrès des performances des ordinateurs ont permis la mise en œuvre de méthodes de calcul qu'ils n'étaient pas concevables d'envisager auparavant. Ces méthodes numériques permettent notamment d'effectuer une grande quantité de calculs dans des temps très brefs et d'obtenir des résultats d'une précision inégalée. Cependant, la résolution numérique d'une équation aux dérivées partielles conduit à l'obtention de solutions approchées. La résolution de ce genre de système défini dans un espace de dimension finie nécessite d'effectuer des recherches d'algorithmes numériques performants et qui s'exécutent très rapidement, avec utilisation de procédés de parallélisation efficaces sur machines multiprocesseurs.

Dans ce chapitre nous exposons deux techniques différentes : la première et totalement numérique alors que la deuxième est semi-analytique et permet d'obtenir une meilleure précision. Ces techniques permettent de construire les fonctions d'onde dans une représentation spatiale afin de déterminer les états propres des partenaires individuels de la collision.

2 Méthodes numériques de discrétisation spatiale

De manière générale, les méthodes de résolution d'équations différentielles du type de l'équation de Schrödinger peuvent se classer en deux familles, correspondant à des méthodes locales et globales. Les méthodes locales sont flexibles et faciles à utiliser avec un coût de calcul très raisonnable. Il s'agit par exemple des méthodes d'éléments finis et de différences finies [Labrosse2011], mais aussi les méthodes du type splines : B-splines et splines cardinales. Pour les premières, la matrice hamiltonienne est une matrice bande, alors que dans le second type de méthodes (splines), généralement basée sur l'approche de Galerkin [Shore1973], la matrice est pleine. Ceci est dû au fait que le terme potentiel ne conduit pas, dans ce cas, à une matrice purement diagonale. Il existe aussi une approche dite approche de collocation qui conduit à des matrices bandes, mais non symétriques

3.2 Méthodes numériques de discrétisation spatiale

[Friesner1985, Yang1988].

En revanche les méthodes globales demeurent d'excellents outils de par leur remarquable précision par rapport aux méthodes locales. En effet, dans les méthodes globales, les fonctions de base sont des fonctions définies sur tout le domaine et indéfiniment dérivables; dans cette famille on trouve les méthodes spectrales [Gottlieb1977] dont les éléments clés sont les fonctions de base (par exemple, Slater type orbital et Gaussienne type orbitale). Dans ce contexte, on peut citer à titre d'exemple, l'approche de Galerkin [Meis1981], également nous retrouvons les méthodes pseudo-spectrales, comme la méthode DVR [Light1985]. La méthode des réseaux de Lagrange fait partie de la famille des méthodes globales.

Dans ce qui suit, nous allons examiner en détails deux méthodes : la méthode des différences finies et la méthode des réseaux de Lagrange, afin de résoudre l'équation de Schrödinger à une dimension et généraliser cette résolution à des systèmes multi-dimensionnels. Les méthodes directes et itératives seront également présentées, dans le but d'extraire les états propres impliquant le système physique étudié.

Soit un système physique à une dimension, défini sur l'intervalle $[a, b]$, et représenté par l'Hamiltonien H défini par

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) , \quad (3.1)$$

où $V(x)$ est un potentiel d'interaction. Dans notre cas, l'équation différentielle à résoudre est l'équation de Schrödinger stationnaire

$$H \Psi(x) = E \Psi(x) , \quad (3.2)$$

dont la résolution fournit les valeurs propres E définissant le spectre du système, ainsi que les fonctions propres $\Psi(x)$ associées.

2.1 Méthode des différences finies

La méthode des différences finies a été décrite pour la première fois par l'anglais Taylor Brook en 1717. En 1772, Lagrange l'applique à la résolution d'équations différentielles. Cette technique est basée sur des méthodes d'interpolation, par exemple la méthode des polynômes de Lagrange [Shore1973, Prenter1975], qui permettent notamment de déterminer certaines formules de discrétisation. La méthode des différences finies est utilisée dans de nombreux calculs dépendants du temps : citons à titre d'exemple les premiers

Chapitre 3. Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

calculs effectués par McCullough et Wyatt en 1969 [McCullough1969, McCullough1971a, McCullough1971b] pour étudier les collisions réactives du système $H - H_2$. Elle est largement utilisée pour décrire les interactions laser-matière [Su1991, Schafer1990], et dans le domaine des collisions [Chassid1998, Minami2006], en particulier pour étudier les processus d'ionisation [Sisourat2007], de transfert de charge et d'excitation [Phalen2005].

2.1.1 Formalisme général de la méthode à une dimension

La technique des différences finies est la méthode la plus utilisée pour la résolution d'équations différentielles et aux dérivées partielles. Cette méthode, simple à mettre en œuvre, est basée sur la discrétisation des équations différentielles en remplaçant les dérivées partielles par des différences finies.

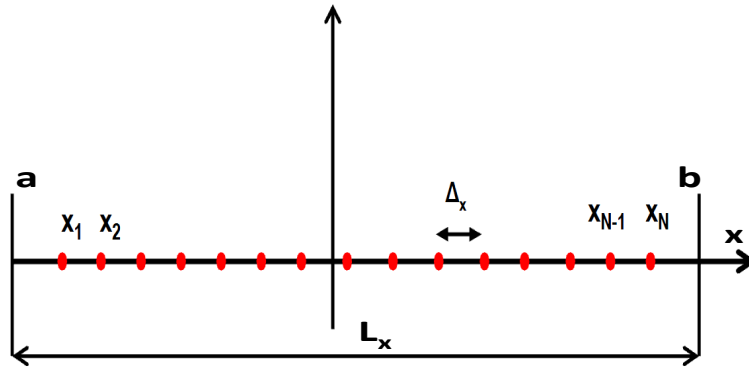


Figure 3.1 – Principe de discrétisation.

Comme illustré sur la figure 3.1, le domaine de calcul ($L = b - a$) est subdivisé en plusieurs intervalles dont le pas de discrétisation est Δ_x pour une grille (ou un réseau) unidimensionnelle. Les fonctions de base $\varphi_i(x)$ associées aux points de grille sont définies localement, c'est-à-dire par morceaux, et forment une base orthonormées

$$\int \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = \delta_{ij} . \quad (3.3)$$

La discrétisation spatiale s'effectue dans un domaine nécessairement fini, et le calcul des dérivées spatiales se fait grâce à la technique des différences finies centrées.

Considérons une fonction $f(x)$ de variable réelle à valeurs réelles, et une grille de N points x_i répartis uniformément sur l'intervalle $[a, b]$ de telle sorte que :

$$a = x_1 < x_2 < \dots < x_{N-1} < x_N = b . \quad (3.4)$$

3.2 Méthodes numériques de discrétisation spatiale

On appelle $f(x_i)$ sa discrétisation sur une grille de pas constant Δ_x défini comme l'écart entre deux points successifs et donné par la formule suivante

$$\Delta_x = \frac{b - a}{N - 1}. \quad (3.5)$$

Les points de la grille prennent alors la forme

$$x_i = a + (i - 1) \Delta_x \text{ pour } i = 1, \dots, N. \quad (3.6)$$

De façon générale, le principe de la méthode des différences finies consiste à approcher les dérivées de la fonction $f(x)$ en chaque point x_i de la grille par une somme pondérée de ses valeurs aux points voisins. Généralement, cette approche peut s'écrire dans le cas de la dérivée seconde (intervenant dans l'opérateur d'énergie cinétique) en une approximation de $2n + 1$ points voisins :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} \approx \frac{1}{\Delta_x^2} \sum_{k=-n}^n c_k f(x_{i+k}) \quad (3.7)$$

avec

$$c_k = \begin{cases} -2 \sum_{i=1}^n i^{-2} & \text{pour } k = 0 \\ 2(-1)^{k-1} \frac{(n!)^2}{k^2(n-k)!(n+k)!} & \text{pour } k \neq 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

Les coefficients pour les méthodes à 3, 5, 7 et 9 points sont donnés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Les coefficients pour la méthode des différences finies à 3, 5, 7 et 9 points

$2n + 1$	c_{-4}	c_{-3}	c_{-2}	c_{-1}	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4
3				1	-2	1			
5			$-\frac{1}{12}$	$\frac{16}{12}$	$-\frac{30}{12}$	$\frac{16}{12}$	$-\frac{1}{12}$		
7		$\frac{2}{180}$	$-\frac{27}{180}$	$\frac{270}{180}$	$-\frac{490}{180}$	$\frac{270}{180}$	$-\frac{27}{180}$	$\frac{2}{180}$	
9	$-\frac{9}{5040}$	$\frac{128}{5040}$	$-\frac{1008}{5040}$	$\frac{8064}{5040}$	$-\frac{14350}{5040}$	$\frac{8064}{5040}$	$-\frac{1008}{5040}$	$\frac{128}{5040}$	$-\frac{9}{5040}$

Pour une discrétisation à trois points, l'équation (3.7) devient

$$\frac{d^2 f(x_i)}{dx^2} = \frac{f(x_i + \Delta_x) - 2f(x_i) + f(x_i - \Delta_x)}{\Delta_x^2}. \quad (3.9)$$

Chapitre 3. Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

Dans la suite, nous nous intéresserons à la discrétisation de l'équation de Schrödinger au sens de différences finies centrées à trois points [Abramowitz1972, Euvrard1994], car la matrice est creuse et nécessite beaucoup moins d'espace de stockage et implique des opérations matricielles simples et rapides.

Pour décrire correctement la structure étudiée (atome, molécule,...), il est nécessaire d'avoir une grille très dense, autrement dit un pas Δ_x suffisamment petit, afin d'assurer une représentation correcte.

Dans le contexte de notre étude de l'ionisation à haute vitesse (voir chapitre 5), nous avons discrétisé l'opérateur d'énergie cinétique T sur une grille à une dimension. La dérivée seconde $\frac{d^2}{dx^2}$ a été remplacée par la différence finie centrée donnée par l'équation (3.9). L'opérateur d'énergie cinétique T prend alors la forme approchée suivante

$$T | \varphi(x_i) \rangle = -\frac{1}{2} \frac{ | \varphi(x_{i+1}) \rangle - 2 | \varphi(x_i) \rangle + | \varphi(x_{i-1}) \rangle }{\Delta_x^2}, \quad (3.10)$$

qui peut se réécrire sous forme matricielle

$$T = \begin{pmatrix} \frac{1}{\Delta_x^2} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & 0 & \vdots & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \vdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & 0 & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} \\ 0 & 0 & \dots & \dots & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Soulignons que le terme d'énergie potentielle $V(x)$, considéré local dans l'espace des positions, est constant entre deux points de la grille, ce qui permet d'évaluer les éléments de matrice V_{ij} à partir de cette écriture

$$V_{i,j} = \langle \varphi_i | V(x) | \varphi_j \rangle = \Delta_x V(x_i) \quad (3.12)$$

Ce qui conduit à une matrice purement diagonale de l'opérateur énergie potentielle, dont les éléments diagonaux correspondent au potentiel évalué aux points de la grille.

3.2 Méthodes numériques de discrétisation spatiale

$$V = \begin{pmatrix} V_{1,1} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & V_{2,2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_{3,3} & 0 & \vdots & 0 \\ \vdots & \vdots & 0 & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & 0 & V_{N-1,N-1} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & V_{N,N} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Finalement l'opérateur Hamiltonien discrétisé s'écrit sous la forme de la matrice tri-diagonale

$$H = \begin{pmatrix} \frac{1}{\Delta_x^2} + V_{1,1} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} + V_{2,2} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & 0 & \vdots & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} + V_{3,3} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \vdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & 0 & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} + V_{N-1,N-1} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} \\ 0 & 0 & \dots & \dots & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} + V_{N,N} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

La matrice décrivant l'opérateur Hamiltonien est donc de très grande taille mais creuse : elle présente en effet une structure en bande, dont la largeur dépend du nombre de points utilisés dans la discrétisation des opérateurs différentiels, c'est-à-dire trois points dans notre cas.

Finalement, la discrétisation par différences finies de l'équation (3.2) conduit au système linéaire de la forme suivante

$$\sum_{j=1}^N (T_{ij} + V_{ij} - E\delta_{ij})\varphi(x_j) = 0 \quad i = 1 \dots N \quad (3.15)$$

Ce système d'équations fournit les valeurs propres E et les coefficients $\varphi(x_j)$ qui sont directement les valeurs de la fonction d'onde associée aux points x_j de la grille.

2.1.2 Formalisme général multidimensionnels

Pour la résolution de l'équation de Schrödinger impliquant plus qu'une dimension de l'espace, une boîte à d dimensions et de longueur L_d est nécessaire, chaque dimension étant discrétisée avec un pas Δ_d (par exemple $d = x, y, z$ en coordonnées cartésiennes).

Chapitre 3. Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

Cette boîte est définie par un "volume"

$$V_d = \prod_{\alpha=1}^d N_{\alpha} \Delta_{\alpha} , \quad (3.16)$$

où le nombre de points de la grille pour chaque dimension d est défini par

$$N_d = \frac{L_d}{\Delta_d} . \quad (3.17)$$

Dans un espace multidimensionnel, la discrétisation s'effectue en lignes, colonnes et/ou rangées. Par exemple, dans un espace à deux dimensions, un point de calcul est repéré par deux indices (i,j) , et est défini par l'intersection des lignes i et colonnes j (*cf.* figure 3.2). Pour chaque point, on assimile une fonction $\varphi^d(\vec{r})$ de base définie par

$$\varphi^d(\vec{r}) = \begin{cases} \prod_{\alpha=1}^d \Delta_{\alpha}^{-1/2} & \text{si } -\frac{\Delta_{\alpha}}{2} \leq \alpha - \alpha_j \leq \frac{\Delta_{\alpha}}{2} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (3.18)$$

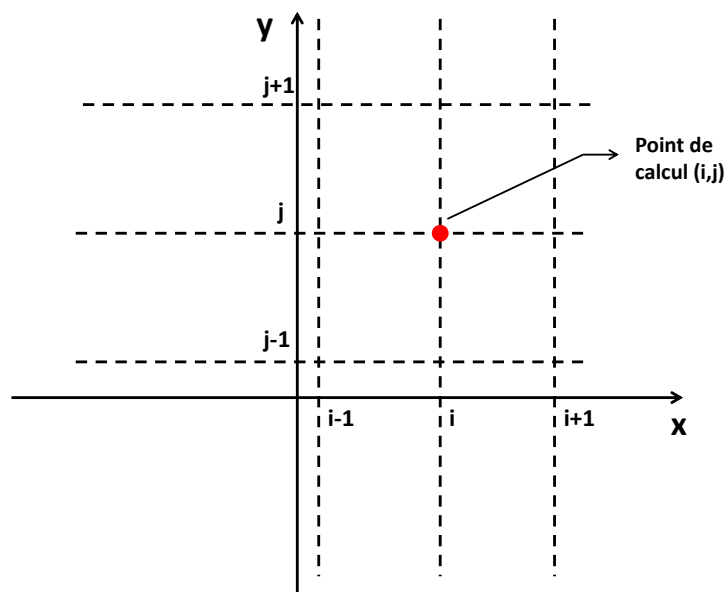


Figure 3.2 – Discrétisation d'une grille à deux dimensions.

Afin d'évaluer la matrice hamiltonienne dans l'espace multidimensionnel, il suffit de

3.2 Méthodes numériques de discrétisation spatiale

déterminer la matrice d'énergie cinétique, puisque celle correspondant à l'énergie potentielle est diagonale. Ainsi, l'opérateur d'énergie cinétique peut être évalué à partir de cette expression

$$\nabla^2 = \sum_{\alpha=1}^d \frac{d^2}{d\alpha^2}. \quad (3.19)$$

Dans un espace à deux dimensions, l'opérateur d'énergie cinétique prend la forme suivante en x_i et y_i

$$T_x | \varphi(x_i, y_j) \rangle = -\frac{1}{2} \frac{| \varphi(x_{i+1}, y_j) \rangle - 2 | \varphi(x_i, y_j) \rangle + | \varphi(x_{i-1}, y_j) \rangle}{\Delta_x^2} \quad (3.20)$$

$$T_y | \varphi(x_i, y_j) \rangle = -\frac{1}{2} \frac{| \varphi(x_i, y_{j+1}) \rangle - 2 | \varphi(x_i, y_j) \rangle + | \varphi(x_i, y_{j-1}) \rangle}{\Delta_y^2}, \quad (3.21)$$

dont la forme matricielle est donnée sous la forme suivante

$$T = \begin{pmatrix} \frac{1}{\Delta_x^2} + \frac{1}{\Delta_y^2} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & 0 & \dots & 0 & -\frac{1}{2\Delta_x^2} \\ -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} + \frac{1}{\Delta_y^2} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & 0 & \vdots & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} + \frac{1}{\Delta_y^2} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \vdots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & 0 & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} + \frac{1}{\Delta_y^2} & -\frac{1}{2\Delta_x^2} \\ -\frac{1}{2\Delta_x^2} & 0 & \dots & \dots & -\frac{1}{2\Delta_x^2} & \frac{1}{\Delta_x^2} + \frac{1}{\Delta_y^2} \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

2.2 Méthode des réseaux de Lagrange

La méthode des réseaux de Lagrange est une méthode puissante utilisée notamment en physique nucléaire. L'origine de cette méthode remonte aux années 80. Comme pour toutes les méthodes d'approximation sur réseau basées sur l'approche variationnelle, ces méthodes ont été développées en raison des difficultés liées à l'évaluation des éléments de matrice du potentiel lorsque les fonctions de base prennent une forme complexe. La méthode des réseaux de Lagrange est donc basée sur l'approche variationnelle [Baye1986] et est liée à la méthode DVR [Light1985]. Elle a été introduite par Baye et Heenen [Baye1986] dans le but d'expliquer la précision de calculs réalisés avec un réseau de points uniformément répartis dans le cadre de problèmes Hartree-Fock en physique nucléaire.

En effet, et comme indiqué auparavant [Light1985], la précision des résultats de la méthode DVR est accrue lorsque les points x_i (*cf.* figure 3.1) définissent avec les fonc-

Chapitre 3. Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

tions ϕ_j associées une règle de quadrature de Gauss (voir dans la suite). Ceci permet de retrouver la méthode des réseaux de Lagrange où les fonctions ϕ_j sont les fonctions de Lagrange. Par conséquent, la méthode des réseaux de Lagrange constitue en ce sens une sous-classe des méthodes DVR, pour laquelle la précision est améliorée. Ceci apparaît plus clairement dans la reformulation et la généralisation de la méthode DVR, dénommée GDVR (Generalized DVR), faite par Szalay [Szalay1996].

La méthode de Lagrange a démontré sa puissance dans les domaines de la physique atomique et moléculaire, et la physique nucléaire, via l'étude des systèmes atomiques à deux électrons [Malegat1994] et des systèmes nucléaires à trois corps [Baye1994a, Baye1997].

Nous soulignons que cette méthode se révèle à la fois très simple et très précise, sa précision étant en particulier, meilleure que celle des calculs par différences finies. Cela la rend compétitive vis-à-vis d'autres méthodes de résolution.

Principe de la méthode

La méthode des réseaux de Lagrange repose sur l'utilisation explicite d'une base de fonctions définies globalement sur tout le domaine et indéfiniment dérivables. Ces fonctions sont appelées fonctions de Lagrange et correspondent à des fonctions d'interpolation aux points du réseau [Baye1994b]; elles forment une base orthonormée. Il est important de les distinguer avec les polynômes d'interpolation de Lagrange [Prenter1975] qui sont en revanche définies localement, c'est-à-dire sur une subdivision du domaine de définition du problème étudié.

Nous allons dans la suite examiner en détail et d'une façon générale le fondement de la méthode des réseaux de Lagrange. Nous l'appliquerons ensuite au cas des réseaux basés sur des fonctions trigonométriques, en particulier, des fonctions sinus et des fonctions exponentielles. L'évaluation des éléments de matrice des opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie potentielle dans les bases des fonctions de Lagrange sont effectuées en utilisant la règle de quadrature de Gauss. La mise en œuvre de cette règle dans la méthode des réseaux de Lagrange conduit à une approximation analytique de ces éléments de matrice.

Un réseau de Lagrange est composé de N points x_i appartenant à un intervalle $[a, b]$, tels que

$$x_i = i \Delta_x \quad i = -\frac{(N-1)}{2}, \dots, +\frac{(N-1)}{2}. \quad (3.23)$$

A chaque point x_i est associé un poids λ_i , également appelé nombre de Christoffel, et une fonction $f_i(x)$, appelée fonction de Lagrange. Les points x_i et leurs poids λ_i définissent ensemble ce qu'on appelle une règle de quadrature de Gauss [Abramowitz1972, Stroud1966].

3.2 Méthodes numériques de discrétisation spatiale

Cette dernière permet d'évaluer approximativement l'intégrale d'une fonction quelconque $F(x)$ sur l'intervalle $[a, b]$ de la manière suivante

$$\int_a^b F(x)dx \approx \sum_{i=1}^N \lambda_i F(x_i) . \quad (3.24)$$

Soulignons que l'utilisation de cette approximation dans le calcul des éléments de matrice explique une grande partie de la simplicité de la mise en œuvre de la méthode des réseaux de Lagrange.

En outre, à ce réseau de points, on adjoint une base de Lagrange qui consiste en N fonctions f_i qui doivent satisfaire la condition suivante

$$f_i(x_j) = \lambda_i^{-1/2} \delta_{ij} . \quad (3.25)$$

Cette condition est appelée *condition de Lagrange*, et signifie que chaque fonction de Lagrange f_i s'annule en tout point du réseau, sauf au point x_i .

Les N fonctions de Lagrange, qui sont indéfiniment dérivables sur l'intervalle $[a, b]$, constituent les fonctions de base du calcul variationnel, et forment une base orthonormée à l'aide de la condition (3.25). En tenant compte de la quadrature de Gauss défini par l'expression (3.24), on montre en effet que

$$\begin{aligned} \langle f_i(x) | f_j(x) \rangle &= \int_a^b f_i^*(x) f_j(x) dx \\ &= \sum_{k=1}^N \lambda_k f_i^*(x_k) f_j(x_k) \\ &= \delta_{ij} . \end{aligned} \quad (3.26)$$

2.2.1 Formalisme général des réseaux de Lagrange en une dimension

La construction d'un réseau de Lagrange est réalisée à partir d'un ensemble de N fonctions $\varphi_k(x)$ orthonormées et infiniment dérivables sur l'intervalle $[a, b]$. Celles-ci vérifient bien les conditions d'orthonormalisation

$$\int_a^b \varphi_k^*(x) \varphi_l(x) dx = \delta_{kl} . \quad (3.27)$$

Nous choisissons un réseau de N points x_i auxquels on adjoint des poids λ_i de manière à définir sur ce réseau une quadrature de Gauss (3.24). Nous construisons ensuite une nouvelle base de N fonctions $f_i(x)$ exprimées sous la forme de combinaisons linéaires de

Chapitre 3. Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

fonctions $\varphi_k(x)$

$$f_i(x) = \lambda_i^{1/2} \sum_{k=1}^N \varphi_k^*(x_i) \varphi_k(x) . \quad (3.28)$$

Comme nous avons signalé auparavant, les fonctions f_i doivent satisfaire les conditions de Lagrange (3.25) aux points x_j du réseau. En effet, d'après (3.27) et (3.28) et en tenant compte de la règle de quadrature de Gauss (3.24), il est facile de montrer que

$$\begin{aligned} \langle f_i(x) | f_j(x) \rangle &= \int_a^b f_i^*(x) f_j(x) dx \\ &= \lambda_i^{1/2} \lambda_j^{1/2} \sum_{k=1}^N \varphi_k^*(x_j) \varphi_k(x_i) \\ &= \lambda_i^{1/2} f_j(x_i) \\ &= \delta_{ij} . \end{aligned} \quad (3.29)$$

D'après l'expression (3.29), on peut déduire

$$\sum_{k=1}^N \varphi_k^*(x_i) \varphi_k(x_j) = \lambda_i^{-1} \delta_{ij} . \quad (3.30)$$

Si l'on pose $i = j$, on obtient l'expression des poids λ_i

$$\lambda_i = \left(\sum_{k=1}^N |\varphi_k(x_i)|^2 \right)^{-1} . \quad (3.31)$$

La fonction d'onde $\Psi(x)$ décrivant l'état du système s'écrit en fonction des N fonctions de Lagrange f_i selon

$$\Psi(x) = \sum_{i=1}^N c_i f_i(x) . \quad (3.32)$$

Les coefficients c_i peuvent être évalués à partir des valeurs de $\Psi(x)$ au point x_j du réseau, ce qui permet d'écrire

$$\Psi(x_j) = \sum_{i=1}^N c_i f_i(x_j) = \lambda_j^{-1/2} c_j , \quad (3.33)$$

et par conséquent

$$\Psi(x) = \sum_{i=1}^N \lambda_i^{1/2} \Psi(x_i) f_i(x) . \quad (3.34)$$

3.2 Méthodes numériques de discrétisation spatiale

La normalisation de la fonction d'onde $\Psi(x)$ prend la forme suivante

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i |\Psi(x_i)|^2 = |c_j|^2 = 1 . \quad (3.35)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger (3.2) fait intervenir alors un problème généralisé de la forme

$$\sum_{j=1}^N (H_{ij} - E\delta_{ij})c_j = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (3.36)$$

où la matrice hamiltonienne H_{ij} peut s'écrire sous la forme des matrices d'énergie cinétique T et potentielle V

$$H_{ij} = \langle f_i(x) | T + V | f_j(x) \rangle = T_{ij} + V_{ij} . \quad (3.37)$$

L'emploi de fonctions de Lagrange f_i et la règle de quadrature de Gauss dans le calcul de ces éléments de matrice nous permet d'évaluer les termes d'énergie cinétique $T = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}$ et potentielle V aux points x_i du réseau

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \int_a^b f_i^*(x) V(x) f_j(x) dx \\ &\approx \sum_{k=1}^N \lambda_k f_i^*(x_k) V(x_k) f_j(x_k) \\ &\approx \lambda_i^{1/2} f_j(x_i) V(x_i) \\ &\approx V(x_i) \delta_{ij} . \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} T_{ij} &= -\frac{1}{2} \int_a^b f_i^*(x) f_j''(x) dx \\ &\approx -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \lambda_k f_i^*(x_k) f_j''(x_k) \\ &\approx -\frac{1}{2} \lambda_i^{1/2} f_j''(x_i) . \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\approx -\frac{1}{2} \lambda_i^{1/2} f_j''(x_i) . \quad (3.40)$$

Comme nous pouvons le remarquer, les éléments de matrice de l'opérateur cinétique prennent une forme compacte simple lorsqu'ils sont évalués en utilisant la formule de quadrature de Gauss. De même, la formule de Gauss conduit à une matrice pour l'opérateur énergie potentielle diagonale et donc extrêmement simple à évaluer.

La base des fonctions de Lagrange est équivalente à une base tronquée complète,

Chapitre 3. Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

et les résultats devraient converger lorsque la taille du réseau augmente. L'équation de Schrödinger se ramène au système d'équations

$$\sum_{j=1}^N (T_{ij} + V(x_i)\delta_{ij} - E\delta_{ij})c_j = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (3.41)$$

ou, de façon équivalente,

$$\sum_{j=1}^N \left(-\frac{1}{2}\lambda_i^{1/2} f_j''(x_i) + V(x_i)\delta_{ij} - E\delta_{ij}\right)c_j = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (3.42)$$

qui permettent l'évaluation des valeurs propres E et des coefficients c_j qui sont directement les valeurs de la fonction d'onde aux points x_j du réseau.

2.2.2 Réseau de Lagrange de fonctions sinus

Dans ce paragraphe, nous allons présenter un cas particulier de la méthode décrite précédemment, et qui consiste à construire un réseau de Lagrange à partir des fonctions sinusoidales. Nous considérons le réseau de Lagrange basé sur des fonctions sinus ortho-normées

$$\varphi_k(x) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sin \frac{k\pi}{L_x}(x - x_0) , \quad (3.43)$$

définies sur l'intervalle $[-x_0, x_0]$, où $x_0 = \frac{L_x}{2}$ avec

$$L_x = (N + 1)\Delta_x \quad (3.44)$$

définit la taille de la boîte de simulation et Δ_x le pas constant du réseau (*cf.* figure 3.1). Les points x_i du réseau (3.23) sont définis symétriquement par rapport au centre de l'intervalle, c'est-à-dire

$$x_i = -x_0 + i \Delta_x \quad i = 1, \dots, N \quad (3.45)$$

Les poids λ_i sont calculés avec l'expression (3.31), c'est-à-dire

$$\lambda_i = \frac{L_x/2}{\sum_{k=1}^N \sin^2\left[\frac{k\pi}{L_x}(x_i - x_0)\right]} . \quad (3.46)$$

3.2 Méthodes numériques de discrétisation spatiale

En utilisant la formule trigonométrique suivante

$$\sum_{k=1}^N \sin^2 kx = \frac{1}{2} \left\{ N - \cos[(N+1)x] \frac{\sin Nx}{\sin x} \right\}, \quad (3.47)$$

l'expression (3.46) prend alors la forme

$$\lambda_i = \frac{L_x}{N - \cos[(N+1)\frac{k\pi}{L_x}(x_i - x_0)] \frac{\sin[N\frac{k\pi}{L_x}(x_i - x_0)]}{\sin[\frac{k\pi}{L_x}(x_i - x_0)]}}. \quad (3.48)$$

L'expression 3.45 permet d'écrire

$$x_i - x_0 = i\Delta_x = i\frac{N+1}{L_x}, \quad (3.49)$$

et par conséquent, l'expression (3.48) n'est autre que

$$\lambda_i = i\frac{L_x}{N+1} = \Delta_x. \quad (3.50)$$

Les poids λ_i ne sont donc que les pas du réseau, dans lequel les points sont équidistants. Les fonctions de Lagrange f_i sont quant à elles calculées à l'aide de l'expression (3.28) et peuvent alors s'écrire

$$\begin{aligned} f_i(x) &= \frac{2\sqrt{\lambda_i}}{L_x} \sum_{k=1}^N \sin \frac{k\pi}{L_x}(x_i - x_0) \sin \frac{k\pi}{L_x}(x - x_0) \\ &= \frac{\sqrt{\lambda_i}}{L_x} \left[\sum_{k=1}^N \cos \frac{k\pi}{L_x}(x - x_i) - \sum_{k=1}^N \cos \frac{k\pi}{L_x}(x + x_i - 2x_0) \right]. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Les relations suivantes

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N \exp^{ikx} &= \exp^{ix} \frac{1 - \exp^{iNx}}{1 - \exp^{ix}} \\ &= \frac{i \exp^{i\frac{x}{2}} - \exp^{i(N+\frac{1}{2})x}}{2 \sin \frac{x}{2}} \\ &= \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\sin[(N+\frac{1}{2})x]}{\sin \frac{x}{2}} \right] + \frac{i}{2} \left[\frac{\cos[(N+\frac{1}{3})x]}{\sin \frac{x}{2}} - \frac{\cos \frac{x}{2}}{\sin \frac{x}{2}} \right] \\ &= \sum_{k=1}^N \cos(kx) + i \sum_{k=1}^N \sin(kx), \end{aligned} \quad (3.52)$$

Chapitre 3. Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

nous permettent d'écrire

$$\sum_{k=1}^N \cos \frac{k\pi}{L_x}(x - x_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{\sin[(2N+1)\frac{\pi}{2L_x}(x - x_i)]}{\sin \frac{\pi}{2L_x}(x - x_i)} - 1 \right) \quad (3.53)$$

et

$$\sum_{k=1}^N \cos \frac{k\pi}{L_x}(x + x_i - 2x_0) = \frac{1}{2} \left(\frac{\sin[(2N+1)\frac{\pi}{2L_x}(x + x_i - 2x_0)]}{\sin \frac{\pi}{2L_x}(x + x_i - 2x_0)} - 1 \right). \quad (3.54)$$

On obtient alors la forme explicite des N fonctions de Lagrange

$$f_i(x) = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2L_x} \left\{ \frac{\sin[(2N+1)\frac{\pi}{2L_x}(x - x_i)]}{\sin \frac{\pi}{2L_x}(x - x_i)} - \frac{\sin[(2N+1)\frac{\pi}{2L_x}(x + x_i - 2x_0)]}{\sin \frac{\pi}{2L_x}(x + x_i - 2x_0)} \right\}. \quad (3.55)$$

La définition des points x_i du réseau (3.45) permet d'écrire

$$x_j - x_i = (j - i)\Delta_x = (j - i)\frac{L_x}{N + 1} \quad (3.56)$$

et

$$x_j + x_i - 2x_0 = (j + i)\Delta_x = (j + i)\frac{L_x}{N + 1}. \quad (3.57)$$

En tenant compte de la formule (3.44), et en posant

$$A = (j - i)\frac{\pi}{N + 1} \quad (3.58)$$

$$B = (j + i)\frac{\pi}{N + 1}, \quad (3.59)$$

on obtient les formes simplifiées suivantes, en substituant les expressions de (3.56)-(3.59) dans l'expression (3.55) au points x_j du réseau.

- pour $i \neq j$

$$f_i(x_j) = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2L_x} \left\{ \frac{\sin[(2N+1)\frac{A}{2}]}{\sin \frac{A}{2}} - \frac{\sin[(2N+1)\frac{B}{2}]}{\sin \frac{B}{2}} \right\}, \quad (3.60)$$

- pour $i = j$

$$f_i(x_i) = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2L_x} \left\{ 2N + 1 - \frac{\sin[(2N+1)\frac{B}{2}]}{\sin \frac{B}{2}} \right\}. \quad (3.61)$$

On peut montrer facilement que les fonctions de Lagrange données par les expressions

3.2 Méthodes numériques de discrétisation spatiale

ci-dessus satisfont les conditions de Lagrange (3.25). En effet, pour $i \neq j$ les fonctions de Lagrange s'annulent aux points x_j du réseau, c'est-à-dire $f_i(x_j) = 0$. En vertu de (3.45), on a

$$\begin{aligned}\sin[(N+1)\pi(x_j \pm x_i)] &= 0 \\ \cos[(N+1)\pi(x_j \pm x_i)] &= (-1)^{j \pm i}.\end{aligned}\quad (3.62)$$

Les deux termes dans l'expression (3.60) peuvent alors s'écrire sous ces formes respectives

$$\begin{aligned}\frac{\sin[(2N+1)\frac{A}{2}]}{\sin \frac{A}{2}} &= \sin[(N+1)A] \frac{\cos \frac{A}{2}}{\sin \frac{A}{2}} - \cos[(N+1)A] \\ &= -(-1)^{j-i}\end{aligned}\quad (3.63)$$

$$\frac{\sin[(2N+1)\frac{B}{2}]}{\sin \frac{B}{2}} = -(-1)^{j+i}.\quad (3.64)$$

Enfin, la condition de Lagrange

$$f_i(x_j) = \begin{cases} \lambda_i^{-1/2} & si \quad i = j \\ 0 & si \quad i \neq j \end{cases}\quad (3.65)$$

est bien vérifiée. La forme explicite des fonctions de Lagrange étant déterminée, les éléments de la matrice d'énergie cinétique T_{ij} (3.39) peuvent être alors évalués.

En posant alors dans l'expression (3.55)

$$X = (x - x_i) \frac{\pi}{L_x}\quad (3.66)$$

et

$$Y = (x + x_i - 2x_0) \frac{\pi}{L_x},\quad (3.67)$$

les fonctions de Lagrange peuvent se réécrire sous la forme simplifiée

$$f_i(x) = \frac{\lambda_i^{1/2}}{2L_x} \left\{ \frac{\sin[(2N+1)\frac{X}{2}]}{\sin \frac{X}{2}} - \frac{\sin[(2N+1)\frac{Y}{2}]}{\sin \frac{Y}{2}} \right\}.\quad (3.68)$$

En dérivant deux fois le premier terme dans l'expression (3.68), nous obtenons

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial X^2} \frac{\sin[(2N+1)\frac{X}{2}]}{\sin \frac{X}{2}} &= \left(\frac{\pi}{L_x}\right)^2 \left\{ [1 - (2N+1)^2] \frac{\sin[(2N+1)\frac{X}{2}]}{\sin \frac{X}{2}} \right. \\ &\quad - \frac{2N+1}{2} \frac{\cos(\frac{X}{2}) \cos[(2N+1)\frac{X}{2}]}{\sin^2 \frac{X}{2}} \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{\cos^2(\frac{X}{2}) \sin[(2N+1)\frac{X}{2}]}{\sin^3 \frac{X}{2}} \right\}. \end{aligned} \quad (3.69)$$

D'après (3.56) et (3.62), on a

$$\begin{aligned} \left. \sin[(2N+1)\frac{X}{2}] \right|_{x=x_j} &= -(-1)^{i-j} \sin \left[\frac{j-i}{2} \frac{\pi}{N+1} \right] \\ \left. \cos[(2N+1)\frac{X}{2}] \right|_{x=x_j} &= (-1)^{i-j} \cos \left[\frac{j-i}{2} \frac{\pi}{N+1} \right] \end{aligned} \quad (3.70)$$

de telle sorte que

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial X^2} \frac{\sin[(2N+1)\frac{X}{2}]}{\sin \frac{X}{2}} \right|_{x=x_j} = -(-1)^{i-j} \left(\frac{\pi}{L_x}\right)^2 \left\{ \frac{N+1}{\sin^2 \left[\frac{j-i}{2} \frac{\pi}{N+1} \right]} - (N+1)^2 \right\}. \quad (3.71)$$

En tenant compte de la relation (3.50), les éléments de matrice T_{ij} sont alors donnés pour $i \neq j$

$$T_{ij} = (-1)^{i-j} \left(\frac{\pi}{2L_x}\right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin^2 \left[\frac{j-i}{2} \frac{\pi}{N+1} \right]} + \frac{1}{\sin^2 \left[\frac{j+i}{2} \frac{\pi}{N+1} \right]} \right\}. \quad (3.72)$$

Pour $i = j$, il suffit d'évaluer le terme (3.69) en calculant la limite quand x tend vers x_i afin de lever les indéterminations dues aux dénominateurs qui s'annulent; on obtient alors pour $i = j$

$$T_{ii} = \left(\frac{\pi}{2L_x}\right)^2 \left\{ \frac{1 + 2(N+1)^2}{3} + \frac{1}{\sin^2 \left[i \frac{\pi}{N+1} \right]} \right\}. \quad (3.73)$$

2.2.3 Réseau de Lagrange de fonctions exponentielles (Fourier)

Il s'agit d'un cas particulier fort intéressant, développé dans [Baye1994b, Baye1986], et qui consiste à construire un réseau de Lagrange à partir des fonctions exponentielles. Ce réseau est équivalent au réseau de Fourier. On définit alors les fonctions $\varphi_k(x)$ de manière

suivante

$$\varphi_k(x) = L_x^{-1/2} \exp\left[i \frac{2\pi k}{L_x} (x - x_0)\right]. \quad (3.74)$$

Le traitement du réseau avec des fonctions exponentielles se fait d'une manière strictement identique à celle élaborée dans le paragraphe précédent (2.2.2) avec des fonctions sinus. Nous avons recours, bien entendu, au formalisme général décrit précédemment et permettant de construire un réseau de Lagrange. Les fonctions de Lagrange $f_i(x)$ peuvent alors être calculées à l'aide de la formule (3.28)

$$f_i(x) = \frac{\lambda_i^{1/2}}{L_x} \sum_{k=1}^N \exp\left[i \frac{2\pi k}{L_x} (x - x_i)\right]. \quad (3.75)$$

En utilisant les formules (3.52), on montre que les fonctions de Lagrange $f_i(x)$ prennent la forme explicite

$$f_i(x) = (-1)^i \frac{\lambda_i^{1/2}}{L_x} \frac{\sin\left(\frac{N\pi}{L_x} x\right)}{\sin\left[\frac{\pi}{L_x} (x - x_i)\right]}, \quad (3.76)$$

et les éléments de matrice T_{ij} peuvent être évalués à l'aide des relations présentées aux sections (2.2.2), et s'expriment sous la forme

$$T_{ij} = \begin{cases} (-1)^{i-j} \frac{\pi^2}{L_x^2} \frac{\cos\left[\frac{\pi}{N}(i-j)\right]}{\sin^2\left[\frac{\pi}{N}(i-j)\right]} & \text{pour } i \neq j \\ \frac{\pi^2}{6L_x^2} \left(1 - \frac{1}{N^2}\right) & \text{pour } i = j \end{cases} \quad (3.77)$$

3 Spectre hamiltonien

Après avoir discrétisé l'espace sur une grille (réseau) de points, nous procédons maintenant à une diagonalisation de la matrice hamiltonienne obtenue précédemment par la méthode des différences finies (3.14) ou par celle des réseaux de Lagrange (3.37). Rappelons que la première méthode conduit à une matrice hamiltonienne tridiagonale, alors que la deuxième méthode permet d'obtenir une matrice pleine. L'objectif est d'obtenir les valeurs propres de H et dont l'ensemble est appelé spectre du système hamiltonien H . Notons qu'il existe deux classes de méthodes numériques pour traiter ce problème de diagonalisation : les méthodes partielles qui permettent le calcul approché des valeurs propres extrêmes du système H , et les méthodes globales fournissant des approximations de l'ensemble du spectre de H . Notons que certaines méthodes de calcul des valeurs propres

permettent également le calcul des vecteurs propres. Toutefois, toutes les méthodes utilisées pour calculer les valeurs propres ne donnent pas systématiquement les vecteurs propres associés.

Les méthodes que nous allons aborder et que nous avons utilisées durant la thèse permettent de traiter efficacement le cas où l'hamiltonien H est une matrice symétrique à coefficients réels. Nous présentons alors la méthode de Lanczos fournissant quelques valeurs propres sans détermination de vecteurs propres. Dans ce cas, les vecteurs propres peuvent être évalués avec la méthode d'itérations inverse que nous allons aussi présenter dans la suite.

3.1 Méthode de Lanczos

La méthode de Lanczos est une méthode semi-directe, particulièrement adaptée pour calculer quelques valeurs propres d'une grande matrice [Jennings1992]. La méthode de Lanczos est également adaptée pour la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps [Park1986].

Un algorithme de Lanczos est basé sur une méthode de projection qui construit à chaque itération une base orthogonale de l'espace vectoriel $K_N(u)$ engendré par

$$\{u, Hu, H^2u, \dots, H^{N-1}u\}, \quad (3.78)$$

appelé espace de Krylov engendré par un vecteur de départ u . L'idée de base est de factoriser la matrice H sous forme de Hessenberg¹ : la matrice hamiltonienne H étant hermitienne, la forme de Hessenberg est donc tridiagonale. En effet, à partir de tout vecteur unité $u = q_1$ et toute matrice symétrique H , il existe une suite orthonormée q_1, q_2, \dots tel que

$$Hq_j = b_{j-1}q_{j-1} + a_jq_j + b_jq_{j+1}. \quad (3.79)$$

Les q_j sont les colonnes d'une matrice Q orthogonale

$$Q^T Q = I, \quad (3.80)$$

et la matrice T

$$T = Q^T H Q \quad (3.81)$$

1. une matrice A est dite de forme Hessenberg (supérieur) si et seulement si $A_{ij} = 0$ pour $i > j + 1$, ie tous les éléments A_{ij} qui se trouvent en dessous de la première sous-diagonale sont nuls

est tridiagonale et donnée par

$$T = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & & & \\ b_1 & a_2 & b_2 & & 0 \\ & b_2 & a_3 & b_3 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & & & & b_N & a_N \end{pmatrix} \quad (3.82)$$

On peut aisément calculer les coefficients de la formule de récurrence (3.79), en la multipliant par q_j^T , ce qui permet d'écrire

$$a_j = q_j^T H q_j, \quad (3.83)$$

et donc, en réécrivant (3.79),

$$b_j q_{j+1} = H q_j - b_{j-1} q_{j-1} - a_j q_j. \quad (3.84)$$

Un algorithme de Lanczos est illustré ci-dessous

Algorithme de Lanczos

Entrées : un vecteur de départ q_1 normé; $b_1 \leftarrow 1$, $q_0 \leftarrow 0$.

Itérations :

Pour $j = 1, \dots, N$ **Faire**

$$r_j \leftarrow H q_j - b_{j-1} q_{j-1}$$

$$a_j \leftarrow r_j^* q_j$$

$$r_j \leftarrow r_j - a_j q_j$$

$$b_j \leftarrow \|r_j\|_2$$

$$q_{j+1} \leftarrow \frac{r_j}{b_{j+1}}$$

Fin pour

Dans ce contexte, on peut citer également d'autres méthodes de diagonalisation de matrices pleines ayant prouvé leurs précisions dans l'extraction des valeurs propres : la méthode QR est généralement considérée comme étant la plus robuste et la plus performante pour déterminer l'ensemble des valeurs propres d'une matrice quelconque. Des méthodes plus efficaces permettent cependant de traiter les matrices "particulières" : la méthode de Jacobi permet par exemple de transformer de manière itérative une matrice

symétrique en une matrice diagonale. Les méthodes de Given et de Householder réduisent pour leur part de manière directe une matrice symétrique en une matrice tridiagonale, dont on pourra ensuite résoudre l'équation caractéristique par des techniques itératives. La méthode de Householder peut également être appliquée à une matrice non-symétrique, et la réduction sous forme de matrice de Hessenberg permettra de la traiter ensuite par la méthode QR [Recipes1989].

4 Etats stationnaires (vecteurs propres)

Après avoir présenté quelques méthodes permettant d'évaluer le spectre hamiltonien, nous allons passer à chercher les fonctions d'onde correspondantes. Evidemment, nous cherchons à résoudre un système d'équation de la forme

$$A.x = b , \tag{3.85}$$

où b et x sont des vecteurs colonne, et la matrice A est supposée inversible sans quoi le problème n'a aucun sens. Nous pouvons distinguer deux familles de méthodes de résolution de ce genre de système : méthodes directes qui fournissent des résultats exacts avec un nombre fini d'opérations, et les méthodes itératives qui consistent à construire une suite convergente vers la solution recherchée. Ces dernières nécessitent moins de place mémoire par rapport aux méthodes directes, ce qui peut être crucial lorsque la dimension de la matrice hamiltonienne est très grande. Dans ce qui suit, nous allons présenter une méthode permettant d'obtenir les états propres du système hamiltonien.

4.1 Méthode d'itération inverse

La méthode de l'itération inverse présentée ici est simple à implémenter, elle permet d'obtenir un vecteur propre d'une matrice à partir d'une valeur propre approchée de la valeur propre exacte. La méthode d'itération inverse permet également d'accéder aux valeurs propres d'une région donnée du spectre. Elle est en effet bien adaptée au calcul de la plus petite valeur propre. La description de l'algorithme de celle-ci est présentée ci-dessous.

Tout d'abord, on choisit un vecteur de départ normalisé u_0 . Le système à résoudre pour y est

$$(H - \lambda \mathbb{I})y = u_0 , \tag{3.86}$$

où λ est une valeur propre approchée de la matrice H et \mathbb{I} la matrice unité. Bien que le vecteur choisit u_0 est proche d'un vecteur propre correspondant à λ , le vecteur y solution de l'équation (3.86) est une meilleure estimation du vecteur propre de départ u_0 . On remplace alors u_0 par y et on cherche ainsi un autre vecteur x solution du système

$$(H - \lambda\mathbb{I})x = y. \quad (3.87)$$

La méthode consiste alors à itérer la procédure jusqu'à l'obtention d'un vecteur propre convergé, proche de la valeur exacte. Il est à noter que l'algorithme d'itération inverse converge en général assez rapidement.

B) Systèmes dépendants du temps

5 Introduction

Les méthodes de propagation sont relativement simples à mettre en œuvre, mais très lourdes dans leur utilisation, quant aux temps de calcul et mémoire qu'elles nécessitent. Elles permettent en effet, d'étudier divers processus induits lors des collisions telles que, atome/molécule-molécule, atome/molécule-surface [Obreshkov2013] et ion-atome/molécule [Pilkog2012, Sisourat2011, Caillat2006, Pindzola2000] qui fera l'objet de la première partie de la thèse. On peut citer également les processus d'interaction rayonnement-matière tel que l'ionisation par un rayonnement laser attoseconde [Guan2012] et photodissociation [He2012].

Nous avons présenté aux paragraphes précédents des méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger indépendant du temps. Dans notre contexte, ces méthodes permettent d'obtenir les états propres de la cible et du projectile isolés. Les méthodes pour résoudre non perturbativement l'équation de Schrödinger dépendant du temps, quant à elles, consistent à propager temporellement la fonction d'onde du système pour l'obtention des sections efficaces intégrales (totales) et différentielles des processus induits par la diffusion. Elle permettent également dans une certaine mesure une visualisation des processus étudiés au cours du temps et finalement une compréhension plus intuitive des phénomènes physiques.

La conception d'algorithmes efficaces pour la propagation de la fonction d'onde et

l'évolution de la performance des ordinateurs ont beaucoup contribué au développement d'étude de la dynamique des systèmes atomiques et moléculaires. Ceci a permis, en effet, de perfectionner la précision des calculs numériques et d'étendre ces méthodes à des systèmes plus complexes. En général, les méthodes dépendantes du temps permettent de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps avec un haut niveau de précision et parfois au-delà même de celui donné par des méthodes perturbatives.

La résolution se fait à l'aide d'une grande variété de techniques numériques qu'on retrouve dans la littérature. Nous exposons les grandes lignes de ces méthodes que nous avons implémentées au cours de notre travail, dans le but d'analyser des processus électroniques induits au cours des collisions ion-atome/molécule. Leur mise en œuvre est faite principalement en trois étapes : tout d'abord la détermination de l'état initial du système, puis la propagation de la fonction d'onde pendant un temps suffisamment long de telle sorte que la convergence des résultats soit assurée.

6 Description de méthodes de propagation

Après avoir déterminé l'état initial du système par les méthodes décrites dans le chapitre précédent, nous allons étudier l'évolution du système qui est gouvernée par l'équation de Schrödinger dépendant du temps (2.38)

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H_{el}\Psi , \quad (3.88)$$

Cette équation peut s'écrire formellement

$$\Psi(t) = U(t, t_0)\Psi(t_0) , \quad (3.89)$$

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

$$U(t, t_0) = \mathbb{I} - i \int_{t_0}^t H_{el}U(t', t_0)dt' , \quad (3.90)$$

et $\Psi(t_0)$ est la fonction d'onde de l'état initial du système et $U(t, t_0)$ est l'opérateur d'évolution unitaire, c'est-à-dire

$$U(t_0, t_0) = \mathbb{I} . \quad (3.91)$$

3.6 Description de méthodes de propagation

L'équation (3.88) peut admettre une solution formelle

$$\Psi(t + \Delta_t) = \exp \left(- i \int_t^{t+\Delta_t} H_{el}(t') dt' \right) \Psi(t) , \quad (3.92)$$

qui peut prendre la forme approchée suivante

$$\Psi(t + \Delta_t) \approx \exp \left(- i H_{el} \left(t + \frac{\Delta_t}{2} \right) \Delta_t \right) \Psi(t) , \quad (3.93)$$

si l'Hamiltonien électronique est considéré comme indépendant du temps dans l'intervalle de temps Δ_t , supposé suffisamment petit. En général, l'équation (3.93) n'est pas soluble numériquement sous cette forme. Une discrétisation de la fonction d'onde $\Psi(t)$ sur une grille de points est nécessaire. Nous exposons dans la suite les méthodes courantes pour la résolution de l'équation de Schrödinger dont la forme est donnée par (3.88). La résolution sera effectuée après avoir construit la fonction d'onde initiale dans une représentation spatiale (*cf.* section 2 de ce chapitre), une propagation de celle-ci selon l'équation (3.89) jusqu'au temps final t_f est une étape cruciale pour pouvoir analyser la fonction d'onde finale dans le but de déterminer les grandeurs physiques souhaitées.

6.1 Méthode de Crank-Nicolson

La méthode de Crank-Nicolson [Crank1947] est le fruit des travaux d'un physicien John Crank, et d'une mathématicienne Phyllis Nicolson dans les années 40. Elle est largement utilisée dans de nombreux domaines en dynamique quantique, depuis plusieurs décennies, par exemple par McCullough pour des études de diffusion réactive [McCullough1969]. Cette méthode stable repose sur la forme approximative du propagateur

$$\exp \left(- i H_{el} \left(t + \frac{\Delta_t}{2} \right) \Delta_t \right) \approx \frac{1 - i \frac{\Delta_t}{2} H_{el} \left(t + \frac{\Delta_t}{2} \right)}{1 + i \frac{\Delta_t}{2} H_{el} \left(t + \frac{\Delta_t}{2} \right)} , \quad (3.94)$$

Cette expression provient du développement de Taylor au deuxième ordre de l'exponentielle et permet la conservation implicite de la norme et une stabilité numérique des résultats. La propagation s'écrit alors

$$\Psi(t + \Delta_t) \approx \frac{1 - i \frac{\Delta_t}{2} H_{el} \left(t + \frac{\Delta_t}{2} \right)}{1 + i \frac{\Delta_t}{2} H_{el} \left(t + \frac{\Delta_t}{2} \right)} \Psi(t) , \quad (3.95)$$

Chapitre 3. Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

qui nécessite une inversion matricielle numériquement coûteuse. L'équation (3.95) est donc réécrite sous une forme plus adaptée pour sa résolution

$$\underbrace{\left[1 + i\frac{\Delta t}{2}H_{el}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right]}_A \underbrace{\Psi(t + \Delta t)}_x = \underbrace{\left[1 - i\frac{\Delta t}{2}H_{el}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right]}_y \Psi(t), \quad (3.96)$$

qui peut s'écrire sous la forme matricielle

$$A.x = y. \quad (3.97)$$

La résolution du système (3.96) repose sur la détermination de la forme explicite

$$\Psi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \left[1 - i\frac{\Delta t}{2}H_{el}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right]\Psi(t), \quad (3.98)$$

car la fonction $\Psi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$ peut être obtenue directement à partir de la fonction d'onde $\Psi(t)$, autrement, la connaissance de la fonction Ψ au temps $t + \frac{\Delta t}{2}$ repose explicitement sur la détermination de la fonction Ψ au temps t qui est supposée connue. La forme suivante

$$\left[1 + i\frac{\Delta t}{2}H_{el}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\right]\Psi(t + \Delta t) = \Psi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (3.99)$$

permet de déterminer la fonction inconnue $\Psi(t + \Delta t)$ qui est la valeur de Ψ au temps $t + \Delta t$ sachant que sa valeur au temps $t + \frac{\Delta t}{2}$ est connue à partir de la forme explicite de l'équation (3.98).

La méthode de Crank-Nicolson est plutôt adaptée aux systèmes hamiltoniens H_{el} dont la matrice est tridiagonale, c'est-à-dire quand l'opérateur d'énergie cinétique est exprimé avec la méthode des différences finies à trois points. Cette forme permet en effet, de ramener l'équation (3.96) à un système d'équations linéaires tridiagonal dont la résolution est généralement facile, rapide et stable [Recipes1989].

6.2 Méthode de Second-Ordre Differencing

La méthode de *Second-Ordre Differencing* (SOD) ou différentielle du second ordre, a été introduite par Harmuth [Harmuth1957]. Elle est basée sur l'algorithme de propagation temporelle de type Crank-Nicholson. Cet algorithme nécessitait des inversions de matrices relativement compliquées et coûteuses en terme de temps de calcul, Askar et Cakmak [Askar1978] ont développé la méthode en utilisant un algorithme explicite de propagation

3.6 Description de méthodes de propagation

formellement équivalent à la méthode SOD. A partir de la relation de propagation (3.92), il est possible de définir

$$\Psi(t + \Delta_t) = U(t + \Delta_t, t)\Psi(t) = e^{-iH_{el}\Delta_t}\Psi(t) \quad (3.100)$$

$$\Psi(t - \Delta_t) = U(t - \Delta_t, t)\Psi(t) = e^{iH_{el}\Delta_t}\Psi(t) . \quad (3.101)$$

de telle sorte que, par soustraction des deux équations (3.100) et (3.101), le propagateur puisse s'écrire comme

$$\Psi(t + \Delta_t) = \Psi(t - \Delta_t) - \left(e^{iH_{el}\Delta_t} - e^{-iH_{el}\Delta_t} \right) \Psi(t) . \quad (3.102)$$

Le développement de Taylor de l'opérateur d'évolution donne

$$e^{-iH_{el}\Delta_t} \approx 1 - iH_{el}\Delta_t . \quad (3.103)$$

A l'aide de l'équation (3.103) la fonction d'onde au temps $t + \Delta_t$ dans l'équation (3.102) s'écrit alors

$$\Psi(t + \Delta_t) = \Psi(t - \Delta_t) - i2\Delta_t H_{el}\Psi(t) . \quad (3.104)$$

Cette relation est équivalente à celle obtenue par l'évaluation de la dérivée temporelle dans l'équation de Schrödinger dépendant du temps (3.88) par la méthode des différences finies

$$i\frac{\Psi(t + \Delta_t) - \Psi(t - \Delta_t)}{2\Delta_t} = H\Psi(t) . \quad (3.105)$$

L'utilisation de l'expression (3.104), requiert la connaissance de $\Psi(t = t_0)$ et la détermination de $\Psi(t_0 + \Delta_t)$ doit être évaluée à partir de $\Psi(t = t_0)$, généralement, par l'algorithme de Runge-Kutta [Recipes1989].

Cette méthode est stable et nécessite un pas de temps Δ_t suffisamment petit : typiquement il doit être inférieur à \hbar/E_n où E_n est la valeur maximale d'énergie présente dans le problème. Une erreur de l'ordre de $(\Delta_t E_n)^2/2\hbar^2$ s'accumule à chaque pas. La méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre ; elle conserve également la norme et l'énergie.

6.3 Méthode de *Split-Operator*

La méthode de propagation appelée *Split-Operator* a été développée par Feit *et al* [Feit1982, Feit1983, Feit1984] et améliorée par Bandrauk et Shen [Bandrauk1991, Bandrauk1993]. La méthode permet, en effet, de séparer les composantes de la propagation suivant les différentes directions de l'espace considéré. A l'aide des propriétés de l'opérateur d'évolution, la méthode permet, en outre, d'intégrer l'équation de Schrödinger dépendant du temps. L'opérateur d'évolution peut se décomposer alors sous la forme

$$e^{-iH_{el}\Delta t} = e^{-i(T+V)\Delta t} = e^{-iV\frac{\Delta t}{2}} e^{-iT\Delta t} e^{-iV\frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}(\Delta_t^3). \quad (3.106)$$

Cette décomposition de l'opérateur évolution sous cette forme introduit une erreur en $\mathcal{O}(\Delta_t^3)$. Dans cette méthode, l'opérateur potentiel V est diagonal dans la représentation spatiale et l'opérateur d'évolution associé peut être appliqué par une multiplication par la fonction d'onde Ψ au temps t . Quant à l'opérateur cinétique T , il est diagonal dans l'espace des impulsions et est donc appliqué après une transformée de Fourier de la fonction d'onde $\Psi(t)$. La fonction d'onde à un temps $t + \Delta_t$ peut s'exprimer alors sous la forme

$$\Psi(t + \Delta_t) = e^{-iV(t+\frac{\Delta t}{2})\frac{\Delta t}{2}} \left[\mathcal{F}^{-1} e^{-iT\frac{\Delta t}{2}} \left[\mathcal{F} \left(e^{-iV(t+\frac{\Delta t}{2})\frac{\Delta t}{2}} \Psi(t) \right) \right] \right]. \quad (3.107)$$

Ces transformées de Fourier directe (\mathcal{F}) et inverse (\mathcal{F}^{-1}) sont efficacement réalisées par un algorithme FFT (*Fast Fourier Transform*).

6.4 Méthode de type prédicteur-correcteur

La méthode de type prédicteur-correcteur est parmi les techniques standards d'intégration de systèmes d'équations différentielles couplées. Ce type de méthodes consiste à calculer, dans un premier temps, une première approximation (prédicteur) de Ψ^{n+1} à partir de Ψ^n , et à évaluer l'erreur commise, puis à calculer une nouvelle approximation plus précise de Ψ^{n+1} par d'autres moyens (correcteur). Pour chaque pas Δ_t , le système d'équations est intégré en deux étapes : une étape de prédiction (schéma explicite) dont les solutions obtenues sont ensuite utilisées dans la deuxième étape de correction (schéma implicite) pour l'intégration des équations de bilan avec un schéma de type correcteur. Le schéma le plus utilisé est celui d'Adams-Bashforth-Moulton [Recipes1989]. Nous appliquons ce schéma pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps (3.88)

que l'on peut la réécrire

$$\frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = -iH\Psi(t) = f(t, \Psi(t)) . \quad (3.108)$$

Le schéma d'Adams-Bashforth (prédicteur) d'ordre 4 est donné par [Recipes1989]

$$\Psi_{k+1}^* = \Psi_k + \frac{\Delta t}{24} \left[55f(t_k, \Psi_k) - 59f(t_{k-1}, \Psi_{k-1}) + 37f(t_{k-2}, \Psi_{k-2}) - 9f(t_{k-3}, \Psi_{k-3}) + \mathcal{O}(\Delta t^5) \right] , \quad (3.109)$$

et le schéma d'Adams-Moulton (correcteur) d'ordre 4 s'écrit [Recipes1989]

$$\Psi_{k+1} = \Psi_k + \frac{\Delta t}{12} (5f(t_{k+1}, \Psi_{k+1}^*) + 8f(t_k, \Psi_k) - f(t_{k-1}, \Psi_{k-1}) + \mathcal{O}(\Delta t^5)) . \quad (3.110)$$

On peut également citer le schéma de Shampine-Gordon [Shampine1975] à pas et ordre variables à chaque pas. L'ajustement du pas et de l'ordre du correcteur est réalisé en fonction de l'estimation de l'erreur par le prédicteur. La stabilité et la grande précision de la méthode a permis de l'implémenter pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Par exemple elle a été utilisée récemment pour étudier des processus collisionnels [Pilkog2012, Sisourat2011, Caillat2006].

7 Discussion

Le choix de la méthode de propagation dépend du système étudié et de la précision recherchée. Les approches de Crank-Nicolson et *Second-Order Differencing* sont les plus simples à mettre en œuvre, mais moins précises. En raison de cette simplicité, nous les avons utilisés, avec la méthode des différences finies dans le but d'étudier le processus d'ionisation dont les résultats seront présentés au chapitre 6. La méthode de prédicteur-correcteur, quant à elle, est la plus précise mais coûteuse en temps de calcul. Nous l'avons utilisée dans l'approche semi-analytique développée au chapitre 2 pour décrire les processus entre états liés. Nous l'avons implémentée également, en parallèle avec la méthode des réseaux de Lagrange présentée dans la section 2.2 de ce chapitre 3 dans le but de mettre en évidence des effets physiques aussi fins, en particulier, les phénomènes d'interférences d'ordre élevé pour des processus collisionnels ionisants.

Chapitre 3. Méthodes numériques pour la résolution de l'équation de Schrödinger

Chapitre 4

Processus de transfert de charge dans les collisions ion-molécule : Effets d'interférences

1 Introduction

La modélisation des processus collisionnels induits lors de collisions ion-molécule est évidemment plus complexe à mettre en œuvre que celle des collisions ion-atome. Ceci, bien entendu, est dû au caractère multi-centrique de la molécule cible. Malgré cette complexité, il se trouve que les collisions impliquant des molécules diatomiques, à savoir par exemple la molécule H_2 , ont été étudiées abondamment au cours de cette dernière décennie. En effet, leurs propriétés multicentriques permettent de produire divers effets qui sont différents de ceux observés pour des cibles atomiques. Ces effets sont caractérisés par des figures d'interférences dans les sections efficaces différentielles, entre autres, de capture électronique et d'ionisation. Pour le cas de la capture, l'analyse théorique des interférences se manifestant dans les sections efficaces différentielles en angle de diffusion a été présentée pour la première fois par Tuan et Gerjuoy [Tuan1960] il y a plus que 60 ans. Ces figures d'interférences ont été expliquées par une diffusion cohérente des fronts d'onde du projectile sur les deux centres de la molécule. Depuis ces travaux pionniers, le processus de capture électronique par les cibles moléculaires H_2^+ et H_2 a été largement analysé, principalement dans l'approximation d'Oppenheimer-Brinkman-Kramers (OBK) [Tuan1960, Shingal1989, Wang1989, Corchs1993, Alston1995]. L'existence de phénomènes d'interférences pour le processus de capture a été confirmée expérimentalement, pour di-

vers systèmes collisionnels, par exemple, $O^{8+} - H_2$ [Cheng1993] et récemment $He^{2+} - H_2$ [Misra2009] et $H^+ - H_2$ [SchmidtH2008, Stochkel2005]. Ces interférences ont été expliquées par la capture d'électron se produisant au voisinage de chaque atome de la molécule donnant lieu à des structures oscillantes dans les sections efficaces différentielles en angle d'orientation de la molécule H_2 . Toutefois, à notre connaissance, pour le processus de transfert de charge induit lors de collisions ion- H_2^+ à des vitesses faibles et intermédiaires, aucune étude -ni théorique ni expérimentale- n'a confirmé l'existence de ces interférences dans les sections efficaces différentielles en angle de diffusion.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au processus de transfert de charge induit lors de collisions entre des ions et des molécules H_2^+ dans la gamme d'énergie de l'ordre de keV . Avant d'exposer les résultats pour ce processus, nous présentons tout d'abord le contexte de cette étude avec la présentation de la fameuse expérience d'Young permettant d'illustrer les phénomènes d'interférences, et brièvement de l'état de l'art des études récentes concernant des systèmes similaires.

2 Expérience des fentes de Young

La fameuse expérience de Young a été réalisée pour la première fois par Thomas Young il y a plus de 200 ans [Young1807]. Elle a été effectuée par une source lumineuse, prouvant ainsi la nature ondulatoire de la lumière. Cette célèbre expérience consiste à faire interférer deux faisceaux de lumière cohérents issus d'une même source, en les faisant passer par deux fentes proches. Sur un écran placé en face de ces fentes apparaît alors un motif alternant des franges sombres et brillantes formant ainsi une image d'interférences (*cf.* figure 4.1).

Afin d'expliquer ces interférences, nous reprenons cette fameuse expérience présentée en figure 4.1 : nous considérons une onde plane monochromatique arrivant sur une plaque percée de deux trous parallèles et séparés d'une distance a . L'onde initiale passant par les deux trous, se dédouble en deux ondes secondaires cohérentes ; chaque onde secondaire est représentée par une fonction complexe qui s'écrit

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= A_0 e^{i(\omega t - kr_1)} \\ \Psi_2 &= A_0 e^{i(\omega t - kr_2)}\end{aligned}\tag{4.1}$$

où r_1 et r_2 représentent les chemins parcourus par chaque partie du faisceau à partir des deux fentes, A_0 est l'amplitude de l'onde de vecteur d'onde \vec{k} et de pulsation ω , t étant le

4.2 Expérience des fentes de Young

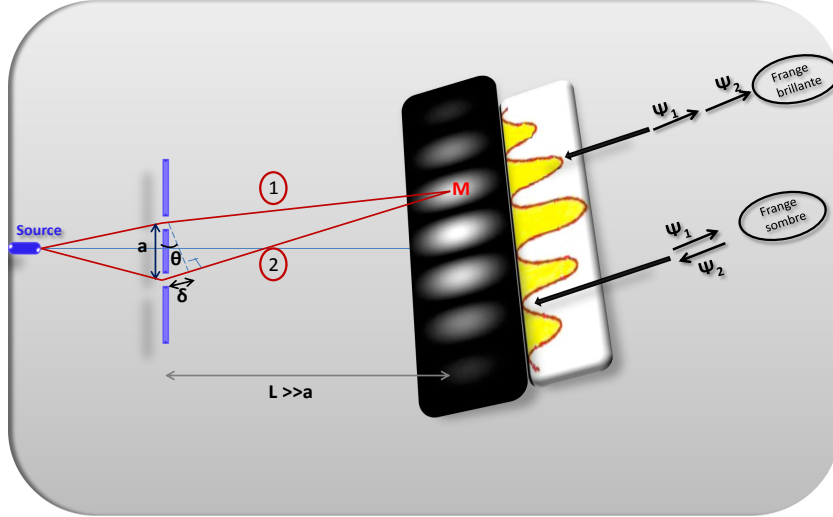


Figure 4.1 – Représentation schématique du principe des fentes d'Young.

temps. Le résultat obtenu sur un écran placé à une distance L des deux fentes et dans le plan duquel est enregistré l'intensité résultante est une alternance de franges sombres et brillantes. Cette intensité prend la forme suivante

$$|\Psi|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = 2 |A_0|^2 [1 + \cos(k(r_1 - r_2))]. \quad (4.2)$$

Si nous considérons un point M de l'écran se trouvant à une distance r_1 du premier trou et à une distance r_2 du deuxième trou (*cf.* figure 4.1), la différence de phase entre les deux ondes en ce point est

$$\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2 = k(r_1 - r_2), \quad (4.3)$$

avec la différence de marche au point M

$$\delta = r_1 - r_2 \simeq a \sin \theta, \quad (4.4)$$

de telle sorte que

$$\Delta\Phi = k\delta \simeq \frac{2\pi a}{\lambda} \sin \theta \simeq \frac{2\pi a}{\lambda} \theta. \quad (4.5)$$

Suivant la valeur de cette phase, on peut obtenir un renforcement de l'amplitude totale ou, au contraire, sa diminution, voire son annulation. En effet, si $\Delta\Phi = 2n\pi$ les ondes

s'ajoutent et on obtient des franges brillantes sur l'écran. Autrement dit, si les trajets r_1 et r_2 diffèrent par un nombre entier de fois la longueur d'onde du rayonnement, les ondes arrivent en phase en ce point M , ce qui conduit à ce que les ondes passent simultanément à leur maximum, et produisent des interférences constructives. En revanche, si $\Delta\Phi = (2n + 1)\pi$ les ondes s'annulent et on obtient des franges sombres, ce sont des interférences destructives, où les rayonnements provenant des deux fentes sont hors phases. On peut alors exprimer les conditions d'interférences constructives et destructives en angle θ par

$$\begin{aligned}\theta_{constructif} &= n\frac{\lambda}{a} \\ \theta_{destructif} &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\lambda}{a}.\end{aligned}\tag{4.6}$$

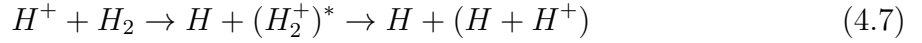
Cette célèbre expérience a été également réalisée avec des ondes de matière. En effet, à l'heure actuelle, des développements sur le sujet permettent de réaliser des expériences très similaires sur des objets de plus en plus volumineux et massifs, tels que des atomes [Baudon1999], des molécules [Chapman1995], des fullerènes [Arndt1999], et même dernièrement avec des condensats de Bose-Einstein [Muntinga2013] pour lesquels des interférences ont été également observées. Ces interférences démentent le caractère ondulatoire de la matière. A l'instar des ondes lumineuses, chaque onde de matière se dédouble à son passage par les deux fentes. La superposition de ces deux ondes produit des franges d'interférences. De façon similaire, des interférences peuvent être observées pour des collisions ion-molécule, où les noyaux de la cible moléculaire, centres de diffuseurs, jouent le rôle de fentes : elles se manifestent par des structures dans les sections efficaces différentielles en angle de diffusion et en angle d'orientation de la molécule cible. Dans ce contexte nous présentons l'état de l'art d'une étude expérimentale des collisions $H^+ - H_2$ où des phénomènes d'interférences ont été mis en évidence.

3 Etat de l'art des interférences dans les collisions diatomiques

Dès le début des années 90, et dans le cadre de l'étude des collisions diatomiques [Cheng1991, Cheng1993], des chercheurs sont parvenus à réaliser des expériences similaires à celle de Young présentée au paragraphe précédent et permettant de mettre en évidence des interférences avec des particules lourdes. Dans ce cas, les projectiles ioniques jouent le rôle de l'onde incidente (de longueur d'onde de de Broglie $\lambda_{dB} = h/p$) qui diffuse de

4.3 Etat de l'art des interférences dans les collisions diatomiques

façon cohérente sur les deux centres de la molécule. Les deux ondes ainsi créées interfèrent pour former l'image caractéristique d'une succession de franges brillantes et sombres. La difficulté dans ce type d'expérience est liée à l'observation de ces franges, puisque plus l'ion est lourd, plus la longueur d'onde de de Broglie est petite et plus les interférences sont réduites. Néanmoins, une étude expérimentale récente [SchmidtH2008] a reporté une observation directe des interférences. Cette étude concerne le processus de transfert-excitation (c'est-à-dire un électron est capturé par le projectile alors que le second est excité de telle sorte que la molécule se trouve dans un état dissociatif¹) induit lors de collision $H^+ - H_2$ à grande énergie de collision 1.3 MeV :



Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 4.2.

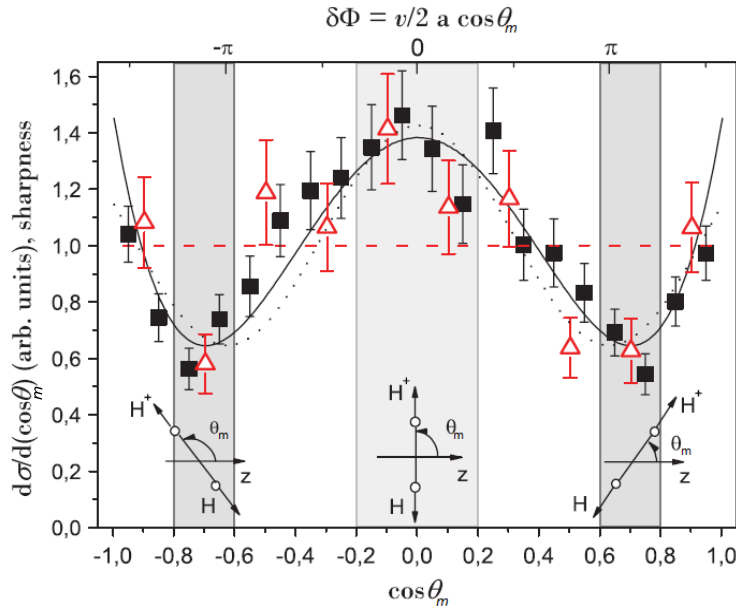


Figure 4.2 – Figure tirée de [SchmidtH2008]. Sections efficaces différentielles en angle d'orientation de la molécule (par rapport à la direction de propagation du projectile) pour le processus de transfert-excitation induit lors de collisions $H^+ - H_2$ à 1.3 MeV . L'axe horizontal au-dessus donne la différence de phase $\delta\Phi$. La courbe en trait plein : résultats théoriques [Wang1989] et la courbe en pointillé : le modèle $1 + \xi \cos(\delta\Phi)$ avec $\xi = 0.34$.

Une structure oscillante est clairement observée dans les sections efficaces différentielles suivant θ_m l'angle d'orientation de la molécule, et est caractérisée par un maxima et deux

1. Tous les états excités de H_2^+ sont dissociatif.

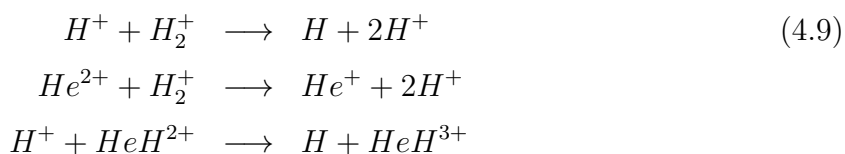
Chapitre 4. Processus de transfert de charge dans les collisions ion-molécule : Effets d'interférences

minima. Ce résultat est en accord avec les prédictions théoriques de Wang *et al* [Wang1989] et avec le modèle

$$\frac{d\sigma}{d\cos\theta_m} \propto 1 + \xi \cos(\delta\Phi), \quad (4.8)$$

où $\delta\Phi = 0.5vR_{ab} \cos\theta_m$ est la différence de phase et $R_{ab}=1.4 \text{ u.a}$ la distance internucléaire de H_2 . Le paramètre ξ est obtenu de façon arbitraire est égal à 0.34. Cette structure n'est évidemment autre que la signature des effets d'interférences de type Young [Young1807]. En effet, le premier maxima est localisé autour de $\theta_m = 90^\circ$, c'est-à-dire pour une différence de phase $\delta\Phi = 0$ pour laquelle les deux contributions d'onde de de Broglie sont en phase et interfèrent donnant lieu à un maximum (interférences constructives). En revanche, pour $\theta_m = 51^\circ$ ($\cos\theta_m \simeq 0.7$), la différence de phase entre les deux ondes est égale à π ($\delta\Phi = \pi$) et l'amplitude totale est minimale. Ceci est dû à la capture de l'électron à proximité de chaque centre de la molécule qui conduit à ce que la différence de marche des deux composantes d'onde prenne des valeurs demi-entières de la longueur d'onde (interférences destructives).

Notons que ces interférences ont été observées pour une diffusion vers l'avant (angle de diffusion $\theta \rightarrow 0$). Une compréhension plus approfondie de la dynamique de la collision nécessite également d'étudier les sections efficaces différentielles en angle de diffusion. Nous proposons dans la suite de se placer dans cette perspective dans le but d'identifier les effets d'interférences pour le processus de transfert de charge induit lors de collisions



Notons que l'état initial de ces systèmes de collision correspond à leur état fondamental $1s\sigma$.

Avant d'analyser et discuter les résultats pour ces systèmes en utilisant l'approche non-perturbative présentée au chapitre 2, nous présentons la mise en œuvre de nos calculs, c'est-à-dire le jeu de bases d'orbitales pour représenter les états du projectile et de la cible moléculaire, ainsi que les paramètres de la dynamique dont nous avons eu recours dans nos calculs.

4 Mise en œuvre

4.1 Méthode LCAO-MO

La méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) consiste à construire un ensemble d'orbitales moléculaires (OM) exprimées comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. C'est une méthode très générale pour construire les fonctions propres d'un système composé de plusieurs centres. Ces fonctions sont centrées sur les noyaux des atomes constituant la molécule. Dans cette approche, les orbitales moléculaires s'expriment sous la forme générale

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{N_c} \sum_{j=1}^N c_{\mu i}^{(j)} \phi_j^{(\mu)} \quad (4.10)$$

où N_c est le nombre de centres de la molécule, N le nombre d'orbitales atomiques sur chaque centre de telle sorte que $N_c \times N$ est la taille de la base.

Dans le cadre des collisions ion-molécule, nous avons eu recours à cette méthode afin de construire les états moléculaires de la cible T . Dans ce contexte, les orbitales atomiques (OA) sont utilisées, d'une part, en tant que fonctions intermédiaires permettant de construire les états de la cible et, d'autre part, en tant qu'états de base centrés sur le projectile P . Il existe plusieurs types d'orbitales atomiques : dans nos calculs, nous avons utilisé des orbitales gaussiennes (GTO), car celles-ci permettent une évaluation rapide et précise des éléments de matrice qui sont nécessaires dans la dynamique, mais également en raison du théorème d'addition qu'elles vérifient².

4.2 Bases d'orbitales

Nous avons adopté dans nos calculs différents jeux d'orbitales atomiques et moléculaires pour représenter les états des partenaires individuels de la collision. Afin d'estimer la qualité de ces états obtenus, nous comparons leurs énergies avec les valeurs exactes obtenues théoriquement, par *shooting* par exemple [CaillatPhD2003], ou obtenues expérimentalement. Dans le cas des deux types de collision étudiés (4.9), nous avons créé les états de H_2^+ , de H et He^+ (états décrivant le processus de capture).

2. La propriété des GTOs consiste qu'un produit de gaussiennes centrées en deux points différents est une gaussienne centrée en un troisième point.

4.2.1 Etats de la cible moléculaire

Nous avons utilisé plusieurs bases d'orbitales moléculaires construites par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de tailles et qualités différentes. Evidemment, la construction doit être la plus précise possible, tout en gardant des temps de calcul raisonnables dans la partie dynamique. Pour cela, nous avons restreint la taille de la base d'OA et optimiser les exposants des GTO, de telle sorte que les énergies obtenues soient plus proches des valeurs exactes. Notons que le choix d'une base peut éventuellement être restreint lorsque l'étude porte sur un processus particulier [CaillatPhD2003]. Dans nos calculs, les bases d'orbitales que nous avons utilisées sont constituées uniquement d'états σ . Nous avons choisi pour cela deux bases différentes $B_{H_2^+}^1$ et $B_{H_2^+}^2$: la base $B_{H_2^+}^1$ est contruite de 2×16 GTO (de type s et p_0) et une base $B_{H_2^+}^2$ plus grande, avec 2×20 GTO (de type s et p_0) de fonctions gaussiennes centrées sur chaque centre de la molécule. Nous rapportons dans le tableau 4.1 les exposants optimisés des GTO.

Tableau 4.1 – Fonctions gaussiennes utilisées pour décrire les états de la cible moléculaire H_2^+ dans les bases $B_{H_2^+}^1$, $B_{H_2^+}^2$.

Base $B_{H_2^+}^1$						Base $B_{H_2^+}^2$					
i	l	α_i	i	l	α_i	i	l	α_i	i	l	α_i
1	0	2.47004E-02	11	0	3.97691E+00	1	0	2.84972E-02	11	0	1.84948E-02
2	0	1.74165E-01	12	0	1.45161E+01	2	0	2.02452E+00	12	0	5.87824E-02
3	0	2.14570E+00	13	0	1.37842E-01	3	0	1.18893E-01	13	0	4.71190E-03
4	0	3.81628E-01	14	0	3.12549E-03	4	0	2.52931E-03	14	0	1.15474E-02
5	0	1.11603E-01	15	0	8.21989E-01	5	0	4.32875E+00	15	0	2.17500E-02
6	0	7.04358E+01	16	0	5.44500E-02	6	0	5.82624E-03	16	0	3.57226E-01
7	0	5.48704E-03				7	0	2.14846E+01	17	0	7.26839E-01
8	0	1.65275E-03				8	0	4.75234E-01	18	0	7.87912E+01
9	0	4.76285E-01				9	0	8.57322E-01	19	0	8.99095E+00
10	0	1.52290E-02				10	0	8.35806E-03	20	0	1.14037E+00

Les courbes d'énergies moléculaires obtenues à partir de cette dernière base sont représentées en figure 4.3. Pour la distance internucléaire d'équilibre $R_{eq} = 2 \text{ u.a.}$, les énergies des quatre premiers états σ obtenus dans la diagonalisation avec le jeu de ces deux bases sont reportées dans le tableau 4.2, en parallèle des valeurs exactes. Un accord excellent est observé entre ces valeurs d'énergie confirmant ainsi la qualité de nos bases. Dans la suite, en raison de la rapidité des calculs, nous allons nous restreindre à la base $B_{H_2^+}^1$, où la diagonalisation de l'Hamiltonien dans cette base donne 21 états, dont 7 sont des

pseudo-états.

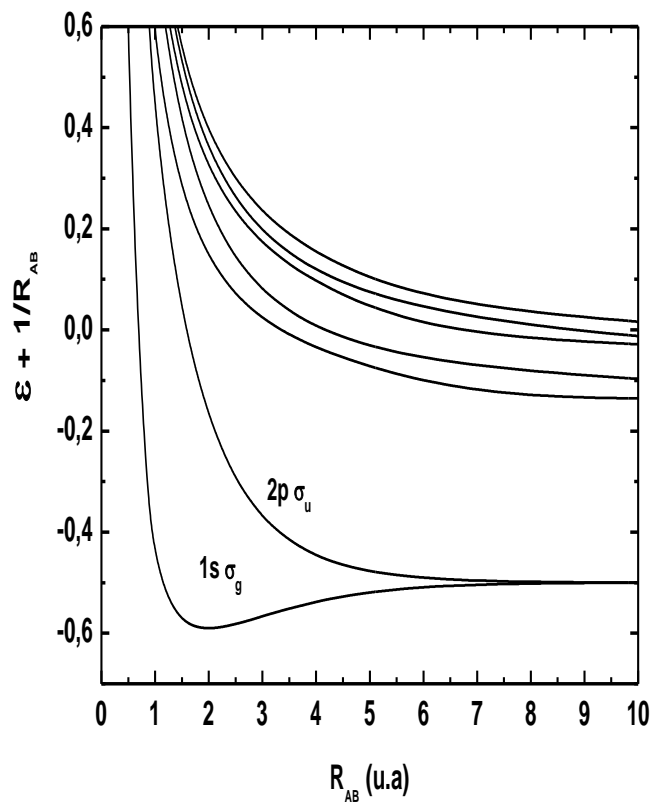


Figure 4.3 – Courbes d'énergies potentielles d'états σ de l'ion moléculaire H_2^+ obtenues à partir de la base $B_{H_2^+}^2$.

Tableau 4.2 – Comparaison des énergies (en *u.a.*) des états σ de H_2^+ , inclus dans les bases $B_{H_2^+}^1$ et $B_{H_2^+}^2$, avec les valeurs exactes pour la distance internucléaire d'équilibre $R_{eq} = 2 u.a.$

Orbitales	$B_{H_2^+}^1$	$B_{H_2^+}^2$	E_{exacte}
1 σ	-1.2745	-1.2746	-1.2749
2 σ	-0.6116	-0.6116	-0.6135
3 σ	-0.3894	-0.3894	-0.3972
4 σ	-0.2485	-0.2485	-0.2490

4.2.2 Etats du projectile

La capture électronique induite lors de collisions $H^+ - H_2^+$ et $He^{2+} - H_2^+$ se fait majoritairement vers $n = 1$ et $n = 2$ respectivement. Nous avons donc apporté une grande attention à l'obtention des états de ces deux niveaux. Pour cela, les bases que nous avons utilisées contiennent des GTOs de type s et p et permettent de bien décrire, en particulier, les premiers états liés : $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ et $3p$. Afin d'évaluer la convergence des calculs, deux bases de GTOs de taille différente ont été construites.

Pour He^+ , nous avons construit deux bases à partir des deux jeux de GTOs de taille différente et dont les exposants sont différents (*cf.* tableau 4.3) : les deux bases retenues dans les calculs dynamiques et pour l'analyse de la convergence comportent : 27 GTOs pour la base $B_{He^+}^1$ et 37 GTOs pour la base $B_{He^+}^2$. La constitution du jeu de ces deux bases est résumée dans le tableau 4.4. Nous reportons dans le même tableau le jeu des deux bases B_H^1 et B_H^2 pour l'atome H , dont les exposants sont présentés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.3 – Fonctions gaussiennes utilisées pour décrire les états du projectile He^+ dans les bases $B_{He^+}^1$, $B_{He^+}^2$.

Base $B_{He^+}^1$						Base $B_{He^+}^2$					
i	l	α_i	i	l	α_i	i	l	α_i	i	l	α_i
1	0	7.52989E+01	13	1	3.15851E-02	1	0	3.25722E+02	13	0	1.94858E-01
2	0	2.85172E+01	14	1	1.21217E+00	2	0	8.03516E+00	14	0	2.00713E-02
3	0	1.28365E-01	15	1	2.95763E-01	3	0	5.62218E+01	15	0	7.23441E-02
4	0	1.55600E-01	16	1	2.30681E-01	4	0	8.46085E-03	16	0	1.86245E+01
5	0	7.89411E-03	17	1	1.12955E-01	5	0	3.72786E+00	17	1	7.96971E-01
6	0	1.70973E+01				6	0	2.42673E+00	18	1	2.97684E-01
7	0	2.57391E-02				7	0	1.20318E-01	19	1	2.98577E-02
8	0	8.89143E+00				8	0	1.53184E-01	20	1	1.42406E-01
9	0	2.72246E+00				9	0	6.83457E+01	21	1	1.06219E-02
10	0	2.31602E-01				10	0	1.26168E+00	22	1	3.54923E-01
11	0	8.99666E-01				11	0	5.29465E-01	23	1	4.12549E+00
12	0	9.75636E-02				12	0	2.89373E-02			

Les états de H et He^+ ont été obtenus par diagonalisation de leur Hamiltonien sur les bases de GTOs décrites ci-dessus. Les énergies des états liés obtenues sont reportées alors dans le tableau 4.6 pour l'ion He^+ et l'atome H . Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à l'aide d'un calcul effectué avec les bases $B_{He^+}^1$ et B_H^1 . La diagonalisation de l'Hamiltonien de He^+ et H sur ces deux bases a permis d'obtenir

Tableau 4.4 – Les principales bases du projectile utilisées dans les calculs.

Bases	Projectile
$B_{He^+}^1$	12 GTO de type s et 5×3 GTO de type $p_{0,\pm 1}$
$B_{He^+}^2$	16 GTO de type s et 7×3 GTO de type $p_{0,\pm 1}$
B_H^1	12 GTO de type s et 6×3 GTO de type $p_{0,\pm 1}$
B_H^2	14 GTO de type s , 8×3 GTO de type $p_{0,\pm 1}$ et 4×3 GTO de type $d_{0,1,2}$

Tableau 4.5 – Fonctions gaussiennes utilisées pour décrire les états du projectile H dans les bases B_H^1, B_H^2 .

Base B_H^1						Base B_H^2					
i	l	α_i	i	l	α_i	i	l	α_i	i	l	α_i
1	0	1.01241E-01	13	1	1.90833E-01	1	0	1.02446E-01	13	0	4.55942E-02
2	0	3.60900E-01	14	1	8.01417E-02	2	0	2.11357E+00	14	0	1.91493E-01
3	0	5.21618E-02	15	1	6.68064E-01	3	0	5.56298E-01	15	1	3.28508E-02
4	0	1.14689E-01	16	1	6.11489E-02	4	0	9.65373E+00	16	1	8.80520E-03
5	0	1.12676E-02	17	1	7.61151E-03	5	0	4.25497E-01	17	1	1.12168E-01
6	0	3.62537E+01	18	1	2.74952E-02	6	0	5.50321E-02	18	1	1.90726E-01
7	0	1.93184E-03				7	0	6.70738E-03	19	1	4.19435E-03
8	0	8.50936E-03				8	0	2.11926E-03	20	1	8.91060E-01
9	0	1.30538E+00				9	0	3.84186E+00	21	1	7.72081E-02
10	0	4.31704E-02				10	0	1.25848E-02	22	1	3.17676E-01
11	0	6.28686E-01				11	0	4.17217E+01			
12	0	4.55815E+00				12	0	7.26691E-01			

respectivement 19 états (dont 9 sont des pseudo-états) et 21 états (avec 9 pseudo-états).

4.3 Paramètres de simulation

Nous avons utilisé des bases gaussiennes centrées sur les positions des noyaux du projectile et de la cible. Le centre de masse de la cible est placé à l'origine du repère en coordonnées cartésiennes. Initialement, le projectile est placé à une distance suffisamment large de telle sorte que l'interaction avec la cible soit négligeable. Pour les calculs des équations différentielles couplées gérant la dynamique électronique du système de colli-

Chapitre 4. Processus de transfert de charge dans les collisions ion-molécule : Effets d'interférences

Tableau 4.6 – Comparaison des énergies (en u.a.) des états liés de l'ion He^+ et H , inclus dans les bases $B_{He^+}^1$, $B_{He^+}^2$, B_H^1 et B_H^2 , avec celles exactes.

Orbitales	$B_{He^+}^1$	$B_{He^+}^2$	$E_{He^+}(exacte)$	B_H^1	B_H^2	$E_H(exacte)$
1s	-1.99900	-1.99989	-2.00000	-0.49981	-0.49993	-0.50000
2s	-0.49986	-0.49999	-0.50000	-0.12497	-0.12497	-0.12500
2p	-0.49909	-0.49907	-0.50000	-0.12494	-0.12494	-0.12500
3s	-0.22202	-0.22222	-0.22222	-0.05548	-0.05553	-0.05556
3p	-0.22116	-0.22204	-0.22222	-0.05542	-0.05554	-0.05556
4s	-0.12498	-0.12497	-0.12500	-0.03123	-0.03123	-0.03125
4p	x	-0.12430	-0.12500	x	-0.02993	-0.03125

sion (4.9), nous avons utilisé un code d'intégration de ces équations de type prédicteur-correcteur (*cf.* chapitre 3) qui donne une précision relative de l'ordre de 10^{-4} pour les amplitudes de probabilité les plus grandes. Après sélection d'une vitesse de collision et d'un paramètre d'impact, la collision débute en plaçant le projectile à une distance $|Z_i|=60$ u.a du centre de la molécule cible (figée à la distance internucléaire d'équilibre $R_{eq}=2.0$ u.a). La dynamique est stoppée quand le projectile atteint $Z_f=+60$ u.a où nous avons vérifié la convergence de nos calculs, en faisant le test systématique de la conservation de probabilité totale.

Pour une vitesse donnée, nous avons simulé la collision par un ensemble de 50 trajectoires, c'est-à-dire 50 paramètres d'impact compris dans l'intervalle $]0, 9.0]$ u.a, au delà duquel les probabilités de capture sont négligeables. La grille de paramètre d'impact établie est suffisamment dense et largement suffisante pour calculer les sections efficaces.

5 Résultats et discussion

Nous nous sommes intéressés à mettre en évidence, pour la première fois, les effets d'interférence de type Young pour le processus de capture à basses vitesses et à des vitesses intermédiaires. Dans cette image, les deux centres de la molécule jouent le rôle des fentes

de la célèbre expérience de Young et les interférences proviennent de la somme cohérente des paquets d'onde qui caractérisent le processus de capture lorsque le projectile passe au voisinage de chaque centre de la molécule. Cette étude va nous permettre de comprendre le mécanisme de capture et d'accéder à une information détaillée sur la dynamique de collision. Pour cela, nous allons présenter les sections efficaces différentielles de capture par impact d'ions en fonction de : (i) l'angle d'orientation de la molécule θ_m , angle entre l'axe de la molécule cible et la direction du projectile, et (ii) l'angle de diffusion du projectile. Néanmoins, nous commençons la présentation des résultats par les sections efficaces totales de capture.

5.1 Sections efficaces totales

Les sections efficaces totales de capture par H^+ ont été calculées directement à partir des probabilités de capture (*cf.* expression (2.51)). Celles-ci ont été comparées avec celles déduites en intégrant les sections efficaces différentielles en angle de diffusion. Un excellent accord a été obtenu confirmant ainsi la convergence de nos sections efficaces différentielles que nous présenterons dans la suite.

Nous présentons en figure 4.4 les sections efficaces intégrales ayant été calculées pour 15 vitesses de collision comprises entre 0.1 et 2.0 $u.a$ et pour trois orientations de la molécules ($\theta_m = 0^\circ, 45^\circ$ et 90°). Comme nous pouvons l'observer, les sections efficaces pour les trois orientations augmentent avec la vitesse de collision pour atteindre un maximum autour de 0.7 $u.a$, et diminuent ensuite progressivement. Ce maximum est en accord qualitatif avec le principe du *velocity matching* qui stipule que la capture est maximale lorsque le projectile a une vitesse comparable à la vitesse moyenne de l'électron dans son état initial (fondamental) de la cible. Pour les trois orientations, les sections efficaces suivent les mêmes tendances et évoluent en forme de cloche. Comme attendu, la section efficace est maximale lorsque la molécule est alignée perpendiculaire au faisceau incident. Cette géométrie augmente en effet la probabilité de rencontrer l'ion avec la molécule cible, et par voie de conséquence les sections efficaces.

Nous avons comparé nos sections efficaces partielles avec celles issues d'un calcul effectué avec une méthode de grille basée sur la différence finie [Phalen2005]. Les résultats sont présentés pour deux orientations moléculaires $\theta_m = 0^\circ$ et 90° respectivement, dans les tableaux 4.7 et 4.8, et pour deux vitesses de collision 0.4 et 1.0 $u.a$. Un bon accord a été obtenu avec une différence de moins de 10% par la voie de réaction dominante, c'est-à-dire capture en couche K . Ces résultats permettent de valider nos bases et nos calculs des

Chapitre 4. Processus de transfert de charge dans les collisions ion-molécule : Effets d'interférences

amplitudes de probabilité qui peuvent être utilisées dans l'évaluation des sections efficaces différentielles.

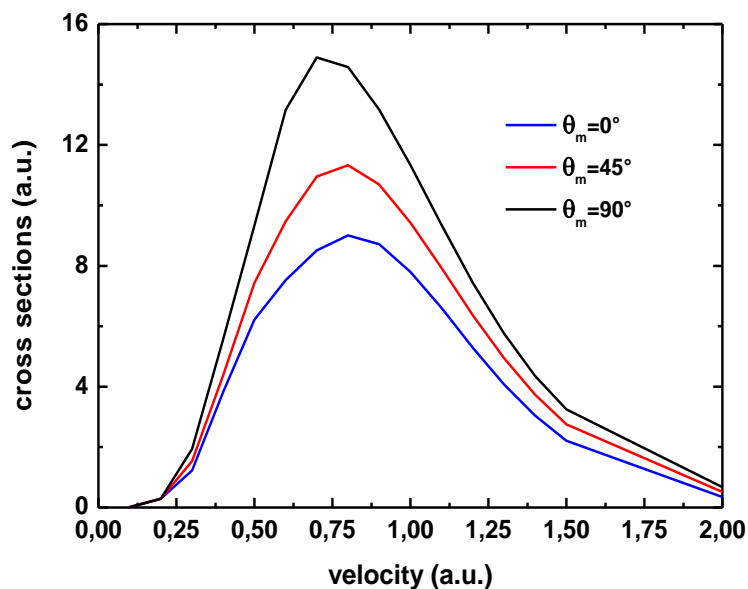


Figure 4.4 – Sections efficaces de capture $H^+-H_2^+$ pour trois angles d'orientation de la molécule. Trait noir : $\theta_m=90^\circ$; trait rouge : $\theta_m=45^\circ$ et trait bleu : $\theta_m=0^\circ$.

Tableau 4.7 – Sections efficaces partielles en (*u.a*) pour le processus de capture induit lors de collisions $H^+ -H_2^+$ pour le cas où l'axe internucléaire est aligné parallèlement à la direction du projectile .

v (<i>u.a</i>)	$\theta_m=0^\circ$			$\theta_m=0^\circ$ [Phalen2005]		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0.4	3.40	0.31	0.06	3.22	0.06	0.03
1.0	6.68	0.78	0.18	6.31	0.61	0.17

Tableau 4.8 – Même tableau 4.7 mais pour l'angle d'orientation de la molécule $\theta_m=90^\circ$.

v (<i>u.a</i>)	$\theta_m=90^\circ$			$\theta_m=90^\circ$ [Phalen2005]		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0.4	5.35	0.21	0.027	5.06	0.02	0.03
1.0	10.47	0.57	0.12	9.67	0.45	0.14

5.2 Sections efficaces différentielles en angle d'orientation de la molécule

Récemment, les travaux expérimentaux [Misra2009, SchmidtH2008, Stochkel2005] ont permis de mettre en évidence des effets d'interférences ayant été expliqués par la capture d'électron qui se produit lorsque le projectile est à proximité des deux centres atomiques de la molécule H_2 (*cf.* section 3). Ces études se sont focalisées sur l'étude des sections efficaces différentielles en angle d'orientation θ_m de la molécule et à des grandes énergies de collision 1.3 MeV ($v \simeq 7.2 \text{ u.a.}$). Dans ce contexte, nous avons cherché à étendre ces études aux vitesses intermédiaires pour lesquelles la capture est supérieure, et où les différentes voies de réactions probables sont couplées et nécessitent une approche non-perturbative. Nous présentons en figure 4.5 les sections efficaces de capture induite lors de collisions $H^+ - H_2^+$ à trois vitesses 1.0, 1.5 et 2.0 $u.a.$ Afin de faciliter la comparaison des résultats pour les différentes vitesses de collision, nous avons multiplié les sections efficaces calculées à $v = 1.5$ et 2.0 u.a. respectivement par 3 et 15. Nos résultats montrent une forte dépendance des sections efficaces vis-à-vis de l'orientation de la molécule, et la forme de celles-ci dépend de la vitesse du projectile. Ce comportement ressemble à celui obtenu dans les travaux antérieurs [Misra2009, SchmidtH2008, Stochkel2005, Wang1989, Corchs1993] à des grandes énergies de collision. En effet, et comme prévu, un maximum autour de $\theta_m=90^\circ$ est observé dans nos résultats et deux minima autour de $\theta_m=0^\circ$ et 180° sont également obtenus.

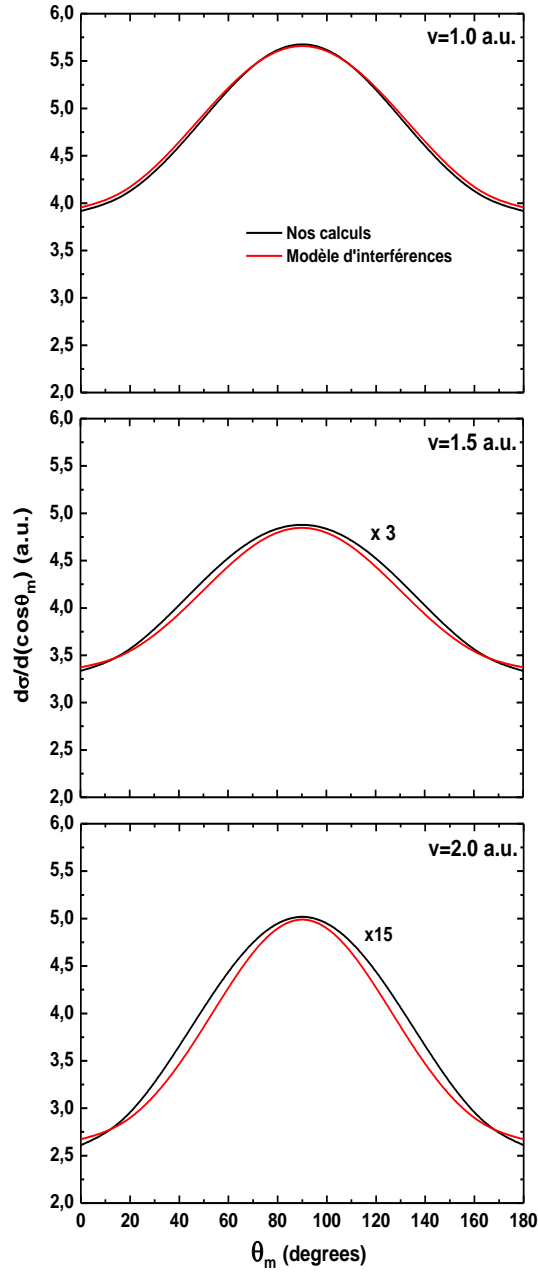


Figure 4.5 – Sections efficaces différentielles en angle d'orientation de la molécule θ_m pour la capture électronique induite par impact d'ions H^+ sur la molécule H_2^+ à trois vitesses de collision 1.0, 1.5 et 2.0 $u.a.$ La courbe en trait noir : nos résultats théoriques et la courbe en trait rouge : le modèle $1 + \xi \cos(\delta\Phi)$ (cf. équation (4.8)).

Afin de comprendre l'origine de ce comportement, nous présentons sur la même figure (courbe en trait rouge) le modèle donné par l'expression (4.8), où la différence de phase $\Delta\phi$

$$\Delta\phi = \frac{R_{AB}}{2}v \cos \theta_m \quad (4.11)$$

est due au temps mis par les fronts d'onde du projectile pour parcourir la distance entre A et B en passant par O (cf. figure 4.6). Ce temps τ peut être estimé par cette expression

$$\tau = \frac{R_{AB}}{v} \cos \theta_m . \quad (4.12)$$

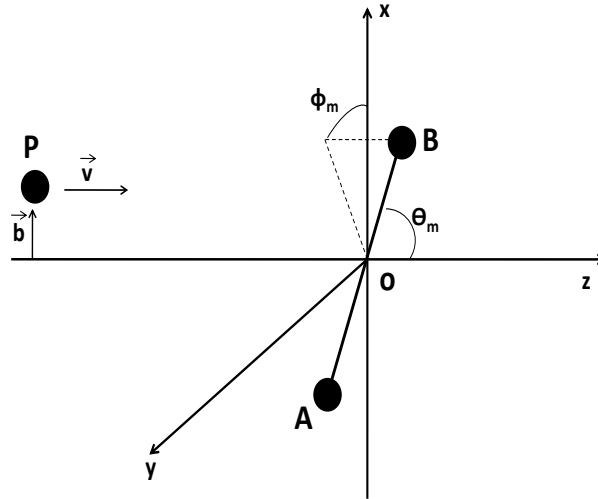


Figure 4.6 – Géométrie de collision pour le système ion- H_2^+ .

Il se trouve, en effet, que cette différence de phase qui dépend de la vitesse du projectile v et de l'orientation de la molécule θ_m (à R_{AB} fixée), est responsable de la variation observée dans les sections efficaces. C'est donc, la capture de l'électron au voisinage de chacun des centres atomiques de la molécule qui produit ces variations dans les sections efficaces. Ceci est en accord avec les travaux mentionnés dans [Misra2009, SchmidtH2008, Stochkel2005, Wang1989, Corchs1993].

Dans cette première étape de notre travail, nous avons montré une dépendance des sections efficaces à l'égard de l'angle d'orientation de la molécule θ_m due à la capture d'électron au voisinage de chaque atome de la molécule. Notons que ces sections ont été

obtenues sans prendre en compte le devenir (diffusion) du projectile. Il est donc important d'étudier les sections efficaces différentielles en angle de diffusion (DCS) afin d'accéder à une information détaillée de la dynamique de la collision et de mettre en évidence des interférences destructives et constructives, générées par la diffusion du projectile par l'un ou l'autre des centres de la molécule.

Après l'analyse des sections efficaces différentielles en angle d'orientation de la molécule, nous passons donc à la présentation et l'interprétation des DCS.

5.3 Sections efficaces différentielles en angle de diffusion

Le calcul des DCS en angle de diffusion nécessite des centaines de paramètre d'impact pour assurer la convergence des intégrales (*cf.* équation (2.100)) :

$$f_{fi}(\Omega) = -\frac{\mu_f v}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi_m \int_0^\infty b db e^{-i\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{b}} e^{-i\varphi^{PT}} a_{fi}(\vec{b}, \vec{v}, \phi_m, \theta_m, t \rightarrow +\infty). \quad (4.13)$$

Pour cela, nous avons calculé les amplitudes de probabilité pour 50 paramètres d'impact et 10 valeurs de ϕ_m , pour chaque valeur de θ_m , et effectué des interpolations pour évaluer les intégrales de type (4.13).

Nous commençons par présenter en figure 4.7 (à droite) les DCS pour le processus de capture électronique induit lors de collisions $H^+ - H_2^+$ (courbe en trait plein) à la vitesse du projectile 2.0 *u.a.*, et pour quatre angles d'orientation θ_m de la molécule compris entre 0° et 90°. Les DCS sont présentées avec celles correspondant aux collisions $H^+ - H$ (courbe en trait vert). Nous présentons également sur la même figure à gauche les probabilités de capture intégrées sur l'angle azimutal ϕ_m (*cf.* équation 2.48)

$$P'(b, \theta_m) = \int_0^{2\pi} d\phi_m P(b, \theta_m, \phi_m). \quad (4.14)$$

Les résultats des DCS pour la cible moléculaire montrent une décroissance en fonction de l'angle de diffusion, cette décroissance est similaire à celle observée par la cible atomique. Par contre, des oscillations fortes sont observées pour tous les angles d'orientation de la molécule cible, à l'exception du cas où l'axe internucléaire est parallèle à la direction du projectile. Ces oscillations ont été expliquées par le caractère de bicentriques de la molécule cible, comme il a été décrit par Tuan et Gerjuoy [Tuan1960] à haute vitesse de collision.

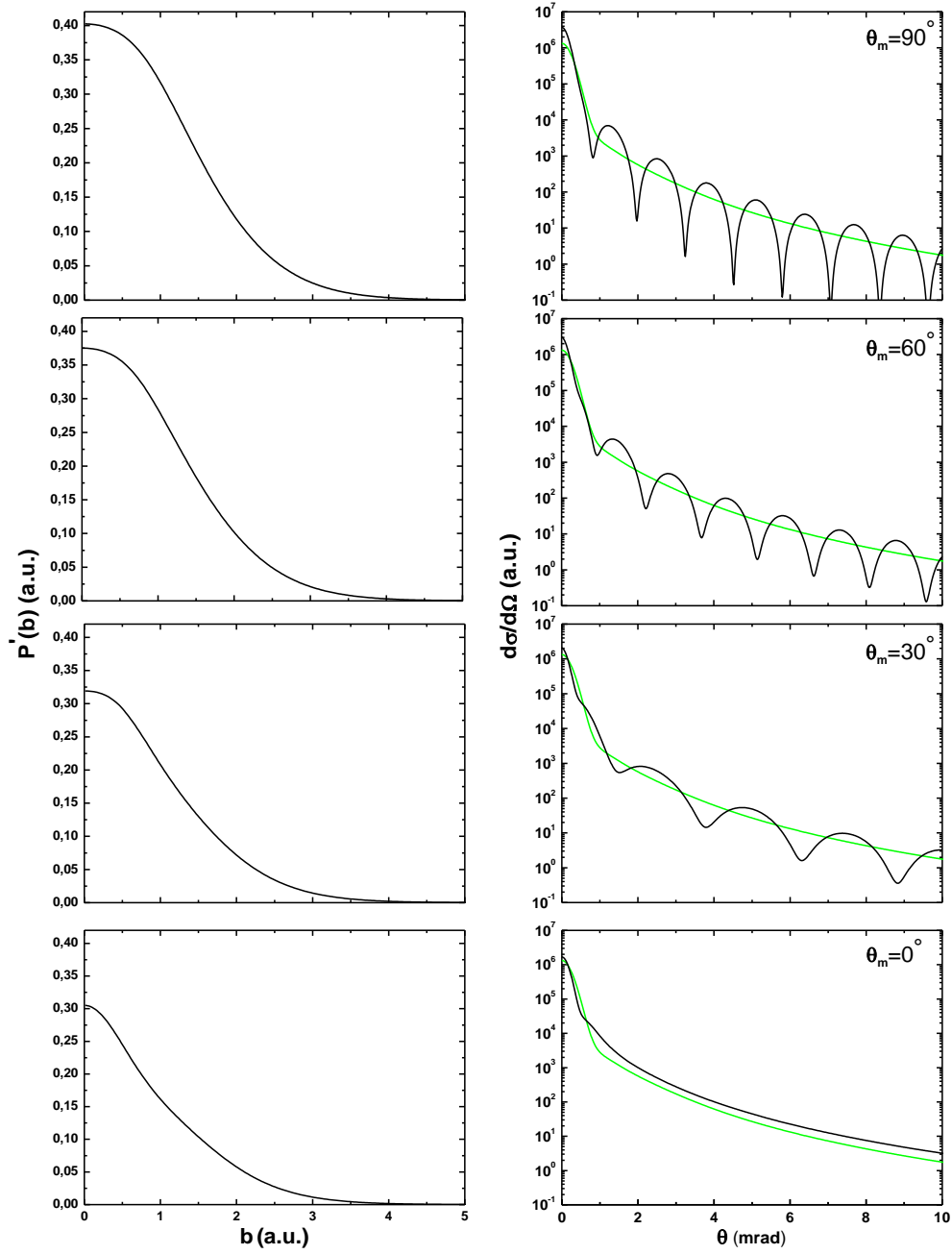


Figure 4.7 – (Trait plein) Résultats pour la capture électronique dans les collisions $H^+ - H_2^+$ à la vitesse de collision $v=2.0 \text{ u.a}$ ($E=100 \text{ keV}$). Colonne de gauche : Probabilités de transition $P'(b)$ intégrées sur l'angle azimutal ϕ_m en fonction de paramètre d'impact b . Colonne de droite : les sections efficaces différentielles $d\sigma/d\Omega$ en fonction de l'angle de diffusion θ . Les courbes en trait plein noir : $H^+ - H_2^+$, et correspondent à quatre orientations différentes de la molécule par rapport à \vec{v} : de haut en bas 90° , 60° , 30° et 0° . Les courbes en trait plein vert : $H^+ - H$.

Alors que dans le cas de la diffusion sur un seul centre, les DCS ne présentent pas d'oscillations. Ceci est bien illustré sur la même figure 4.7 (à droite, courbe trait vert) où les valeurs des DCS sont très proches de celles obtenues pour $H^+ - H_2^+$ et spécialement pour $\theta_m=0^\circ$. En outre, dans le cas où la molécule est perpendiculaire à la direction du faisceau incident, les oscillations dans les DCS sont les plus marquées. Le même comportement a été observé dans les travaux antérieurs effectués à haute vitesses de collision [Deb1988, Corchs1993, Busnengo1998].

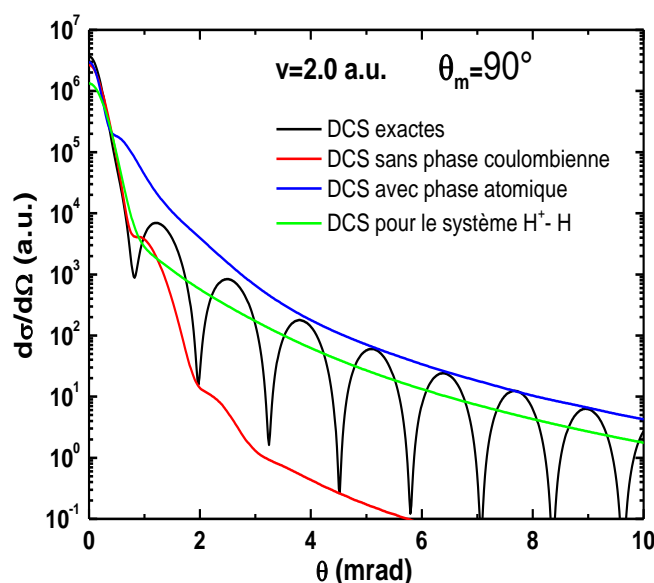


Figure 4.8 – Sections efficaces différentielles en angle de diffusion calculées pour la molécule H_2^+ par impact de H^+ pour la vitesse de collision 2.0 *u.a* et pour l'orientation $\theta_m=90^\circ$. Les résultats sont présentés pour le processus de capture électronique. La courbe en trait plein noir : DCS exactes. La courbe en trait plein rouge : DCS sans phase coulombienne. La courbe en trait plein bleu : DCS avec phase coulombienne atomique. La courbe en trait plein vert : DCS pour le système H^+-H .

Afin de mieux comprendre l'origine de ces oscillations, nous présentons en figure 4.7 (à gauche) les "probabilités" de capture. Celles-ci décroissent de façon monotone et ne présentent aucune structure particulière. C'est donc la diffusion du projectile et non le processus de capture, en lui même (dans l'image semi-classique), qui est responsable de l'existence d'oscillations pour la cible moléculaire : dans l'intégrale (4.13) c'est la phase coulombienne φ^{PT} (cf. l'expression (2.101))

$$\varphi^{PT} = -\frac{Z_P Z_A}{v} \ln \left\{ \left(b^2 - \frac{R_{AB}^2}{4} \sin^2 \theta_m \cos^2 2\phi_m \right)^2 + \frac{R_{AB}^2}{4} \sin^2 \theta_m \sin^2 2\phi_m \right\}, \quad (4.15)$$

provenant de l'interaction projectile-cible, où la cible a deux centres, qui joue un rôle essentiel dans l'apparition d'oscillations. Afin de confirmer cela, nous allons étudier l'influence de cette interaction internucléaire (interaction simultanée entre le projectile et chaque centre de la molécule) sur les DCS.

En effet, comme nous pouvons l'observer dans la figure 4.8, l'absence de cette phase (trait rouge) conduit à la disparition des oscillations dans les DCS. Pour mettre en évidence le caractère bi-centriques de la molécule cible, nous avons adopté une approximation dite "atomique", où nous avons supposé que la charge de la molécule cible est concentrée sur son centre de masse. Les résultats obtenus à l'aide de cette approximation sont présentés en figure 4.8 (trait bleu). Comme observé, les DCS ne présentent pas d'oscillations et ont un comportement similaire à celles de collision $H^+ - H$ (trait vert). C'est donc bien l'introduction de la phase coulombienne qui explique ces oscillations.

Pour conforter notre conclusion concernant l'importance de la phase coulombienne (à deux centres) dans le but d'expliquer l'existence d'oscillations marquées dans les DCS, nous allons confronter nos résultats exactes à ceux provenant d'un modèle approché et développé par Shingal et Lin (SL) [Shingal1989]. Ce modèle SL décrit la molécule comme deux atomes indépendants de telle sorte que la somme cohérente d'amplitudes atomiques est donnée par l'expression suivante

$$a_{fi}(b) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ A(b_1) + A(b_2) \exp[-iR_{AB} \cos \theta_m (\frac{v}{2} - \frac{\omega}{v})] \right\}, \quad (4.16)$$

où b_1 et b_2 sont les paramètres d'impact relatifs aux noyaux A et B de la cible (*cf.* figure 4.6) et $\omega = \varepsilon_f - \varepsilon_i$ le défaut d'énergie de la réaction. L'amplitude de probabilité de capture $a_{fi}(b)$ dans les collisions ion-molécule est donc modélisée à partir des amplitudes de probabilité de capture indépendantes $A(b_i)$ (i présente le nombre d'atomes formant une molécule) dans les collisions ion-atome. La phase relative entre les deux amplitudes atomiques dépend de la vitesse de collision v , de l'orientation de la molécule θ_m et du défaut d'énergie de la réaction ω . L'expression (4.16) peut être généralisée pour une molécule quelconque multicentriques.

A partir du modèle SL, les DCS ont été calculées à l'aide de l'expression de l'amplitude de diffusion (4.13), avec la même phase coulombienne utilisée dans nos calculs exacts. La comparaison entre nos calculs et ceux issus du modèle SL est présentée en figure 4.9. Dans la figure 4.9-a), on observe que les résultats issus de notre calculs exacts et du modèle SL sont en très bon accord, les oscillations ayant une amplitude et une fréquence très proches. Les légères différences peuvent être comprises en observant les probabilités de transitions

en figure 4.9-b).

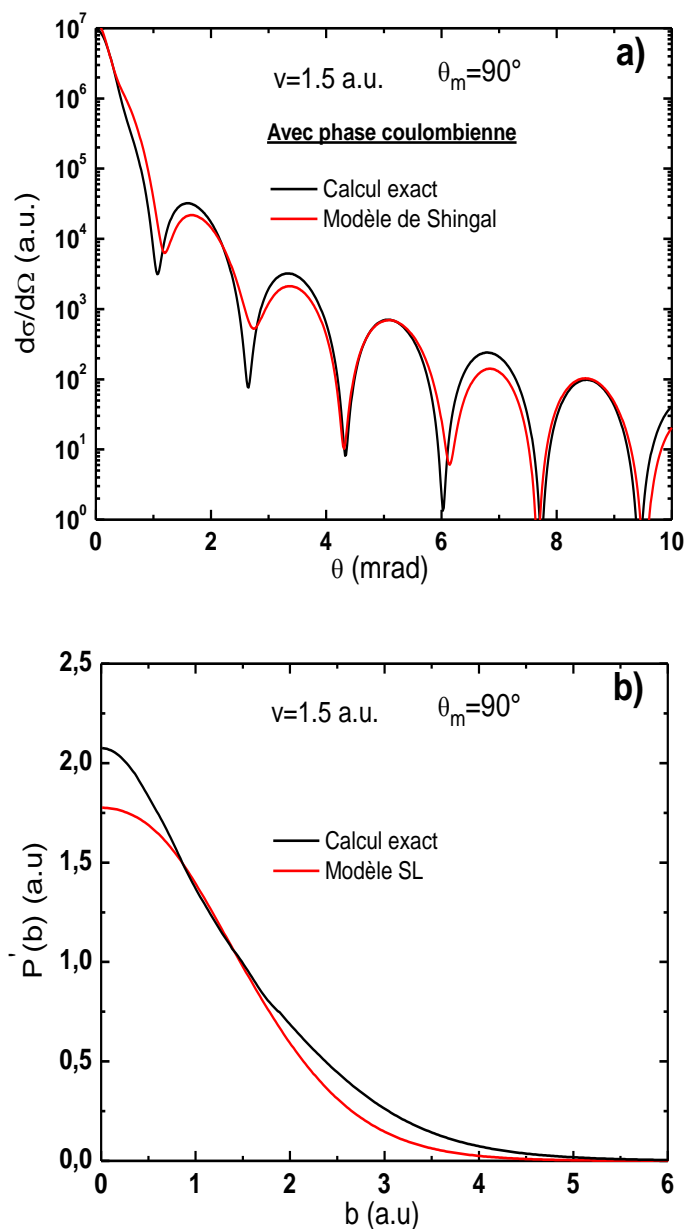


Figure 4.9 – a) Comparaison des sections efficaces différentielles en angle de diffusion pour la capture dans les collisions $H^+ - H_2^+$ à une vitesse de collision 1.5 u.a. Les résultats sont présentés pour le cas où l'axe internucléaire est perpendiculaire à la direction du projectile, $\theta_m = 90^\circ$. La courbe en trait plein noir : nos calculs exacts. La courbe en trait plein rouge : modèle SL (4.16). b) Même que a) mais pour les probabilités de capture intégrées sur l'angle azimutal ϕ_m .

En effet, les deux calculs donnent des résultats différents pour les probabilités, le mo-

dèle SL donnant en général des valeurs inférieures aux nôtres s'étendant sur un plus large domaine de paramètre d'impact. Ces différences proviennent principalement de l'énergie de liaison plus faible dans l'atome H (modèle SL) que dans la molécule H_2^+ (calcul exact). Ces différences ne modifient que faiblement les DCS pour lesquelles les deux calculs se comparent très bien.

Afin de valider cette approche et d'attribuer les oscillations aux interférences de type Young, nous présentons dans la suite, une comparaison entre un modèle simple d'interférences et le rapport R entre les DCS de capture calculées pour une cible moléculaire H_2^+ et celles effectuées pour une cible atomique H . Les comparaisons sont reportées pour trois vitesses du projectile 1.0, 1.5 et 2.0 $u.a.$, et pour quatre orientations moléculaires θ_m comprises entre 0° et 90° . Ce modèle d'interférences est donné sous cette forme [Akoury2007]

$$R \propto \frac{1 + \cos[\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{R}_{AB}]}{1 + \cos[k_{f\perp} R_{AB} \sin(\theta_m) \cdot \cos(\phi_m - \phi)]} \quad (4.17)$$

où les effets d'interférences sont décrits par le terme en cosinus où apparaît le transfert d'impulsion transverse $k_{f\perp} = 2\mu v \sin \theta/2$ (*cf.* l'expression (2.92)).

Nous présentons en figure 4.10 les résultats issus de ce modèle (4.17) pour le rapport R . Les oscillations prédites dans notre calcul sont bien décrites par le modèle d'interférences (4.17) pour les différentes vitesses de collision et angles d'orientation θ_m . Cette similitude démontrent bien l'équivalence entre les processus de diffusion considérés et l'image d'interférences dans la fameuse expérience d'Young. En effet, le bien fondé de la formule (4.17) est clairement illustré par l'orientation $\theta_m=0^\circ$ (molécule alignée parallèle au faisceau) : dans ce cas, le vecteur du transfert d'impulsion transverse $\vec{k}_{f\perp}$ est perpendiculaire à la molécule (*cf.* figure 2.6) et l'argument du cosinus est nul et ne dépend donc pas de l'angle de diffusion. En accord avec l'évolution monotone de la DCS pour cette orientation. Ceci explique aussi que la DCS oscille avec des fréquences croissantes quand l'orientation de la molécule passe de $\theta_m=0^\circ$ (parallèle à \vec{v}) à 90° (perpendiculaire à \vec{v}). Par conséquent, les oscillations observées résultent bien du terme cosinus et sont donc attribuées aux effets d'interférences de type Young. Nous avons également calculé le rapport des DCS pour le même système collisionnel décrit au-dessus, mais pour une vitesse inférieure. Les résultats sont présentés en figure 4.11 pour une orientation moléculaire $\theta_m=90^\circ$ à la vitesse de collision 0.4 $u.a.$ Les oscillations sont claires, mais leur fréquence est plus faible par rapport à celle observée dans la gamme de vitesses considérées dans la figure 4.10. En effet, lorsque la vitesse du projectile diminue la période d'oscillations augmente et, par suite,

Chapitre 4. Processus de transfert de charge dans les collisions ion-molécule : Effets d'interférences

la fréquence diminue (puisqu'elle est inversement proportionnelle à la longueur d'onde de Broglie $\lambda = 2\pi/mv$), en accord avec nos observations dans les DCS.

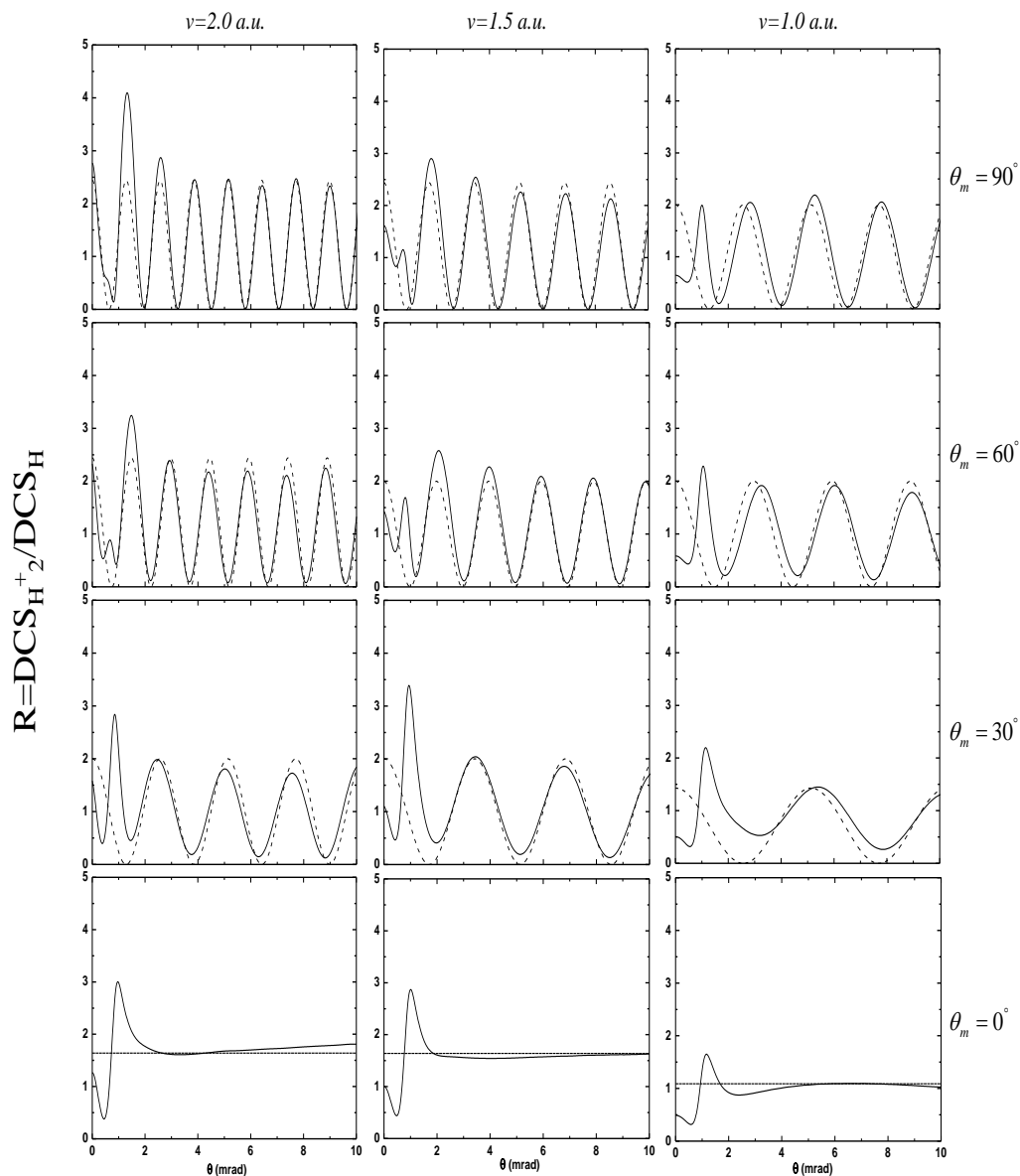


Figure 4.10 – Rapports entre les sections efficaces différentielles en angle de diffusion calculées pour la molécule H_2^+ et celles pour l'atome H pour le processus de capture électronique induit lors de collisions par impact d'ions H^+ . Les résultats sont présentés pour quatre angles d'orientation de la molécule θ_m : 0° , 30° , 60° et 90° , à trois vitesses de collisions 1.0, 1.5 et 2.0 u.a. La courbe en tirets présente le modèle d'interférence donné par l'expression (4.17).

Par ailleurs, on observe dans les figures 4.10 et 4.11 un désaccord entre le modèle et

nos résultats : un maximum dans le rapport est observé systématiquement aux petits angles de diffusion (entre 1 et 2 *mrاد*), alors que le modèle ne le prédit pas. Ceci est d'autant plus clair à $\theta_m = 90^\circ$ pour la vitesse $v=0.4 \text{ u.a.}$, et ne correspond pas à un effet d'interférence de Young. Ce pic est, en effet, une caractéristique d'une interaction à des grands paramètres d'impact [Lehmann1963, Smith1966].

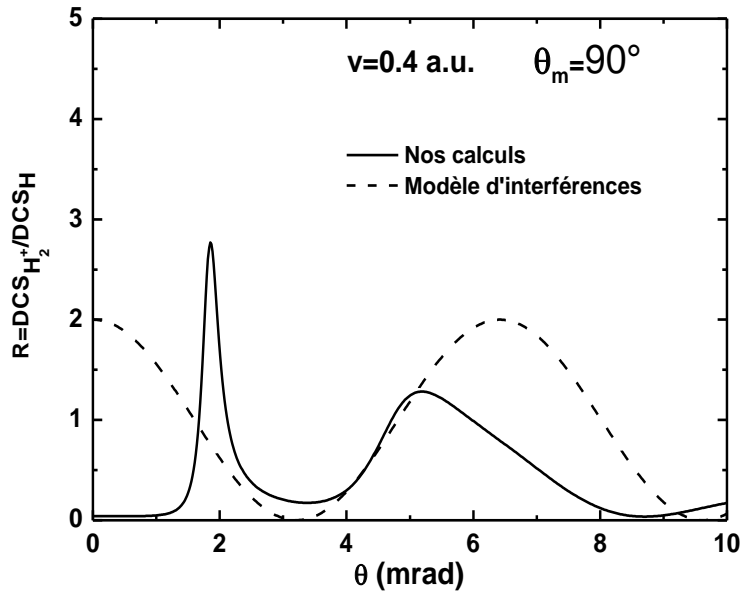


Figure 4.11 – Même que la figure 4.10, mais pour la vitesse $v=0.4 \text{ u.a.}$ et pour l'orientation $\theta_m=90^\circ$.

Le contour présenté en figure 4.12 correspondant au processus de capture induit lors de collisions $H^+ - H_2^+$, illustre bien des images d'interférences clairement observées dans le plan transversal (k_x, k_y). Ces images ressemblent à celles obtenues récemment dans les mesures de Schmidt *et al* [Schmidt2008] pour le processus de transfert d'électron suivi par la dissociation de la molécule cible induit au cours de collision $He - H_2^+$ à $v = 0.447 \text{ u.a.}$ Les figures d'interférences 4.12 sont présentées pour trois vitesses $v = 0.7, 1.0$ et 1.5 u.a. et pour une orientation $\theta_m = 90^\circ$ qui correspond au cas où la direction du faisceau incident est perpendiculaire à l'axe internucléaire (*cf.* figure 4.12-(d)). Dans cette géométrie, les deux centres de la molécule cible jouent, dans une telle collision, un rôle similaire de celui en optique classique avec une diffusion lumineuse. Comme nous pouvons l'observer, ces figures montrent une succession de franges brillantes et sombres dont le nombre devient important lorsque la vitesse de collision augmente, en accord avec notre discussion ci-dessus.

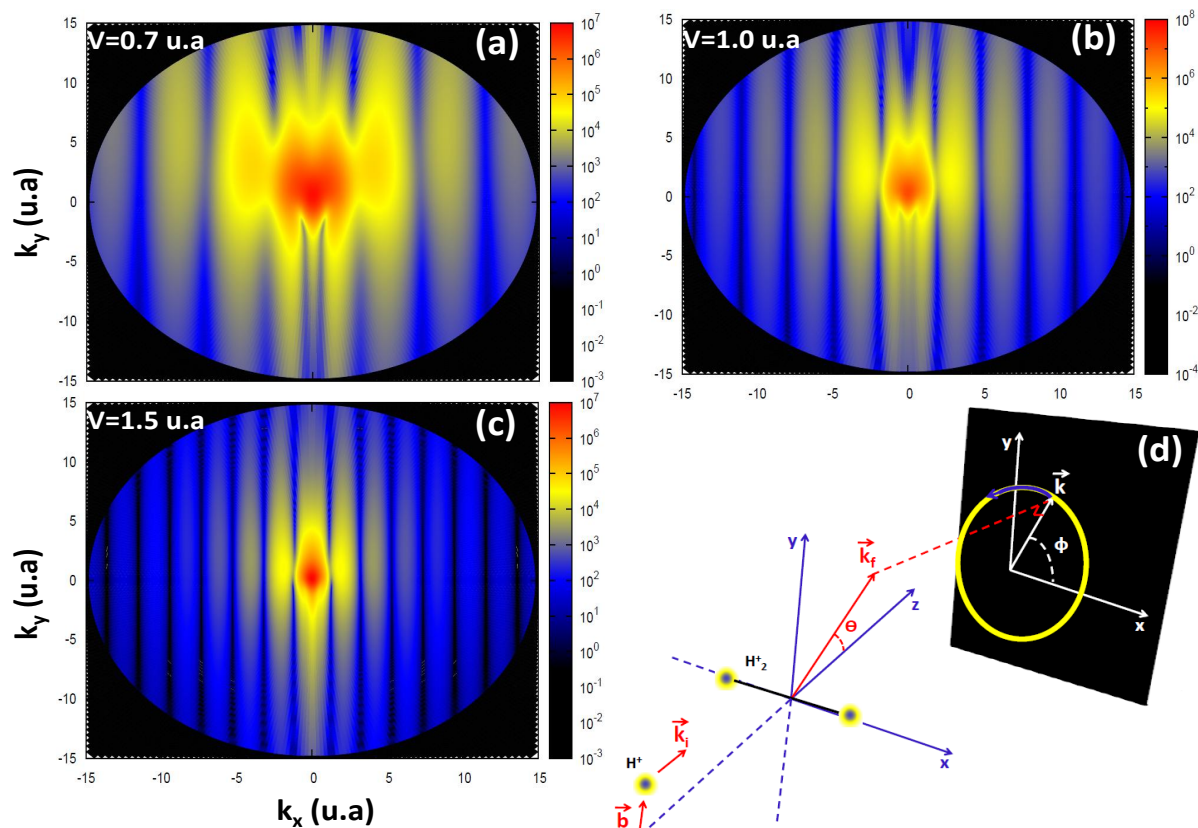


Figure 4.12 – Représentation bidimensionnelle des sections efficaces différentielles $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ($\Omega \equiv (\theta, \phi)$) de la réaction $H^+ + H_2^+(1s\sigma) \rightarrow H(1s) + 2H^+$ dans le plan transversal (\vec{k}_x, \vec{k}_y) . Les résultats sont présentés pour différentes vitesses de collisions, et l'axe internucléaire est pris perpendiculaire à la direction du faisceau incident $\theta_m = 90^\circ$.
 (a) : $v = 0.7 \text{ u.a.}$; (b) : $v = 1.0 \text{ u.a.}$; (c) : $v = 1.5 \text{ u.a.}$; (d) : Représentation schématique de la collision et de la projection du vecteur de transfert d'impulsion \vec{k} sur le plan (x, y) .

Afin de généraliser cette étude et valider cette approche à deux centres de la cible moléculaire, nous avons étudié une seconde cible moléculaire de forme hétéronucléaire. Nous nous sommes intéressés en particulier, à la cible HeH^{2+} en étudiant le processus de capture électronique induit par impact des ions H^+ . Les résultats sont comparés avec ceux obtenus lors d'une collision avec la cible homonucléaire H_2^+ pour le même processus électronique et à la même vitesse de collision $v = 1.5 \text{ u.a.}$ Les résultats sont présentés en figure 4.13 pour une orientation moléculaire $\theta_m = 90^\circ$.

Notons que l'état fondamental $1s\sigma$ de la cible HeH^{2+} est repulsif, et le premier état électronique excité $2p\sigma$ est attractif et présente un minimum à 0.849 eV autour de la distance internucléaire $R_0 = 3.89 \text{ u.a.}$ [BenItzhak1993]. Néanmoins, afin de mener une comparaison cohérente entre les deux systèmes, nous avons pris la distance internucléaire

$R_{eq} = 2.0 \text{ u.a.}$ Comme attendu, des oscillations claires sont observées dans les DCS pour la cible HeH^{2+} , avec une fréquence supérieure à celle des oscillations des DCS dans le cas H_2^+ . Toutefois, ces oscillations sont moins marquées. Ceci peut être expliqué par l'asymétrie de la molécule de telle sorte que dans le cas de la cible hétéronucléaire HeH^{2+} , l'électron est localisé de préférence autour de l'ion d'hélium He^+ . En raison de l'asymétrie de charges et de masses entre les deux noyaux de la cible, la diffusion ne s'effectue pas de façon symétrique sur les deux centres de la molécule, et explique ces observations.

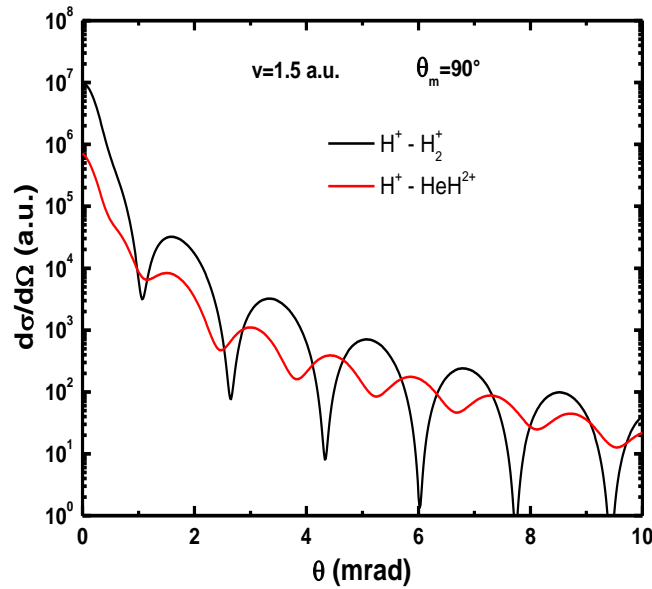


Figure 4.13 – Comparaison des sections efficaces différentielles en angle de diffusion pour la capture, calculées pour la cible moléculaire homonucléaire H_2^+ et hétéronucléaire HeH^{2+} par impact de H^+ pour la vitesse de collision 1.5 u.a. Les résultats sont présentés pour le cas où l'axe internucléaire est perpendiculaire à la direction du projectile $\theta_m=90^\circ$. La courbe en trait plein noir : $H^+ - H_2^+$. La courbe en trait plein rouge : $H^+ - HeH^{2+}$.

Finalement, nous allons étudier l'effet de la charge du projectile sur les interférences : sachant que différents projectiles ont été étudiés à savoir : H^+ , He^{2+} [SchmidtH2008, Misra2009, Adivi2009, Adivi2010]. La dépendance de DCS vis-à-vis du projectile est présentée en figure 4.14 pour le processus de capture électronique dans les collisions $H^+ - H_2^+$ et $He^{2+} - H_2^+$ pour une vitesse de collision 1.5 u.a. et pour une orientation de la molécule $\theta_m=90^\circ$. Comme nous pouvons l'observer, les structures des DCS oscillent plus rapidement dans le cas du projectile He^{2+} que dans H^+ . Ceci peut être expliqué à partir de l'expression de la longueur d'onde de de Broglie ($\lambda = 2\pi/\mu v$) qui gère le phénomène d'interférences. En effet, la fréquence d'oscillations est inversement proportionnelle à la période d'oscil-

Chapitre 4. Processus de transfert de charge dans les collisions ion-molécule : Effets d'interférences

lations ($T = \lambda/R_{AB}$), c'est-à-dire de la longueur d'onde pour une vitesse de collision donnée : pour le projectile He^{2+} , la longueur d'onde associée est $\lambda_{He^{2+}-H_2^+} = 3\pi/2m_p v$ (m_p : masse du proton), alors que dans le cas H^+ , la longueur d'onde prend la forme : $\lambda_{H^+-H_2^+} = 3\pi/m_p v$, c'est-à-dire $\lambda_{He^{2+}-H_2^+} = \lambda_{H^+-H_2^+}/2$. Cela entraîne en effet à une fréquence d'oscillations double dans les DCS pour He^{2+} que H^+ . En accord avec la phase coulombienne (4.15) qui dépend de la charge de ces systèmes. Cette conclusion concorde également avec le modèle d'interférences (4.17) qui prédit une dépendance de la charge via la masse réduite dans le terme du transfert d'impulsion transverse $k_{f\perp} = 2\mu v \sin \theta/2$ (2.92).

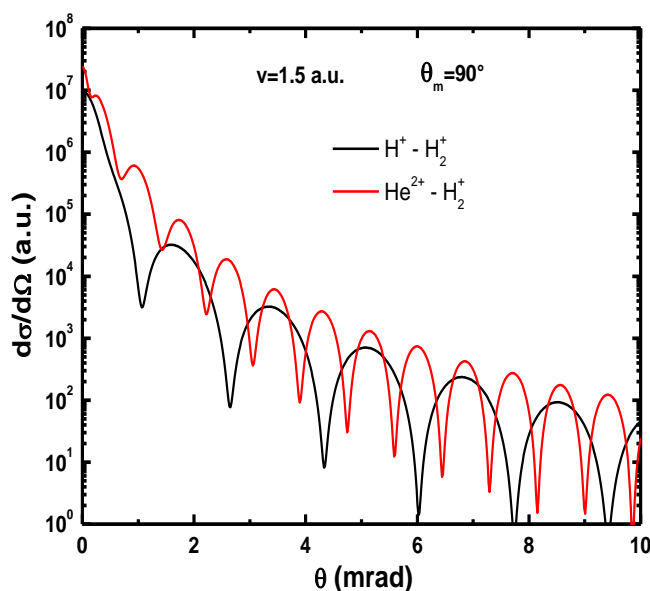


Figure 4.14 – Comparaison des sections efficaces différentielles en angle de diffusion pour la capture calculées pour la molécule H_2^+ par impact de H^+ et He^{2+} pour une vitesse de collision 1.5 u.a. Les résultats sont présentés pour le cas où l'axe internucléaire est perpendiculaire à la direction du projectile $\theta_m=90^\circ$. La courbe en trait plein noir : $H^+ - H_2^+$. La courbe en trait plein rouge : $He^{2+} - H_2^+$.

6 Conclusions et perspectives

Les sections efficaces différentielles en angle d'orientation de la molécule et celles en angle de diffusion ont été calculées pour le processus de capture électronique pour les collisions $H^+/He^{2+} - H_2^+$. L'objectif étant de mettre en évidence des effets d'interférences de type Young pour des vitesses de collision basses et intermédiaires. Nous avons montré

une dépendance des DCS vis-à-vis des angles d'orientation de la molécule θ_m , avec des oscillations de celles-ci attribuées aux effets d'interférences de type Young. Les minima et maxima sont en effet, en excellent accord avec les conditions d'interférences constructives et destructives du modèle de fentes d'Young. Ces interférences résultant de la diffraction des fronts d'onde du projectile sur les deux centres de la molécule cible.

Dans ce chapitre, nous avons également montré que ces interférences expliquent les oscillations observées dans les DCS et la dépendance de leur fréquences vis-à-vis du projectile considéré.

Le système collisionnel que nous avons abordé dans ce chapitre présente un test fondamental permettant ainsi d'élargir l'étude de la dynamique des collisions à plusieurs électrons. Dans ce contexte, nous avons commencé une étude à deux électrons pour les systèmes $H^+ - H_2$ et $He^{2+} - H_2$ et pour lesquels des mesures expérimentales sont disponibles.

Chapitre 4. Processus de transfert de charge dans les collisions ion-molécule : Effets d'interférences

Chapitre 5

Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse

1 Etat de l'art

L'étude de l'émission électronique induite par impact d'ions sur des molécules diatomiques homonucléaires, constitue une démarche essentielle pour mettre en évidence des effets d'interférences dans des collisions atomiques et moléculaires. Les études basées sur les propriétés des électrons émis ont été obligées naturellement de se focaliser sur la dynamique du processus d'ionisation dans son ensemble. Dans ce contexte, les études d'effets d'interférences dans le cadre particulier des collisions ion-molécule diatomiques (principalement H_2) ont fait l'objet de nombreuses études depuis les années 2000. Signalons la première expérience effectuée par Stolterfoht *et al* [Stolterfoht2001] confirmant le comportement oscillant prédit, il y a plus que quarante ans, par les travaux pionniers de Cohen et Fano [Fano1966] dans le cas du processus de photoionisation de molécules diatomiques. Ce comportement a été attribué sans ambiguïté à des interférences de type-Young [Young1807, Feynman1965]. Les premiers résultats obtenus par Stolterfoht *et al* [Stolterfoht2001] ont motivé récemment de nombreuses études, par exemple [Hubele2013, Ozer2013, Agueny2013, Watanabe2012] (voir aussi les références [Tachino2012, Egodapitiya2011, Voitkiv2011, Chatterjee2010, Senftleben2010, Baran2008]). En effet, l'origine des oscillations observées provenant de l'effet suivant : l'ion projectile diffuse sur la cible moléculaire et induit l'éjection d'électrons qui sont émis par les deux

centres de la molécule de façon cohérente, de telle sorte que les paquets d'ondes sortants interfèrent et donnent naissance à des oscillations dans les sections efficaces différentielles en énergie et angle d'éjection d'électrons. Les deux noyaux de la cible moléculaire jouent ainsi le rôle de deux fentes espacées par la distance internucléaire d'équilibre R_{eq} . Toutefois, des effets d'interférences dits d'ordre supérieur, et qui ont été interprétés par un modèle de multidiffusion des ondes sortantes, n'ont été envisagés que récemment [Stolterfoht2004, Hossain2005], et plus clairement dans [Misra2009b] : ces effets d'interférences pour le deuxième ordre ont été expliqués, en effet, par l'interférence entre le paquet d'ondes électroniques éjecté directement par un centre H et sa rediffusion sur l'autre centre H [Stolterfoht2004].

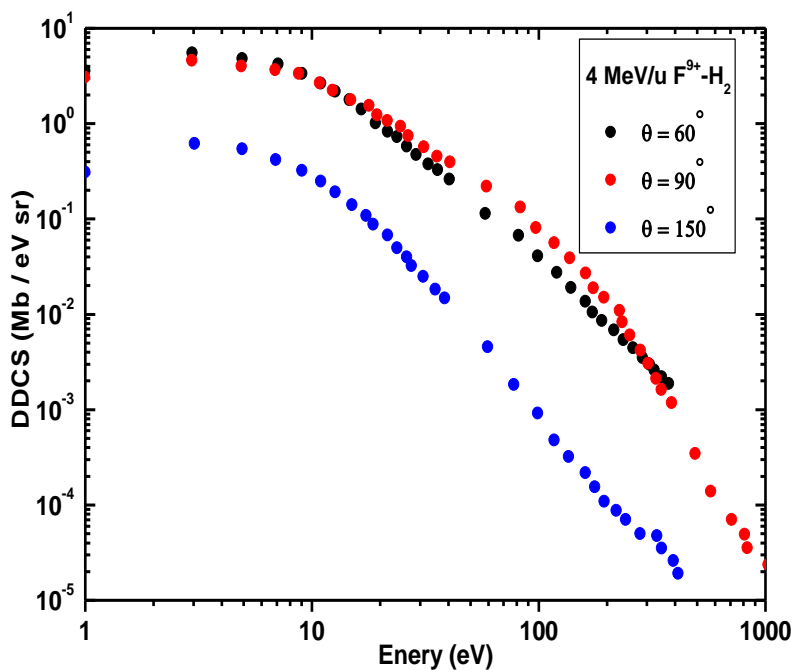


Figure 5.1 – Figure extraite de [Misra2009b]. Sections efficaces doublement différentielles en angle et en énergie des électrons émis du processus de simple ionisation pour les collisions $F^{9+} - H_2$ à $4 \text{ MeV}/u$. Les mesures expérimentales ont été effectuées pour différents angles d'émission $\theta = 60^\circ$, 90° et 150° par rapport à la direction du faisceau incident.

Nous rapportons sur la figure 5.1 des mesures effectuées par Misra *et al* en 2009 [Misra2009b]. Ces mesures concernent les sections efficaces doublement différentielles (DDCS) en angle et en énergie des électrons émis dans le processus de simple ionisation induit lors de collisions $F^{9+} - H_2$ à $4 \text{ MeV}/u$, pour différents angles d'émission θ^1 .

1. L'angle d'émission θ réfère à l'angle entre la direction de propagateur des électrons éjectés et des

Bien que toute l'information du processus d'ionisation soit contenue dans ces sections efficaces, cette quantité n'est pas appropriée pour mettre en évidence des effets qui s'avèrent aussi fins : les oscillations ne sont pas en effet, clairement observables sur ces sections efficaces, qui décroissent de près de 5 ordres de grandeur pour des énergies d'électrons allant de 3 eV à plusieurs centaines d'eV. Cette décroissance rend difficile, voir impossible, l'observation des variations fines dans les sections efficaces. Pour extraire les oscillations induites par le phénomène d'interférences, ces sections efficaces ont été divisées par celles obtenues par une cible atomique (monocentrique) de l'atome d'hydrogène H . En raison de l'absence de données expérimentales, les sections efficaces pour l'atome d'hydrogène ont été obtenues théoriquement en utilisant la méthode CDW-EIS adaptée avec le domaine d'énergie considérée [Galassi2002]. Ces rapports sont présentés dans la figure 5.2 pour différents angles d'émission et montrent bien, cette fois, une structure oscillante attribuée aux phénomènes d'interférences.

Afin de mettre en évidence les effets d'interférences d'ordre supérieur pour le processus de simple ionisation, Misra *et al* [Misra2009b] suggèrent un ajustement du rapport des DDCS. Celui-ci inclut la contribution des deux processus (*i.e* les effets du premier et du deuxième ordre) et est donné sous la forme

$$R = D + F \underbrace{\left(1 + \frac{\sin[kcd]}{kcd}\right)}_{1^{er} \text{ ordre}} + S \underbrace{\left(1 + \cos(2kd) \frac{\sin[kd]}{kd}\right)}_{2^{eme} \text{ ordre}}, \quad (5.1)$$

où les quantités D , F et S sont des paramètres d'ajustement, $c = 2.05$ est le paramètre de fréquence, d est la distance internucléaire et k représente le moment final de l'électron éjecté. Afin d'expliquer ces effets du deuxième ordre d'une façon qualitative, les auteurs définissent également un mécanisme simple, décrit ci-dessous et illustré dans la figure 5.3.

En effet, la matrice d'interaction pour une particule diffusée sur deux centres de diffusion par les potentiels d'interaction V_1 et V_2 peut être écrite comme le développement en séries de Born (jusqu'au deuxième ordre) suivant [Messiah1970],

$$T = \underbrace{(T_1 + T_2)}_{\text{terme1}} + \underbrace{(T_2 G_0 T_1 + T_1 G_0 T_2)}_{\text{terme2}}, \quad (5.2)$$

où T_1 et T_2 correspondent aux interactions, respectivement avec les centres 1 et 2, et sont

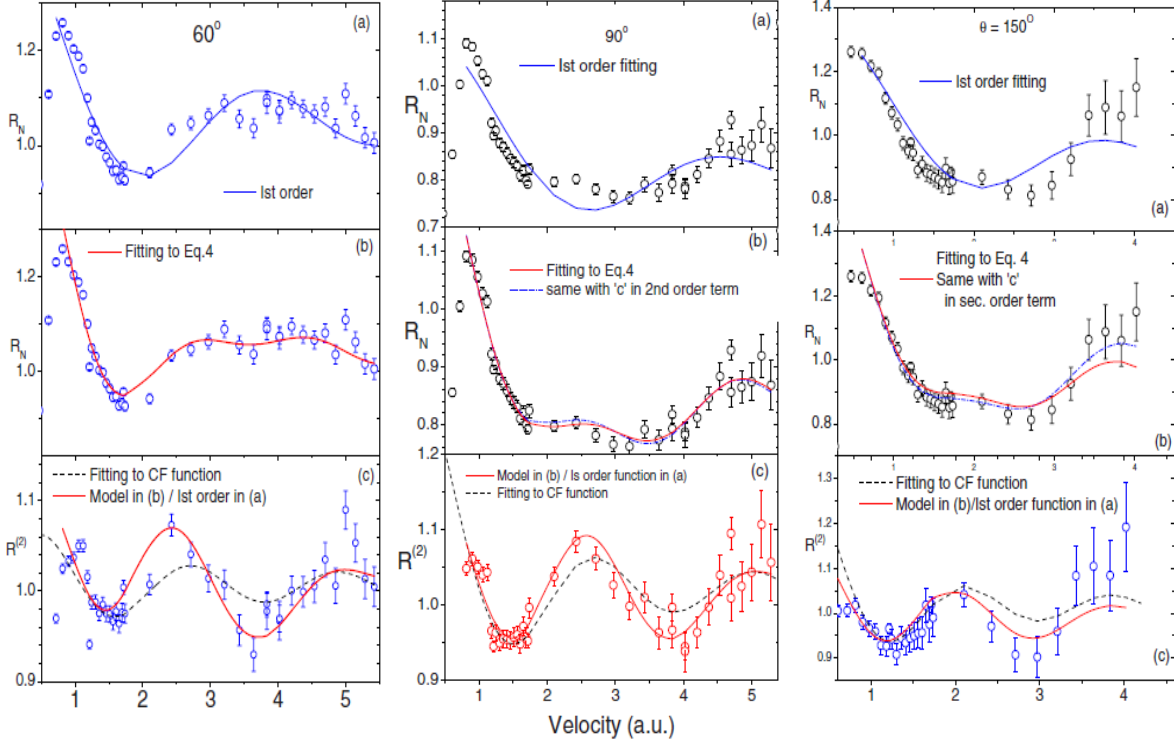


Figure 5.2 – Figures extraites de [Misra2009b]. Rapport entre les sections efficaces doublement différentielles mesurées pour la molécule H_2 à celles calculées par la méthode CDW-EIS pour l'atome H . Les cercles correspondent aux mesures expérimentales de Misra *et al* [Misra2009b] pour différents angles d'émission 60° , 90° , 150° de gauche à droite. (a) Trait plein : ajustement du rapport DDCS à l'aide du modèle de Cohen-Fano (*i.e* le terme du premier ordre dans l'équation (5.1)). (b) Trait plein : même que (a) mais avec le modèle présenté en équation (5.1) tenant en compte des effets du premier et deuxième ordres. (c) Contribution du deuxième ordre ($R^{(2)}$) obtenue en divisant le rapport R par le modèle en (a) décrivant les effets du premier ordre. La courbe en tiret : ajustement de cette contribution à l'aide de la fonction de Cohen-Fano (avec le paramètre de fréquence $c=2.05$). La courbe en trait plein : rapport entre le modèle en (b) et celui du premier ordre en (a).

données par le développement

$$T_1 = V_1 + V_1 G_0 V_1 + V_1 G_0 V_1 G_0 V_1 + \dots, \quad (5.3)$$

$$T_2 = V_2 + V_2 G_0 V_2 + V_2 G_0 V_2 G_0 V_2 + \dots. \quad (5.4)$$

Les termes 1 et 2 sont décrits par les diagrammes présentés en figure 5.3. Notons que le premier terme dans l'équation (5.2) correspond au processus de diffusion simple, c'est-à-dire celui d'une particule de moment initial k_0 diffusant sur l'un des deux centres et

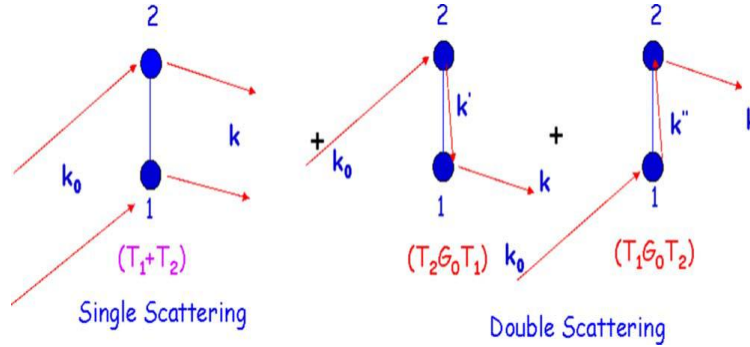


Figure 5.3 – Présentation schématique de l'équation (5.2) décrivant l'interaction d'une particule avec deux centres de diffusion, tirée de [Misra2009b].

émergeant avec un moment final k . Le deuxième terme correspond au processus de diffusion double : la particule diffuse sur l'un des centres (T_1), et se propage (G_0) vers l'autre centre avec un moment intermédiaire k' avant d'être rediffusée sur le deuxième centre (T_2) et émergée avec le moment final k . Ce modèle est en accord avec l'expression (5.1) et permet d'expliquer qualitativement l'existence d'oscillations de fréquence supérieure à celle du premier ordre. Cette fréquence est due à la différence de marche additionnelle introduite dans le mécanisme de double diffusion [Stolterfoht2004].

Dans le but d'identifier cette fréquence d'ordre supérieur, Misra *et al* [Misra2009b] ont divisé le rapport R des DDCS par son ajustement (*cf.* figure 5.2-(a)) avec la fonction de Fano-Cohen décrivant les interférences du premier ordre. Les résultats obtenus correspondent à la contribution du deuxième ordre et sont présentés en figure 5.2-(c). L'ajustement de cette contribution avec la fonction de Fano-Cohen en utilisant le paramètre de fréquence $c = 2.05$, présentant deux fois la fréquence d'oscillations du premier ordre, indique l'existence d'une fréquence double (*cf.* figure 5.2-(c), courbe en tirets).

Des oscillations au delà de celles de type Young du premier ordre ont donc été observées dans le cadre des collisions ion- H_2 [Stolterfoht2004, Hossain2005, Misra2009b] et ion- N_2 [Baran2008] en effectuant des mesures expérimentales des sections efficaces doublement différentielles en angle et en énergies des électrons émis. En revanche, aucune étude théorique n'a confirmé l'existence de ces effets en dehors des modèles exposés ci-dessus. Dans ce contexte, nous signalons une étude théorique élaborée par Sisourat *et al* [Sisourat2007] dans laquelle aucune oscillation supplémentaire n'a été observée dans les résultats provenant de calculs non-perturbatifs, c'est-à-dire, prenant en compte à priori tous les effets de diffusion.

Dans ce contexte, nous nous proposons d'étudier le processus d'ionisation, tout par-

ticulièrement vis-à-vis des effets d'interférences pour des collisions impliquant des ions multichargés de haute énergie ($> 1 \text{ MeV}/u$), la molécule H_2 et des dimères Rb_2^+ et Cs_2^+ . La première cible est choisie pour valider notre approche par comparaison avec des travaux récents, alors que notre motivation par le choix des dimères d'alcalins est l'étude de l'influence de la distance internucléaire sur les effets d'interférences du premier et du deuxième ordre. Pour réaliser cette étude, nous proposons un modèle simple à une dimension (1D) pour lequel nous avons mis en œuvre les deux méthodes présentées aux chapitres 3 en parallèle avec le formalisme de propagation décrit dans le même chapitre.

2 Mise en œuvre

Nous nous sommes intéressés au processus d'ionisation simple de la molécule H_2 et de l'électron de valence des dimères Rb_2^+ et Cs_2^+ , induit par impact d'ions multichargés. Aux énergies d'impact considérées ($> 1 \text{ MeV}/u$), les processus d'ionisation et d'excitation dominant, alors que la capture est négligeable. Nous avons implémenté deux techniques numériques différentes pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps (*cf.* chapitres 3) : la première est une méthode de grille basée sur une représentation spatiale de la fonction d'onde, et une propagation basée sur un formalisme de type Crank-Nicolson. La deuxième méthode que nous proposons mettre en œuvre, et dont la précision est supérieure à celle de la précédente méthode, est basée sur une discrétisation spatiale par la méthode semi-analytique des réseaux de Lagrange, et une propagation de paquet d'ondes dans une approche de type prédicteur-correcteur. Dans la méthode des réseaux de Lagrange, la fonction d'onde est développée sur une base, soit des fonctions sinus soit des ondes planes.

Avant de présenter les résultats issus de ces deux méthodes, nous présentons dans un premier temps, les potentiels modèles d'interaction entre les partenaires de la collision auxquels nous avons eu recours. Nous définissons également le jeu des paramètres de simulation que nous avons utilisés dans ce travail.

2.1 Potentiels modèles utilisés

La principale force déterminant la dynamique électronique dans les collisions atomiques et moléculaires est l'interaction coulombienne. Cette force agit entre chaque électron et noyau constituant le système collisionnel. En utilisant les potentiels coulombiens, l'énergie potentielle totale pour l'ensemble des particules peut être, immédiatement, écrite.

Néanmoins, la prise en compte de l'ensemble des particules chargées du système est impossible actuellement, et de toute façon, de faible intérêt lorsque des processus impliquant seulement la couche de valence sont considérés. Nous nous sommes donc restreints à des modèles à un seul électron actif (déjà complexe à traiter). Les interactions entre l'électron actif et les cibles considérées ont donc été traitées en utilisant des potentiels modèles, sachant que l'interaction entre l'électron et le projectile (nu) ayant la charge Z_P est traitée à l'aide d'un potentiel coulombien ($-Z_P/r$).

Nos calculs avec des cibles atomiques à un seul électron actif (électron de valence) ont été effectués avec le potentiel modèle de Klapisch [Klapisch1969] ayant cette expression analytique

$$V(r) = -\frac{1 + (Z - 1)e^{-c_1 r} + c_2 r e^{-c_3 r}}{r} . \quad (5.5)$$

Les électrons de cœur sont supposés figés et ce type de potentiel vérifie les conditions aux limites

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow 0} V(r) &= -\frac{Z}{r} \\ \lim_{r \rightarrow \infty} V(r) &= -\frac{1}{r} \end{cases}$$

où Z représente la charge nucléaire. Les paramètres $\{c_i\}$ sont des paramètres empiriques qui sont obtenus d'une manière *variationnelle*, en résolvant l'équation de Schrödinger : la diagonalisation de l'Hamiltonien s'effectue sur une base d'orbitales de type Slater (STO) en faisant varier les paramètres c_i . Ceux-ci sont optimisés de telle sorte d'obtenir une bonne représentation des états liés relatifs à l'électron de valence, dont les valeurs d'énergie ont été comparées avec celles de référence au NIST (National Institute of Standards and Technology) [NIST]. Les valeurs des paramètres $\{c_i\}$ sont reportées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Les paramètres empiriques $\{c_i\}$ optimisés des différents cibles utilisées [Aymar2003].

Cibles atomiques	c_1	c_2	c_3
<i>Rb</i>	3.3319	6.4068	1.1379
<i>Cs</i>	2.9921	2.9029	0.6401
<i>H</i>	0.0	0.0	0.0

Chapitre 5. Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse

Dans le cas des cibles diatomiques, le potentiel modèle prend la forme suivante

$$V(r) = -\frac{1 + (Z_a - 1)e^{-c_1 r_a} + c_2 r_a e^{-c_3 r_a}}{r_a} - \frac{1 + (Z_b - 1)e^{-c_1 r_b} + c_2 r_b e^{-c_3 r_b}}{r_b} . \quad (5.6)$$

où \vec{r}_a et \vec{r}_b dénotent les positions de l'électron actif par rapport aux deux noyaux de la cible diatomique, dont les charges sont Z_a et Z_b . Les paramètres empiriques $\{c_i\}$ sont les mêmes utilisés pour les cibles atomiques (*cf.* tableau 5.1).

Afin de lever la singularité à l'origine [Su1991] dans notre modèle théorique a une dimension, nous avons régularisé le modèle de potentiel (5.5). Nous avons introduit en effet dans l'expression du potentiel (5.5) le paramètre α appelé "*paramètre de régularisation*", permettant d'ajuster la profondeur du puits de potentiel et l'énergie du niveau fondamental : le potentiel modèle (5.5) prend la forme régularisée suivante

$$V(x) = -\frac{1 + (Z - 1)e^{-c_1|x|} + c_2 x e^{-c_3|x|}}{\sqrt{x^2 + \alpha^2}} . \quad (5.7)$$

Ce potentiel modèle peut être également appliqué aux cas des molécules diatomiques de la manière suivante

$$V(x) = -\frac{1 + (Z_a - 1)e^{-c_1|x - \frac{R_{ab}}{2}|} + c_2|x - \frac{R_{ab}}{2}|e^{-c_3|x - \frac{R_{ab}}{2}|}}{\sqrt{|x - \frac{R_{ab}}{2}|^2 + \alpha^2}} - \frac{1 + (Z_b - 1)e^{-c_1|x + \frac{R_{ab}}{2}|} + c_2|x + \frac{R_{ab}}{2}|e^{-c_3|x + \frac{R_{ab}}{2}|}}{\sqrt{|x + \frac{R_{ab}}{2}|^2 + \beta^2}} . \quad (5.8)$$

où R_{ab} représente la distance internucléaire de la cible diatomique. Les paramètres de régularisation α et β sont choisis de telle manière que le potentiel admette un état fondamental d'énergie équivalente à l'énergie expérimentale déduite de celle de la première ionisation de la cible.

L'Hamiltonien électronique de la cible à un électron actif s'écrit sous la forme

$$H_T = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(x) , \quad (5.9)$$

et l'Hamiltonien dépendant du temps décrivant la dynamique de la collision est donné par

$$H = H_T - \frac{Z_P}{\sqrt{|\vec{x} - \vec{R}(t)|^2 + \gamma^2}}, \quad (5.10)$$

où Z_P est la charge du projectile dont le potentiel d'interaction avec l'électron est décrit avec un potentiel coulombien régularisé [Sisourat2007].

2.2 Paramètres de simulation

Le choix des paramètres de la boîte de simulation (taille de la boîte, pas de discrétisation) est déterminant, puisque ces caractéristiques sont essentielles pour mettre en évidence les phénomènes que nous désirons étudier : la boîte doit être de dimension suffisante pour que l'ionisation puisse s'y développer (sans interférence avec les bords de la boîte) et être analysée, et le pas de discrétisation doit être suffisamment petit pour décrire les états liés du système. Ces deux caractéristiques doivent être, évidemment, considérées en tenant compte des temps de calcul. La collision est simulée dans l'intervalle $[-X_{max}, X_{max}]$, avec $X_{max} = L_x/2$ où L_x est la taille de la boîte. La grille définie est symétrique et la cible est centrée au milieu de la boîte de simulation pour des raisons de symétrie évidentes (l'ionisation se développe de façon quasi-équivalente dans la direction de propagation du projectile ou à l'opposé). Dans cet intervalle, la grille est définie par le nombre de points n_x sur lesquels l'Hamiltonien est discrétisé.

Afin de décrire le processus d'ionisation dans les collisions que nous abordons dans cette partie, et après un ensemble de simulations pour tester la convergence des résultats, les paramètres de la grille ont été fixés aux valeurs suivantes :

$$\begin{cases} L_x = 800 \text{ u.a} \\ n_x = 4096 \end{cases} \quad (5.11)$$

soit un pas

$$\Delta_x = 0.19 \text{ u.a} \quad (5.12)$$

A l'aide de ces paramètres, nous avons diagonalisé l'Hamiltonien des partenaires de la collision, dont les énergies de l'état fondamental sont présentées dans les tableaux 5.2 et 5.3, respectivement pour les systèmes atomiques et diatomiques. La comparaison avec les valeurs d'énergies expérimentales [NIST] d'une part, et les valeurs issues d'un calcul avec un pseudo-potentiel [Aymar2003] d'autre part, montre un excellent accord, confirmant la qualité de la grille utilisée.

Chapitre 5. Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse

Tableau 5.2 – Les énergies de première ionisation des systèmes atomiques utilisés dans nos calculs, comparées aux données expérimentales [NIST].

Atomes	$I_{th} (u.a)$	$I_{exp} (u.a)$
H	0.5000	0.5000
F^{8+}	40.5424	40.5385
Kr^{33+}	150.9852	151.0047
Rb	0.1535	0.1535
Cs	0.1429	0.1431

Tableau 5.3 – Comparaison des énergies d'ionisation des systèmes moléculaires H_2 , Rb_2^+ et Cs_2^+ avec celles issues d'un calcul avec un pseudo-potentiel [Aymar2003]. Les distances internucléaires pour les dimères Rb_2^+ et Cs_2^+ sont tirées de [Aymar2003].

Molécules diatomiques	$I_{th} (u.a)$	$I_{pseudo-potentiel} (u.a)$	$R_{ab} (u.a)$
H_2	0.61100	0.61100	1.4
Rb_2^+	0.17973	0.18157	9.2
Cs_2^+	0.16860	0.16838	10.1

Concernant la propagation, la collision devrait être simulée pour un projectile porté à l'infinie. D'un point de vue pratique, les conditions initiale et finale sur la position du projectile sont définies par la définition des positions initiale et finale (X_i, X_f) du projectile vis-à-vis de la cible : les valeurs X_i et X_f sont choisies de telle sorte de minimiser les temps de propagation, tout en assurant que l'interaction entre le projectile et l'électron actif est négligeable. Autrement, les résultats ne devraient pas dépendre de X_i et X_f . D'un point de vue pratique, il s'est avéré que la grille de propagation permette des calculs convergés pour les positions du projectile initiales et finales $X_i=-100 u.a$ et $X_f=3000 u.a$. Le temps

de collision pour un projectile de vitesse v_p est

$$t_f = (X_f - X_i)/v_p . \quad (5.13)$$

La discrétisation de la propagation est caractérisée par le nombre de point n_t de la grille de propagation, de telle sorte que le pas est

$$\Delta_t = t_f/n_t . \quad (5.14)$$

Pour pouvoir analyser la fonction d'onde d'ionisation par transformée de Fourier, il est nécessaire que l'électron soit libre, et qu'il soit donc décrit par des ondes planes. C'est la raison pour laquelle la propagation de la fonction d'onde électronique est asymétrique même si l'interaction entre le projectile et l'électron est négligeable. Ceci permet d'obtenir une bonne analyse de Fourier de la fonction d'onde d'ionisation, et par conséquent, d'identifier des effets d'interférences du premier et notamment du deuxième ordre que nous souhaitons mettre en évidence. Néanmoins, il faut noter que la propagation de la fonction d'onde peut être influencée par les bords de la boîte de simulation : ceux-ci sont équivalents en physique à des barrières de potentiel infinis, ayant comme action de réfléchir le paquet d'ondes. La mise en place d'un absorbeur permet de minimiser ces réflexions, empêchant qu'elles soient renvoyées vers les noyaux de la cible et qu'elles perturbent l'analyse que nous devons faire.

2.3 Absorbeurs

Lorsqu'on effectue une propagation temporelle de la fonction d'onde (définie initialement par l'état fondamental de la cible), il est nécessaire de restreindre l'espace de travail à une zone bien définie et un nombre limité de points. En pratique, les représentations spatiales sont généralement tronquées à des distances finies et la fonction d'onde est limitée à cette région. Pendant la propagation, et lorsque la fonction d'onde atteint les bords de la boîte, elle subit des réflexions artificielles qui perturbent son analyse ultérieure. Ceci impose d'avoir recours à des grilles suffisamment étendues pour pouvoir effectuer l'analyse avant que la fonction d'onde atteigne les frontières. Nous avons vérifié l'efficacité de cette approche lors de l'étude du processus d'ionisation induit au cours de collisions ion-molécule. Toutefois, l'étendue de la grille requise pour éviter ces réflexions, implique des temps de calcul prohibitifs, notamment avec la méthode des réseaux de Lagrange où la matrice hamiltonienne est pleine. Afin d'éviter ces problèmes de réflexion, il est avanta-

Chapitre 5. Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse

geux d'utiliser des fonctions masques (absorbeur), dont le rôle est d'absorber la fonction d'onde au bord de la boîte, en évitant de modifier la dynamique du paquet d'onde restant au centre de la boîte.

Techniquement, ce genre d'absorbeurs consiste à atténuer progressivement la fonction d'onde lorsqu'elle se rapproche des bords de la grille : cette atténuation peut être réalisée en appliquant une fonction masque au cours de la propagation. Afin d'éviter toute réflexion il est important que cette fonction diminue lentement de 1 à 0, c'est-à-dire sur un large domaine spatial (typiquement 50 *u.a* dans les simulations). La fonction masque que nous avons utilisée est la suivante

$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } |x| < l \\ \cos\left(\frac{\pi x - l}{2L - l}\right)^{1/8} & \text{si } |x| \geq l \end{cases}$$

où les paramètres L et l sont présentés sur la figure 5.4. Notons que le choix de la taille de l'absorbeur dépend du système étudié et doit être suffisamment grand pour être efficace, sans réduire pour autant la taille de la boîte de simulation.

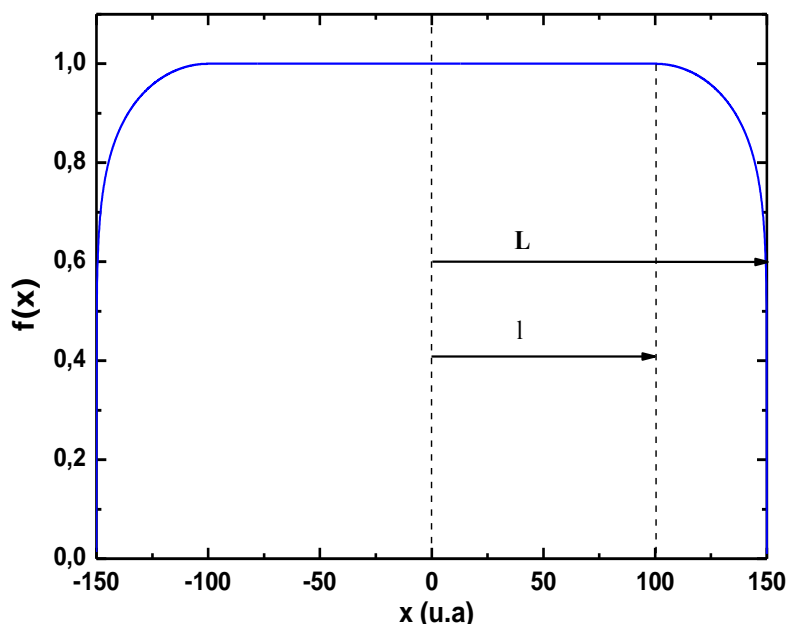


Figure 5.4 – Schéma de la fonction absorbant utilisée dans les calculs de la propagation temporelle. L est la moitié de la boîte unidimensionnelle, et $L - l$ est la taille de l'absorbeur.

2.4 Analyse de paquet d'ondes

Après avoir effectué une propagation temporelle, nous passons à la détermination de la fonction d'onde d'ionisation. Celle-ci est obtenue en extrayant les états liés de chacun des partenaires individuels de collisions (projectile et cible) : dans le cas d'un système à un électron actif, la contribution de l'ionisation à la fonction d'onde est exprimée sous la forme

$$|\phi_{ion}\rangle = \left(1 - \sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|\right) |\Psi(t \rightarrow +\infty)\rangle, \quad (5.15)$$

où ψ_i sont les états liés de la cible et du projectile. En pratique, la somme qui apparaît dans cette expression (5.15) devrait être effectuée sur tous les états liés des deux partenaires de la collision (projectile et cible) en tenant compte, bien entendu, du facteur de translation électronique (*cf.* chapitre 2). Néanmoins, lors des collisions rapides ($v \gg 1$) que nous avons considérées, la capture électronique est négligeable, et seuls les premiers états excités de la cible sont peuplés significativement. La convergence de la fonction d'onde d'ionisation (5.15) est vérifiée en faisant varier le nombre d'états extraits pour assurer le sens physique des résultats. Il s'avère que la convergence (testée à partir de la probabilité d'ionisation totale) est systématiquement vérifiée lorsque les six premiers états sont extraits. Cette fonction d'onde contient toutes les informations physiques concernant l'ionisation dont l'analyse est effectuée par transformée de Fourier. Cette analyse permet en effet, de se placer dans l'espace des impulsions de l'électron éjecté et par conséquent, obtenir une image claire de son comportement dans le continuum. La transformée de Fourier de celle-ci est

$$\phi_{ion}(\vec{p}) = \mathcal{F}(\phi_{ion}(\vec{r})). \quad (5.16)$$

La densité de probabilité de l'électron éjecté dans l'espace des impulsions s'écrit pour un système à une dimension sous la forme

$$|\phi_{ion}(p_x)|^2 = |\mathcal{F}(\phi_{ion}(x))|^2 \quad (5.17)$$

et est l'équivalence à 1D d'une section efficace.

3 Résultats et discussion

Dans la continuité des travaux publiés par Sisourat *et al* [Sisourat2007], et dans la but de mettre en évidence les effets d'interférences d'ordre supérieur pour le processus de

la simple ionisation de la cible H_2 par impact d'ions rapides, nous proposons, dans un premier temps, d'étudier le système collisionnel $F^{9+} - H_2$. L'étude des collisions ion-dimère sera présentée ensuite.

Issus d'un modèle $1D$ et à un électron actif, nos calculs ne permettent pas une comparaison directe avec les données expérimentales. Néanmoins, les simulations $1D$ permettent une meilleure convergence des résultats des calculs $2D$ et $3D$, et donc une meilleure analyse des effets d'interférences. De plus les distributions du moment présentées dans cette partie peuvent être considérées équivalentes aux sections efficaces, comme déjà indiqué dans [Sisourat2007]. Une comparaison qualitative peut donc avoir lieu et être pertinente.

Dans ce qui suit, nos calculs seront effectués à une énergie d'impact de $63 \text{ MeV}/u$ ($v \approx 50 \text{ u.a.}$) et les cibles utilisées sont considérées à leur distances internucléaires d'équilibre (*cf.* tableau 5.3). Nous utilisons les paramètres de simulation présentés au paragraphe précédent, sauf indications contraires.

3.1 Effets d'interférences dans les collisions $F^{9+} - H_2$

Les principaux éléments pour simuler le processus d'ionisation induit lors de collisions ion-atome/molécule étant précisés, nous allons à présent passer à la présentation et l'analyse des résultats issus du traitement non-perturbatif présenté au chapitre 3.

Nous présentons en figure 3.1 les résultats pour la simple ionisation induit lors de collisions $F^{9+} - H_2$ à une énergie d'impact identique à celle rapportée dans les travaux expérimentaux [Stolterfoht2001, Stolterfoht2003, Stolterfoht2004, Tanis2006] et théorique [Sisourat2007]. La figure 3.1-(a) montre les densités de probabilité de présence de l'électron avant et après la collision. Avant la collision (*i.e* à $t = 0$) le projectile est situé à une distance de 100 u.a. de la cible ($X_i = -100 \text{ u.a.}$), et comme nous pouvons le remarquer, l'état fondamental de la cible moléculaire H_2 (trait plein vert) se confond quasiment avec celui de la cible atomique H (tirets noirs). Après la collision, le projectile est à $X_f = 3000 \text{ u.a.}$, soit une propagation jusqu'à un temps de collision $t_f = 62 \text{ u.a.}$ La densité de probabilité dans le cas de la cible moléculaire (trait plein noir) montre une série de minima dans les deux directions de diffusion vers l'avant ($x > 0$) et vers l'arrière ($x < 0$). Par contre, les résultats pour la cible atomique H ne présentent pas d'oscillations et décrivent simplement une enveloppe des résultats pour la cible moléculaire H_2 , puisque les valeurs de l'énergie de liaison de l'électron de H_2 et H sont très proches. Les positions de ces minima qui sont localisées autour de $x = -118, -352, 128$ et 387 u.a. , sont les représentations spatiales des interférences destructives. Les différences très marquées des résultats entre

la cible atomique et moléculaire montrent clairement que ces interférences sont dues à l'émission cohérente de l'électron par les deux centres de la molécule.

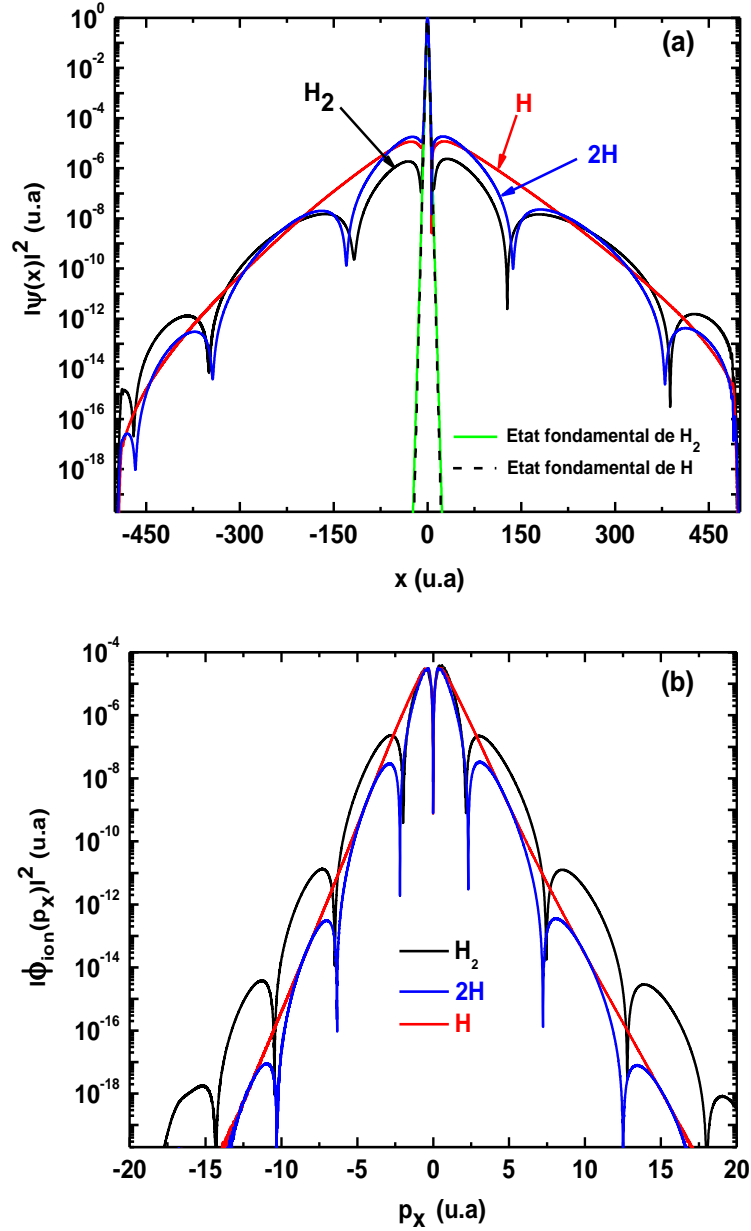


Figure 5.5 – Simple ionisation induite lors des collisions $F^{9+} - H_2$ à $v = 50$ u.a. (a) Densité de probabilité dans l'espace des positions. Avant la collision ($t=0$) : état fondamental de H_2 (trait plein vert) ; état fondamental de H , à cette échelle se confond pratiquement avec l'état initial de H_2 (tirets noirs). Après la collision ($t_f=62$ u.a) : H_2 (trait plein noir) ; $2H$ (trait plein bleu) ; H (trait plein rouge). (b) Densité de probabilité dans l'espace des impulsions. Même que (a).

La troisième série de résultats appelés $2H$ dans la légende de la figure 3.1-(a) corres-

Chapitre 5. Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse

pond à un modèle où la somme cohérente des fonctions d'onde d'ionisation pour deux atomes d'hydrogène décalés en position de la distance internucléaire d'équilibre $R_{eq} = 2.0 u.a$ a été réalisée. La densité résultante est présentée en trait plein bleu et montre un bon accord avec les résultats pour une cible moléculaire, tout particulièrement, concernant les oscillations avec un léger déplacement de la position des minima.

La signature de ces effets d'interférences dans l'espace des impulsions est présentée en figure 3.1-(b). Les distributions du moment de l'électron éjecté présentées sur cette figure sont les équivalents à 1D des sections efficaces différentielles mesurées expérimentalement en fonction de l'impulsion de l'électron éjecté parallèlement à la direction du projectile incident (p_{\parallel}). Celles-ci ne sont autre que l'analyse de Fourier de la fonction d'onde d'ionisation décrite en représentation spatiale. Les résultats montrent clairement une structure oscillante dans les deux directions d'émission, vers l'avant ($p_x > 0$) et vers l'arrière ($p_x < 0$), dont les minima ($p_x \approx -14.37, -10.5, -6.56, -2.06, 2.1, 7.46, 12.75$ et $18 u.a$) sont en bon accord avec les conditions d'interférences destructives issues de l'optique classique (interférence du premier ordre) et données par l'expression suivante

$$p_x = \frac{2\pi}{R_{ab}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n \text{ entier} \quad (5.18)$$

où $p_x = 2\pi/\lambda_{dB}$ est le moment de l'électron, λ_{dB} est la longueur d'onde de de Broglie, la distance d'équilibre internucléaire vaut $R_{ab} = 1.4 u.a$ pour H_2 . L'expression (5.18) donne dans ces conditions des minima localisés à $p_x \approx -15.71, -11.22, -6.73, -2.2, 2.2, 6.73, 11.22$ et $15.71 u.a$, en bon accord avec les valeurs tirées de la figure 3.1-(b). Notons que les différences qui s'accroissent quand n croît, ont été expliquées dans [Sisourat2007] par un déphasage temporel entre les deux ondes émises par les deux centres de la cible moléculaire. Ce déphasage est dû en effet au temps mis par le projectile pour atteindre le deuxième atome après avoir parcouru la distance internucléaire.

L'absence de ces oscillations dans le cas de la cible atomique H (trait plein rouge), où une décroissance monotone de la distribution est observée, est une conséquence du caractère monocentrique de la cible. Une démonstration supplémentaire est également donnée dans les figures 3.1 pour les résultats en trait plein bleu. Comme nous pouvons l'observer, le modèle $2H$ donne des résultats similaires à ceux obtenus avec la cible moléculaire H_2 . Les oscillations coïncident relativement bien entre le nombre et la position des minima. Une différence au niveau de l'amplitude est aussi observée, et est due à la différence faible d'énergie de liaison entre la cible atomique H ($0.5 u.a$) et moléculaire H_2 ($0.611 u.a$).

Notons que malgré la convergence de nos résultats en utilisant des boîtes de grande

taille, des petits pas de discrétisation et des temps de propagation longs, de petites oscillations (à peine visibles sur les figures) sont observées dans les distributions à basse vitesse de l'électron émis $|p_x| < 3 \text{ u.a.}$ Sur la figure 5.6, ces oscillations sont claires à $t_f = 22 \text{ u.a.}$ lors de collisions atomiques ($F^{9+} - H$) et moléculaires $F^{9+} - H_2$. Toutefois, celles-ci disparaissent lorsque la fonction d'onde est propagée pendant un temps environ dix fois plus long. Cette structure observée à basse vitesse de l'électron s'explique par le fait que l'électron éjecté ressent encore notablement l'influence du(des) noyau(x) de la cible, de telle sorte que l'électron ne peut pas être considéré comme libre. Par conséquent, il n'est pas décrit correctement par des ondes planes, ce qui rend l'analyse de Fourier incorrecte. Ceci est dû évidemment au temps de propagation insuffisant, et spécialement pour les électrons lents. Une analyse de Fourier correcte requiert une propagation à temps infini, mais nous estimons avoir minimisé ces effets pour le temps de propagation utilisé pour les résultats de la figure ($t_f = 62 \text{ u.a.}$). En conclusion, ceci signifie que ces oscillations ne sont évidemment autre que des artefacts liés au temps de propagation insuffisant, et ne sont pas liées à un mécanisme physique identifiable.

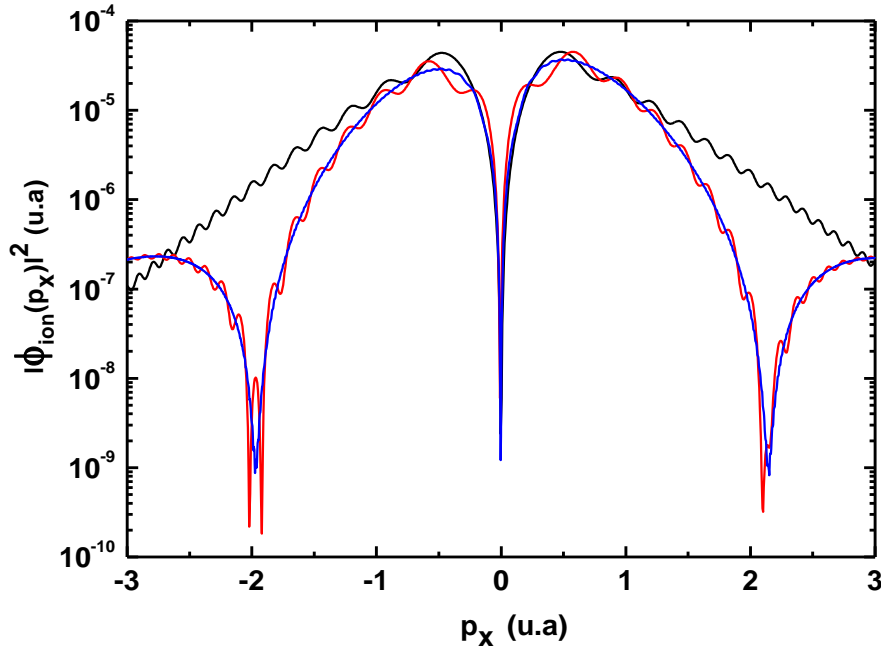


Figure 5.6 – Distribution du moment de l'électron éjecté lors de collisions $F^{9+} - H_2$ et $F^{9+} - H$ à $v = 50 \text{ u.a.}$ pour deux temps de propagation t_f .
 ? $t_f = 22 \text{ u.a.}$: $F^{9+} - H$ (trait plein noir); $F^{9+} - H_2$ (trait plein rouge).
 $t_f = 200 \text{ u.a.}$: $F^{9+} - H$ (trait plein vert); $F^{9+} - H_2$ (trait plein bleu).

Chapitre 5. Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse

Les résultats présentés ne permettent pas de mettre en évidence les effets d'interférences d'ordre supérieur. En effet, ceux-ci ne représentent que quelque pour-cent des sections efficaces différentielles des travaux expérimentaux. Il peut donc s'avérer qu'un manque de précision, dans nos résultats, peut voiler la mise en évidence de ces effets. La méthode de grille que nous avons utilisée est basée sur le schéma des différences finies à trois points (*cf.* chapitre 3) et présente une précision limitée. Pour étudier alors l'influence de la précision de nos calculs sur les résultats et confirmer ainsi la validité de ceux-ci, nous avons eu recours à la méthode des réseaux de Lagrange dont la précision est supérieure à celle de la méthode de grille.

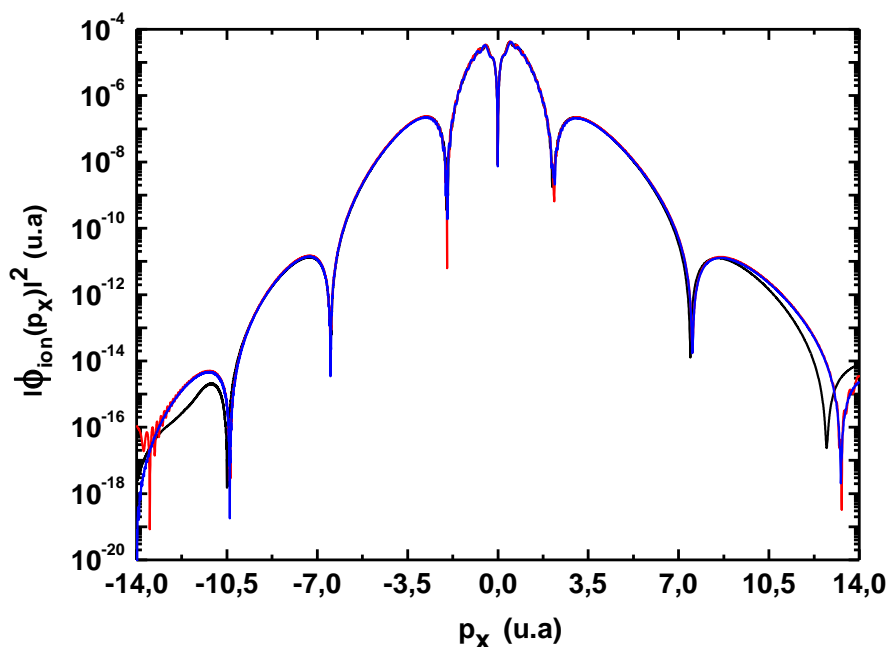


Figure 5.7 – Distribution du moment de l'électron éjecté lors de collisions $F^{9+} - H_2$ à $v = 50 \text{ u.a}$ pour un temps de propagation $t_f = 42 \text{ u.a}$. Méthode de grille : trait plein noir. Méthode des réseaux de Lagrange (base de sinus) : trait plein rouge. Méthode des réseaux de Lagrange (base des ondes planes) : trait plein bleu.

Dans la méthode des réseaux de Lagrange présentée au chapitre 3, nous avons développé la fonction d'onde sur une base des fonctions sinus et les résultats correspondants sont présentés en figure 5.7 (courbe en trait plein rouge). Nous présentons également, sur la figure 5.7 les résultats issus de la même méthode mais avec un développement de la fonction d'onde sur une base d'ondes planes (courbe en trait plein bleu). Il se trouve finalement que, malgré la précision de la méthode des réseaux de Lagrange, aucune structure

supplémentaire n'est mise en évidence, et seules des désaccords existent entre les différents résultats à des larges valeurs de p_x ($|p_x| > 10 \text{ u.a.}$), c'est-à-dire pour des sections efficaces $1D$ très faibles (huit ordre de grandeur faible qu'à $p_x \simeq 3$). Nous avons analysé ces distributions par transformée de Fourier mais aucune fréquence supplémentaire n'a été observée significativement.

Remarquons de nouveau que nos résultats sont issus d'une résolution non-perturbative de l'équation de Schrödinger dépendant du temps : tous les effets possibles (par exemple : multidiffusion du paquet d'onde électronique sur les noyaux de la cible) sont inclus dans notre modèle. Dans ce contexte, un point qui s'avère important, et qui peut éventuellement expliquer l'absence des interférences du deuxième ordre dans nos résultats à une dimension, concerne le temps requis pour un paquet d'onde électronique émis par un centre pour diffuser sur l'autre. En effet, en raison de la valeur faible de la distance internucléaire ($R_{H_2}=1.4 \text{ u.a.}$), la propagation de paquet d'ondes électroniques émis par l'un des deux centres vers l'autre centre est très courte (typiquement $\tau = R_{H_2}/v=0.4 \text{ u.a}$ pour un électron éjecté avec une impulsion de $p_x \simeq 3.0 \text{ u.a.}$). Afin de lever le voile sur ce point, nous avons effectué des calculs pour des pas de temps Δ_t très inférieurs ($\Delta_t \rightarrow 10^{-4} \text{ u.a.}$) au temps nécessaire au paquet d'ondes pour parcourir la distance internucléaire R_{H_2} . Les nouveaux résultats (non montrés) confirment totalement les résultats précédents et donc leur convergence. Une possible explication de l'absence de structures liées à la diffusion multiple entre les noyaux de la cible concerne la faible valeur de la distance internucléaire pour H_2 . En effet, cette caractéristique peut éventuellement conduire au recouvrement de paquet d'ondes électroniques de haute fréquence, et effacer ainsi les effets supplémentaires recherchés.

Afin de valider cette explication, nous proposons dans la suite de se focaliser sur l'étude de l'ionisation de l'électron de valence des cibles moléculaires de type dimères à savoir Rb_2^+ et Cs_2^+ qui sont caractérisées par des distances internucléaires (*cf.* tableau 5.3) couvrant un ordre de grandeur supérieur à celle de la cible H_2 . Le prochain paragraphe présente les résultats obtenus pour ces deux cibles en utilisant la méthode des réseau de Lagrange, où la fonction d'onde est développée sur une base des ondes planes.

3.2 Effets d'interférences dans les collisions ion- Rb_2^+/Cs_2^+

La figure 5.8 montre les densités de probabilité de présence de l'électron pour les collisions $H^+ - Rb$ (figure 5.8-(a)) et $H^+ - Rb_2^+$ (figure 5.8-(b)) à $v = 50 \text{ u.a.}$, comparées avec les états fondamentaux de Rb_2^+ et de Rb . Notons que les mêmes paramètres de

Chapitre 5. Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse

simulation que précédemment ont été utilisés dans ces calculs de Rb_2^+ , et la distance internucléaire d'équilibre pour Rb_2^+ étant $R_{eq} = 9.2 \text{ u.a}$ [Aymar2003]. Il se trouve, comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent, que la fonction d'onde initiale propagée pour une cible atomique (*cf.* figure 5.8-(a), courbe en trait plein noir) se manifeste de la même façon que celle pour la cible atomique H (*cf.* figure 3.1-(a), courbe en trait plein rouge), avec une décroissance monotone. Dans le cas de la cible moléculaire Rb_2^+ , la densité de probabilité oscille rapidement dans les deux directions ($x > 0$ et $x < 0$) (*cf.* figure 5.8-(b), courbe en trait plein noir), avec une fréquence supérieure à celle de la cible H_2 . Notons aussi que la densité de probabilité de l'électron après la collision et l'état fondamental de Rb_2^+ (figure 5.8-(b) courbe en trait plein rouge) montre une structure dans la région centrale (c'est-à-dire $x \simeq 0$, autour des deux noyaux de la cible), ce qui n'est pas le cas en ce qui concerne la cible H_2 , dont l'état fondamental est identique à celui de la cible H . Cette différence est liée en effet, à la décroissance notable de la densité entre les deux noyaux de la cible Rb_2^+ séparés de 9.2 u.a . Cette décroissance étant à peine visible dans le cas de la cible H_2 .

En parallèle du comportement des fonctions d'onde dans l'espace des positions, nous présentons en figure 5.9 l'analyse de Fourier des fonctions d'onde d'ionisation correspondant aux cibles Rb_2^+ , $2Rb^+$ (comme précédemment correspond à la superposition cohérente de deux atomes Rb séparés par la distance internucléaire $R_{ab}=9.2 \text{ u.a}$) et Rb . Les distributions du moment de l'électron éjecté pour Rb_2^+ montrent des oscillations rapides avec une succession de minima et de maxima dans les deux directions ($p_x > 0$ et $p_x < 0$), en bon accord avec les prédictions données par l'équation (5.18). Le modèle traitant la molécule comme deux atomes indépendants ($2Rb^+$) reproduit de nouveau correctement les positions des minima. Ces structures sont attribuées aux effets d'interférences similaires à ceux observés au paragraphe précédent pour le système collisionnel $F^{9+} - H_2$ et donc similaires à ceux dans la fameuse expérience de Young [Young1807]. Toutefois, au delà de l'accord avec l'équation (5.18) une asymétrie dans les positions des minima a été observée dans les distributions du moment de l'électron éjecté vers l'avant et vers l'arrière. Cette asymétrie a été observée et interprétée dans les travaux expérimentaux [Stolterfoht2001, Stolterfoht2003, Misra2006, Hossain2005, Tanis2006] et théorique [Sisourat2007]. Il se trouve que la fréquence d'oscillations est légèrement élevée pour la diffusion vers l'arrière, en accord avec ces prédictions théoriques et mesures expérimentales. Ceci est en raison d'un déphasage entre les ondes émises par les deux centres de la molécule cible [Sisourat2007] : autrement dit, l'ionisation de la cible moléculaire ne se fait pas de façon simultanée sur les deux centres. Ce phénomène produit un terme de dépha-

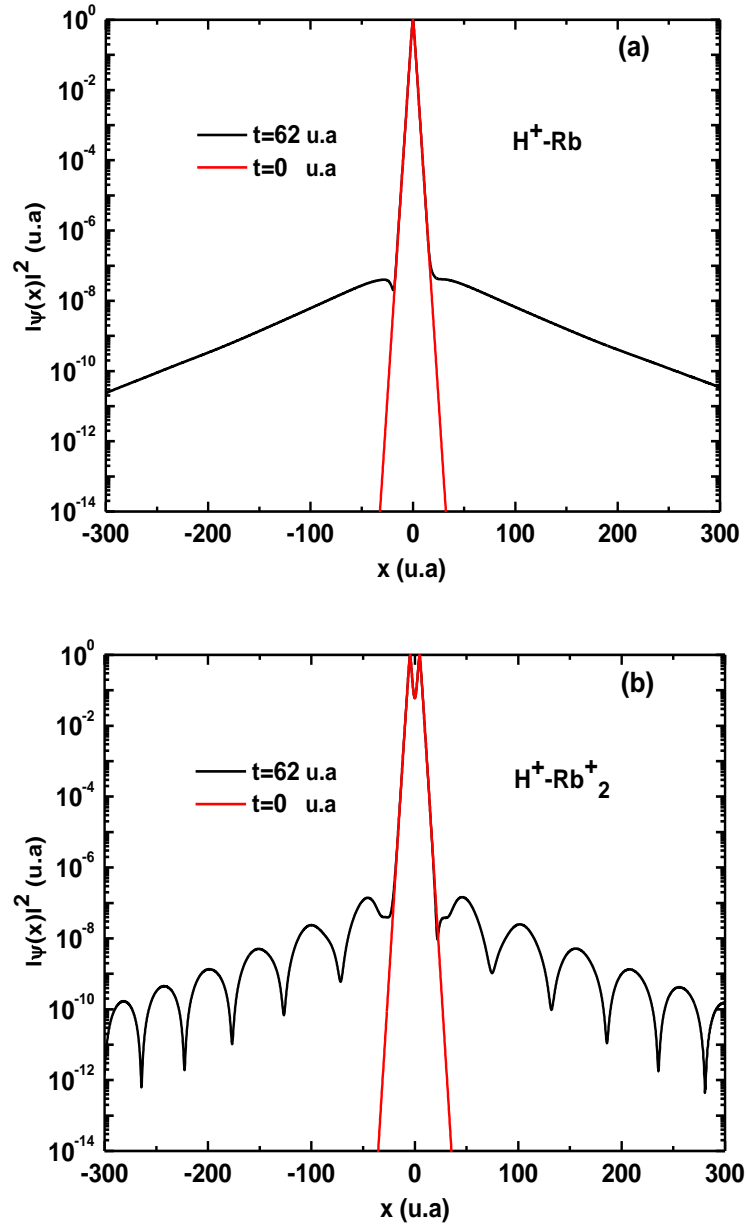


Figure 5.8 – Densité de probabilité de présence de l'électron, dans l'espace des positions, lors de collisions $H^+ - Rb$ (figure (a)) et $H^+ - Rb_2^+$ (figure (b)) à $v = 50$ u.a., avant et après la collision. $t=0$ u.a : trait plein rouge et $t=62$ u.a : trait plein noir.

sage en temps qui peut être estimé par le temps permettant au projectile de parcourir la distance R_{ab} qui sépare les deux atomes de la molécule cible, c'est-à-dire

$$\tau = \frac{R_{ab}}{v} . \quad (5.19)$$

Chapitre 5. Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse

Par ailleurs, une structure supplémentaire sur la figure 5.9 (*cf.* figure encadrée et indiquée avec une flèche en rouge) est révélée à basse vitesse de l'électron éjecté dans le cas de la cible moléculaire Rb_2^+ , sans équivalent dans le modèle de $2Rb$ et de la cible atomique Rb . Afin de s'assurer que cette structure a un sens physique et qu'il ne s'agit pas d'artefacts numériques, nous avons effectué plusieurs tests de convergence en propageant la fonction d'onde dans des boîtes plus grandes ($L_x \rightarrow 1600 \text{ u.a}$) et pendant des temps plus longs ($t_f \rightarrow 300 \text{ u.a}$) de telle sorte que l'électron ait le temps de s'éloigner de la cible. Les résultats sont reportés sur la figure 5.10-(a) où nous présentons les distributions du moment de l'électron éjecté de la molécule Rb_2^+ et celles de $2Rb$ divisées par les distributions dans l'ion Rb . Notons que cette démarche a été utilisée dans les travaux expérimentaux pour mettre en évidence des oscillations de faible amplitude dans les sections efficaces différentielles.

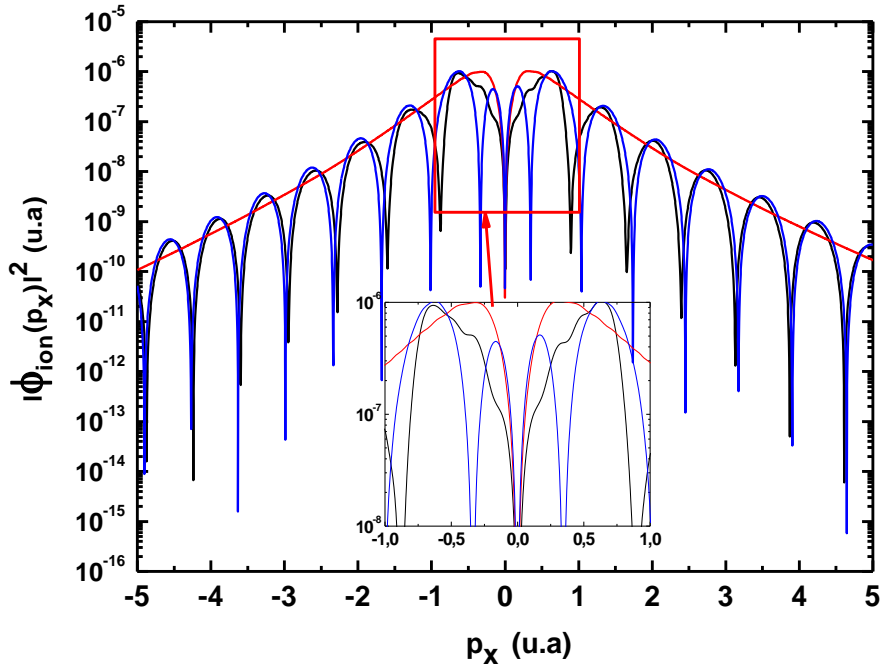


Figure 5.9 – Distribution du moment de l'électron éjecté lors de collisions $H^+ - Rb_2^+$ (trait plein noir), $H^+ - 2Rb$ (trait plein bleu) et $H^+ - Rb$ (trait plein rouge) à $v = 50 \text{ u.a}$ pour le temps de propagation $t_f = 62 \text{ u.a}$.

Nous comparons nos résultats avec ceux prédits par le modèle d'interférences donné par

$$R \propto \underbrace{1 + \cos(R_{ab}p_x)}_{\text{terme 1}} + \underbrace{\cos(2R_{ab}p_x)}_{\text{terme 2}}, \quad (5.20)$$

où le premier terme correspond aux interférences du premier ordre, dont la fréquence d'oscillations est proportionnelle à l'argument, et est donnée par

$$\nu = \frac{R_{ab}}{2\pi} . \quad (5.21)$$

Le deuxième terme correspond à la contribution du deuxième ordre, et oscille avec une fréquence double de celle du premier ordre. Celle-ci est donnée par

$$\nu = 2\frac{R_{ab}}{2\pi} . \quad (5.22)$$

Dans un premier temps, les résultats sont comparés avec le modèle d'interférences du premier ordre. Nous rapportons cette comparaison sur la figure 5.10-(a), où les distributions du moment de l'électron éjecté des cibles Rb_2^+ et $2Rb$ oscillent avec la même fréquence donnée par l'expression (5.21). En plus, les positions des minima et maxima issus de nos résultats sont en excellent accord avec le modèle d'interférences (*cf.* terme 1 dans l'expression 5.20) comme déjà indiqué précédemment.

Afin de mettre en évidence des effets à plus haute fréquence, nous avons analysé par analyse de Fourier le rapport R entre les distributions du moment de l'électron éjecté de la cible moléculaire et celles de la cible atomique. Les résultats normalisés sont reportés en figure 5.10(b). Nous comparons nos résultats avec ceux issus du modèle d'interférence qui tient en compte la contribution du deuxième ordre (*cf.* terme 2 dans l'expression 5.20).

Comme nous pouvons l'observer, le modèle décrivant la molécule comme étant deux atomes indépendants $2Rb$ présente un seul pic centré autour de $|\nu| \simeq 1.5 \text{ u.a}$ dans les deux directions (en avant et en arrière). Ce pic correspond bien à des effets d'interférences du premier ordre. En revanche, dans le cas de la cible moléculaire Rb_2^+ , en plus du premier pic $|\nu| \simeq 1.5 \text{ u.a}$, on observe bien un deuxième pic à une fréquence double, centrée autour de $\nu \simeq 3.0 \text{ u.a}$ et dont la position est en bon accord avec le modèle d'interférences (5.20). L'amplitude des composantes du deuxième ordre est faible (environ 1/4) que celle correspond au premier ordre, de telle sorte que cette structure est quasi indétectable directement sur le rapport R . Ce pic n'est évidemment autre qu'une signature des effets d'interférences de haute fréquence. En conclusion, nous avons mis en évidence des oscillations de fréquence supérieures (fréquence double) liées au caractère bicentrique de la cible moléculaire : ces structures peuvent être assimilées à un phénomène du deuxième ordre, comme celui observé expérimentalement pour les systèmes collisionnels $Kr^{34+} - H_2$ [Stolterfoht2004], $Kr^{33+} - H_2$ [Tanis2006] et $F^{9+} - H_2$ [Misra2009b].

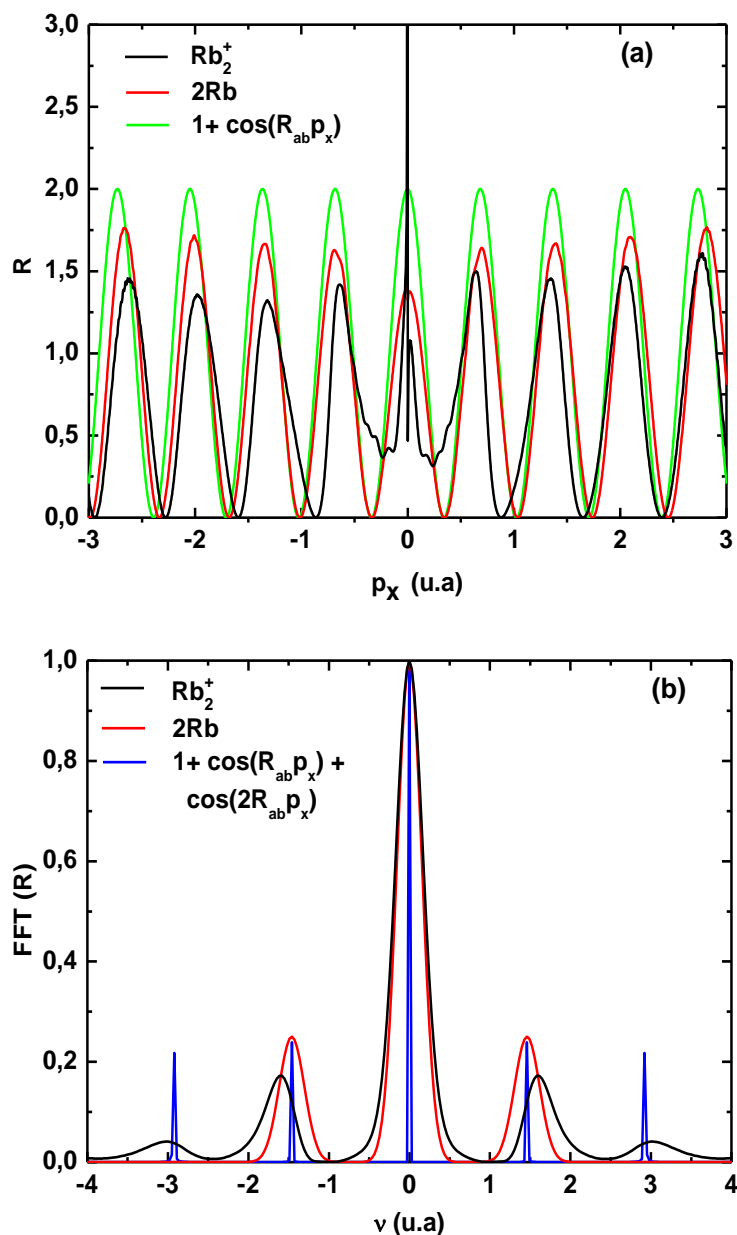


Figure 5.10 – (a) : Rapport R entre les distributions du moment de l'électron éjecté pour l'ionisation de l'électron de valence de Rb_2^+ et de $2Rb$ par impact d'ions H^+ à $v = 50$ u.a et celles calculées pour l'ion Rb^+ . (b) : analyse de Fourier du rapport R .

Rb_2^+ : trait plein noir ; $2Rb$: trait plein rouge. Modèle d'interférence du premier ordre en figure (a) ($1 + \cos(R_{ab}p_x)$) : trait plein vert. Modèle des interférences tenant en compte la contribution du deuxième ordre en figure (b) ($1 + \cos(R_{ab}p_x) + \cos(2R_{ab}p_x)$) (5.20) : trait plein bleu.

Après avoir identifié les interférences à haute fréquence, nous passons à l'étude de l'effet de la charge du projectile et les caractéristiques de la cible sur ces interférences.

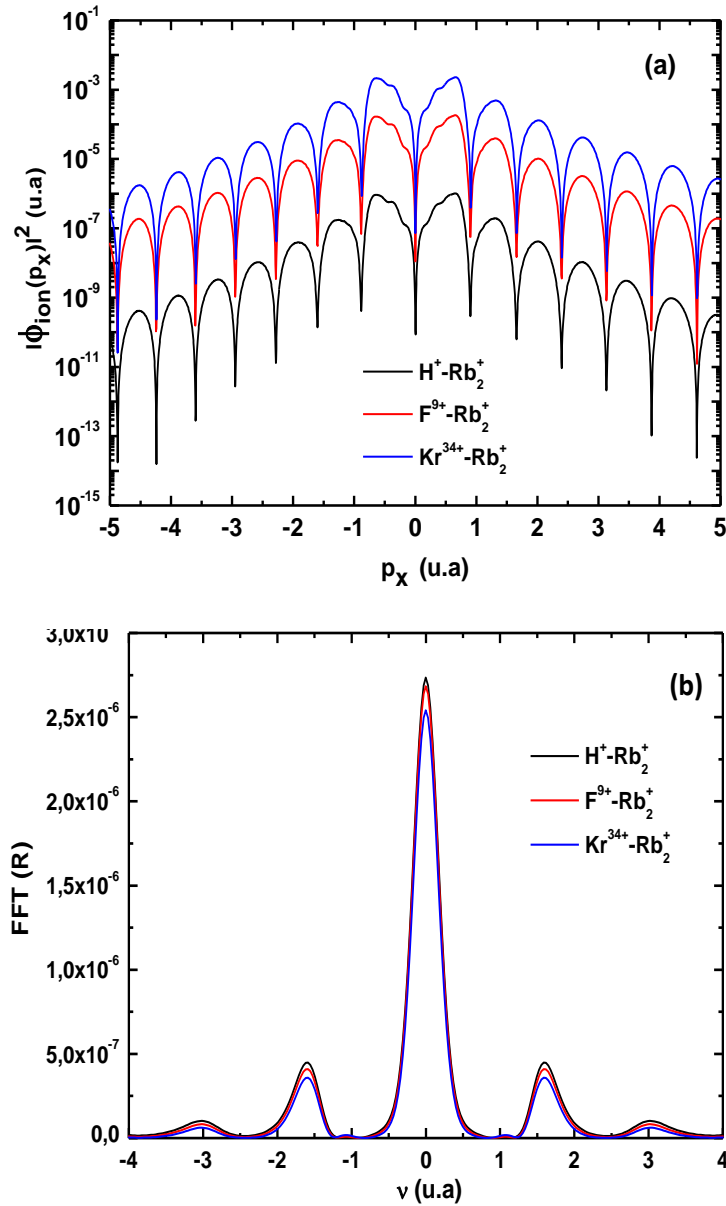


Figure 5.11 – Distributions du moment de l'électron éjecté pour l'ionisation de l'électron de valence de Rb_2^+ à $v = 50$ u.a par différents impacts d'ions : H^+ , F^{9+} et Kr^{34+} . (b) : Même que la figure 5.10-(b). $H^+ - Rb_2^+$: trait plein noir. $F^{9+} - Rb_2^+$: trait plein rouge. $Kr^{34+} - Rb_2^+$: trait plein bleu.

Dans ce contexte, différents projectiles ont été utilisés pour étudier ces interférences identifiées expérimentalement. A titre d'exemple Kr^{33+} et Kr^{34+} [Stolterfoht2004, Tanis2006] et récemment F^{9+} [Misra2009b]. La dépendance de la signature des interférences vis-à-vis de la charge du projectile est présentée en figure 5.11 pour l'ionisation de l'électron

de valence de dimère cible Rb_2^+ induite par trois projectiles (H^+ , F^{9+} et Kr^{34+}). Il est évident que la forme des distributions du moment de l'électron éjecté est identique avec des minima localisés aux mêmes valeurs de l'impulsion pour les trois projectiles, malgré la variation de charge. Ce résultat est en accord avec le modèle des interférences (5.20) qui ne dépend pas de la charge du projectile. Par ailleurs, il apparaît dans la figure 5.11-(a) que l'amplitude croît avec la charge du projectile : ceci en accord avec les prédictions de l'approximation de Born de premier ordre pour lesquelles les sections efficaces varient en Z_P^2 [Bransden1992]. En outre, l'analyse de ces résultats par transformée de Fourier présentée en figure 5.11-(b) montre, sans aucune ambiguïté, l'invariance des effets d'interférences du premier et second ordre dans les deux directions (en avant et en arrière) par rapport au déplacement du projectile.

Afin d'étudier la dépendance des interférences vis-à-vis de la distance internucléaire, nous proposons une comparaison des distributions du moment de l'électron éjecté pour l'ionisation par impact d'ions H^+ à $v = 50 \text{ u.a}$ des cibles moléculaires Rb_2^+ et Cs_2^+ , ayant respectivement les distances internucléaires 9.2 et 10.1 u.a (*cf.* tableau 5.3). La figure 5.12-(a) montre que les oscillations des distributions oscillent avec une fréquence plus élevée, comme attendue, dans le cas de la cible Cs_2^+ en comparaison à celle pour la cible Rb_2^+ . Ce résultat est évidemment lié à la différence de distance internucléaire entre les deux cibles, et en accord quantitatif avec la prédiction donnée par l'équation (5.18) et le modèle d'interférences (5.20). L'analyse de Fourier du rapport des distributions présentée en figure 5.12-(b) montre bien l'effet de la distance internucléaire sur les interférences. En effet, et comme nous pouvons l'observer en ce qui concerne la cible Cs_2^+ , les deux pics présentant une signature des interférences du premier et deuxième ordre sont localisés à des fréquences plus élevées par rapport à celles dans le cas de la cible moléculaire Rb_2^+ .

4 Conclusions et perspectives

Nous avons développé un modèle simple à une dimension et un seul électron actif dans le but de mettre en évidence les effets d'interférences d'ordre supérieur dans les distributions du moment de l'électron éjecté lors de collisions rapides. Nous avons utilisé pour cela deux méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Malgré la précision de la méthode des réseaux de Lagrange et la performance d'une méthode de type prédicteur-correcteur permettant d'effectuer une propagation temporelle, nous n'avons pas pu identifier ces effets de haute fréquence dans le système collisionnel

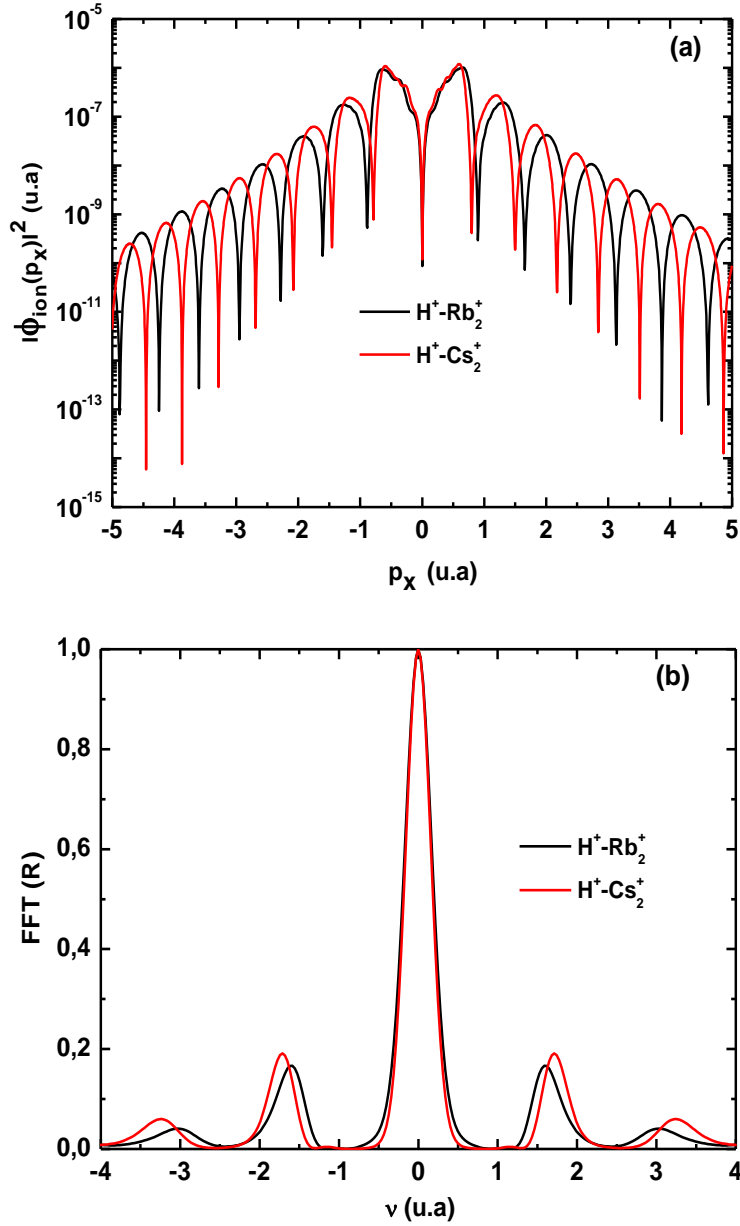


Figure 5.12 – (a) : Distributions du moment de l'électron éjecté pour l'ionisation de l'électron de valence de Rb_2^+ et de Cs_2^+ par impacts d'ions H^+ à $v = 50$ u.a. (b) : Analyse de Fourier normalisée du rapport entre les distributions dans le cas de la cible moléculaire et celles pour la cible atomique. $H^+ - Rb_2^+$: trait plein noir. $H^+ - Cs_2^+$: trait plein rouge.

$F^{9+} - H_2$. Nous avons expliqué ceci par le recouvrement des paquets d'ondes du seconde ordre, en raison de la faible distance internucléaire pour cette molécule cible. Pour valider cette explication, nous avons étudié les cibles moléculaires Rb_2^+ et Cs_2^+ ayant des

Chapitre 5. Effets d'interférences d'ordre supérieur dans les collisions ion-molécule à haute vitesse

distances internucléaires beaucoup plus grandes que celle de H_2 . Des effets d'interférences provenant d'une multidiffusion des paquets d'ondes sur les deux centres atomiques des cibles moléculaires Rb_2^+ et Cs_2^+ ont été mis en évidence clairement. Nous avons montré que la fréquence liée à des diffusions multiples sur les deux centres de la molécule cible est le double de celle obtenue dans les interférences du premier ordre, équivalent à un effet du second ordre. La dépendance de ces phénomènes vis-à-vis de la charge du projectile et de la distance internucléaire ont été étudiés et validés par le modèle des interférences qui tient en compte la contribution des interférences du deuxième ordre : seule la distance internucléaire influence ces interférences, en accord avec le modèle (5.20). En revanche, la charge du projectile n'a aucun effet sur les interférences, bien qu'elle joue sur l'amplitude des distributions. Le développement du modèle à plusieurs dimensions dans le but de s'affranchir à la restriction de l'espace est une étape nécessaire mais délicate pour prendre en compte des effets liés à l'orientation de la cible moléculaire sur les interférences.

Les effets de multidiffusion de paquets d'ondes électroniques émis lors de la collision ont été mis en évidence pour des cibles moléculaires caractérisées par des distances internucléaires d'ordre $10 u.a.$ Le même phénomène n'a pas pu être identifié dans nos calculs pour la cible H_2 , en désaccord avec certains résultats expérimentaux. Ces résultats troublants devraient être dans le future confirmés par de nouveaux calculs et études expérimentales.

Chapitre 6

Diffraction Fraunhofer dans les collisions ion-atome

1 Introduction

Les phénomènes de diffraction sont l'une des manifestations les plus spectaculaires de la nature ondulatoire de la lumière. Ils ont été mis en évidence en 1660 par Francesco Grimaldi avant d'être étudiés par Augustin Fresnel. Néanmoins, la formulation qualitative de ce phénomène est due à Christian Huygens en 1690 qui a formulé le principe [Wang1998] "*Tout élément de surface de l'ouverture peut être considéré comme une source secondaire, émettant une onde sphérique. L'amplitude de l'onde émise par cette source secondaire est proportionnelle à celle de l'onde incidente et à l'aire de l'élément de surface*". La reprise de cette formulation qualitative par Augustin Fresnel, qui a modélisé cette approche, a donné naissance à la théorie de la diffraction. Par la suite, se sont Rayleigh, Sommerfeld et Kirchhoff [Wang1998] qui ont développé cette théorie en y apportant un support mathématique plus rigoureux. Kirchhoff a néanmoins développé la théorie dans laquelle la polarisation a été ignorée, ce qui a permis une simplification du problème. Toutefois, l'expression de Kirchhoff [Wang1998] est encore trop complexe pour être aisément manipulée. Pour cela deux approximations ont été élaborées : celle de Fresnel dans laquelle la source de la lumière ou l'écran ou les deux sont situées à une distance finie de l'ouverture, et celle de Fraunhofer où la source et l'écran sont effectivement à une distance infinie.

Les phénomènes de diffraction, qui peuvent d'ailleurs être considérés comme le résultat

d'un grand nombre d'interférences, ont été également mis en évidence avec des ondes de matière. C'est la diffraction des électrons par un cristal qui a permis en 1927 de confirmer l'hypothèse de de Broglie (expérience de Davisson-Germer) [Davisson1927]. Depuis, la diffraction d'onde de matière a été observée pour d'autres types de particules, comme par exemple les neutrons [Shull1948, Shull1995, Zeilinger1988], les atomes de l'hélium dont la diffraction sur une surface cristalline LiF a été réalisée expérimentalement pour la première fois par Estermann et Stern [Estermann1930], et même récemment avec les atomes H et He ainsi que les molécules H_2 [Seifert2013].

Dans le cadre des collisions ion-atome : la mise en évidence expérimentale des phénomènes de diffraction d'un faisceau d'ions par une cible atomique, à l'échelle d'une cible nanométrique, demeure difficile. Cette difficulté est liée en effet à la taille relative de l'atome (l'obstacle) et la longueur d'onde de de Broglie relative entre le projectile et la cible, très faible sauf pour des vitesses très basses ($v < 10^{-2} u.a$ typiquement). En effet, plus la particule est lourde, plus sa longueur d'onde atomique est petite, et par voie de conséquence, plus l'interfrange est réduite (puisque l'espacement des franges est proportionnel à la longueur d'onde) ce qui rend difficile l'observation de phénomènes de diffraction.

Les physiciens sont pourtant parvenus à réaliser et mesurer les phénomènes de diffraction avec des ions et des atomes, à l'instar des diffractions lumineuses. En effet, dans des collisions $Li^+ - Na$, Van der Poel et *al.* [Poel2001] ont fait l'analogie entre la diffraction de Fraunhofer et une collision induisant un processus de transfert entre le projectile et la cible. En utilisant une expérience de RIMS (Recoil Ion Momentum Spectroscopy) et pour des énergies de collision dans le domaine du keV , Van der Poel et *al.* [Poel2002, Poel2001] ont obtenu dans la distribution angulaire du projectile pour la voie $Na(3s) \rightarrow Li(2s)$ des anneaux de diffraction en champ lointain, c'est-à-dire de type Fraunhofer, et qui sont clairement visibles sur la figure 6.1. Par ailleurs, des comparaisons quantitatives entre ces distributions ainsi obtenues et les prédictions théoriques ont montré un excellent accord [Poel2002, Poel2001].

Le même phénomène a été observé récemment par Wang et *al.* [Wang2012], où ils ont étudié le processus de simple capture (SC) lors de collisions $He^{2+} - He$ à des énergies de 40 et 70 keV , en utilisant le montage expérimental ReMiLa (Reaction Microscope in Lanzhou). Par analogie avec la diffraction de Fraunhofer pour une source lumineuse, les oscillations obtenues dans la distribution angulaire du projectile pour le processus SC ont été expliquées par la diffraction des ions incidents sur des atomes cibles. Pour le même système collisionnel, une étude également expérimentale, avait révélé précédemment

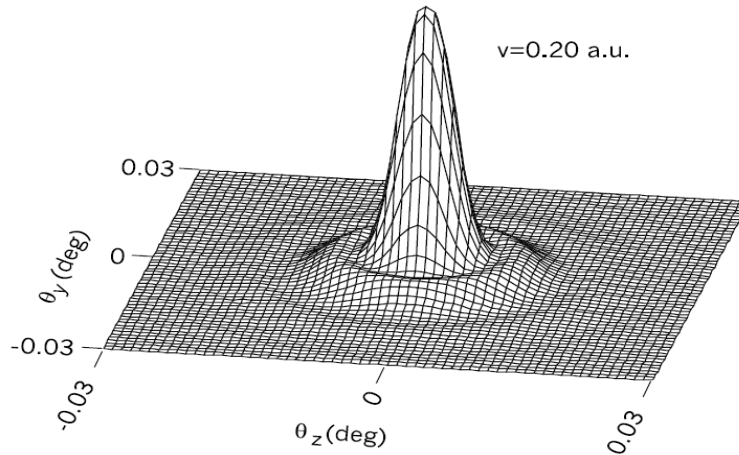


Figure 6.1 – Figure tirée de [Poel2001]. Figure de diffraction pour le transfert électronique induit lors de collisions $Li^+ + Na$ à $v = 0.2 \text{ u.a}$ (1 keV/u) [Poel2001].

des phénomènes similaires mais pour des grandes vitesses de collision ($1.3\text{-}12.5 \text{ MeV}$) [Gudmundsson2010].

Sur le plan théorique, et dans la dernière décennie, de nombreux groupes ont étudié de façon extrêmement détaillée les processus électroniques (capture, excitation,...) induits lors de collisions entre des ions et des atomes : par exemple les systèmes de collision $H^+ - He$ [LiuH2012, Botheron2011, Harris2011, Chowdhury2012a, Chowdhury2012b, Zapukhlyak2009] et $He^{2+} - He$ [Liu2012, Zapukhlyak2009]. Ces études débouchent sur un accord très satisfaisant entre des mesures expérimentales sophistiquées et des résultats théoriques effectués à l'aide des théories élégantes basées sur des approches semi-classiques et quantiques utilisant des bases d'orbitales atomiques et/ou moléculaires. Des études récentes du système collisionnel $He^{2+} - He$ [Liu2012, Zapukhlyak2009], effectuées à basses énergies de collision, ont révélé des structures oscillantes dans les sections efficaces différentielles (DCS). Toutefois, celles-ci ont été expliquées par les oscillations de type Stueckelberg. Par contre, pour le système $H^+ - He$, une structure (un minimum suivi d'un pic) dans les DCS a fait l'objet d'interprétations variées mais non définitives dans la littérature [Hasan2006, Schulz2007, Harris2011, Chowdhury2012a, Chowdhury2012b, Zapukhlyak2009].

Dans ce contexte, à notre connaissance, aucune prédiction théorique pour ces systèmes de collisions ($H^+ - He$ et $He^{2+} - He$) à deux électrons actifs n'a confirmé l'observation expérimentale de phénomènes de diffraction de type Fraunhofer. Dans le but de mettre en évidence ce genre de phénomènes, nous avons utilisé une approche semi-classique de type

close-coupling (SCCC), dont le principe est présenté au chapitre 2. Nous appliquons la méthode eikonale présentée au même chapitre pour calculer les DCS dans lesquelles les amplitudes de probabilité sont issues des calculs SCCC augmentés par une phase coulombienne.

Nous commençons tout d'abord par présenter succinctement l'état de l'art des phénomènes de diffraction et l'analogie avec les ondes atomiques [Wang2012]. Après avoir présenté la mise en œuvre de nos calculs (particulièrement les bases utilisées), nous présentons les sections efficaces intégrales et différentielles des processus électroniques suivants : simple capture, transfert-excitation et double capture.

2 Etat de l'art des phénomènes de diffraction

Quand un faisceau issu d'une source lumineuse cohérente de longueur d'onde λ_{dB} diffracte à travers une ouverture (ou sur un objet) de rayon R , une figure de diffraction peut apparaître. Par analogie, si une onde de matière est confinée par une ouverture, un réseau de diffraction de type Fraunhofer devrait apparaître en champ lointain. Dans la suite, nous présentons succinctement¹ l'expression de l'intensité lumineuse pour la diffraction, et nous illustrons l'analogie entre le phénomène de diffraction de Fraunhofer pour une source lumineuse et la diffusion d'ions sur des cibles atomiques.

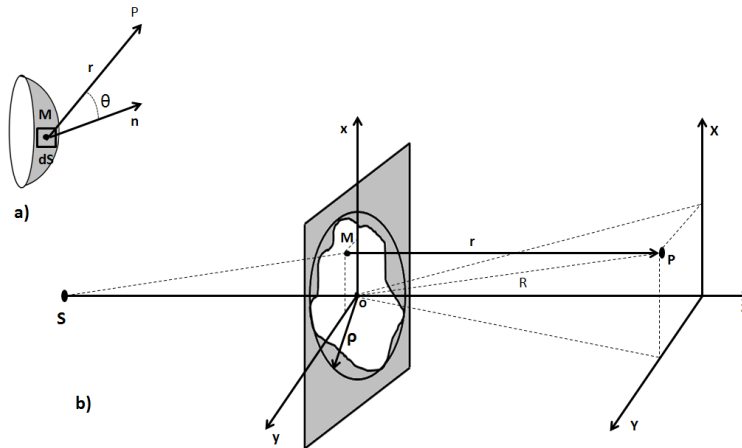


Figure 6.2 – a) : Principe d'Huygens-Fresnel, où une source M est entourée d'un élément de surface dS qui rayonne une onde sphérique. b) : Schéma de principe de la diffraction où S est une source lumineuse et $R \gg OM$.

1. Le détail de calcul est donné dans la référence [Wang1998].

6.2 Etat de l'art des phénomènes de diffraction

Selon le principe d'Huygens-Fresnel² qui permet de déterminer la diffraction d'une onde par une ouverture quelconque, le calcul de l'onde diffractée est ramené à un problème d'interférence d'un nombre infini d'ondes générées par un nombre infini de sources. En vertu de ce principe, les sources secondaires émettent des ondes sphériques qui se superposent au point P (cf. figure 6.2). L'onde sphérique émise du point M vaut en un point P

$$\underline{E} = \underline{\psi}(P)e^{-i\omega t}, \quad (6.1)$$

avec

$$\underline{\psi}(P) = \frac{1}{i\lambda} \int_S \underline{\psi}_0(M) \frac{e^{ikr}}{r} dS, \quad (6.2)$$

et

$$r = MP = (R^2 + OM^2 - 2\vec{R} \cdot \vec{OM})^{1/2}. \quad (6.3)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement et $\psi_0(M)$ représente la fonction de transmittance qui sera traitée dans la suite. Dans le cas particulier où le point d'observation se situe à l'infini par rapport à la source, ce qui est bien le cas de diffraction de Fraunhofer, et pour une ouverture circulaire de rayon ρ , le calcul de l'intégrale (6.2) se réduit à la forme

$$\underline{\psi}(P) = \frac{e^{ikR}}{i\lambda R} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \underline{\psi}_0(x, y) e^{-ik \frac{xX+yY}{R}} dx dy. \quad (6.4)$$

En introduisant les coordonnées cylindriques (r, ϕ) du point $M(x, y)$ de l'ouverture circulaire, et en tenant compte de la symétrie cylindrique du problème, le calcul peut être effectué dans la direction Y et conduit, en introduisant la fréquence spatiale $\nu = \frac{Y}{\lambda R}$, à

$$\underline{\psi}(P) = \frac{e^{ikR}}{i\lambda R} \int_0^\rho \int_0^{2\pi} r dr d\phi e^{-i2\pi\nu r \sin\phi} \underline{\psi}_0(r, \phi), \quad (6.5)$$

où ρ est le rayon maximal de l'ouverture. L'expression (6.5) est similaire à celle de l'amplitude de diffusion issue de la méthode eikonale et démontrée au chapitre 2. En effet, celle-ci prend la forme suivante

$$f_{fi}(\Omega) = -\frac{\mu_f \nu}{2\pi} \int_0^{b_{max}} \int_0^{2\pi} b db d\phi_b e^{-i\vec{k}_{f\perp} \cdot \vec{b}} c_f(b, \phi_b) \quad (6.6)$$

dans le cas d'une diffusion inélastique. Afin de simplifier les expressions (6.5) et (6.6),

2. Ce principe peut être démontré à partir de la théorie de Maxwell [Wang1998].

Chapitre 6. Diffraction Fraunhofer dans les collisions ion-atome

nous utilisons l'expression de la fonction de Bessel d'ordre zéro définie par

$$J_0(z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{iz \sin \phi} d\phi, \quad (6.7)$$

ce qui nous amène à des amplitudes dont l'expression est donnée ci-dessous, respectivement pour la diffraction de Fraunhofer pour un rayonnement et la diffusion d'un projectile sur une cible atomique (pour une transition entre états s)

$$\underline{\psi}(P) = -ik \frac{e^{ikR}}{R} \int_0^\rho r dr J_0(2\pi\nu r) \underline{\psi}_0(r), \quad (6.8)$$

et

$$f_{fi}(\Omega) = -i\mu_f v \int_0^{b_{max}} r dr J_0(\eta b) c_f(b), \quad (6.9)$$

avec $\eta = 2k_i b \sin \frac{\theta}{2}$ où \vec{k}_i est le vecteur d'onde relatif entre le projectile et la cible et θ l'angle de diffusion. $c_f(b)$ présente l'amplitude de transition pour un paramètre d'impact b donné (*cf.* chapitre 2) et b_{max} représente la limite maximale du paramètre d'impact au delà duquel le processus inélastique est improbable. Autrement dit, le paramètre b_{max} représente une mesure de la zone (circulaire) centrée autour de la cible et dans laquelle le projectile interagit avec celle-ci. Dans la figure 6.3 nous illustrons l'analogie entre une ouverture circulaire de rayon maximal ρ et la région d'interaction dont le rayon maximal est b_{max} pour un processus donné. Dans le cas du rayonnement, si l'onde incidente est plane et arrive normalement sur la surface de l'objet diffractant (*cf.* figure 6.2-a), la fonction $\underline{\psi}_0(M)$ correspond à la transmittance $t(x, y)$ de l'objet [Wang1998], et s'exprime sous la forme (voir aussi figure 6.4-a)

$$t(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{si } M \text{ est en dehors de l'objet} \\ 1 & \text{si } M \text{ est à l'intérieur de l'objet} \end{cases} \quad (6.10)$$

Il s'ensuit alors, que l'intensité observée sur l'écran distant de R de l'ouverture circulaire s'écrit

$$I(\nu) = I_0 \left[2 \frac{J_1(2\pi\rho\nu)}{2\pi\rho\nu} \right] \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{Y}{\lambda R} \approx \frac{\theta}{\lambda}. \quad (6.11)$$

Le premier zéro de la fonction de Bessel $J_1(z)$ correspond à $z = 3.83171$ [Abramowitz1972], de telle sorte que l'intensité s'annule en θ pour

$$\frac{2\pi\rho\theta}{\lambda} = 3.83171 \implies \theta \approx 0.61 \frac{\lambda}{\rho} \quad (6.12)$$

6.2 Etat de l'art des phénomènes de diffraction

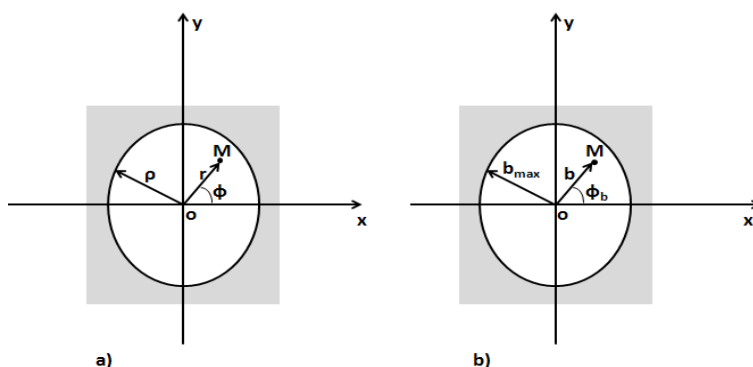


Figure 6.3 – a) : Schéma d'une ouverture circulaire de rayon ρ . b) : Schéma de collision ion-atome dans le plan (Oxy), dont le rayon de la région d'interaction est la limite supérieure du paramètre d'impact b_{max} .

De même, le deuxième et le troisième zéro correspondent respectivement, à $\theta \approx 0.819\lambda/\rho$ et $\theta \approx 1.116\lambda/\rho$. Ces expressions correspondent à la position des premiers minima et maxima caractérisant la figure de diffraction présentée en figure 6.4. Ce profil illustre bien la figure de diffraction de la lumière sur un écran avec des anneaux d'intensité décroissante et pour un espacement angulaire équidistant de $\Delta\theta = \frac{\lambda}{2\rho}$.

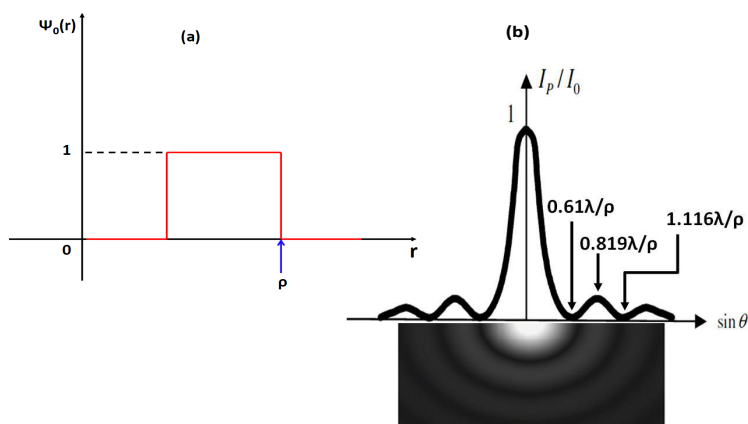


Figure 6.4 – Profil d'intensité de la figure de diffraction de Fraunhofer d'une onde plane lumineuse à travers une ouverture circulaire de rayon ρ .

La similarité des expressions (6.8) et (6.9) démontre bien l'analogie entre la diffusion d'une onde de matière de longueur d'onde de de Broglie $\lambda_{dB} = \frac{2\pi}{\mu v}$ et la diffraction de Fraunhofer par des ondes lumineuses de longueur d'onde équivalente. Afin d'illustrer

Chapitre 6. Diffraction Fraunhofer dans les collisions ion-atome

cette analogie, nous présentons dans la figure 6.5 un schéma imaginaire [Wilets1968] de type Fraunhofer mais appliqué au cas des collisions ion-atome introduit dans la méthode eikonale. Comme illustré sur la figure 6.5, l'espace est divisé en deux régions par un écran de Fraunhofer à la distance Z_0 : région intérieure «inside region» et région extérieure «outside region». La région de potentiel «potential region» indique la région d'interaction dans laquelle un processus électronique a lieu. L'onde incidente associée au projectile (onde plane) est décrite par un ensemble de trajectoires rectilignes de paramètre d'impact b . Celle-ci se déforme durant le processus d'interaction ce qui entraîne un déphasage de l'onde transmette, représentée schématiquement par les barres verticales pour chaque trajectoire. Sur l'écran apparaît le phénomène de diffraction dû aux interférences des ondes sphériques émises dans la région extérieure. Cette image qui a été évoquée dans l'une des premières approches [Wilets1968] pour illustrer le développement de la transformation eikonale, montre l'analogie entre les deux approches (approches eikonale et diffraction de Fraunhofer). Nous explicitons cette analogie dans le tableau 6.1.

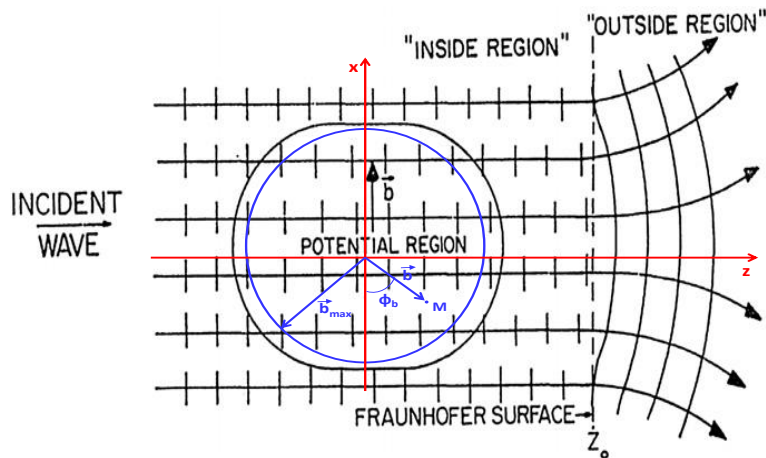


Figure 6.5 – Schéma imaginaire de phénomène de diffraction de Fraunhofer dans les collisions ion-atome [Wilets1968].

Afin d'assimiler un tel phénomène induit lors de collision ion-atome pour un processus électronique donné aux phénomènes de diffraction de type Fraunhofer, la comparaison des expressions (6.8) et (6.9) impose que les probabilités de transition doivent avoir une forme similaire à celle de la fonction de transmittance (6.10) (*cf.* figure 6.4-a)). Dans ce contexte, on est surpris par les résultats publiés par Van der Poel et *al.* [Poel2001, Poel2002] à basses vitesses de collision ($v=0.2 u.a$) où les probabilités de transition présentent une forme oscillante (*cf.* figure 6.6-a)), très différente de la forme de la fonction de transmittance

6.2 Etat de l'art des phénomènes de diffraction

Tableau 6.1 – Analogie entre le phénomène de diffraction de type Fraunhofer de la lumière et d'onde de matière dans le cas de collision ion-atome.

Diffraction de Fraunhofer de la lumière à travers une ouverture circulaire	Processus électronique dans les collisions ion-atome
Onde lumineuse incidente	Onde de matière atomique incidente
Ouverture circulaire de rayon ρ	Région d'interaction de rayon b_{max} où un processus électronique a considéré
Distance r entre le centre et différents points de l'ouverture circulaire	Paramètre d'impact b
Diffusion de la lumière	Diffusion du projectile
Distribution de la lumière sur un écran de diffraction	Distribution du projectile diffusé sur un détecteur
Intensité de distribution de la lumière	Sections efficaces différentielles

(*cf.* figure 6.4-a)). On est également surpris par le choix du paramètre d'impact b_{max} qui correspond au rayon de l'ouverture circulaire : les auteurs ont pris $b_{max} = 10 \text{ u.a}$ (*cf.* figure 6.6-a)), sachant que ce paramètre devrait correspondre, comme nous l'avons signaler, à la valeur maximale du paramètre d'impact au delà duquel les probabilités de transition sont quasi nulles. Néanmoins, avec cette valeur associée au maximum de probabilité, l'espacement angulaire $\Delta\theta$ déduit de la DCS (*cf.* figure 6.6) est en bon accord avec celui issu de la théorie de la diffraction de type Fraunhofer (TDF) (*cf.* tableau 6.2), bien qu'une différence (estimée de 33%) est observée lors de la comparaison des valeurs des positions de minima et maxima entre DCS et TDF (*cf.* tableau 6.2).

Pour illustrer de nouveau cette équivalence, nous présentons en figure 6.7 une mesure expérimentale récente [Wang2012] de la DCS pour le processus de simple capture selon la réaction : $He^{2+} + He(1s^2) \rightarrow He^+(1s) + He^+(1s)$ à des énergies de collision 40 et 70 keV. Une structure oscillante claire est observée dans la DCS et est caractérisée par une série de minima et maxima. De nouveau, on peut observer une similitude entre la forme de la

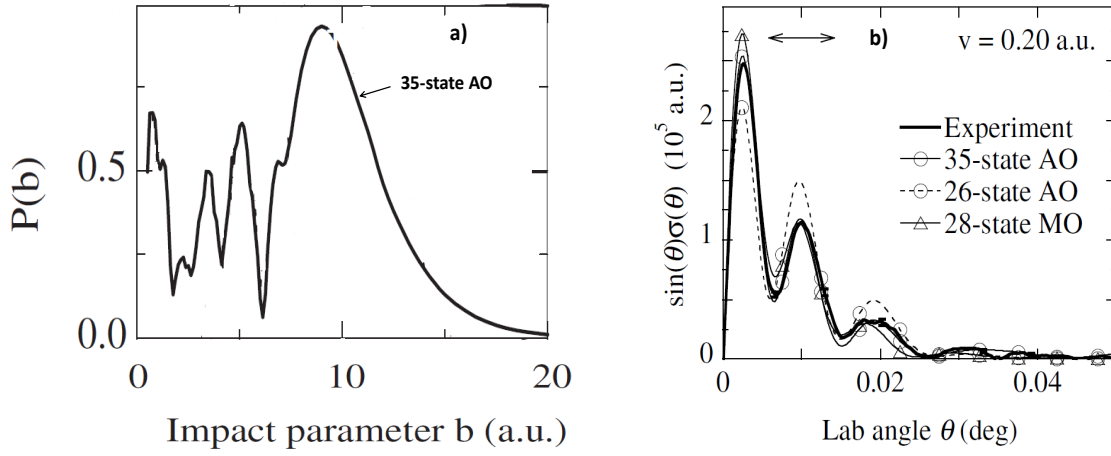


Figure 6.6 – Figure tirée de [Poel2002]. A gauche : Calculs des probabilités $P(b)$ en fonction du paramètre d'impact pour la voie $Li^+ + Na(3s) \rightarrow Li(2s) + Na^+$ et pour la vitesse $v = 0.2u.a.$ A droite : Les sections efficaces différentielles correspondantes en fonction de l'angle de diffusion [Poel2002].

Tableau 6.2 – Comparaison de positions des franges en *deg* extraites des sections efficaces différentielles (DCS) tirées de [Poel2002] avec celles issus de la théorie de diffraction de Fraunhofer (TDF) pour le système $Li^+ - Na$ à la vitesse de collision $v = 0.2 u.a.$ Le rayon ρ est pris égal à $10 u.a$ [Poel2002].

Franges	TDF	DCS
1 st Sombre ($0.61\lambda/\rho$)	$9.7 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$
1 st Brillante ($0.819\lambda/\rho$)	$13.2 \cdot 10^{-3}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$
2 nd Sombre ($1.116\lambda/\rho$)	$18.2 \cdot 10^{-3}$	$15.2 \cdot 10^{-3}$
2 nd Brillante ($1.35\lambda/\rho$)	$22 \cdot 10^{-3}$	$19 \cdot 10^{-3}$
Esapcement angulaire $\Delta\theta$ (<i>deg</i>)	$8.5 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-3}$

DCS et l'image de la figure de diffraction. Comme nous pouvons l'observer en figure 6.7, la période des oscillations peut être estimée par l'espacement angulaire $\Delta\theta$; la structure a été attribuée à la diffraction sur la cible He de l'onde associée au projectile He^{2+} .

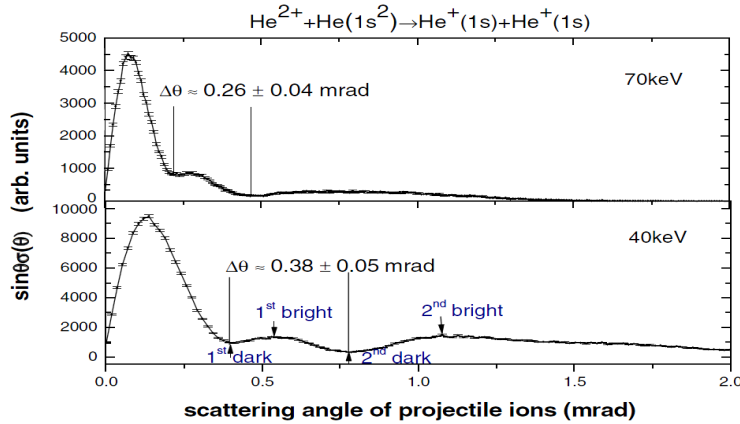


Figure 6.7 – Sections efficaces différentielles pour la réaction $He^{2+} + He(1s^2) \rightarrow He^+(1s) + He^+(1s)$ [Wang2012].

L’analogie entre collision ion-atome et diffraction de type Fraunhofer n’a pas été étudiée théoriquement pour ce système, à notre connaissance. Il est certain qu’une différence notable entre les deux systèmes étudiés concerne la transmittance dont la forme est plus complexe dans le cas des collisions, et est appelée probabilité de transition ou fonction opacité.

3 Mise en œuvre des simulations

Afin de modéliser l’ensemble des processus probables pour les systèmes de collision $He^{2+}-He$ et H^+-He , nous avons utilisé la méthode non-perturbative de résolution de l’équation de Schrödinger dépendant du temps présentée en chapitre 2. Dans ces deux systèmes à deux électrons actifs, nous avons développé la fonction d’onde sur un ensemble d’orbitales gaussiennes (GTO) pour décrire les états atomiques mono-électroniques du projectile et de la cible (H et He^+), et des produits correctement antisymétriques (états singulets) de GTO pour décrire les états bi-électroniques (H^- et He). Nous avons utilisé les GTOs présentées au chapitre 4, et dont les exposants ont été optimisés en utilisant une méthode basée sur un algorithme génétique de sorte à reproduire le mieux possible le spectre d’énergie des premiers états de chaque partenaire de collision. Ces exposants sont reportés dans les tableaux 4.3 et 4.5 du chapitre 4 respectivement pour He^+ et H .

Nous rappelons les différentes bases utilisées afin d’évaluer la convergence des calculs. Celles-ci sont nommées B_{a_X} et B_{b_X} où ($X = H, He^+$). La base B_{a_X} comporte 27 et 30

Chapitre 6. Diffraction Fraunhofer dans les collisions ion-atome

GTOs de type s et p respectivement, pour He^+ et H (cf. tableau 6.3). Les premiers états liés de $He^+(nlm)$ et $H(nlm)$ concernent $n = 1 - 3$ avec $l = 0$ et $l = 1$, c'est-à-dire

$$\left\{ X(1s), X(2s), X(2p_{0,\pm 1}), X(3s), X(3p_{0,\pm 1}), X(4s) \right\} \quad (6.13)$$

et sont présentés dans le tableau 4.6 (cf. chapitre 4). Tandis que la base B_{b_X} contient un nombre plus important de GTOs : 37 et 38 GTOs pour décrire respectivement, les états de $He^+(nlm)$ et $H(nlm)$. Les premiers états liés de $He^+(nlm)$ et $H(nlm)$ concernent $n = 4$ avec $l = 0$ et $l = 1$, c'est-à-dire

$$\left\{ X(1s), X(2s), X(2p_{0,\pm 1}), X(3s), X(3p_{0,\pm 1}), X(4s), \right. \\ \left. X(4p_{0,\pm 1}), X(5s) \right\} \quad (6.14)$$

Ces deux bases permettent d'obtenir les états de He et H^- présentés dans le tableau 6.4, et dans lequel nous comparons nos valeurs avec celles expérimentales : un bon accord est obtenu pour l'ensemble de ces états.

Tableau 6.3 – Les principales bases utilisées dans les calculs.

Bases	Projectile
$B_{a_{He^+}}$	12 GTO de type s et 5×3 GTO de type $p_{0,\pm 1}$
$B_{b_{He^+}}$	16 GTO de type s et 7×3 GTO de type $p_{0,\pm 1}$
B_{a_H}	12 GTO de type s et 6×3 GTO de type $p_{0,\pm 1}$
B_{b_H}	14 GTO de type s , 8×3 GTO de type $p_{0,\pm 1}$

En conclusion, la base B_{a_X} englobe respectivement, pour $X = He$ et $X = H^-$ 302 et 227 états ayant des énergies négatives (y compris des pseudo états), alors que la base B_{b_X} comprend 435 et 264 états respectivement, pour $X = He$ et $X = H^-$. Notons qu'un grand nombre d'états créés sont des pseudo-états. Nous présentons alors dans le tableau 6.5 le détail de la répartition des états pour chacun des processus considérés dans la suite. Nous utilisons néanmoins dans la suite la base $B_{a_{He}}$ et $B_{a_{H^-}}$ pour décrire la dynamique de collisions sachant que des tests ont validé les résultats obtenus avec la base la plus

Tableau 6.4 – Comparaison des énergies (en *u.a*) des états liés singulets de l’atome *He* et H^- dans les bases $B_{a_{He}}$, $B_{b_{He}}$, $B_{a_{H^-}}$ et $B_{b_{H^-}}$, obtenus par diagonalisation de l’Hamiltonien bi-électronique sur une base de produits de fonctions gaussiennes, avec celles expérimentales [Iemura2001].

Singulet	Etats	$B_{a_{He}}$	$B_{b_{He}}$	E_{exp}	$B_{a_{H^-}}$	$B_{b_{H^-}}$	E_{exp}
1^1S	$1s^2$	-2.8959	-2.8997	-2.9037	-0.52526	-0.52645	-0.5277
2^1S	$1s2s$	-2.1444	-2.1456	-2.1459			
2^1P	$1s2p$	-2.1210	-2.1218	-2.1238			
3^1S	$1s3s$	-2.0596	-2.0607	-2.0613			

réduite.

Tableau 6.5 – Nombre d’états correspondant aux processus de simple capture, transfert excitation et double capture induits lors de collisions $He^{2+}-He$ et H^+-He , pour les deux bases B_{a_X} et B_{b_X} ($X = He, H^-$).

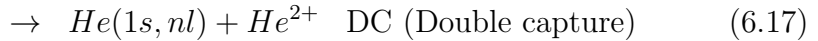
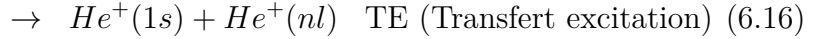
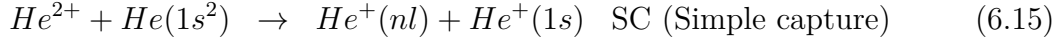
Bases	Nombre d’états liés	Simple capture (SC)	Transfert excitation (TE)	Double capture (DC)
$B_{a_{He}}$	23	10	9	4
$B_{b_{He}}$	31	14	13	4
$B_{a_{H^-}}$	22	12	9	1
$B_{b_{H^-}}$	30	16	13	1

4 Résultats et discussion

4.1 Sections efficaces totales

Après avoir défini les différentes bases de GTOs permettant de décrire les états des partenaires de la collision (projectile et cible isolés), nous passons dans ce paragraphe à l’analyse des sections efficaces intégrales et partielles pour les processus électroniques

suivants



en utilisant l'approche non-perturbative SCCC présentée au chapitre 2. Notons que le processus de simple capture totale (SCT) inclut deux processus séparés (*cf.* les équations (6.15) et (6.16) : simple capture d'un électron de la cible, dont le second électron reste dans l'état fondamental, et un processus dans lequel un électron de la cible est capturé vers l'état fondamental du projectile alors que le deuxième subit une transition vers un état excité de la cible (transfert-excitation, TE). Nous allons néanmoins séparer ces deux processus dans le but d'étudier les sections efficaces et DCS correspondant partiellement, c'est-à-dire pour chaque état nlm .

4.1.1 Sections efficaces totales de SCT

Pour les collisions $He^{2+}-He$, nous avons calculé les sections efficaces de SCT dans le domaine d'énergies d'impact allant de 1 à 100 keV/u . Les résultats obtenus sont présentés en figure 6.8, accompagnés des résultats expérimentaux de Afrosimov *et al* [Afrosimov1978], DuBois [DuBois1987], Shah *et al* [Shah1989], Alessi *et al* [Alessi2011] et Mawhorter *et al* [Mawhorter2011]. Ces résultats sont comparés avec des données théoriques provenant de différentes approches : la méthode semi-classique d'orbitales moléculaires close-coupling (SCMOCC basse énergie) de Chaudhuri *et al* [Chaudhuri1995], les résultats de Fritsch [Fritsch1994] obtenus par la méthode 2e-AOCC (haute énergie), les résultats de Zapukhlyak *et al* [Zapukhlyak2009] par le modèle des électrons indépendants (TCBGM-IEM haute énergie) et les résultats de Liu *et al* obtenus par une méthode purement quantique QMOCC (basse énergie) [Liu2012].

De façon générale, un bon accord est observé entre nos résultats et les prédictions théoriques [Fritsch1994, Chaudhuri1995, Zapukhlyak2009, Liu2012], ainsi que les mesures expérimentales [Afrosimov1978, DuBois1987, Shah1989, Alessi2011, Mawhorter2011], et particulièrement aux plus grandes énergies considérées. Comme nous pouvons l'observer,

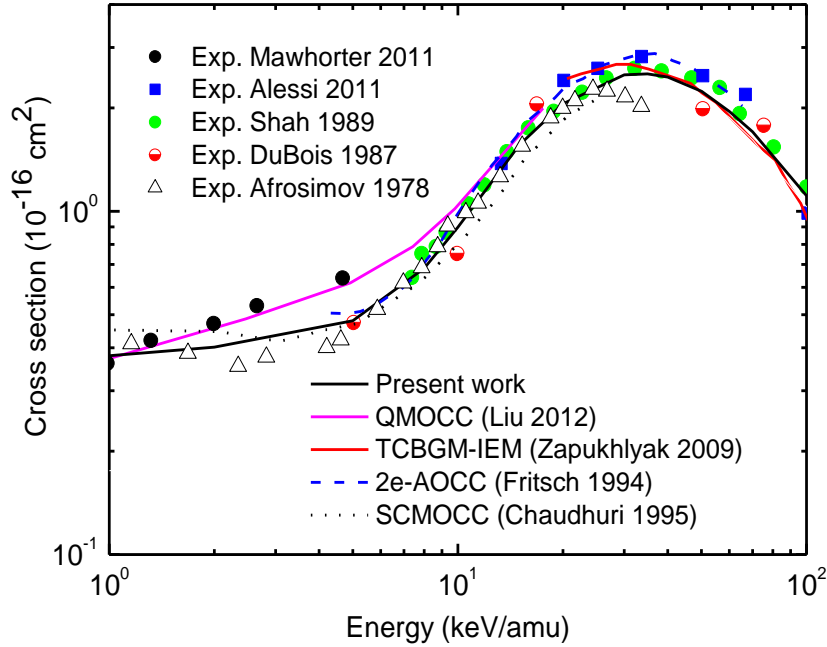


Figure 6.8 – Sections efficaces de SCT pour le système $He^{2+}-He(1s^2)$. Les mesures expérimentales : Δ : Afrosimov *et al* [Afrosimov1978], \bullet : DuBois [DuBois1987], \bullet : Shah *et al* [Shah1989], \blacksquare : Alessi *et al* [Alessi2011], \bullet : Mawhorter *et al* [Mawhorter2011]; résultats théoriques : - - - : résultats SCCC de Fritsch [Fritsch1994], - - - : résultats SMOCC de Chaudhuri *et al* [Chaudhuri1995], — : résultats TCBGM-IEM de Zapukhlyak *et al* [Zapukhlyak2009], — : résultats QMOCC de Liu *et al* [Liu2012], — : nos résultats semi-classique.

les sections efficaces augmentent avec l'énergie de collision jusqu'à un maximum de l'ordre $3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ autour de 30 keV/u , et chutent pour atteindre 10^{-16} cm^2 à 100 keV/u . Dans la gamme d'énergie $1\text{-}25 \text{ keV/u}$, nos calculs coïncident bien avec les mesures expérimentales de Afrosimov *et al* [Afrosimov1978], puis avec celles de Shah *et al* [Shah1989] pour $E > 5 \text{ keV/u}$. Remarquons que les résultats d'Afrosimov chutent brutalement au delà de 25 keV/u , en désaccord avec nos résultats et les autres données expérimentales à hautes énergies. A basses énergies, les sections efficaces issues de la méthode QMOCC sont en accord avec les mesures expérimentales récentes de Mawhorter *et al*, et notablement supérieures à nos résultats et les prédictions théoriques de Chaudhuri *et al*, et même pour les mesures d'Afrosimov. Notons que nos calculs des sections efficaces SCT ont été effectués avec 19 états de SC y compris les états de TE (*cf.* tableau 6.5), alors que ceux de Liu *et al* [Liu2012] effectués avec la méthode quantique QMOCC ont été réalisés avec 21 états de SC et TE. Ce qui peut expliquer la différence observée à basse énergie de collision. En revanche, nos sections efficaces sont en bon accord avec les résultats de Fritsch [Fritsch1994]

et ceux obtenus par Chaudhuri *et al* [Chaudhuri1995].

Actuellement, il n'est pas possible de conclure quant aux résultats les plus crédibles aux énergies inférieures à 7 keV/u , néanmoins nos résultats sont les seuls qui couvrent une large gamme d'énergie et montrent un bon accord avec plusieurs séries de données.

Nous avons également calculé les sections efficaces de SCT pour le système $H^+ - He$ afin de confirmer la convergence et la validité de nos résultats qui concerne les sections efficaces différentielles présentées dans la suite. En figure 6.9 nous comparons nos résultats avec le modèle théorique TCBGM-IEM de Zapukhlyak *et al* [Zapukhlyak2008] et trois séries de mesures expérimentales. Comme pour le système $He^{2+} - He$, la comparaison montre un excellent accord avec les résultats expérimentaux prouvant ainsi la qualité et la validité de nos calculs.

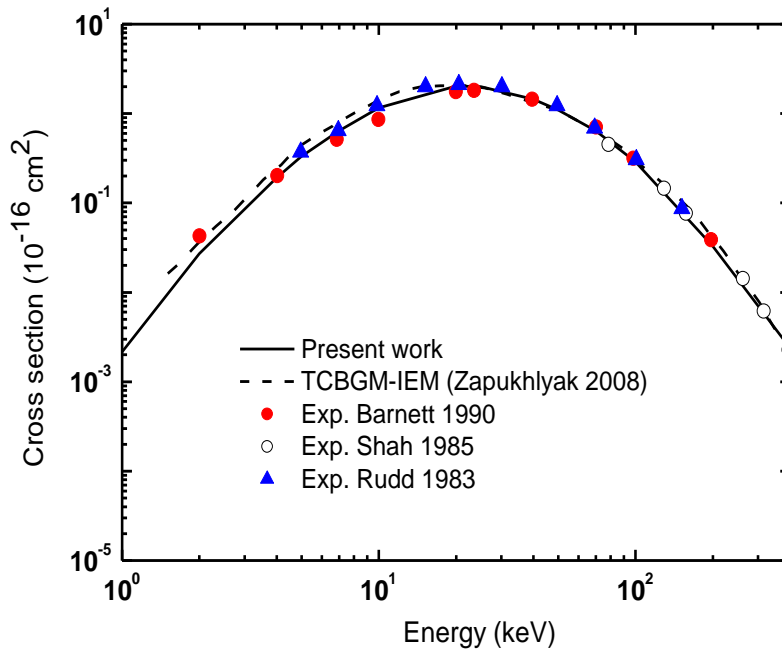


Figure 6.9 – Sections efficaces de SCT lors de collisions $H^+ - He(1s^2)$. — : nos résultats semi-classique. - - - : résultats TCBGM-IEM de Zapukhlyak *et al* [Zapukhlyak2008]. Les mesures expérimentales : ● : Barnett [Barnett1990], ○ : Shah *et al* [Shah01985], △ : Rudd *et al* [Rudd1983].

4.1.2 Sections efficaces totales de DC

Sur la figure 6.10, nous montrons les sections efficaces de DC comparées aux données expérimentales de [Afrosimov1978, DuBois1987] et aux résultats théoriques [Zapukhlyak2009,

[Liu2012]. Evidemment, pour ce processus la DC résonante domine à basse énergie et explique la forme caractéristique des sections efficaces. Pour des énergies au-dessous de 20 keV/u nos sections efficaces suivent la même tendance et coïncident avec les mesures expérimentales de Afrosimov *et al* [Afrosimov1978], alors que les résultats de Liu *et al* [Liu2012] montrent une décroissance plus marquée au delà de 3 keV/u . Il est indiqué dans [Liu2012] que ce comportement est dû à une description inadéquate des effets de translation électronique (ETF) dans la méthode QMOCC [Liu2012], à l'inverse de notre approche. Nos calculs sont en très bon accord avec les mesures de DuBois *et al* [DuBois1987] pour des énergies au-dessus de 20 keV/u . Comme pour la SCT, au delà de 20 keV/u les mesures de Afrosimov *et al* [Afrosimov1978] montrent de nouveau une décroissance plus forte que celle obtenue par DuBois *et al* [DuBois1987]. Les résultats théoriques de Zapukhlyak *et al* [Zapukhlyak2009] issus du modèle TCBGM-IEM se situent au-dessus de nos sections efficaces pour des énergies $E > 30 keV/u$ et présentent en dessous de 3 keV/u une décroissance, en désaccord avec les autres résultats présentés. Ce désaccord peut être dû au fait que ce modèle traite les deux électrons de façon indépendante.

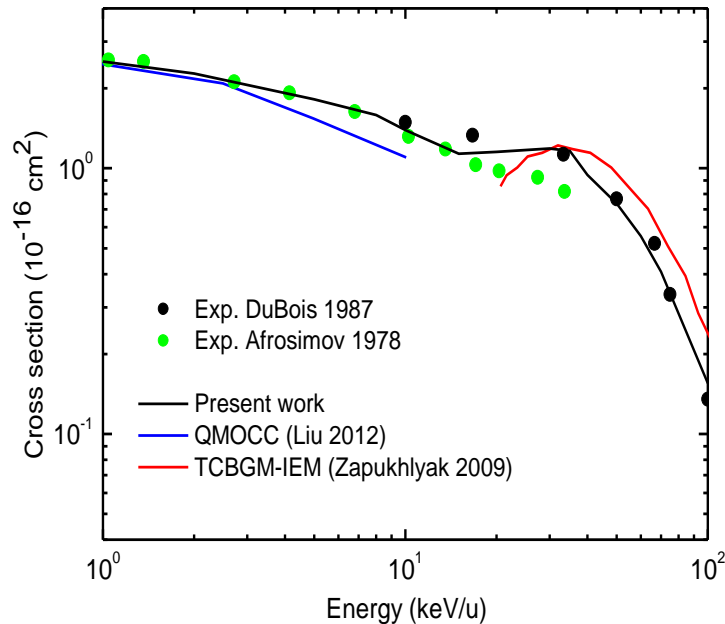


Figure 6.10 – Sections efficaces de DC pour le système $He^{2+}-He(1s^2)$. Les mesures expérimentales : ● : Afrosimov *et al* [Afrosimov1978], ● : DuBois [DuBois1987]; résultats théoriques : — : résultats TCBGM-IEM de Zapukhlyak *et al* [Zapukhlyak2009], — : résultats QMOCC de Liu *et al* [Liu2012], — : nos résultats semi-classique.

De nouveau, il est clair que nos résultats couvrent un large domaine d'énergie, avec un accord excellent avec les résultats expérimentaux disponibles.

4.2 Sections efficaces partielles de SC et TE

Nous montrons en figure 6.11 les sections efficaces partielles, où nous présentons de façon distincte les sections de SC (*cf.* équation (6.15)) en trait plein et de TE (*cf.* équation (6.16)) en trait pointillé. Dans la région au-dessous de $10 \text{ keV}/u$, nous observons comme attendu, que les sections efficaces pour la SC vers $2s$ et $2p$ sont très proches de celles du processus de TE respectifs, c'est-à-dire l'excitation de la cible vers les états $2s$ et $2p$, l'autre électron étant capturé dans l'état fondamental du projectile. Dans cette région d'énergie, les sections efficaces de $2p$ sont significativement plus importantes que celles de $2s$, en accord avec les prédictions théoriques de Liu et *al.* [Liu2012]. En revanche, on observe qu'au-delà de l'énergie $10 \text{ keV}/u$ les sections efficaces de SC dominant, et particulièrement la capture vers l'état $2p$. La SC vers $He^+(1s)$, peu probable à basse énergie, présente des sections efficaces croissantes avec l'énergie d'impact et dominant la SC au delà de $70 \text{ keV}/u$. Ces sections efficaces continuent à croître pour atteindre une valeur maximale autour $30 \text{ keV}/u$ pour l'état $2p$ et autour de $20 \text{ keV}/u$ pour $2s$. Les sections efficaces pour les processus de TE $2s$ et $2p$ diminuent à partir de $5 \text{ keV}/u$ pour $2p$ et $10 \text{ keV}/u$ pour l'état $2s$, et sont environ un ordre de grandeur inférieures à celles de SC.

Afin de pouvoir interpréter la répartition de la SC et TE dans les différents états du projectile et de la cible, nous allons présenter dans la suite les courbes d'énergie moléculaire de l'ion He_2^{2+} . En effet, à basse énergie d'impact le système peut être considéré approximativement comme une quasi-molécule, et les courbes d'énergie moléculaire apportent une information importante sur les processus inélastiques dominants. La dynamique du système peut être décrite à partir de la courbe d'énergie corrélée asymptotiquement à l'état initial, et les croisements (évités) avec d'autres courbes d'énergie peuvent induire les processus inélastiques. Ces processus se produisent alors aux croisements entre les courbes d'énergies de la molécule transitoire. Pour notre système, nous avons construit ces courbes par diagonalisation de l'Hamiltonien bi-électronique et bi-centrique sur la base de fonctions gaussiennes B_{aHe} (*cf.* la section 3). Nous présentons en figure 6.12 le diagramme d'énergie moléculaire de He_2^{2+} où la courbe corrélée à l'état initial est indiquée par une flèche. A partir de cette figure nous observons bien que les courbes d'énergie moléculaire tendent asymptotiquement vers les niveaux d'énergie des partenaires de collision séparés

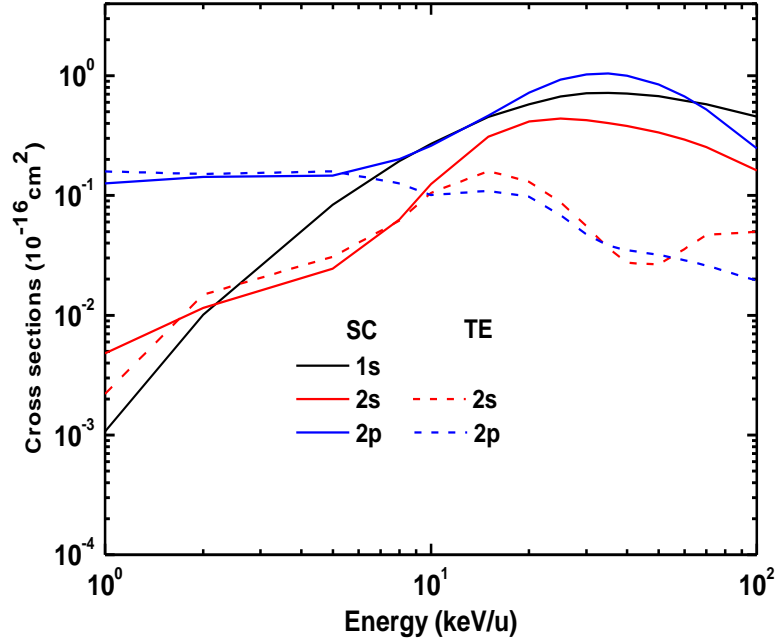


Figure 6.11 – Sections efficaces partielles de SC et TE, comme indiqué en légende, pour le système de collision $He^{2+}-He(1s^2)$.

et présentés dans le tableau 6.4.

La courbe de l'état moléculaire corrélé à l'état initial $He(1s^2)$ rencontre une courbe corrélée asymptotiquement au système $He^+(1s) - He^+(n = 2)$ (c'est-à-dire relie aux processus de SC (*cf.* équation (6.15)) et TE (*cf.* équation (6.16))). Ce croisement est situé à une distance internucléaire d'environ $R \simeq 1.5 u.a$ et permet aux états moléculaires corrélés à des états de He^+ d'interagir avec l'état initial et par conséquent illustre le mécanisme responsable de SC et TE dominant. En effet, ce croisement est le seul qui permet un processus inélastique de se produire et explique la dominance des processus aboutissant à $He^+(n = 2)$ dans le domaine des basses énergies. Le système étant symétrique, la quasi équivalence des processus de TE et SC considérés basse énergie est expliquée par cette image des croisements évités entre les courbes d'énergie moléculaire.

Les probabilités pondérées ($bP(b)$) pour les processus que nous considérons sont présentées en figure 6.13 pour les énergies d'impact caractéristiques, comprises entre 1 et 10 keV/u . Le rôle du croisement est bien illustré dans les figures pour les faibles énergies où les probabilités s'annulent au delà de $b \simeq 2 u.a$, c'est-à-dire lorsque le croisement n'est plus accessible dans la dynamique. Les probabilités présentent un comportement oscillant

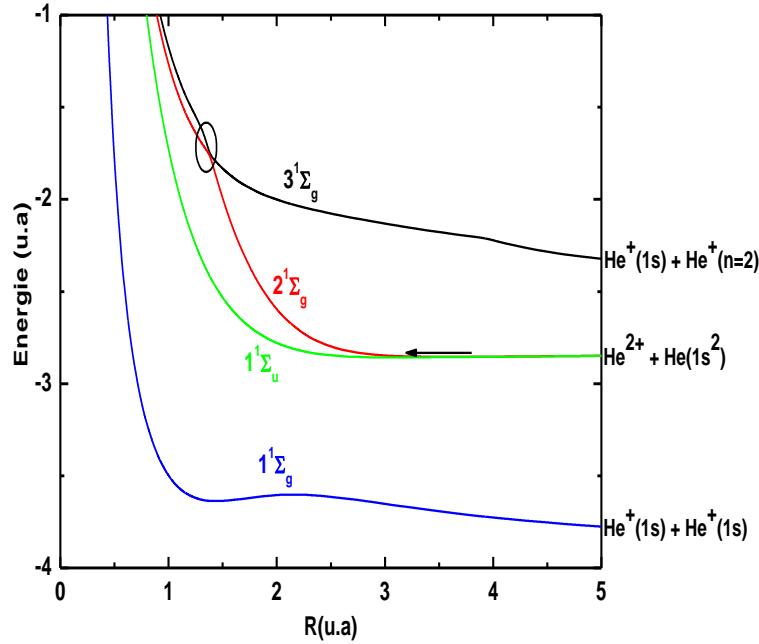


Figure 6.12 – Courbes d'énergies potentielles de l'ion moléculaire He_2^{2+} .

caractérisant les processus de SC $He^+(n=2) + He^+(1s)$ et TE $He^+(1s) + He^+(n=2)$. A plus haute énergie de collision, le système se comporte de façon adiabatique et le croisement ne joue plus un rôle déterminant : les probabilités oscillent beaucoup moins et étendent au delà de $b = 3 u.a.$, le facteur de l'énergie rend alors les processus SC et TE non équivalents. De nouveau, on peut remarquer qu'à des énergies intermédiaires (10 keV/u) la SC vers $He^+(1s)$ devient importante alors qu'elle était négligeable à basse énergie, la courbe $1^1\Sigma_g$ ne croisant pas (sauf à très faibles valeurs de la distance internucléaire R) les courbes $1^1\Sigma_u$ et $2^1\Sigma_g$ qui sont corrélées à l'état initial.

4.3 Sections efficaces différentielles

Bien que les sections efficaces totales caractérisent l'importance des différents processus électroniques induits lors de collisions, une compréhension approfondie de la dynamique collisionnelle du système considéré requiert une analyse détaillée qui peut être fournie par les sections efficaces différentielles. Nous allons nous mettre dans cette perspective, particulièrement pour identifier et analyser les phénomènes de diffraction de type Fraunhofer dans la gamme d'énergie 2-70 keV/u.

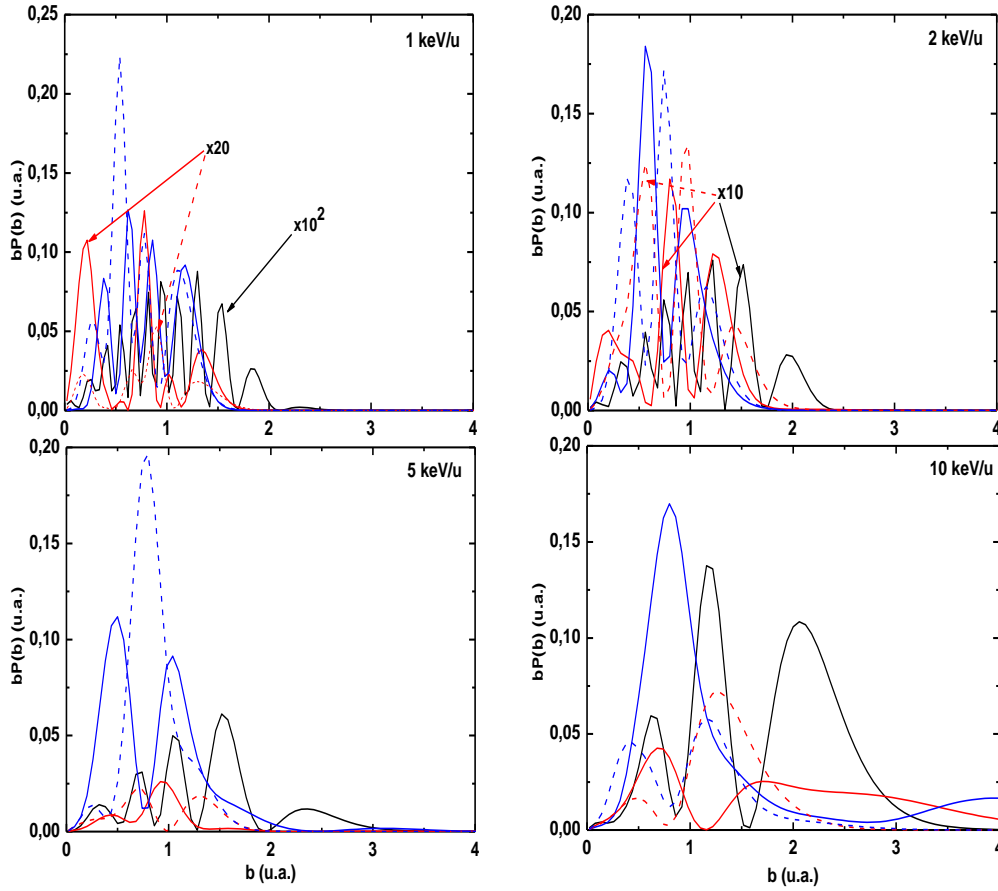


Figure 6.13 – Probabilités pondérées de simple capture vers : — : $1s$ — : $2s$ — : $2p$ et transfert excitation : - - - : $2s$ - - - : $2p$ lors de collision $He^{2+} + He(1s^2)$ pour les énergies de collision : 1, 2, 5 et 10 keV/u .

4.3.1 Présentation

Comme indiqué dans l'expression (6.9), pour déterminer les DCS entre les états s nous sommes amenés à calculer des intégrales suivant b de la forme

$$F(\Omega) \propto \int_0^{b_{max}} b db J_0(\eta b) c_{fi}(b), \quad (6.18)$$

où l'intégrand contient l'amplitude de probabilité "semi-classique" $c_{fi}(b)$ à laquelle est multipliée par une phase coulombienne prenant en compte la répulsion internucléaire (non incluse dans les calculs semi-classiques), et une fonction de Bessel d'ordre zéro et d'argument ηb (où $\eta = 2k_i \sin \frac{\theta}{2}$). La fonction de Bessel est réelle alors que l'amplitude $c_{fi}(b)$ est complexe et oscille au travers de la phase coulombienne qui varie en fonction de

b et qui s'écrit sous la forme suivante (*cf.* l'expression (2.99))

$$\varphi^{PT} = -4 \frac{Z_P Z_T}{v} \ln b . \quad (6.19)$$

Bien entendu, les amplitudes $c_{fi}(b)$ sont les solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour chaque paramètre d'impact b , dont la résolution numérique nécessite un temps de calcul relativement important. L'évaluation numérique de l'expression (6.18) nécessite un grand nombre de paramètres d'impact b , en raison de l'oscillation importante de l'intégrand. Pour réduire au maximum le nombre de calculs de la dynamique collisionnelle. Nous avons eu recours à l'interpolation des amplitudes $c_{fi}(b)$ entre les valeurs de b pour lesquelles un calcul numérique est réalisé. En effet, après avoir fixé la valeur maximale b_{max} , nous discrétisons l'intervalle en b compris entre 0 et b_{max} en choisissant un pas variable qui permet de reproduire précisément les variations des amplitudes de transition en fonction de b . Ces amplitudes sont alors interpolées et déterminées avec un pas suffisamment fin, afin d'obtenir une bonne convergence de l'intégration donnée en expression (6.18). Pour tester la convergence de ces calculs, les DCS sont intégrées suivant les angles de diffusion θ et ϕ pour obtenir les sections efficaces intégrées qui doivent être en accord quasi-parfait avec celles obtenues en intégrant les probabilités pondérées sur b (*cf.* l'expression (2.50)).

Nous allons étudier dans la suite les DCS dont la convergence a été assurée pour les processus de SC et DC induits au cours de collisions $H^+ - He$ et $He^{2+} - He$ dans une large gamme d'énergie de collision.

Avant de commencer l'analyse et l'interprétation de nos résultats, nous présentons tout d'abord une comparaison avec des données expérimentales et théoriques disponibles pour $He^{2+} - He$ [Gao1992, Liu2012] et $H^+ - He$ [Schulz2007, Zapukhlyak2009, Chowdhury2012b]. Pour $He^{2+} - He$, la comparaison concerne nos DCS des processus de SC (*cf.* figure 6.14-a) et DC (*cf.* figure 6.14-b)) avec les mesures de Gao *et al* [Gao1992] et les travaux théoriques de Liu *et al* [Liu2012] à 2 keV/u. Concernant le système $H^+ - He$, les DCS sont comparées avec les travaux expérimentaux de Schulz *et al* [Schulz2007] et théoriques de Zapukhlyak *et al* [Zapukhlyak2009] et Chowdhury *et al* [Chowdhury2012b] pour les processus de SC (*cf.* figure 6.14-c) et DC (*cf.* figure 6.14-d)), pour une énergie de 25 keV/u. Pour les deux systèmes la comparaison montre un très bon accord entre nos résultats et les données expérimentales.

Les oscillations observées dans les DCS des processus de SC et DC induits au cours de collisions $He^{2+} - He$ (*cf.* figures 6.14-a) et 6.14-b)) à basse énergie (2 keV/u) ont

été expliquées par les interférences entre les amplitudes de diffusion des états *gerade* et *ungerade* [Gao1992, Liu2012]. Ces structures sont de faible amplitude dans les résultats de Liu *et al* [Liu2012] pour la SC. Cela est en raison de l'absence de croisements entre les courbes d'énergies potentielles concernées [Liu2012]. Quant au minima dans les DCS pour le système $H^+ - He$ et qui est marquant dans les résultats théoriques, il a été commenté abondamment dans la littérature sans aboutir à une explication définitive [Hasan2006, Schulz2007, Harris2011, Chowdhury2012a, Chowdhury2012b, Zapukhlyak2009]. Dans la suite, nous contentons d'apporter une explication à cette structure.

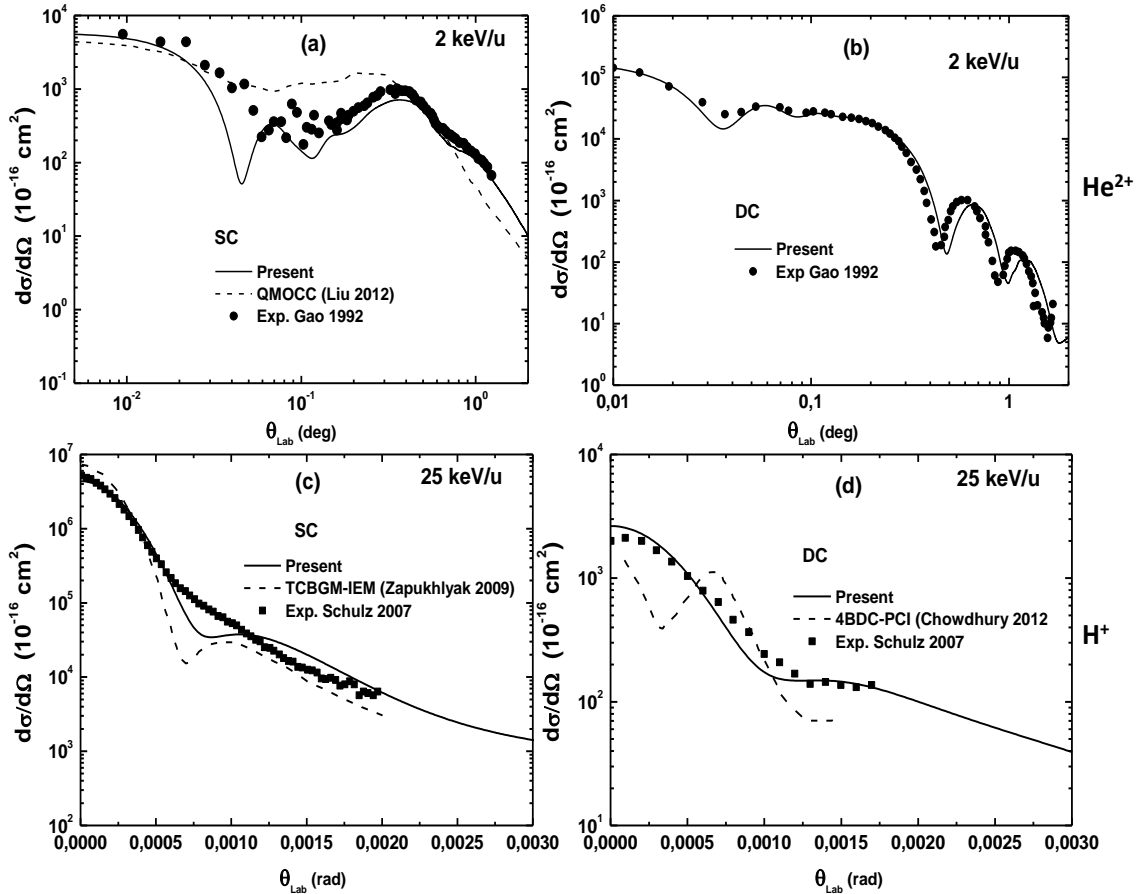


Figure 6.14 – Comparaison des sections efficaces différentielles pour les processus SC (à gauche) et DC (à droite). — : nos résultats semi-classique.

Pour $He^{2+}-He$ à 2 keV/u . ● : mesures expérimentales de Gao *et al* [Gao1992]. - - - : résultats QMOCC de Liu *et al* [Liu2012].

Pour H^++He à 25 keV/u . ■ : mesures expérimentales Schulz *et al* [Schulz2007]. (c) - - - : résultats TCBGM-IEM de Zapukhlyak *et al* [Zapukhlyak2009]. (d) - - - : résultats 4BDC-PCI de Chowdhury *et al* [Chowdhury2012b].

4.3.2 Sections efficaces différentielles pour SC et DC

Dans la méthode eikonale présentée au chapitre 2, les intégrales données par l'équation (6.18) pour des transitions entre états s permettent de prendre en compte les interférences entre les amplitudes de probabilité obtenues pour des trajectoires rectilignes caractérisées par le paramètre d'impact b . En effet, pour un angle de diffusion donné, les valeurs des amplitudes de probabilité pour toutes les trajectoires interviennent dans le calcul de l'intégrale (6.18). Notons que dans le calcul de cette intégrale, la déflexion due à la répulsion coulombienne entre les noyaux de la cible et projectile est bien présentée par l'intermédiaire de la phase coulombienne $\phi_{PT}(b)$ (cf. expression (6.19)). Il est évident que cette intégrale suivant b contient le produit de deux fonctions oscillantes : la fonction de Bessel et l'amplitude de probabilité. En analysant les fréquences d'oscillation de chacune de ces fonctions, on peut déduire le domaine du paramètre d'impact b qui contribue le plus significativement à l'intégrale (6.18). Ces oscillations peuvent être en phase ou hors phase, suivant l'angle de diffusion donnant naissance à des maxima et minima respectivement, dans les DCS. La fonction de Bessel oscille avec une fréquence asymptotique égale à $\eta = 2k_i \sin \frac{\theta}{2}$ (cf. l'expression (2.93)), alors que l'oscillation des amplitudes de probabilité provient principalement de la phase coulombienne dont la dépendance en b est bien connue : $\ln(b)$ (cf. expression (6.19)). Bien entendu, ceci n'est évidemment vrai que si l'interaction coulombienne est dominante, et selon l'énergie de collision.

Afin de mettre en évidence la zone de paramètre d'impact dans laquelle l'effet de l'interaction coulombienne est important, nous présentons dans les figures 6.15-a), 6.16-a)-c), 6.17-a)-c) et 6.18-a)-c) la partie réelle (le même comportement est observé dans la partie imaginaire) de l'amplitude de diffusion $F(\Omega)$ ($\Omega \equiv (\theta, \varphi)$) (cf. expression 6.18) en présence et en absence de la phase coulombienne $\phi_{PT}(b)$ pour les angles de diffusion $\theta = 0$ et $\varphi = 0$.

Les résultats sont présentés pour les processus de SC et DC induits lors de collisions $He^{2+} - He$ aux énergies 2, 10 et 70 keV/u, alors que pour le système $H^+ - He$ nous nous limitons au processus de SC à 10 et 70 keV/u, sachant que même comportement est observé pour le processus de DC. Ces figures montrent bien la zone des valeurs de paramètre d'impact où les oscillations de l'intégrand (6.18) ont une plus grande fréquence. Cette zone correspond à une contribution essentielle de l'effet de l'interaction internucléaire, c'est-à-dire de la phase $\phi_{PT}(b)$. L'effet de celle-ci est important dans la zone des petits paramètres d'impact, typiquement dans l'intervalle 0.01-0.3 u.a. Ceci est bien illustré sur ces figures où on voit dans cette zone que les oscillations de l'amplitude de diffusion sont de plus en

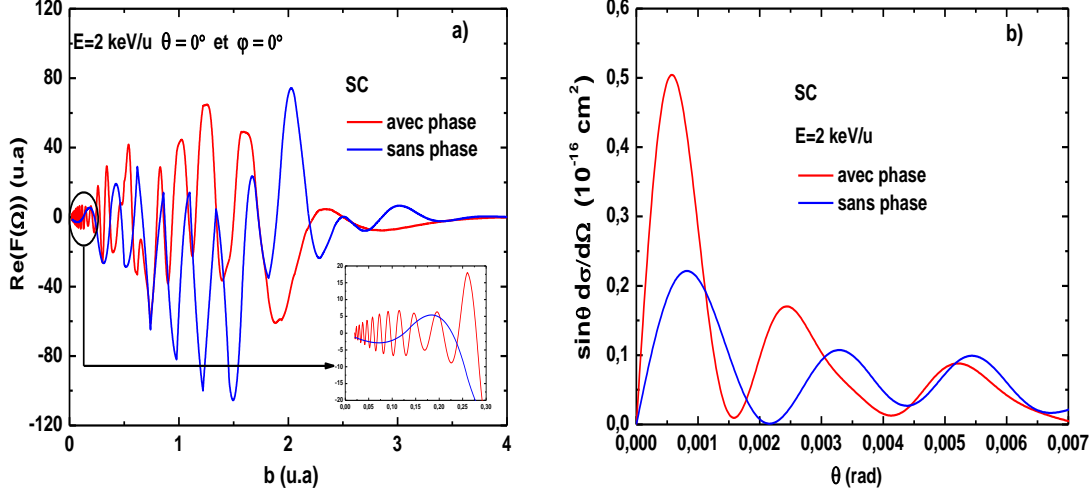


Figure 6.15 – a) Partie réelle de l’amplitude de diffusion $F(\Omega)$ en fonction de paramètre d’impact b pour les angles de diffusion $\theta = 0$ et $\varphi = 0$. b) Sections efficaces différentielles en fonction de l’angle de diffusion θ (centre de masse). Les résultats sont présentés pour le processus de SC vers $1s$ induit lors de collisions $He^{2+} - He$ à 2 keV/u . — : calculs avec phase coulombienne. — : calculs sans phase coulombienne.

La figure insérée en (a) correspond à un agrandissement de la zone indiquée par un cercle.

plus présentées à basses énergies.

Afin d’étudier l’influence de la diffusion du projectile sur la cible sur les DCS, nous présentons dans les figures 6.15-b), 6.16-b)-d), 6.17-b)-d) et 6.18-b)-d) la quantité $\sin(\theta)d\sigma/d\Omega$ qui permet une meilleure visualisation des oscillations que les DCS elles mêmes, puisque le grand pic apparaissant dans les DCS à $\theta = 0$ est éliminé. Cette quantité est présentée dans le cas où la phase $\phi_{PT}(b)$ est prise en compte ou non. A basse énergie 2 keV/u , les DCS présentent une structure oscillante en absence comme en présence de la phase coulombienne (*cf.* figure 6.15-b)), ce qui rend difficile la mise en évidence des oscillations dues à la diffraction du projectile sur la cible. Dans ce cas, les oscillations peuvent être attribuées à des oscillations de type Stueckelberg³, comme indiqué dans [Liu2012]. Ce type d’oscillations a été mis en évidence récemment par Liu *et al* [Liu2012] lors de collisions $He^{2+} + He$ à basses énergies de collision, où une diminution de ces oscillations avec la croissance de l’énergie a été observée, en accord avec nos résultats. En effet, lorsqu’un ion A^+ entre en collision avec un atome B , on peut considérer qu’il se forme, pendant le temps très court que dure la collision, un état « quasi moléculaire » (formation d’une

3. Notons que l’analyse des oscillations de type Stueckelberg a été effectuée dans [Afrosimov1978, Montesquieu1992].

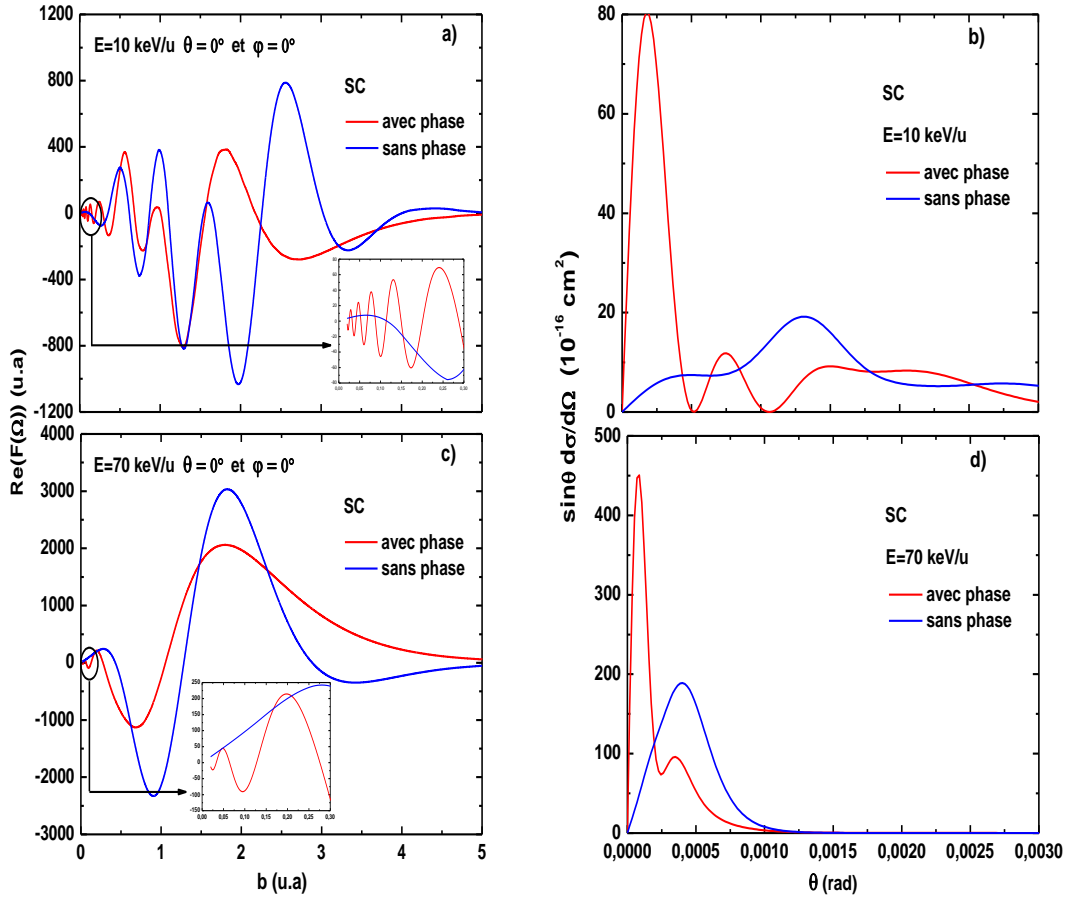


Figure 6.16 – Même que la figure 6.15 mais pour les énergies de collision 10 et 70 keV/u

molécule transitoire). Cette approche n'est évidemment vraie qu'à basses vitesses ($v_{collision} < v_{electron}$) pour lesquelles les électrons ont la capacité d'adapter leurs états à l'évolution temporelle du système (translation relative des deux noyaux). Les électrons se retrouvent en quelque sorte confiner entre le projectile et la cible. Dans ce cas, la présence de la phase coulombienne n'affecte pas (ou peu) les oscillations dans les DCS (*cf.* figure 6.15). En revanche, en augmentant l'énergie de collision, les effets de l'interaction internucléaire deviennent dominants. Ceci est bien illustré sur les figures 6.16, 6.17 et 6.18 pour la comparaison des DCS obtenues en tenant compte ou non de la phase coulombienne, dont l'introduction conduit à des oscillations dans les DCS. Celles-ci peuvent être expliquées par la diffraction de l'onde de matière liée au mouvement relatif projectile-cible. Cette diffraction tire son caractère de l'interaction répulsive du potentiel interatomique représentée par la phase coulombienne. Notons que, pour des grandes énergie où la capture

d'électron est dominée par le processus de Thomas⁴, le phénomène de diffraction peut être aussi observé (voir [Gudmundsson2010]).

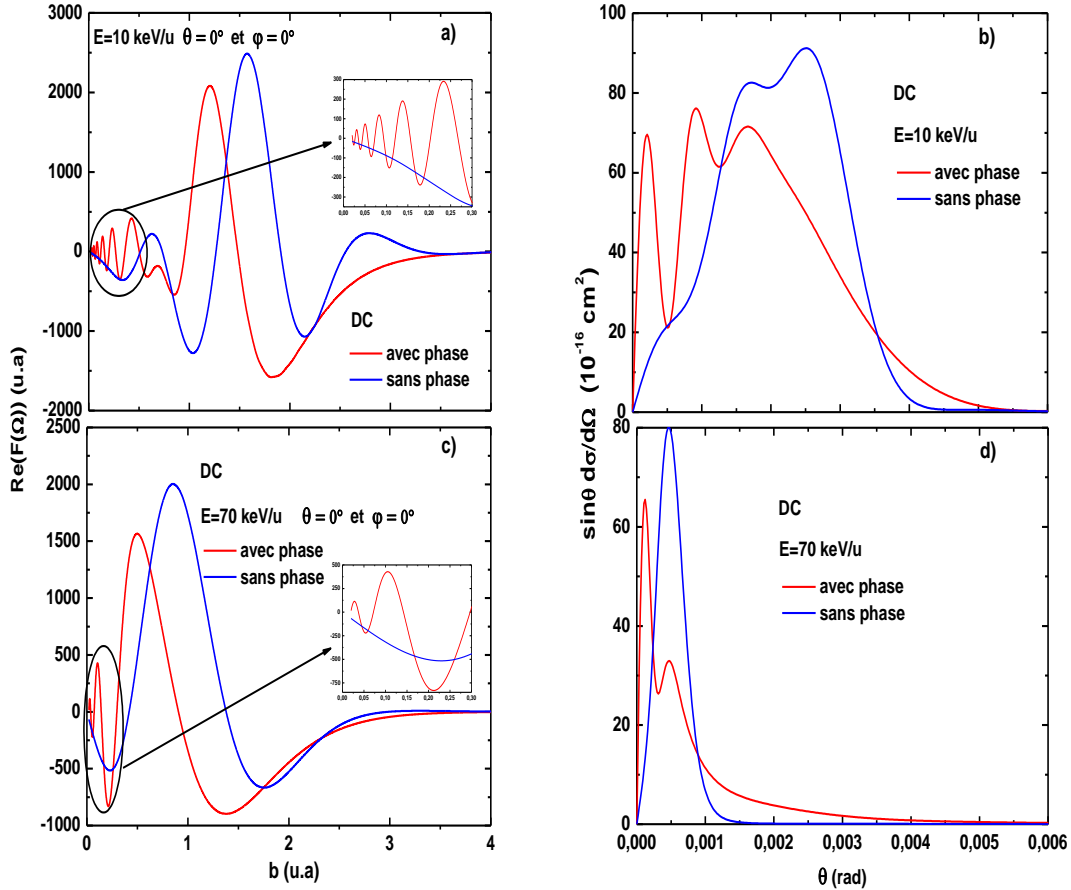


Figure 6.17 – Même que la figure 6.16 mais pour le processus de DC vers l'état $He(1s^2)$.

Enfin, dans la gamme d'énergie de collision auxquels nous nous sommes intéressés, l'effet de la phase coulombienne peut être important et peut permettre de prédire des oscillations dans les DCS. Afin de pouvoir attribuer celles-ci à la diffraction de type Fraunhofer, nous allons vérifier l'analogie entre la série des minima et maxima extraite de nos DCS et les franges sombre et brillante issues du profil d'intensité de la figure de diffraction de Fraunhofer d'une onde lumineuse. Notons que la détermination des positions

4. Le processus de Thomas correspond à un processus à deux étapes : une première diffusion de l'électron de la cible par le projectile et une deuxième diffusion de cet électron par le noyau de la cible de telle sorte que l'électron et le noyau du projectile s'échappent dans la même direction ; ce processus est caractérisé par un pic (pic de Thomas) [Thomas1927, Pedersen1983, Mergel1997] dans la DCS en angle de diffusion.

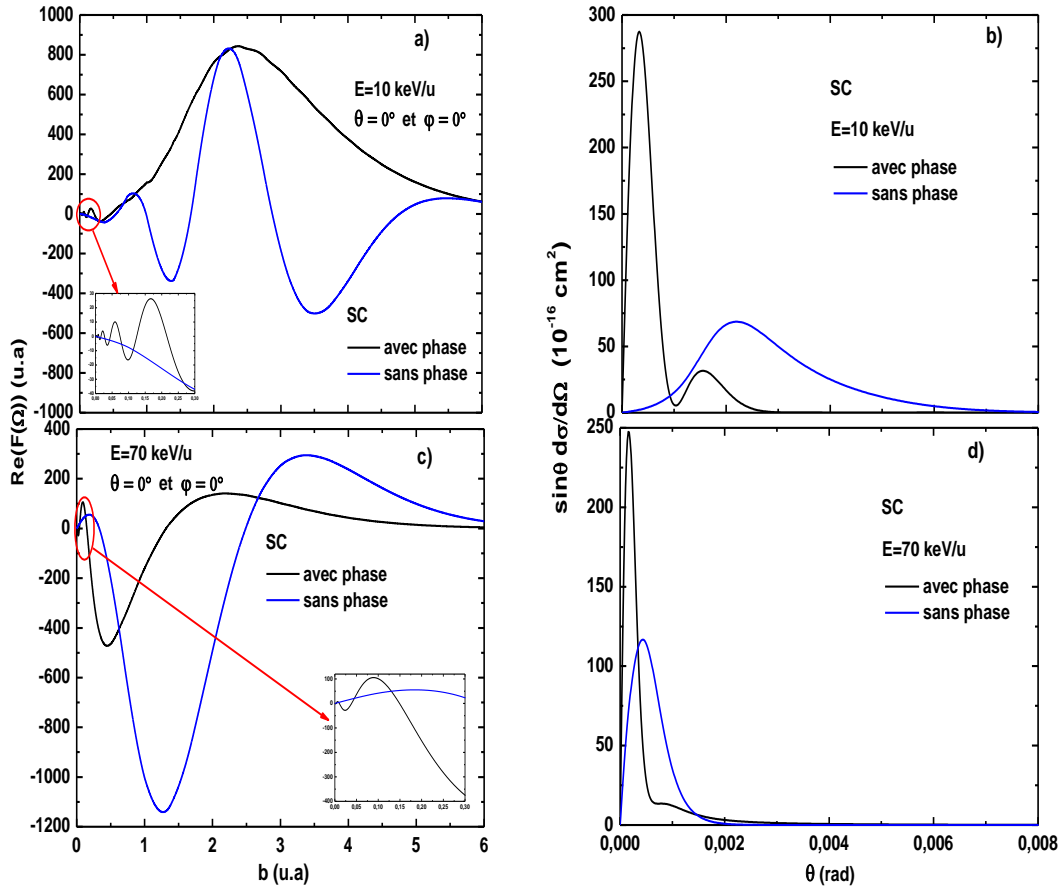


Figure 6.18 – Mêmes que la figure 6.16 mais pour le système $H^+ - He$.

de ces franges repose sur la détermination du rayon de l'ouverture circulaire qui joue ainsi un rôle primordial. Pour cela nous allons présenter les probabilités de transitions en fonction du paramètre d'impact b qui permettent de révéler le rayon b_{max} de la région d'interaction. Ce paramètre d'impact b_{max} peut être utilisé alors comme une mesure du rayon de l'ouverture circulaire en analogie avec la diffraction lumineuse de Fraunhofer.

Les figures 6.19, 6.20 et 6.21 montrent l'évolution des DCS pondérées $\sin(\theta)d\sigma/d\Omega$ (à droite) et des probabilités de transition $P(b)$ (à gauche), respectivement pour les processus de SC vers $1s$, $2s$ et de DC pour les deux systèmes $H^+ - He$ et $He^{2+} - He$, suivant les réactions

($X = H, He$)

$$X^{q+} + He(1s^2) \rightarrow X^{(q-1)+}(1s) + He^+(1s) \quad (6.20)$$

$$\rightarrow X^{(q-1)+}(2s) + He^+(1s) \quad (6.21)$$

$$X^{q+} + He(1s^2) \rightarrow X^{(q-2)+}(1s^2) + He^{2+} \quad (6.22)$$

Les courbes en couleur rouge correspondent au système $He^{2+}-He$, celles en noir au système H^+-He . Nous avons multiplié certaines données (capture vers $2s$ et DC) concernant le système $H^+ - He$ par des valeurs différentes pour une meilleure lisibilité des figures. Les deux flèches (rouge et noir) indiquent la limite maximale du paramètre d'impact b_{max} au delà duquel les probabilités sont quasi nulles (inférieures à 10^{-4}) respectivement pour $He^{2+}-He$ et H^+-He .

Les DCS présentées en figures 6.19, 6.20 et 6.21 montrent des oscillations marquées dans la région des angles de diffusion inférieurs à 2-3 *mrad*, suivant le processus considéré et l'énergie d'impact choisie. Ces oscillations sont liées à un effet quantique d'interférences dans le processus de diffusion entre cible et projectile via la phase coulombienne qui joue un rôle prépondérant dans notre approche. Par analogie nous pouvons comparer les valeurs des positions des premiers minima et maxima attendues par la théorie de la diffraction et celles qui peuvent être déterminée par l'analyse de nos DCS. On rappelle que les angles de diffusion θ qui correspondent à la première frange sombre, la première brillante, la deuxième sombre et la deuxième brillante sont donnés respectivement par les expressions : $0.61 \lambda/b_{max}$, $0.819\lambda/b_{max}$, $1.116\lambda/b_{max}$, $1.35\lambda/b_{max}$. Nous reportons les valeurs correspondantes et la position des franges observées dans les DCS dans les tableaux 6.6 et 6.7, pour les deux processus de capture considérés SC et DC, et pour les deux systèmes collisionnels $He^{2+}-He$ et H^+-He . La forme des probabilités, parfois complexe, notamment pour le processus de SC, ne permet pas d'attribuer de façon définitive les oscillations dans les DCS aux phénomènes de diffraction. Néanmoins les positions des minima et maxima sont en bon accord avec les positions des franges prédites par la théorie de la diffraction de Fraunhofer pour une onde lumineuse (*cf.* figure 6.4). En outre, on observe que les DCS oscillent plus rapidement pour des énergies d'impact croissantes. Ce phénomène est dû évidemment au fait que la longueur d'onde de de Broglie associée diminue, et est donc en accord avec le phénomène de diffraction de la lumière en optique classique.

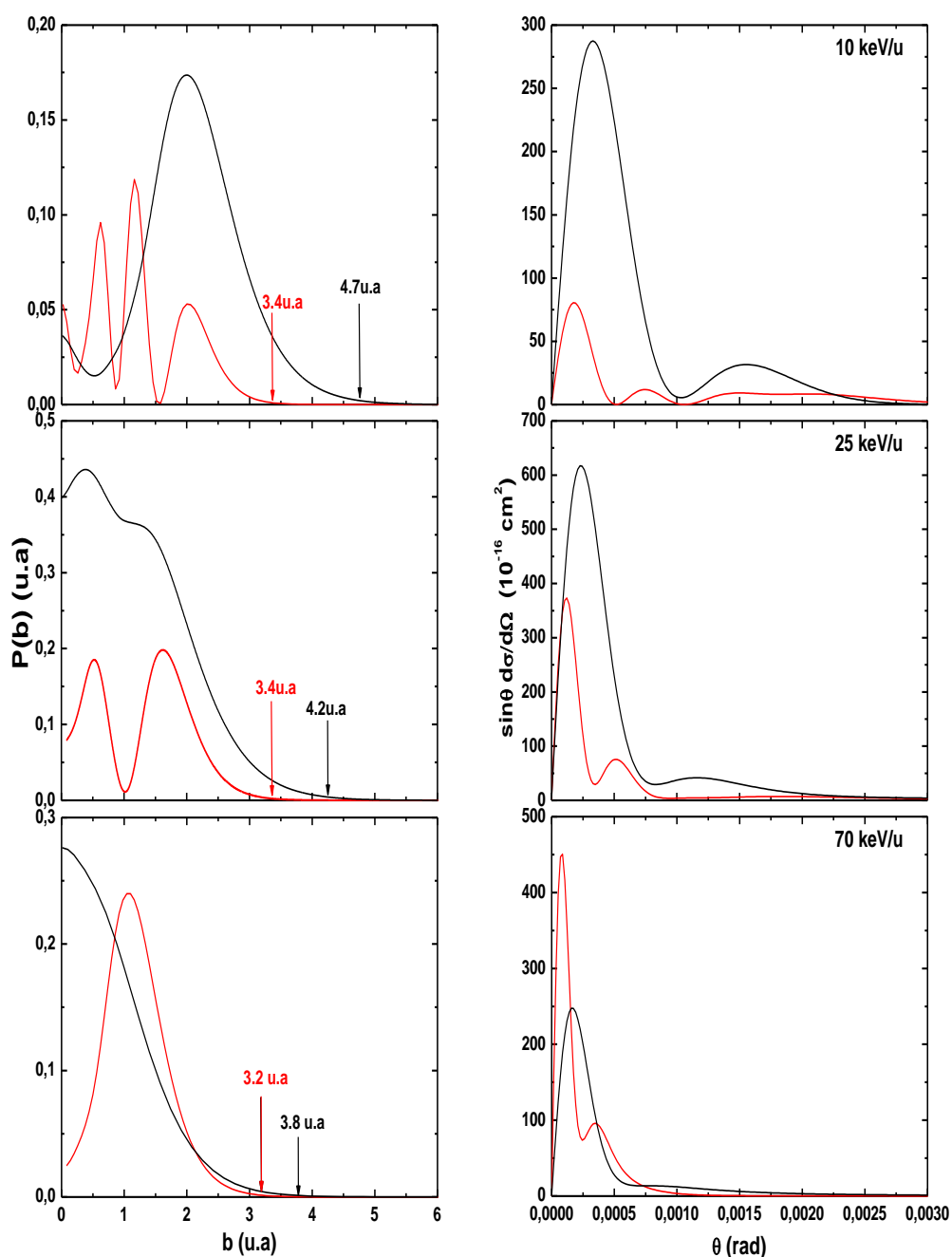


Figure 6.19 – Probabilités de transition $P(b)$ (à gauche) en fonction de paramètre d'impact b et les sections efficaces différentielles pondérées $\sin\theta d\sigma/d\Omega$ (à droite) en fonction d'angle de diffusion θ , pour le processus de SC vers $1s$ pour trois énergies de collision 10, 25 et 70 keV/u. — : $H^+-He(1s^2)$
 — : $He^{2+}-He(1s^2)$.

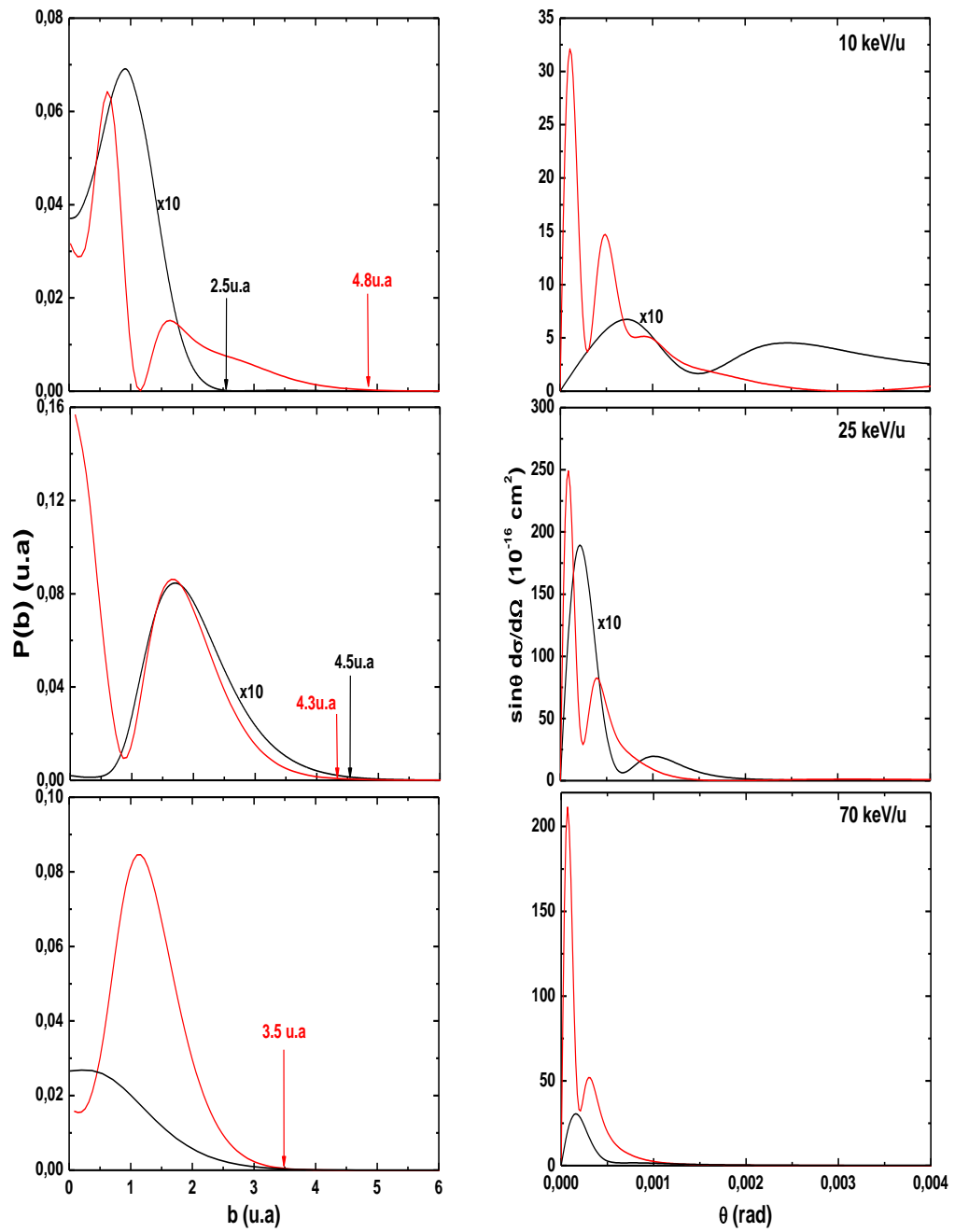


Figure 6.20 – Même que la figure 6.19 mais pour SC vers 2s.

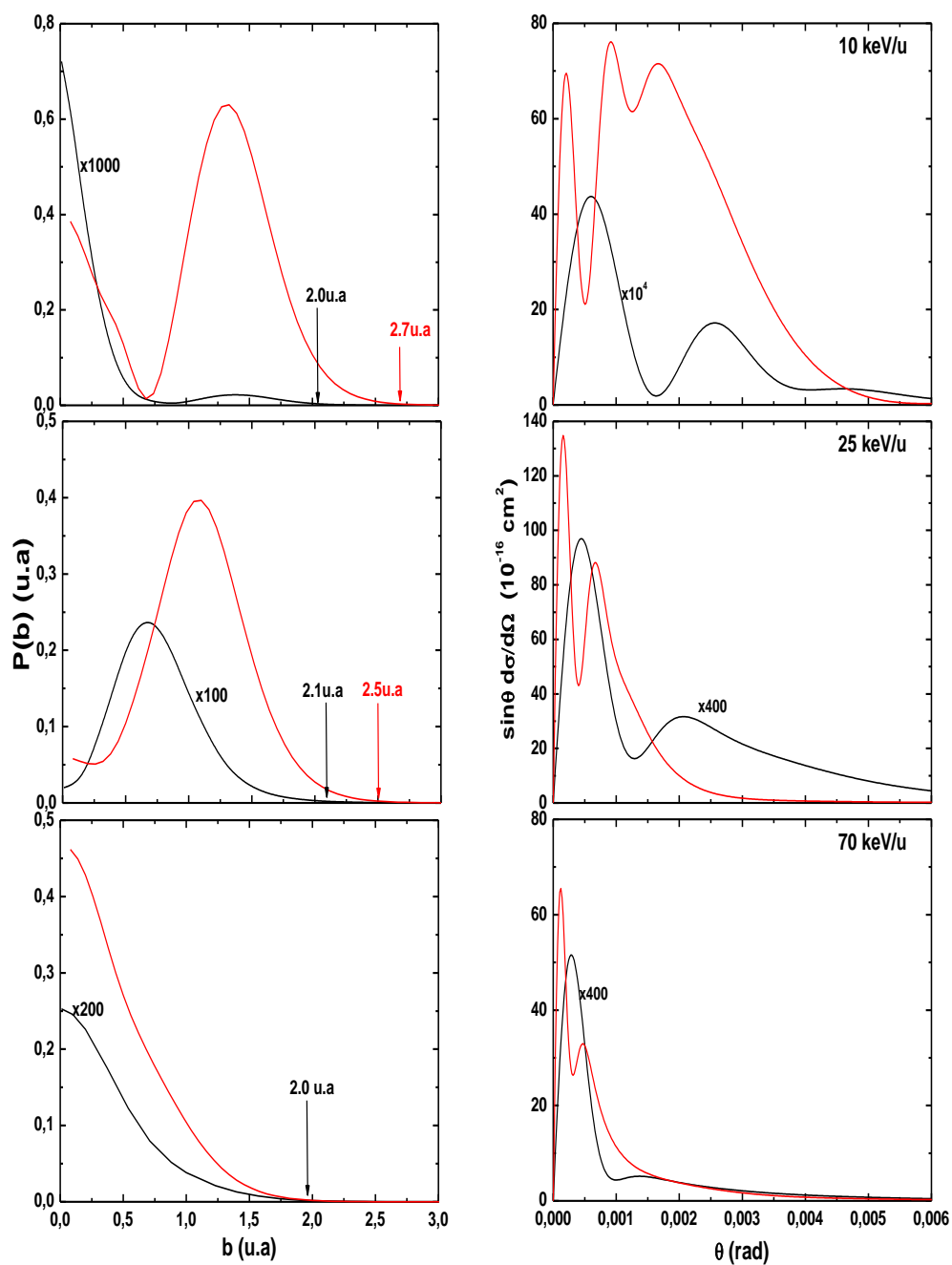


Figure 6.21 – Même que la figure 6.19 mais pour DC vers $1s^2$.

6.4 Résultats et discussion

Tableau 6.6 – Comparaison de positions des franges en $mrad$, déduites des sections efficaces différentielles (DCS), avec celles issues de la théorie de diffraction de Fraunhofer (TDF) pour les deux systèmes de collision H^+-He et $He^{2+}-He$ et pour les énergies de collision 10, 25 et 70 keV/u .

		SC		$1s - SC$				$2s - SC$			
		Projectiles		H^+		He^{2+}		H^+		He^{2+}	
		Rayons b_{max} (u.a)		4.7		3.4		2.5		4.8	
Energies	Franges (mrad)	DCS	TDF	DCS	TDF	DCS	TDF	DCS	TDF	DCS	TDF
10 keV/u	1 ^{ère} Sombre	1.02	0.87	0.49	0.49	1.46	1.65	0.30	0.34		
	1 ^{ère} Brillante	1.51	1.18	0.72	0.66	2.37	2.21	0.48	0.46		
	2 ^{ème} Sombre	-	-	1.0	0.90	x	y	0.76	0.62		
25 keV/u	Rayons b_{max} (u.a)	4.2		3.4		4.5		4.3			
	1 ^{ère} Sombre	0.78	0.62	0.34	0.31	0.65	0.58	0.25	0.24		
	1 ^{ère} Brillante	1.11	0.83	0.52	0.41	0.98	0.78	0.38	0.32		
70 keV/u	Rayons b_{max} (u.a)	3.8		3.2		3.5		3.5			
	1 ^{ère} Sombre	0.65	0.41	0.25	0.20	0.62	0.45	0.21	0.18		
	1 ^{ère} Brillante	0.86	0.55	0.33	0.26	0.78	0.6	0.31	0.24		

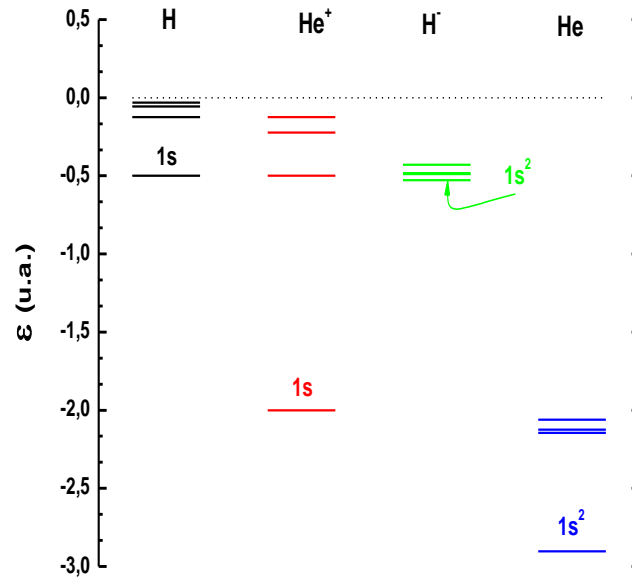


Figure 6.22 – Spectre d'énergies des premiers états liés de H , He^+ , H^- et He .

Chapitre 6. Diffraction Fraunhofer dans les collisions ion-atome

Tableau 6.7 – Même que le tableau 6.6 mais pour le processus de DC vers $1s^2$.

		Double capture		$1s^2 - DC$	
		Projectiles		H^+	He^{2+}
		Rayons b_{max} (u.a)		2.0	2.7
Energies	Franges (mrad)	DCS	TDF	DCS	TDF
10 keV/u	1 ^{ère} Sombre	1.71	2.02	0.53	0.61
	1 ^{ère} Brillante	2.6	2.71	0.83	0.82
	2 ^{ème} Sombre	3.95	3.70	1.25	1.12
	2 ^{ème} Brillante	4.76	4.47	1.63	1.35
		Rayons b_{max} (u.a)		2.1	2.5
25 keV/u	1 ^{ère} Sombre	1.28	1.25	0.43	0.42
	1 ^{ère} Brillante	1.86	1.67	0.60	0.56
		Rayons b_{max} (u.a)		2.0	2.0
70 keV/u	1 ^{ère} Sombre	1.0	0.8	0.31	0.31
	1 ^{ère} Brillante	1.23	1.07	0.47	0.43

La représentation bidimensionnelle des DCS pour le processus de DC induit lors de collisions $He^{2+} - He$ est donnée en figure 6.23 pour trois énergies 10, 25 et 70 keV/u. Cette représentation est effectuée dans le plan transversal (\vec{k}_x, \vec{k}_y) (où k_x et k_y sont les composantes du vecteur d'onde \vec{k} dans le plan (x, y) (cf. figure 6.23-d)). Celle-ci montre bien une image des phénomènes de diffraction avec des structures d'anneaux espacées par $\Delta\theta = \lambda/2b_{max}$, en analogie avec la diffraction de type Fraunhofer par les ondes lumineuses en optique classique.

La comparaison des DCS et probabilités $P(b)$ entre les deux systèmes étudiés montre une différence observée au niveau de leurs amplitudes pour les différents processus impliquant ces deux systèmes collisionnels. Cette différence peut être expliquée à partir de l'image du spectre d'énergies des premiers états liés présenté en figure 6.22. En effet, dans le cas résonant, les états initial et final se recouvrent de façon claire, tandis que dans le cas non-résonant, une asymétrie entre les énergies des états initial et final apparaît : la différence d'énergie est 2.4 u.a dans le système $H(1s) - He^+(1s)$ alors que c'est 0.9 u.a dans $He^+(1s) - He^+(1s)$. Cette asymétrie énergétique entraîne à ce que le recouvrement soit faible, notamment dans le système $H - He^+$.

L'analyse des DCS révèle également que les oscillations observées dans les DCS pour le système $H^+ - He$ sont moins rapides et moins marquées par rapport au système $He^{2+} - He$.

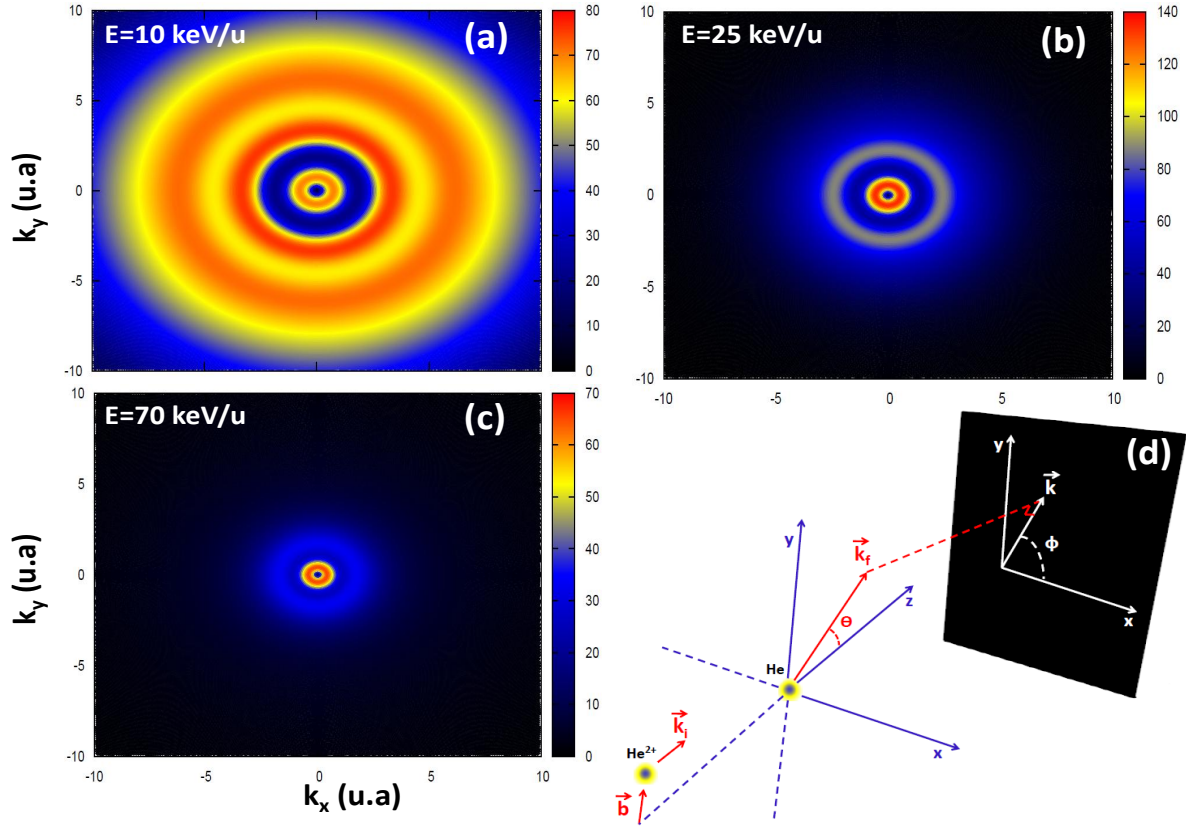


Figure 6.23 – Représentation bidimensionnelle des sections efficaces différentielles $\sin(\theta) \frac{d\sigma}{d\Omega}$ ($\Omega \equiv (\theta, \phi)$) de la réaction de double capture $\text{He}^{2+} + \text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}(1s^2) + \text{He}^{2+}$ dans le plan transversal (\vec{k}_x, \vec{k}_y) . Les résultats sont présentés pour différentes énergies de collisions. (a) : $E = 10 \text{ keV/u}$; (b) : $E = 25 \text{ keV/u}$; (c) : $E = 70 \text{ keV/u}$; (d) : Représentation schématique de la collision et de la projection du vecteur de transfert d'impulsion \vec{k} sur le plan (x, y) .

Ceci est dû à une diffusion faible du projectile sur la cible dans le cas $\text{H}^+ - \text{He}$, comme nous l'avons mis en évidence en figure 6.18.

Il est important de signaler que la structure (un minimum muni d'un pic) observée dans les DCS de SC vers $1s$ pour le système $\text{H}^+ - \text{He}$ à 25 keV/u , a été commentée abondamment dans la littérature [Hasan2006, Schulz2007, Harris2011, Chowdhury2012a, Chowdhury2012b, Zapukhlyak2009], sans aboutir à une explication définitive. D'après notre analyse cette structure est entièrement liée aux phénomènes de diffraction des ondes de matière du projectile sur la cible atomique.

5 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté les sections efficaces de capture (SC et DC) induits lors de collisions $H^+ - He$ et $He^{2+} - He$ qui se sont avérées en bon accord avec les mesures expérimentales et les prédictions théoriques.

Nous avons également présenté les sections efficaces différentielles pour les processus de SC et DC. Des structures oscillatoires caractérisées par une série de minima et maxima (franges sombres et brillantes) sont observées dans les DCS. Nous avons identifié la position de ces franges dont la comparaison avec celles issues de la théorie de diffraction de type Fraunhofer par une source lumineuse montre un très bon accord. Ceci a permis d'expliquer les oscillations dans les DCS par la diffraction des ondes de matière du projectile sur la cible atomique, et par conséquent les attribuer aux phénomènes de diffraction de type de Fraunhofer. Cette étude nous a permis, en outre, d'apporter une explication au minima observé dans les DCS pour le système $H^+ - He$. Cette structure n'est autre qu'une conséquence de la diffraction du projectile sur la cible, et finalement elle peut donc être attribuée aux phénomènes de diffraction de type de Fraunhofer. Dans ce contexte, il est important de noter qu'à basse énergie de collision, la mise en évidence de ces phénomènes est très complexe puisque les structures de Stueckelberg peuvent dominer et cacher la figure caractéristique de la diffraction de type Fraunhofer.

Finalement, nous signalons que dans notre étude⁵ de double capture, nous nous sommes limités à un mécanisme en une seule étape (*i.e* le projectile capture deux électrons simultanément), c'est-à-dire, en analogie avec la diffraction de Fraunhofer à un schéma où l'onde associée au mouvement du projectile passe par une ouverture unique. Dans la littérature, il a été évoqué un second mécanisme dans lequel le projectile capture séquentiellement les deux électrons. Pour ce mécanisme il faudrait évoquer le passage de l'onde dans deux ouvertures dont l'analogie entre l'optique et les collisions est difficile à mettre en œuvre.

5. Notons que nos calculs non-perturbatifs décrivent "exactement" la dynamique de collision et prennent en compte tous les mécanismes, sans pouvoir les séparer, qui peuvent être évoqués dans des modèles simples et interprétatifs.

Chapitre 7

Approches non-perturbatives pour la dynamique multiphotoniques

1 Introduction

Les collisions assistées par un champ laser sont des processus fondamentaux au cours desquels les phénomènes de diffusion entre particules (électrons, atomes et molécules, neutres ou chargées) se superposent à l'interaction avec un champ électromagnétique. Ce domaine de collision est toujours considéré comme un domaine actif dans la recherche, aussi bien sur le plan expérimental que théorique. L'étude des processus induits lors de ces collisions assistées a acquis beaucoup d'importance au cours de ces dernières années, leurs compréhension n'a pas uniquement un intérêt fondamental en la physique des collisions, mais aussi dans de nombreux domaines pertinents d'application, tel que le chauffage de plasmas par laser [[Brantov2013](#), [WangF2009](#), [Brantov2003](#)].

L'étude des collisions assistées électron-atome présente la difficulté de devoir prendre en compte trois types distincts d'interaction : *i*) l'interaction entre l'électron projectile et le système atomique, *ii*) l'interaction entre le champ laser et l'électron projectile et enfin *iii*) l'interaction de l'atome et du champ électromagnétique qui, suivant son intensité, est susceptible de modifier les états atomiques impliqués dans le processus de collision (on dit que l'atome est habillé par le champ laser). La caractéristique de ce type de collision est la présence d'un troisième "corps", en plus du projectile et de la cible. Ce troisième corps est le photon du laser caractérisé par : la fréquence, l'intensité et la polarisation.

Au point de vue théorique, la description de telle collision est complexe dans un cadre général, et l'emploi des approches non-perturbatives est généralement requis, même en utilisant des lasers avec des intensités modérées. Bien qu'un certain nombre d'effets physiques observés sur des atomes interagissant avec un champ laser peuvent être analysés en termes de la théorie des perturbations à l'ordre le plus bas. Il est apparu néanmoins, qu'une compréhension plus approfondie de certains phénomènes doit tenir compte de certains effets de couplage à tous les ordres. Pour analyser ces phénomènes, l'emploi des approches non-perturbatives s'avère souvent nécessaire.

Des approches non-perturbatives basées sur la théorie de Floquet ont été proposées pour étudier les collisions assistées par un champ laser, par exemple : Cionga *et al.* [Cionga1997] ont utilisé l'analyse de couplage fort de Floquet (FCC) pour traiter la diffusion électron-hélium en présence d'un champ laser à basse fréquence, Kylstra et Joachain [Kylstra1999] ont appliqué une méthode basée sur la résolution de l'équation de Floquet-Lippmann-Schwinger au processus de collision élastique entre un électron lent et l'atome d'hélium en présence d'un laser à CO_2 . Récemment, des travaux théoriques basés sur la méthode de Floquet R-matrice [Nathan2012, Dunseath2011, Nehari2010] ont été réalisés pour étudier les processus élastiques et inélastiques au cours de collision électron-atome en présence d'un champ laser.

Dans ce contexte, nous proposons un traitement non-perturbatif dans lequel : *i*) l'interaction laser-atome est traitée non-perturbativement à l'aide de la théorie de Floquet, *ii*) l'interaction laser-électron "projectile" est traitée à tous les ordres de façon non-perturbative, tandis que *iii*) l'interaction électron-atome est considérée dans la première approximation de Born, où l'effet d'échange étant négligé. Nous commençons notre présentation par une description brève du champ laser, suivie par celle du formalisme mathématique que nous avons développé pour décrire les états atomiques habillés par le champ laser. Nous évaluons, enfin, les amplitudes de diffusion qui permettent de calculer les sections efficaces différentielles.

2 Description du champ laser

Dans ce travail, le champ électromagnétique est décrit dans la jauge de Coulomb définie par la relation

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0, \quad (7.1)$$

de telle sorte que le champ électromagnétique s'exprime sous la forme du potentiel vecteur défini comme

$$\vec{A}(t) = \vec{A}_0 \cos(\omega t + \phi), \quad (7.2)$$

où \vec{A}_0 l'amplitude d'oscillation associée au champ laser, ω la pulsation (fréquence) du rayonnement laser et ϕ est une phase arbitraire. Le champ électrique associé au champ laser s'obtient à l'aide de la relation

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}; \quad (7.3)$$

il vient alors

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \sin(\omega t + \phi), \quad (7.4)$$

avec

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\omega A_0}{c} = \sqrt{\frac{2\pi I_0}{c}}, \quad (7.5)$$

où \mathcal{E}_0 et I_0 définissent respectivement l'amplitude et l'intensité du rayonnement laser.

Nous allons à présent passer à présenter en détail le formalisme que nous avons adopté et développé pour décrire les états atomiques habillés par un champ laser. Tout d'abord, commençons par exposer les approximations sur lesquelles nous nous sommes appuyées.

3 Approximations

Avant de pousser plus en avant l'analyse d'un tel système, il est d'ores et déjà intéressant de considérer un certain nombre d'hypothèses qui vont sensiblement simplifier notre étude.

Hypothèse 1 : *Le déplacement du noyau est supposé négligeable, sa masse étant considérée comme infinie en regard de celle des électrons.*

Cette hypothèse n'est plus valable lorsque le champ laser devient très (ultra) intense.

Hypothèse 2 : *Les intensités et les énergies de photons auxquelles nous serons confrontés nous permettent de négliger tout effet relativiste.*

Ceux-ci étant à considérer à partir de $I_0 = 10^{18} \text{W.cm}^{-2}$ [Tajima1979].

Hypothèse 3 : *Tous les couplages de type spin-orbite seront considérés comme négligeables.*

Hypothèse 4 : *Aucun champ magnétique dû à la force de Lorentz n'est pris en compte dans les traitements ultérieurs.*

Encore une fois, cette affirmation devient contestable pour des intensités très élevées (au-delà de $I_0 = 10^{18} \text{W.cm}^{-2}$ [Tajima1979]).

Hypothèse 5 : *L'interaction laser-atome sera décrite dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique.*

Cette dernière hypothèse concerne le champ électrique du laser. En effet, les longueurs d'ondes λ considérées sont considérablement plus grandes que la dimension même de l'atome irradié. Cela permet, dans le cadre de l'approximation dipolaire, de négliger le retard de l'onde sur les dimensions du système atomique considéré. Cette approximation est extrêmement justifiée dans le domaine des fréquences que nous allons considérer dans la suite. Ceci reste valable tant que, $\lambda \gg a_0$ (a_0 : rayon de Bohr), ce qui signifie ne pas utiliser de rayonnement γ .

4 États habillés par un champ laser

Ce paragraphe est consacré à une présentation d'approches permettant de décrire les états habillés par un champ laser. A cet effet, nous analysons le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps décrivant la fonction d'onde de l'atome cible et de l'électron projectile en présence d'un champ électromagnétique. Pour la cible, nous considérons le cas des atomes légers, pour lesquels les effets d'interaction spin-orbite peuvent être négligés.

4.1 Fonction d'onde de la cible habillée par un champ laser

4.1.1 Hamiltonien

Nous allons présenter d'un point de vue général l'Hamiltonien d'un système à N électrons soumis à un champ laser, afin d'aboutir au cas particulier qui nous intéresse. Un atome de charge Z polyélectronique à N électrons est décrit à chaque instant dans l'approximation de la masse nucléaire infinie, par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$, où \vec{r} dénote l'ensemble des coordonnées électroniques. L'évolution de la fonction d'onde est régie par l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \mathcal{H}(t) \Psi(\vec{r}, t), \quad (7.6)$$

7.4 États habillés par un champ laser

où $\mathcal{H}(t)$ est l'Hamiltonien total du système. Ce dernier peut se décomposer sous la forme

$$\mathcal{H}(t) = \sum_{i=1}^N [h_i + D_{i,\vec{\mathcal{E}}(t)}] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N I_{i,j} , \quad (7.7)$$

où le premier terme du membre de droite représente l'Hamiltonien du système atomique pour des électrons en interaction uniquement avec le noyau et le champ laser, c'est-à-dire

$$h_i = -\nabla_i/2 - Z_i/r_i , \quad (7.8)$$

et

$$D_{i,\vec{\mathcal{E}}(t)} = \frac{1}{c} \vec{A}(t) \cdot \vec{p}_i \quad (7.9)$$

où \vec{p}_i est l'opérateur d'impulsion. Le second terme représente l'interaction coulombienne entre les électrons eux-mêmes

$$\sum_{i < j=1} \frac{1}{|r_i - r_j|} . \quad (7.10)$$

L'atome non-perturbé est décrit alors par

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N I_{i,j} , \quad (7.11)$$

et l'interaction laser-électrons étant décrit par le terme $V(t)$ dépendant du temps

$$V(t) = \sum_{i=1}^N D_{i,\vec{\mathcal{E}}(t)} . \quad (7.12)$$

On peut réécrire l'équation de Schrödinger (7.6) en posant

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp(-i \frac{1}{c} \vec{A}(t) \cdot \vec{R}) \psi(\vec{r}, t) , \quad (7.13)$$

avec

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i \quad (7.14)$$

de telle sorte que

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = [\mathcal{H}_0 + \vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{R}] \psi(\vec{r}, t) , \quad (7.15)$$

où $\vec{\mathcal{E}}(t)$ est défini par l'expression (7.4), et $\psi(\vec{r}, t)$ est la solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps en "jauge $\vec{E} \cdot \vec{R}$ ".

4.1.2 Méthode de Floquet

Dans ce paragraphe, nous développons le concept mathématique associé à l'approche non-perturbative basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps en appliquant la théorie de Floquet [Shirley1965, Chu2004].

a) Formalisme général de la théorie de Floquet

La théorie de Floquet a été utilisée pour la première fois par Floquet [Floquet1883] et Poincaré [Poincare1899] pour résoudre des équations différentielles à coefficients périodiques. Elle a été utilisée plus tard par Autler et Townes [Autler1955] afin d'obtenir les fonctions d'onde pour un système à deux niveaux. Les premières applications pour des systèmes quantiques sont rapportées par Shirley [Shirley1965]. Ce dernier a reformulé le problème dépendant du temps de l'interaction d'un système quantique à deux niveaux avec un champ électromagnétique intense, traité classiquement, comme étant une matrice de Floquet indépendante du temps ayant une dimension infinie. Bien qu'il s'agit d'une approche semi-classique, puisque le champ électromagnétique est traité classiquement, Shirley a montré que les états de Floquet peuvent être interprétés physiquement comme étant des états purement quantiques. Une généralisation de la théorie de Floquet pour un traitement non-perturbatif d'un système composé d'une infinité de niveaux a été introduite pour la première fois par Chu et Reinhardt en 1977 [Chu1977].

Passons à présent au développement du formalisme de la théorie de Floquet. La forme générale de la solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps (7.15) où $\mathcal{H}(t)$ est une matrice hermitienne et périodique peut être écrite selon la théorie de Floquet [Floquet1883] sous la forme suivante

$$\psi(t) = \phi(t)e^{-iQt}, \quad (7.16)$$

où $\phi(t)$ est une matrice périodique dans le temps, c'est-à-dire

$$\phi(t + T) = \phi(t), \quad (7.17)$$

et Q est une matrice diagonale à valeur constante. Comme la matrice $\phi(t)$ définie en (7.16) est une matrice de fonctions périodiques, on peut alors développer ses composantes sous

forme de série de Fourier

$$\phi_{\alpha\beta} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} F_{\alpha\beta}^n e^{in\omega t} \quad (7.18)$$

et

$$F_{\alpha\beta}^n = \frac{1}{T} \int_0^T \phi_{\alpha\beta}(t) e^{-in\omega t} dt . \quad (7.19)$$

Les composantes $\psi_{\alpha\beta}(t)$ de la fonction $\psi(t)$ solution de l'équation (7.15), peuvent être écrite sous la forme suivante

$$\psi_{\alpha\beta}(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} F_{\alpha\beta}^n e^{in\omega t} e^{-iq_{\beta}t} . \quad (7.20)$$

On procède de manière similaire pour les composantes de l'Hamiltonien $\mathcal{H}(t)$. Celles-ci prennent cette forme

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta}(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \mathcal{H}_{\alpha\beta}^n e^{in\omega t} . \quad (7.21)$$

Rapportant les expressions (7.20) et (7.21) dans l'équation (7.15). On obtient alors

$$i\langle\alpha|\frac{d}{dt}\psi(t)|\beta\rangle = \langle\alpha|\mathcal{H}(t).\psi(t)|\beta\rangle . \quad (7.22)$$

L'introduction de la relation de fermeture permet d'écrire

$$i\langle\alpha|\frac{d}{dt}\psi(t)|\beta\rangle = \sum_{\lambda} \langle\alpha|\mathcal{H}(t)|\lambda\rangle \langle\lambda|\psi(t)|\beta\rangle , \quad (7.23)$$

que l'on peut réécrire sous la forme suivante

$$i\frac{d}{dt}\psi_{\alpha\beta}(t) = \sum_{\lambda} \mathcal{H}_{\alpha\lambda}(t)\psi_{\lambda\beta}(t) . \quad (7.24)$$

Après avoir effectuer des sommations et identifications des termes de même ordre [Shirley1965], nous retrouvons finalement la forme matricielle suivante

$$\sum_{\lambda,k} (\mathcal{H}_{\alpha\lambda}^{n-k} + n\omega\delta_{\alpha\lambda}\delta_{kn}) F_{\lambda\beta}^k = q_{\beta} F_{\alpha\beta}^n , \quad (7.25)$$

où nous avons utilisé le fait que

$$\langle\alpha|\lambda\rangle = \delta_{\alpha\lambda} \quad (7.26)$$

Chapitre 7. Approches non-perturbatives pour la dynamique multiphotoniques

et

$$\frac{1}{T} \int_0^T e^{i(k-n)\omega t} dt = \delta_{kn} . \quad (7.27)$$

L'équation (7.25) est une équation matricielle aux valeurs propres q_β . L'opérateur est une matrice hermitienne infinie repérée par les indices α et n qui représentent les lignes, les indices λ et k représentant les colonnes. On dénote cet opérateur par \mathcal{H}_F et on l'appelle : Hamiltonien de Floquet qui est donc défini par

$$\langle \alpha, n | \mathcal{H}_F | \beta, m \rangle = \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{n-m} + n\omega \delta_{\alpha\beta} \delta_{nm} , \quad (7.28)$$

où les indices α et β correspondent à des états quantiques, et les indices n et m correspondent, quant à eux, à des entiers provenant de la décomposition de l'équation (7.15) en série de Fourier. On nomme alors les états $|\alpha, n\rangle$ et $|\beta, m\rangle$: états de Floquet qui sont définis en terme de produit tensoriel par

$$|\alpha, n\rangle = |\alpha\rangle \otimes |n\rangle \quad (7.29)$$

et

$$|\beta, m\rangle = |\beta\rangle \otimes |m\rangle , \quad (7.30)$$

où $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ sont des états atomiques de l'Hamiltonien non-perturbé associés au système considéré, et $|n\rangle$ et $|m\rangle$ sont des vecteurs de Fourier, tel que [Chu1985]

$$\langle t | n \rangle = e^{in\omega t} . \quad (7.31)$$

Nous constatons que l'Hamiltonien de Floquet \mathcal{H}_F est une matrice infinie et ne dépend pas du temps, contrairement à l'Hamiltonien $\mathcal{H}(t)$. On est alors forcé de tronquer cette matrice, de telle sorte que cela se justifie du point de vue physique. En effet, à partir de la forme de l'équation (7.28), il est évident que l'Hamiltonien de Floquet a une structure périodique pour les nombres de ω définissant les éléments diagonaux dans chaque bloc. Les valeurs propres de \mathcal{H}_F sont obtenues alors en résolvant l'équation caractéristique

$$\det(\mathcal{H}_F - \varepsilon \mathbb{I}) = 0. \quad (7.32)$$

Notons que si ε est une valeur propre de l'Hamiltonien de Floquet, alors $\varepsilon' = \varepsilon + p\omega$ (p entier) l'est aussi. En toute généralité, on peut donc écrire les valeurs propres pour un

7.4 États habillés par un champ laser

état de l'Hamiltonien de Floquet par

$$\varepsilon_{\alpha,p} \equiv q_{\alpha} + p\omega , \quad (7.33)$$

avec

$$q_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha,0} . \quad (7.34)$$

À chaque valeur propre $\varepsilon_{\alpha,p}$, on peut associer le vecteur propre $|\varepsilon_{\alpha,n}\rangle$. Compte tenu de la périodicité de \mathcal{H}_F et de l'équation (7.33), on peut montrer les deux relations suivantes

$$\langle \alpha, n + p | \mathcal{H}_F | \beta, m + p \rangle = \langle \alpha, n | \mathcal{H}_F | \beta, m \rangle \quad (7.35)$$

et

$$\langle \alpha, n + p | \varepsilon_{\beta, m+p} \rangle = \langle \alpha, n | \varepsilon_{\beta, m} \rangle . \quad (7.36)$$

Comme les composantes $F_{\alpha\beta}^n$ et $\langle \alpha, n | \varepsilon_{\beta,0} \rangle$ sont des vecteurs propres de \mathcal{H}_F avec même valeur propre $q_{\beta} = \varepsilon_{\beta,0}$, alors ses composantes sont proportionnelles. Ceci permet de réécrire $\psi_{\alpha\beta}(t)$ dans l'expression (7.20) de la manière suivante, en identifiant $F_{\alpha\beta}^n$ et $\varepsilon_{\beta,0}$

$$\psi_{\alpha\beta}(t) = \sum_n \langle \alpha n | \varepsilon_{\beta,0} \rangle e^{in\omega t} e^{-iq_{\beta}t} . \quad (7.37)$$

Considérons à présent la probabilité de transition de l'état initial $|\alpha\rangle$ vers l'état final $|\beta\rangle$. L'opérateur d'évolution $\hat{U}(t, t_0)$, en forme matricielle, peut être exprimé comme

$$\begin{aligned} \hat{U}_{\beta\alpha}(t, t_0) &= \langle \beta | U(t, t_0) | \alpha \rangle \\ &= \langle \beta | \psi(t) \psi^{-1}(t_0) | \alpha \rangle \\ &= \sum_{kl} \langle \beta | \psi(t) | \varepsilon_{kl} \rangle \langle \varepsilon_{kl} | \psi^{-1}(t_0) | \alpha \rangle \\ &= \sum_{kl} \psi_{\beta\varepsilon_{kl}}(t) \psi_{\varepsilon_{kl}\alpha}^{-1}(t_0) \\ &= \sum_n \sum_{kl} \langle \beta, n | \varepsilon_{kl} \rangle e^{-i\varepsilon_{kl}(t-t_0)} \langle \varepsilon_{kl} | \alpha, 0 \rangle e^{in\omega t} , \end{aligned} \quad (7.38)$$

Chapitre 7. Approches non-perturbatives pour la dynamique multiphotoniques

que l'on peut réécrire sous la forme

$$\hat{U}_{\beta\alpha}(t, t_0) = \sum_n \langle \beta, n | e^{i\mathcal{H}_F(t-t_0)} | \alpha, 0 \rangle e^{in\omega t} . \quad (7.39)$$

Cette équation montre que l'opérateur $\hat{U}_{\beta\alpha}(t, t_0)$ peut être interprété comme étant l'amplitude, pour le système initialement à $t = 0$ dans l'état de Floquet $|\alpha, 0\rangle$ évolue vers l'état de Floquet $|\beta, n\rangle$, selon l'Hamiltonien de Floquet indépendant du temps [Chu2004]. La probabilité de transition en passant de l'état initial $|\alpha\rangle$ vers l'état final $|\beta\rangle$ peut être donnée par l'expression [Chu2004]

$$P_{\alpha\rightarrow\beta}(t, t_0) = |\hat{U}_{\beta\alpha}(t, t_0)|^2 = \sum_k \sum_m \langle \beta, k | e^{i\mathcal{H}_F(t-t_0)} | \alpha, 0 \rangle \quad (7.40)$$

$$\times \langle \alpha, m | e^{i\mathcal{H}_F(t-t_0)} | \beta, k \rangle . \quad (7.41)$$

b) Théorie de Floquet appliquée au système {laser-atome}

Cherchons à présent à résoudre l'équation de Schrödinger (7.15) en "jauge $\vec{E}\cdot\vec{R}$ ", où l'Hamiltonien $\mathcal{H}(t)$ est une matrice hermitienne et périodique

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + V(\vec{r}, t) , \quad (7.42)$$

où $V(\mathbf{r}, t)$ représente le couplage laser-atome, que nous supposons périodique dans le temps.

Pour résoudre l'équation (7.15), nous introduisons le développement de Floquet-Fourier [Shirley1965, Chu2004]

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{-i\epsilon t} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-in\omega t} \sum_i Q_i^n(\epsilon) \tilde{\psi}_i(\vec{r}) , \quad (7.43)$$

où ϵ sera interprété comme la pseudo-énergie de vecteur propre correspondant Q . En substituant cette dernière solution dans l'équation (7.15), en décomposant le couplage laser-atome sous la forme

$$V(\vec{r}, t) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} V(\vec{r}) e^{-il\omega t} , \quad (7.44)$$

et en multipliant à gauche par $\tilde{\psi}_i^*(\vec{r}) e^{-in\omega t}$ l'équation résultante, on obtient finalement

7.4 États habillés par un champ laser

l'équation caractéristique aux valeurs propres

$$(E_i - n\omega)Q_i^n + \sum_{n'} \sum_j \langle \tilde{\psi}_i | V_{n-n'}(\vec{r}) | \tilde{\psi}_j \rangle Q_j^{n'} = \varepsilon Q_i^n . \quad (7.45)$$

En supposant que le développement de Fourier apparaissant dans les équations (7.43) et (7.44) est tronqué à un nombre fini de termes. Il existe alors un n_{max} tel que $-n_{max} < n < n_{max}$ et m états atomiques non-perturbés sont inclus dans le calcul, de telle sorte que l'équation (7.45) se réduit à un système de $(2n_{max} + 1) \times m$ équations et $(2n_{max} + 1) \times m$ valeurs propres ε . Or, d'après la relation (7.36), on peut écrire

$$Q_i^{n+p}(\varepsilon) = Q_i^n(\varepsilon + p\omega) . \quad (7.46)$$

Nous pourrions dès lors conclure à l'existence d'une classe d'équivalente de solutions quand les m valeurs propres et vecteurs propres du système d'équations (7.45) ont été obtenus. Les $2n_{max} \times m$ valeurs et vecteurs propres restants se déduisent automatiquement des relations (7.33) et (7.46). Cette remarquable propriété sera mise à profit numériquement (*cf.* chapitre 8).

Les propriétés de l'Hamiltonien de Floquet, ainsi que les résultats présentés dans ce dernier paragraphe nous conduisent à écrire les solutions en "jauge $\vec{E} \cdot \vec{R}$ " linéairement indépendantes sous la forme

$$\Psi_\lambda(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{c}\vec{A}(t) \cdot \vec{R}} e^{-i\varepsilon_\lambda^0 t} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-in\omega t} \sum_i Q_i^n(\varepsilon_\lambda^0) \tilde{\psi}_i(\vec{r}) . \quad (7.47)$$

Supposons maintenant qu'un champ électromagnétique classique, linéairement polarisé et monomode. Le terme de couplage laser-atome $V(\vec{r}, t)$ prend la forme explicite

$$V(\vec{r}, t) = \vec{\mathcal{E}}(t) \cdot \vec{R} = \frac{\mathcal{E}_0}{2} \vec{\varepsilon} \cdot \vec{R} [e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}] , \quad (7.48)$$

et permet de réécrire les équations aux valeurs propres (7.45) comme

$$(E_i - n\omega)Q_i^n + \frac{1}{2} \sum_j \mathcal{M}_{ij} (Q_j^{n-1} + Q_j^{n+1}) = \varepsilon Q_i^n , \quad (7.49)$$

où \mathcal{M}_{ij} est l'élément de matrice dipolaire électronique donné par

$$\mathcal{M}_{ij} = \mathcal{E}_0 \langle \psi_i | \vec{\varepsilon} \cdot \vec{R} | \psi_j \rangle \quad (7.50)$$

Chapitre 7. Approches non-perturbatives pour la dynamique multiphotoniques

avec $\vec{\varepsilon}$ le vecteur de polarisation.

Afin de résoudre le système d'équations aux valeurs propres (7.49) numériquement, il convient de passer de la représentation à deux indices (i et n) à une représentation à un seul indice dans l'espace produit $\{i\} \otimes \{n\}$. On obtient finalement la représentation en "blocs de Floquet"

$$[\mathcal{H}_F] = \begin{array}{c} \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \ddots & & & & \\ \hline E + 2\omega I & \mathcal{M}/2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline \mathcal{M}/2 & E + \omega I & \mathcal{M}/2 & 0 & 0 \\ \hline 0 & \mathcal{M}/2 & E & \mathcal{M}/2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \mathcal{M}/2 & E - \omega I & \mathcal{M}/2 \\ \hline 0 & 0 & 0 & \mathcal{M}/2 & E - 2\omega I \\ \hline & & & & \ddots \\ \hline \end{array} \end{array} \quad (7.51)$$

où E et \mathcal{M} sont des matrices dont l'ordre est déterminé par le nombre d'états atomiques non-perturbés, et \mathbb{I} est une matrice unitaire.

4.2 Fonction d'onde de l'électron projectile habillé par un champ laser

Nous allons passer maintenant à déterminer la fonction d'onde de l'électron projectile ("libre") en présence du champ laser. Nous travaillons dans la jauge de Coulomb, et nous utilisons les expressions (7.2) et (7.4) respectivement, pour le potentiel vecteur et le champ électrique associés au champ laser.

La fonction d'onde décrivant un électron "libre" en présence d'un champ de radiation électromagnétique représentée à l'approximation dipolaire par le potentiel vecteur $\vec{A}(t)$ s'obtient comme solution de l'équation de Schrödinger

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_0, t) = H_L \psi(\vec{r}_0, t), \quad (7.52)$$

où H_L est l'Hamiltonien de l'électron "libre" d'impulsion \vec{p} en présence du champ laser, c'est-à-dire

$$H_L = \frac{1}{2} \left(\vec{p} + \frac{\vec{A}(t)}{c} \right)^2. \quad (7.53)$$

7.4 États habillés par un champ laser

L'expression (7.52) prend alors la forme explicite

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_0, t) = \left[\frac{p^2}{2} + \frac{\vec{p} \cdot \vec{A}(t)}{c} + \frac{A^2(t)}{2c^2} \right] \psi(\vec{r}_0, t) \quad (7.54)$$

dans laquelle on peut éliminer le terme quadratique $A^2(t)$ de l'équation (7.54) à l'aide de la transformation unitaire usuelle

$$\psi(\vec{r}_0, t) = \exp \left[\frac{-i}{2c^2} \int_0^t A^2(\tau) d\tau \right] \chi(\vec{r}_0, t) . \quad (7.55)$$

On obtient pour $\chi(\vec{r}_0, t)$ la nouvelle équation

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{r}_0, t) = \left[\frac{p^2}{2} + \frac{\vec{p} \cdot \vec{A}(t)}{c} \right] \chi(\vec{r}_0, t) \quad (7.56)$$

équivalente à l'équation (7.54) en "jauge $\vec{A} \cdot \vec{p}$ ". Sa solution est aisément obtenue sous la forme [Volkov1935]

$$\chi_k(\vec{r}_0, t) = (2\pi)^{-3/2} \exp \left\{ i(\vec{k} \cdot \vec{r}_0 - E_k t - R_k \sin(\omega t)) \right\} , \quad (7.57)$$

avec

$$R_k = \alpha_0 \vec{\varepsilon} \cdot \vec{K} , \quad (7.58)$$

et le paramètre

$$\alpha_0 = \mathcal{E}_0 / \omega^2 \quad (7.59)$$

représente l'amplitude d'oscillation d'un électron dans le champ laser, et k est l'impulsion de l'électron projectile dont l'énergie est $E_k = k^2/2$. Il est néanmoins utile pour le développement de nos calculs d'introduire la fonction génératrice des fonctions de Bessel, à savoir

$$\exp(iz \sin(\omega t)) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(z) \exp(in\omega t) , \quad (7.60)$$

où J_n représente la fonction de Bessel d'ordre n . La fonction de Volkov non relativiste peut s'écrire alors

$$\chi_k(\vec{r}_0, t) = (2\pi)^{-3/2} \sum_{L=-\infty}^{+\infty} (-i)^L J_L(R_k) \exp \left\{ i \left(\vec{k} \cdot \vec{r}_0 - (E_k + L\omega)t \right) \right\} , \quad (7.61)$$

avec L s'interprète comme un nombre de photons émis ($L < 0$) ou absorbés ($L > 0$). Remarquons que l'influence du champ laser sur l'électron "libre" est caractérisée par le terme R_k , de telle sorte que l'interaction "laser-électron projectile" est d'autant plus importante que R_k est grand. Cette dernière expression contient le champ électromagnétique (champ extérieur) à tous les ordres et représente en ce sens la somme infinie d'une série perturbative dont les termes successifs tiennent compte de l'émission ou de l'absorption de photons par le champ laser.

5 Mise en œuvre dans les collisions assistées par un champ laser

5.1 Etats de la cible habillés par un champ laser

Nous considérons la collision avec entre un électrons et une cible atomique (T) en présence d'un champ laser. Nous allons décrire plus spécialement le cas d'une diffusion élastique au cours de laquelle l'atome cible, initialement dans son état fondamental, reste inchangé après l'interaction. Nous étendons ensuite notre étude au cas de l'excitation de la cible par impact d'électrons et de photons. Les équations régissant notre étude peuvent être écrites respectivement, pour le cas élastique et inélastique

$$e^-(E_{k_i}, \vec{k}_i) + T \xrightarrow{\text{Laser}(\hbar\omega, \vec{\epsilon})} e^-(E_{k_f}, \vec{k}_f) + T \quad (7.62)$$

et

$$e^-(E_{k_i}, \vec{k}_i) + T \xrightarrow{\text{Laser}(\hbar\omega, \vec{\epsilon})} e^-(E_{k_f}, \vec{k}_f) + T^* \quad (7.63)$$

où E_{k_i} (E_{k_f}) et \vec{k}_i (\vec{k}_f) représentent respectivement, les énergies cinétiques et les vecteurs d'onde de l'électron incident (diffusé), L est le nombre de photons échangés lors de la réaction entre le système électron-cible et le champ de radiation, et est caractérisé par sa fréquence ω . La conservation d'énergie s'écrit sous la forme

$$E_f + E_{k_f} = E_0 + E_{k_i} + L\hbar\omega, \quad (7.64)$$

où E_f et E_0 sont les énergies respectivement, des états initial et final de la cible étudiée.

Notons que notre problème principal consiste à obtenir une expression de la fonction d'onde initiale et finale de la cible habillée par un champ laser, valable à tous les ordres pour l'interaction entre la champ laser et les états de la cible atomique. Afin de simplifier

7.5 Mise en œuvre dans les collisions assistées par un champ laser

le problème, nous proposons d'introduire les opérateurs de projection orthogonale P et Q : P est le projecteur sur le sous-espace \mathcal{H}_P des états qui sont inclus exactement dans les calculs et sont traités de façon non-perturbative à l'aide de la théorie de Floquet présentée dans la section 4.1.2, et Q représente le projecteur sur le sous-espace \mathcal{H}_Q qui est le sous-espace complémentaire de \mathcal{H}_P . Ces opérateurs vérifient les relations suivantes

$$P^2 = P, Q^2 = Q, P + Q = 1, PQ = QP = 0, \quad (7.65)$$

L'équation de Schrödinger (7.6) peut être écrite sous la forme

$$i \frac{\partial}{\partial t} (P\Psi_n) = P(\mathcal{H}(t))P(P\Psi_n). \quad (7.66)$$

En utilisant la théorie de Floquet, on peut chercher alors des solutions de la forme

$$P\Psi_n(\vec{r}, t) = \exp\left(-\frac{i}{c}\vec{A}(t)\cdot\vec{R}\right) \exp(-i\varepsilon_n t) \sum_{m \in \mathcal{H}_P} \sum_{N=-\infty}^{+\infty} C_{mn}^N \exp(-iN\omega t) \psi_m(\vec{r}), \quad (7.67)$$

où les coefficients de Floquet C_{mn}^N et les pseudo-énergies ε_n s'obtiennent en résolvant numériquement le système (7.49).

Nous passons à présent à la détermination de la correction au premier ordre de la fonction d'onde $P\Psi_n$, en traitant de manière perturbative le couplage de tous les états du sous-espace \mathcal{H}_Q qui ne sont pas inclus dans le sous-espace \mathcal{H}_P . On obtient ainsi

$$\Psi_n = P\Psi_n + Q\Psi_n, \quad (7.68)$$

où la fonction d'onde $Q\Psi_n$ est solution de l'équation

$$i \frac{\partial}{\partial t} (Q\Psi_n) = Q(\mathcal{H}(t))P(P\Psi_n) \quad (7.69)$$

qui prend la forme explicite

$$\begin{aligned} Q\Psi_n(\vec{r}, t) &= \frac{i}{2} \exp\left(-\frac{i}{c}\vec{A}(t)\cdot\vec{R}\right) \exp(-i\varepsilon_n t) \sum_{m \in \mathcal{H}_P} \sum_{m' \in \mathcal{H}_Q} \sum_{N=-\infty}^{+\infty} M_{m'm} \frac{(C_{mn}^{N+1} - C_{mn}^{N-1})}{E_{m'} - \varepsilon_n - N\omega} \\ &\times \exp(-iN\omega t) \psi_{m'}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (7.70)$$

Finalement, la fonction d'onde habillée du $n^{\text{ième}}$ état de l'atome cible peut s'écrire expli-

citement sous la forme

$$\begin{aligned} \Psi_n(\vec{r}, t) = & \frac{i}{2} \exp\left(-\frac{i}{c} \vec{A}(t) \cdot \vec{R}\right) \exp(-i\varepsilon_n t) \sum_{m \in \mathcal{H}_P} \sum_{N=-\infty}^{+\infty} \left\{ C_{mn}^N \psi_m(\vec{r}) + \right. \\ & \left. + \sum_{m' \in \mathcal{H}_Q} M_{m'm} \frac{(C_{mn}^{N+1} - C_{mn}^{N-1})}{E_{m'} - \varepsilon_n - N\omega} \exp(-iN\omega t) \psi_{m'}(\vec{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (7.71)$$

Comme nous pouvons le constater, la fonction d'onde (7.71) est valable pour toutes les valeurs de fréquence du laser, même au voisinage immédiat des fréquences de transition atomique. Dans la suite, nous noterons Ψ_0 et Ψ_f respectivement, les états initial et final habillés par le champ laser.

5.2 Amplitude de diffusion

Le point de départ d'un calcul à tous les ordres de l'interaction champ laser-système est basé sur le formalisme de la matrice S . En tenant compte de l'interaction entre l'onde électromagnétique et les états atomiques impliqués dans le processus de collision, l'élément de la matrice S correspondant aux processus de diffusion élastique et inélastique en présence du champ laser s'écrit dans le cadre de la première approximation de Born

$$S_{el}^{B_1} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \chi_{k_f}(\vec{r}_0, t) \Psi_f(\vec{r}, t) | V_d(\vec{r}_0, \vec{r}) | \chi_{k_i}(\vec{r}_0, t) \Psi_0(\vec{r}, t) \rangle, \quad (7.72)$$

où \vec{r}_0 est la coordonnée de l'électron incident et \vec{r} représente les coordonnées des électrons liés. $\chi_{k_{i,f}}$ est la fonction d'onde de Volkov non-relativiste décrivant les états asymptotiques de l'électron "libre" (électrons incident et diffusé) en présence du champ laser et est donnée par l'expression (7.61). Les fonctions d'onde Ψ_0 et Ψ_f représentent les états initial et final habillés par le champ laser, et sont données par l'expression (7.71). Le terme de potentiel

$$V_d(\vec{r}_0, \vec{r}) = -\frac{Z}{r_0} + \sum_{j=1}^Z \frac{1}{r_{0j}} \quad (7.73)$$

correspond à l'interaction direct électron-atome, avec $r_{0j} = |r_0 - r_j|$. En effectuant une intégration sur la variable temporelle, on obtient

$$S_{f,0}^{B_1} = i(2\pi)^{-1} \sum_{L=-\infty}^{+\infty} \delta(E_{k_f} - E_{k_i} + E_f - E_0 - \ell\omega) f_{f,0}^{B_1,L}(\tilde{K}), \quad (7.74)$$

7.5 Mise en œuvre dans les collisions assistées par un champ laser

où $f_{f,0}^{B_1,L}$ est la première approximation de Born de l'amplitude de diffusion accompagnée du transfert de L photons et prend la forme suivante

$$f_{f,0}^{B_1,L}(\tilde{K}) = f_1(\tilde{K}) + f_2(\tilde{K}) + f_3(\tilde{K}), \quad (7.75)$$

avec

$$f_1(\tilde{K}) = i \sum_{k,k'} J_{L+k-k'}(R_k) \sum_{n \in \mathcal{H}_P} \sum_{m \in \mathcal{H}_P} C_{n,0}^{k',*} C_{m,f}^k f_{m,n}^{B_1}(\tilde{K}), \quad (7.76)$$

$$f_2(\tilde{K}) = i \sum_{k,k'} J_{L+k-k'}(R_k) \sum_{n' \in \mathcal{H}_Q} \sum_{n,m \in \mathcal{H}_P} M_{n',m}^* C_{n,0}^{k',*} \left[\frac{C_{m,0}^{k-1,*} + C_{m,0}^{k+1,*}}{2(E_{n'} - \varepsilon_0 + k\omega)} \right] f_{n,n'}^{B_1}(\tilde{K}) \quad (7.77)$$

et

$$f_3(\tilde{K}) = i \sum_{k,k'} J_{L+k-k'}(R_k) \sum_{n' \in \mathcal{H}_Q} \sum_{n,m \in \mathcal{H}_P} M_{n',m}^* C_{n,0}^k \left[\frac{C_{m,f}^{k-1,*} + C_{m,f}^{k+1,*}}{2(E_{n'} - \varepsilon_f + k\omega)} \right] f_{n',n}^{B_1}(\tilde{K}). \quad (7.78)$$

où R_k est défini par $R_k = \alpha_0 \vec{\varepsilon} \cdot \vec{K}$, $J_{L+k-k'}$ est la fonction de Bessel ordinaire d'ordre $L+k-k'$, $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ est le transfert d'impulsion ; les quantités $f_{m,n}^{B_1}(\tilde{K})$, $f_{n,n'}^{B_1}(\tilde{K})$ et $f_{n',n}^{B_1}(\tilde{K})$ sont les amplitudes de diffusion à la première approximation de Born correspondant aux transitions $n \rightarrow m$, $n' \rightarrow n$ et $n \rightarrow n'$ en absence du champ laser. Ces éléments de matrice peuvent être évalués comme

$$\begin{aligned} f_{m,n}^{B_1}(\tilde{K}) &= -\frac{2}{K^2} \langle \psi_m(\vec{r}) | \tilde{V}_d(\vec{K}, \vec{r}) | \psi_n(\vec{r}) \rangle \\ f_{n,n'}^{B_1}(\tilde{K}) &= -\frac{2}{K^2} \langle \psi_n(\vec{r}) | \tilde{V}_d(\vec{K}, \vec{r}) | \psi_{n'}(\vec{r}) \rangle \\ f_{n',n}^{B_1}(\tilde{K}) &= -\frac{2}{K^2} \langle \psi_{n'}(\vec{r}) | \tilde{V}_d(\vec{K}, \vec{r}) | \psi_n(\vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (7.79)$$

où l'opérateur \tilde{V}_d est donné par

$$\tilde{V}_d(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^Z \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) - Z, \quad (7.80)$$

Chapitre 7. Approches non-perturbatives pour la dynamique multiphotoniques

avec l'utilisation de la formule de Bethe [Joachain1983]

$$\int \exp(i\vec{K}\cdot\vec{r}_0) V_d(\vec{r}_0, \vec{r}) d\vec{r}_0 = \frac{4\pi}{K^2} \tilde{V}_d(\vec{K}, \vec{r}), \quad (7.81)$$

Notons que le premier terme f_1 (*cf.* expression (7.76)) ne tient en compte que de l'interaction du champ laser avec le système atomique dont les états appartiennent au sous-espace \mathcal{H}_P . Les termes f_2 f_3 donnés respectivement, par les expressions (7.77) et (7.78) prennent en compte du couplage des états de \mathcal{H}_P avec ceux du sous-espace complémentaire \mathcal{H}_Q , avec l'échange de L photons laser.

Les sommations sur les états du sous-espace \mathcal{H}_P qui apparaissent dans les équations (7.76)-(7.78) peuvent être effectuées exactement, puisque les états du sous-espace \mathcal{H}_P sont explicitement connus. Par contre, les sommations sur les états du sous-espace \mathcal{H}_Q s'avèrent difficiles voire impossible à calculer : les fonctions d'onde précises n'étant pas connues pour tous les états du spectre de la cible. Pour cela, il est utile d'utiliser l'approximation de fermeture [Byron1984] qui permet d'évaluer approximativement les amplitudes de diffusion f_2 et f_3

$$f_2(\tilde{K}) = i \sum_{k,k'} J_{L+k-k'}(R_k) \sum_{n,m \in \mathcal{H}_P} C_{n,0}^{k',*} [C_{m,0}^{k-1} + C_{m,0}^{k+1}] \\ \times \left\{ \frac{\langle \psi_n(\vec{r}) | (2\pi)^{-1} \mathcal{E}_0 \cdot \vec{R} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_0} V_d(\vec{K}, \vec{r}) | \psi_m(\vec{r}) \rangle}{2(\varpi_0 - D_0 + k\omega)} - \sum_{n' \in \mathcal{H}_P} \frac{M_{n',m}^*}{2(E_{n'} - \varepsilon_0 + k\omega)} f_{n,n'}^{B_1}(\tilde{K}) \right\} \quad (7.82)$$

et

$$f_3(\tilde{K}) = i \sum_{k,k'} J_{L+k-k'}(R_k) \sum_{n,m \in \mathcal{H}_P} C_{n,0}^{k'} [C_{m,f}^{k-1} + C_{m,f}^{k+1}] \\ \times \left\{ \frac{\langle \psi_m(\vec{r}) | (2\pi)^{-1} \mathcal{E}_0 \cdot \vec{R} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_0} V_d(\vec{K}, \vec{r}) | \psi_n(\vec{r}) \rangle}{2(\varpi_f - D_f + k'\omega)} - \sum_{n' \in \mathcal{H}_P} \frac{M_{n',m}}{2(E_{n'} - \varepsilon_f + k\omega)} f_{n,n'}^{B_1}(\tilde{K}) \right\}, \quad (7.83)$$

Dans ces expressions, $D_0 = \varepsilon_0 - E_0$, $D_f = \varepsilon_f - E_f$, ϖ_0 est la différence moyenne entre l'énergie d'un état intermédiaire et celle de l'état fondamental, c'est-à-dire l'énergie d'excitation moyenne [Francken1988], alors que ϖ_f est la différence moyenne entre l'énergie d'un état intermédiaire et celle de l'état final. Notons que dans les expressions (7.82) et (7.83),

7.5 Mise en œuvre dans les collisions assistées par un champ laser

nous avons considéré uniquement le cas d'états finaux et intermédiaires du sous-espace \mathcal{H}_P .

Dans le cas perturbatif, l'amplitude de diffusion qui est similaire à celle obtenue dans le cas non-perturbatif et est donnée par [Francken1988]

$$f_{f,0}^{B_1,L}(\tilde{K}) = \underbrace{J_L(R_K) f_{f,0}^{B_1}(\tilde{K})}_{\text{électronique}} + \underbrace{\frac{i}{2} \sum_{N=\pm 1} N J_{L-N}(R_k) \sum_m \left\{ \frac{M_{fm} f_{m,0}^{B_1}(\tilde{K})}{E_m - E_f + N\omega} + \frac{M_{m0} f_{f,m}^{B_1}(\tilde{K})}{E_m - E_0 + N\omega} \right\}}_{\text{atomique}} . \quad (7.84)$$

Le premier terme dans le membre de droite de l'équation (7.84) est appelé "électronique", et correspond à l'amplitude en négligeant l'interaction "laser-cible". Le second terme est appelé "atomique" car il rend compte de la distorsion de l'atome sous l'action du champ laser, c'est-à-dire l'effet d'habillage. Il correspond à l'amplitude de probabilité pour que le système atomique dans son état initial, absorbe L photons, puis subisse une interaction avec l'électron projectile qui le conduit dans un état final.

Finalement, la section efficace différentielle correspondant aux processus de collision élastique et inélastique accompagnés du transfert de L photons, à la première approximation de Born, s'obtient à l'aide de l'expression

$$\frac{d\sigma^L}{d\Omega} = \frac{k_f(L)}{k_i} |f_{f,0}^{B_1,L}(\tilde{K})|^2 . \quad (7.85)$$

5.3 Approximation de Kroll-Watson

L'approximation de Kroll-Watson [Kroll1973] peut être formulée de la façon suivante : (i) l'interaction laser-cible est négligée, (ii) l'énergie du photon est petite devant l'énergie cinétique de l'électron incident et (iii) la diffusion doit être non-résonante en absence du champ laser.

Dans cette approximation, la section efficace différentielle avec échange de L photons est liée à la section efficace différentielle en absence du champ laser $\frac{d\sigma^{FF}}{d\Omega}(\vec{\kappa}_i, \vec{\kappa}_f)$ (field-free) et s'exprime sous la forme

$$\frac{d\sigma^L}{d\Omega}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \frac{k_f(L)}{k_i} J_L^2(R_k) \frac{d\sigma^{FF}}{d\Omega}(\kappa_i, \kappa_f) , \quad (7.86)$$

où la section efficace différentielle en absence du champ laser est évaluée pour de nouvelles

Chapitre 7. Approches non-perturbatives pour la dynamique multiphotoniques

expressions des impulsions initiales κ_i et finales κ_f données par la relation [Kroll1973]

$$\vec{\kappa}_{i,f} = \vec{k}_{i,f} + L\omega \frac{\vec{\alpha}_0}{R_k}, \quad (7.87)$$

avec α_0 et R_k sont donnés par les relations (7.58) et (7.59).

Chapitre 8

Processus multiphotoniques dans les collisions assistées par un champ laser intense

1 Introduction

Lorsqu'un électron entre en collision avec une cible en présence d'un champ laser, l'électron peut gagner ou perdre son énergie à travers le processus de diffusion. Ce processus de gain ou de perte d'énergie $L\hbar\omega$ (L :entier) est appelé diffusion d'un électron assistée par un laser (Laser-Assisted Electron Scattering) (LAES) [Ehlotzky1998, Mason1993]. Les premières expériences réalisées dans ce contexte, ont été effectuées par Andrick *et al* en 1976 [Andrick1976], suivies par des mesures expérimentales de Weingartshofer *et al* [Weingartshofer1977] en 1977, où des transitions "libre-libre" ont été observées avec un laser à CO_2 de fréquence $\omega = 0.117 \text{ eV}$ et d'intensité $I_0 = 6 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$.

Dans ces expériences, la cible joue le rôle d'un spectateur, dont la présence permet à l'électron d'absorber ou d'émettre L photons. Néanmoins, le processus le plus intéressant se produit lorsque les interactions collisionnelles et radiatives sont importantes, de telle sorte que l'état interne de la cible puisse être modifié : on parle de l'excitation simultanée électron-photon (Simultaneous electron-photon excitation) (SEPE). La première observation expérimentale de ce processus impliquant l'absorption d'un seul photon a été réalisée par Mason et Newell [Mason1989, Mason1987] pour la diffusion électron-hélium en présence d'un champ laser à CO_2 , dont l'intensité est de l'ordre de 10^4 W/cm^2 . Pour le même système, Wallbank *et al* [Wallbank1988] ont rapporté une observation d'un signal SEPE

Chapitre 8. Processus multiphotoniques dans les collisions assistées par un champ laser intense

avec l'absorption à 4 photons avec un champ laser de l'ordre de 10^8 W/cm^2 . Plus tard, d'autres expériences ont été réalisées, mais elles étaient limitées à des intensités faibles.

La réalisation d'expériences relatives aux transitions multiphotoniques pose des problèmes considérables. Elle nécessite en effet une combinaison de techniques propres à l'étude des collisions atomiques (jets atomiques, faisceaux d'électrons, spectroscopies à haute résolution) avec une technologie optique avancée (lasers puissants) et une précision notamment au niveau de l'alignement et la synchronisation des trois faisceaux (électron, atome et laser). En dépit de ces difficultés, une série récente d'expériences "libre-libre" de LAES [DeHarak2011, Kanya2011, Kanya2010, Nehari2010] a pu être réalisée avec des lasers d'intensité $10^9 - 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et a rapporté l'observation de pics correspondant à l'absorption ou l'émission de L -photons. Néanmoins, le nombre de photons échangés a été limité à $L = \pm 2$, en raison du signal de LAES très faible pour des nombres de photons supérieurs.

Sur le plan théorique, des études récentes [Nathan2012, Dunseath2011, Sinha2011, Nehari2010] ont été effectuées, mais pour des intensités modestes du champ laser ($I_0 < 10^9 \text{ W/cm}^2$). Ces études ont montré un accord raisonnable avec les prédictions de l'approximation de Kroll-Watson [Kroll1973]. Toutefois, lorsque l'intensité du champ laser augmente, l'interaction laser-atome devient importante et l'approximation de Kroll-Watson n'est plus appropriée. Cette situation a été étudiée théoriquement par Byron et Joachain, où ils ont traité l'interaction laser-atome au premier ordre de la théorie des perturbations dépendantes du temps [Byron1984], alors que l'interaction électron-atome à la première approximation de Born. Dans ce contexte, un traitement non-perturbatif basé sur la théorie de Born-Floquet pour traiter l'interaction entre un champ laser et un atome dans un processus de diffusion à haute énergie d'électrons incidents, a été proposé par Faisal [Faisal1987] et développé par Dörr *et al* [Dorr1994] pour un système non-Hermitien. Du point de vue théorique, les approches non-perturbatives sont généralement requises, notamment quand l'intensité du champ laser augmente.

Les travaux théoriques récents [Nathan2012, Sinha2011, Nehari2010] sont basés sur des approches non-perturbatives, et ont été effectués pour étudier les transitions "libre-libre" durant la diffusion d'électrons lents sur des cibles atomiques en présence d'un champ laser de basse fréquence. D'autres études [Dunseath2011, Bhattacharyya1999] dont le nombre reste limité ont étudié le processus d'excitation simultanée électron-photon en présence d'un laser à CO_2 . Ces études ont été toutefois restreintes à des intensités lasers modestes ($10^7 \leq I_0 < 10^9 \text{ W/cm}^2$) avec des fréquences loins d'une fréquence de transition atomique. Alors que l'observation des processus multiphotoniques exige généralement des lasers de

hautes intensités.

La limite de ces études récentes à des intensités modestes du champ laser, nous a motivé d'investir l'étude de ces processus à des champs laser intenses avec des fréquences correspondent à celles des transitions atomiques. En se basant alors sur le traitement non-perturbatif présenté au chapitre 7. Nous allons étudier, dans un premier temps, les transitions "libre-libre" (free-free) pour le système électron-hélium, dans son état fondamental, assisté par un champ laser intense de l'ordre de $I_0 = 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Dans ce contexte, nous étudierons l'effet de "l'habillage" de la cible par le champ laser intense sur les sections efficaces différentielles (DCS) de LAES. L'effet des différentes géométries du champ laser vis-à-vis de l'électron projectile sera traité également. Finalement, une extension au cas de l'excitation résonante de l'hélium sera ensuite donnée, avec une analyse des phénomènes de résonance dans LAES.

2 Mise en œuvre

L'étude porte spécifiquement sur la diffusion élastique et l'excitation résonante de l'hélium cible dans les collisions assistées par un champ laser intense. Le choix de l'hélium comme cible repose sur la simplicité de ce système atomique où la structure fine de l'atome étant négligée. Cette propriété permet de simplifier grandement l'analyse des résultats. Nous présentons dans la suite, les états atomiques de l'hélium, en absence et en présence du champ laser.

2.1 Etats atomiques de l'hélium en absence du champ laser

Pour mettre en œuvre notre traitement basé sur une méthode de Floquet, la première étape concerne le choix des états non-perturbés (field-free) de la cible. Dans ce travail, nous considérons un sous-espace \mathcal{H}_P contenant six états singulets de l'hélium : 1^1S , 2^1S , 2^1P , 3^1S , 3^1D et 3^1P , dont les énergies utilisées sont obtenues par [Joachain1983, Byron1975] et rapportées dans le tableau 8.1. Ces valeurs sont comparées, d'une part, avec les valeurs les plus précises [Drake2006] disponibles dans la littérature, et d'autre part, avec les énergies obtenues à l'aide du *package CIV3* [Hibbert1975] et qui ont été utilisées récemment dans un calcul basé sur la méthode de Floquet R-matrice [Dunseath2011]. La comparaison montre un accord excellent avec les valeurs exactes [Drake2006], confirmant ainsi la qualité de des états utilisés dans nos calculs.

Les fonctions d'onde non-perturbées auxquelles nous avons eu recours, ont été obte-

Chapitre 8. Processus multiphotoniques dans les collisions assistées par un champ laser intense

Tableau 8.1 – Energies en (*u.a.*) des états sinuglets de l'hélium en absence du champ laser. Nos valeurs utilisées sont comparées avec les valeurs exactes des énergies non-relativistes prises du chapitre 11 de [Drake2006], ainsi qu'avec les énergies utilisées par Dunseath *et al* [Dunseath2011] dans leurs calculs avec la méthode de Floquet R-matrice.

Etats	nos calculs	Dunseath <i>et al</i> [Dunseath2011]	valeurs exactes [Drake2006]
$1s^2 \ 1^1S$	-2.90356	-2.89877	-2.90372
$1s2s \ 2^1S$	-2.14593	-2.14557	-2.14597
$1s2p \ 2^1P$	-2.12381	-2.12270	-2.12384
$1s3s \ 3^1S$	-2.06203	-2.06061	-2.06127
$1s3d \ 3^1D$	-2.05560	-2.05558	-2.05562
$1s3p \ 3^1P$	-2.05512	-2.05452	-2.05515

nues par Byron et Joachain [Joachain1983, Byron1975] : elles ont été utilisées dans de nombreuses études de LAES [Makhoute2013, Makhoute2012, Makhoute2010, Khalil1998, Francken1988]. Celles-ci sont données sous forme analytique. Pour l'état fondamental, nous avons utilisé la fonction d'onde

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_0(\vec{r}_1)\phi_0(\vec{r}_2), \quad (8.1)$$

où l'orbitale $\phi_0(\vec{r})$ est donnée par

$$\phi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \mathcal{R}_0^{He}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (Ae^{-\alpha r} + Be^{\beta r}), \quad (8.2)$$

et $\mathcal{R}_0^{He}(r)$ est la fonction radiale définie par les paramètres : $A = 2.60505$, $B = 2.08144$, $\alpha = 1.41$ et $\beta = 2.61$. Pour l'état 2^1S , nous avons choisi la fonction d'onde

$$\psi_{2^1S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C[u_1(\vec{r}_1)u_2(\vec{r}_2) + u_1(\vec{r}_2)u_2(\vec{r}_1)], \quad (8.3)$$

où

$$u_1(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} C_1 e^{-2r} \quad (8.4)$$

et

$$u_2(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} C_2 (e^{-\tau_1 r} - S r e^{-\tau_2 r}), \quad (8.5)$$

avec les valeurs de ces paramètres : $C=0.705226$, $C_1 = 5.656854$, $C_2 = 0.619280$, $\tau_1 = 0.865$, $\tau_2 = 0.522$ et $S=0.432785$.

Les états 2^1P and 3^1P sont représentés par les fonctions d'onde :

$$\psi_{n^1P}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{1s}(Z_i, \vec{r}_1) \psi_{npm}(Z_0, \vec{r}_2) + \psi_{1s}(Z_i, \vec{r}_2) \psi_{npm}(Z_0, \vec{r}_1) \right], \quad (8.6)$$

où ψ_{1s} et ψ_{npm} sont des fonctions d'onde hydrogénoïdes correspondant respectivement, aux états $1s$ et npm avec les charges effectives $Z_i = 2$ et $Z_0 = 1$, l'indice n pouvant prendre les valeurs 2 et 3. Or, afin de pouvoir inclure exactement tous les états intermédiaires ayant un nombre quantique principal $n \leq 3$, nous avons besoin également des fonctions d'onde décrivant les états 3^1S et 3^1D . Pour l'état 3^1S , la fonction d'onde s'écrit sous la forme

$$\psi_{3^1S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N [u_1(\vec{r}_1) u_3(\vec{r}_2) + u_1(\vec{r}_2) u_3(\vec{r}_1)], \quad (8.7)$$

où $u_1(\vec{r})$ est donnée par (8.4), et

$$u_3(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tilde{N} [e^{-\sigma_1 r} - \Gamma r e^{-\sigma_2 r} + \Lambda r^2 e^{-\sigma_3 r}]. \quad (8.8)$$

avec $N=0.512410$, $\tilde{N} = 0.456615$, $\sigma_1 = 0.331$, $\sigma_2 = 0.464$, $\sigma_3 = 0.330$, $\Gamma = 0.932435$, et $\Lambda = 0.0038820$.

Finalement, nous avons utilisé pour décrire l'état 3^1D , la fonction d'onde ψ_{3^1D} donnée par

$$\psi_{3^1D}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_{1s}(Z_i, \vec{r}_1) \psi_{3dm}(Z_0, \vec{r}_2) + \psi_{1s}(Z_i, \vec{r}_2) \psi_{3dm}(Z_0, \vec{r}_1) \right], \quad (8.9)$$

où ψ_{1s} et ψ_{3dm} sont des fonctions d'onde hydrogénoïdes correspondant respectivement, aux charges effectives $Z_i = 2$ et $Z_0 = 1$.

2.2 Etats atomiques de l'hélium en présence du champ laser

Nous considérons au cours de ce travail des lasers monomodes, monochromatiques, linéairement polarisés et spatialement homogène. Nous considérons en particulier des lasers couvrant le spectre infrarouge à savoir : lasers infrarouge moyen (midinfrared) ($\hbar\omega=0.354$ eV), *Nd:YAG* ($\hbar\omega=1.17$ eV) et *Sapphir Ti* ($\hbar\omega=1.56$ eV). Nous considérerons, plus par-

Chapitre 8. Processus multiphotoniques dans les collisions assistées par un champ laser intense

ticulièrement, dans ce travail la gamme des intensités correspondant à 10^8 - 10^{13} W/cm^2 , et le domaine d'énergies d'électrons incidents 50-500 eV .

Il résulte de ces choix que le processus de collision sera contrôlé par une série de temps caractéristique que nous reprenons ci-dessous :

- Temps de collision : $\tau_{coll} \leq 10^{-16}$ s .
- Période du laser : 10^{-15} $s \leq \frac{2\pi}{\omega} \leq 10^{-13}$ s .
- Temps de réponse de l'atome : $\tau_{rep} > 10^{-13}$ s .
- Temps de vie radiatif des états atomiques : $\tau_{rad} \approx 10^{-8}$ s .

Comme nous pouvons le constater, le temps de collisions peut être comparable à la période du laser, néanmoins, il est inférieur de plusieurs ordres de grandeur aux temps caractéristique du système. En revanche, le temps de vie radiatif des états atomiques est nettement plus long que le période du laser ainsi que le temps de collision. Il en résulte que le processus d'émission spontanée pourra, en général, être négligé dans la description des processus de collisions assistées.

Notons que, selon l'intensité du champ électromagnétique, le couplage laser-cible peut modifier de façon notable l'état de la cible en induisant simultanément un déplacement et un élargissement des niveaux d'énergie. Pour tenir compte de ces effets, l'emploi de techniques non-perturbatives pour traiter ce couplage est nécessaire. Nous avons choisi pour cela, la méthode de Floquet présentée au chapitre 7, dont l'Hamiltonien (*cf.* l'expression 7.51) est une matrice infinie dont les éléments associés ne dépendent pas du temps. Cette matrice infinie doit être tronquée de telle sorte que cela se justifie du point de vue physique. Notons que, tronquer la matrice de Floquet dépend du choix de l'intensité et de la fréquence du laser. Le nombre de blocs de Floquet augmente quand la fréquence du laser diminue et/ou l'intensité du champ laser augmente. Dans ce contexte, plusieurs tests de convergence des pseudo-énergies ont été effectués en faisant varier le nombre de bloc de la matrice de Floquet (7.51) selon les paramètres caractérisant le champ laser.

Après plusieurs tests de convergence, nous avons vérifié que nos calcul effectués par exemple avec un laser d'intensité $I_0 = 10^{11}$ W/cm^2 et de fréquence $\hbar\omega = 1.17$ eV , convergent à partir de 11 composantes provenant de la décomposition de la fonction d'onde en série de Floquet-Fourier (*cf.* équation (7.47)) : c'est-à-dire de $n = -5$ à $n = 5$. Ce qui correspond à une matrice de Floquet de 5 blocs, dont la diagonalisation donne 66 pseudo-énergies. Néanmoins, seuls 6 états ont un sens physique (voir chapitre 7, section 4.1.2). Nous reportons dans la tableau 8.2 une comparaison des énergies non-perturbées avec les pseudo-énergies de Floquet pour différentes intensités du champ laser *Nd - YAG* $I_0 = 10^{11}$ - 10^{13} W/cm^2 . Comme nous pouvons l'observer, la présence du champ laser modifie notablement les états

de l'hélium dans cette gamme d'intensité.

Tableau 8.2 – Comparaison des énergies en (*u.a*) non-perturbées avec les pseudo-énergies de Floquet pour différentes intensités du champ laser *Nd – YAG*.

Etats	énergies non-perturbées	pseudo-énergies $I_0 = 10^{11} \text{ W/cm}^2$	pseudo-énergies $I_0 = 10^{12} \text{ W/cm}^2$	pseudo-énergies $I_0 = 10^{13} \text{ W/cm}^2$
$1s^2 \ 1^1S$	-2.90356486	-2.90356525	-2.90356874	-2.90360381
$1s2s \ 2^1S$	-2.14593899	-2.14575858	-2.14604948	-2.14178696
$1s2p \ 2^1P$	-2.12381477	-2.12428558	-2.12714193	-2.12848925
$1s3s \ 3^1S$	-2.06203601	-2.06171038	-2.06005169	-2.06457509
$1s3d \ 3^1D$	-2.05560455	-2.05540485	-2.05756346	-2.05578917
$1s3p \ 3^1P$	-2.05512679	-2.05536134	-2.05337377	-2.04268153

2.3 Géométrie de collision

La géométrie du champ laser vis-à-vis de la direction de l'électron projectile joue un rôle important sur LAES [Jaron1997]. Nous analysons le comportement des DCS pour les différentes géométries illustrées en figure 8.1. Nous représentons en figure 8.1-a) la géométrie linéaire correspondant au cas où le champ électrique associé au champ laser est parallèle au transfert d'impulsion \vec{K} (**G1**). La figure 8.1-b) correspond à la géométrie où le champ laser est parallèle à la direction de l'électron diffusé \vec{k}_f (**G2**). La figure 8.1-c) correspond finalement, à la géométrie où la champ est perpendiculaire à la direction incident de l'électron \vec{k}_i (**G3**).

Les principaux éléments pour décrire les LAES étant précisés, nous allons à présent passer à la présentation et l'analyse des résultats issus du traitement non-perturbatif présenté au chapitre 7.

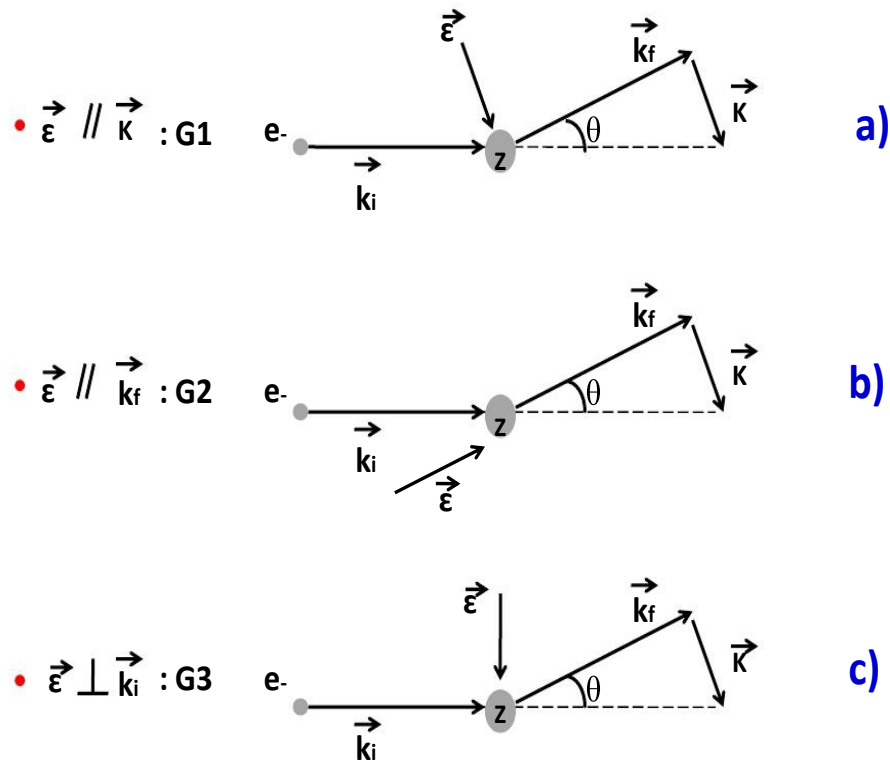


Figure 8.1 – Géométrie de collision électron-atome en présence d'un champ laser polarisé linéairement.

a) $\vec{\epsilon} \parallel \vec{K}$: (G1),

b) $\vec{\epsilon} \parallel \vec{k}_f$: (G2),

c) $\vec{\epsilon} \perp \vec{k}_i$: (G3).

L'angle θ est l'angle de diffusion, \vec{k}_i représente l'impulsion de l'électron incident, tandis que \vec{k}_f définit l'impulsion de l'électron diffusé.

3 Résultats et discussion

Nous allons présenter les résultats qui concernent l'étude de la diffusion d'électrons incidents par des cibles d'hélium en présence d'un champ laser intense. Nous sommes amenés à discuter et analyser le comportement et les variations de la DCS correspondant aux processus de collision élastique et inélastique en fonction de différents paramètres caractérisant le système étudié : l'énergie de l'électron incident E_{k_i} , l'angle de diffusion θ , l'intensité du champ laser I_0 , sa fréquence ω et le nombre de photons laser L échangés lors des réactions (7.62) et (7.64).

3.1 Transitions "libre-libre" dans LAES

Dans ce paragraphe, notre étude porte spécifiquement sur les transitions "libre-libre" dans LAES, et dans lesquelles l'atome d'hélium reste inchangé après la collision selon la réaction (7.62) (diffusion élastique).

Pour cela nous présentons en figure 8.2 le rapport $(d\sigma^L/d\Omega)/(d\sigma^{FF}/d\Omega)$ entre les DCS en présence du champ laser ($d\sigma^L/d\Omega$) "free-free"¹, et en absence du champ laser ($d\sigma^{FF}/d\Omega$) "field-free"², sur un intervalle d'énergies d'électrons incidents 50-500 eV. Ces résultats sont présentés pour l'émission d'un photon et deux photons ($L=-1,-2$), avec un laser *Nd : YAG* ($\hbar\omega=1.17$ eV) d'intensité $I_0=5.6 \cdot 10^9$ W/cm². Le champ laser est pris parallèle à la direction de l'électron diffusé (géométrie **G2**) (cf. figure 8.1-b)) faisant un angle de diffusion $\theta = 135^\circ$.

Dans cette figure, nous comparons nos calculs complets non-perturbatifs (cf. équation 7.75) avec les mesures récentes de DeHarak *et al* [DeHarak2011]. Nous reportons également sur la même figure les calculs basés sur l'approximation de Kroll-Watson effectués par ces auteurs et ayant été ajustés avec leur mesures expérimentales [DeHarak2011]. Les auteurs ont multiplié leurs résultats théoriques par un facteur $\mathcal{R} = 0.27$ qui dépend du profil du faisceau laser. Ce facteur tient compte du recouvrement entre les trois faisceaux (laser, électron et cible) dans la région d'interaction. Afin de mener une comparaison cohérente avec leurs résultats, nous avons également multiplié nos résultats dans la figure 8.2 par le même facteur. Les mesures expérimentales "libre-libre" indiquent l'observation d'un maximum localisé autour de l'énergie de l'électron incident 300 eV correspondant à l'émission d'un photon $L = -1$ et estimé à une valeur de $(d\sigma^{L=-1}/d\Omega)/(d\sigma^{FF}/d\Omega)=0.337$. cette observation est en excellent accord avec nos prédictions théoriques.

Afin d'étudier qu'elle sera l'influence de l'intensité du champ laser sur les transitions "libre-libre" dans LAES, nous proposons en figure 8.3 une étude similaire, mais pour un laser plus intense, $I_0=10^{11}$ W/cm². Des oscillations sont clairement observées dans le rapport $(d\sigma^L/d\Omega)/(d\sigma^{FF}/d\Omega)$ pour $L = -1$ et -2 . Afin de comprendre l'origine de cette structure, nous présentons sur la même figure, les résultats issus d'un calcul basé sur l'approximation KWA pour laquelle le rapport est proportionnelle à la fonction $J_L^2(\vec{\mathcal{E}}_0 \cdot \vec{K}/\omega^2)$ (cf. expression (7.86)). Il est clair que la fonction de Bessel est responsable de ces oscillations. Cette dernière provient de la fonction d'onde de Volkov (cf. équation (7.61)) qui

1. Les DCS "free-free" sont évaluées à l'aide d'un calcul non-perturbatif complet de l'amplitude de diffusion donnée par l'équation (7.75).

2. Les DCS "field-free" sont évaluées pour l'électron diffusé à l'aide de l'approximation de Kroll-Watson (cf. expression 7.86).

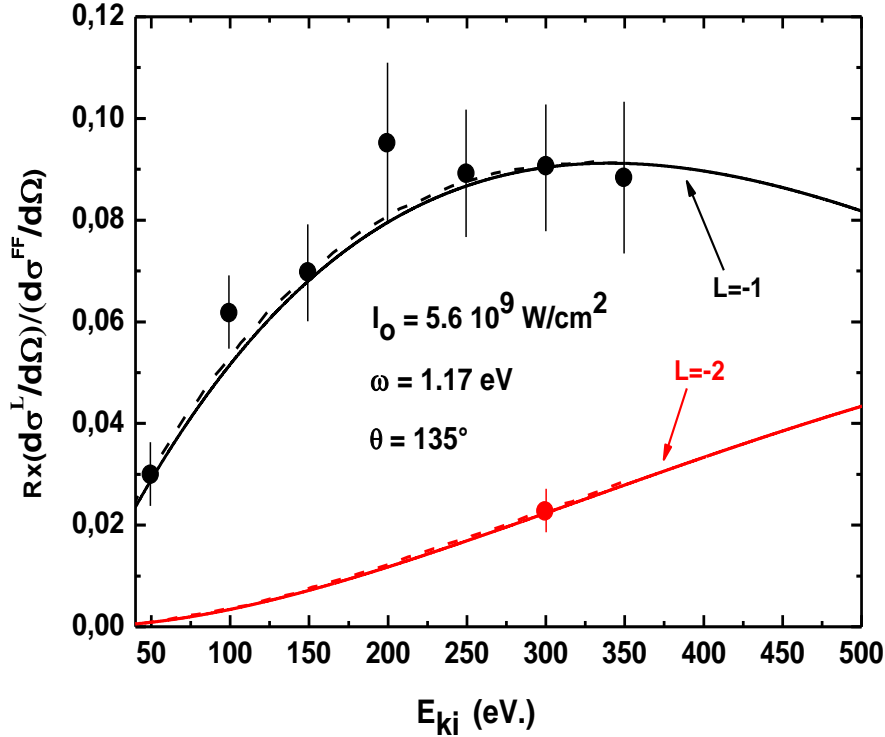


Figure 8.2 – Rapport $R \times (d\sigma^L/d\Omega)/(d\sigma^{FF}/d\Omega)$ en fonction de l'énergie de l'électron incident E_{k_i} . L'angle de diffusion est $\theta = 135^\circ$, et le champ laser est pris parallèle à la direction de l'électron diffusé \vec{k}_f (géométrie **G2**). Les résultats sont présentés pour un laser *Nd – YAG* de fréquence $\hbar\omega = 1.17$ eV et d'intensité $I_0 = 5.9 \cdot 10^9$ W/cm². Le paramètre $R = 0.27$ (cf. texte).

Les courbes en noir et en rouge correspondent respectivement, à l'émission d'un seul photon $L = -1$ et deux photons $L = -2$:

Traits pleins : nos calculs non-perturbatifs complets (7.75).

Tirets : approximation Kroll-Watson ajusté par les mesures expérimentales de [DeHarak2011].

Cercles pleins : mesures expérimentales de DeHarak *et al* avec les erreurs bars [DeHarak2011].

traduit l'effet du champ laser sur l'électron "libre". Du point de vue physique, les oscillations peuvent être liées à la composante oscillante de la vitesse de l'électron, et par suite de l'énergie de l'électron durant la diffusion.

Dans la figure 8.3, la comparaison entre le calcul non-perturbatif et celui basé sur l'approximation KWA est surprenante : en effet, les deux calculs coïncident complètement, alors qu'à cette intensité l'effet d'habillage des états atomiques, non pris en compte par l'approximation KWA, doit être important. Il est appaît donc qu'à cet angle de diffusion, l'effet d'habillage peut être négligé pour cette intensité du champ laser. Pour élargir cette discussion, nous reportons en figure 8.4 le rapport $(d\sigma^L/d\Omega)/(d\sigma^{FF}/d\Omega)$ pour la même intensité mais pour l'angle de diffusion $\theta = 0.2^\circ$. Dans cette géométrie, le calcul complet

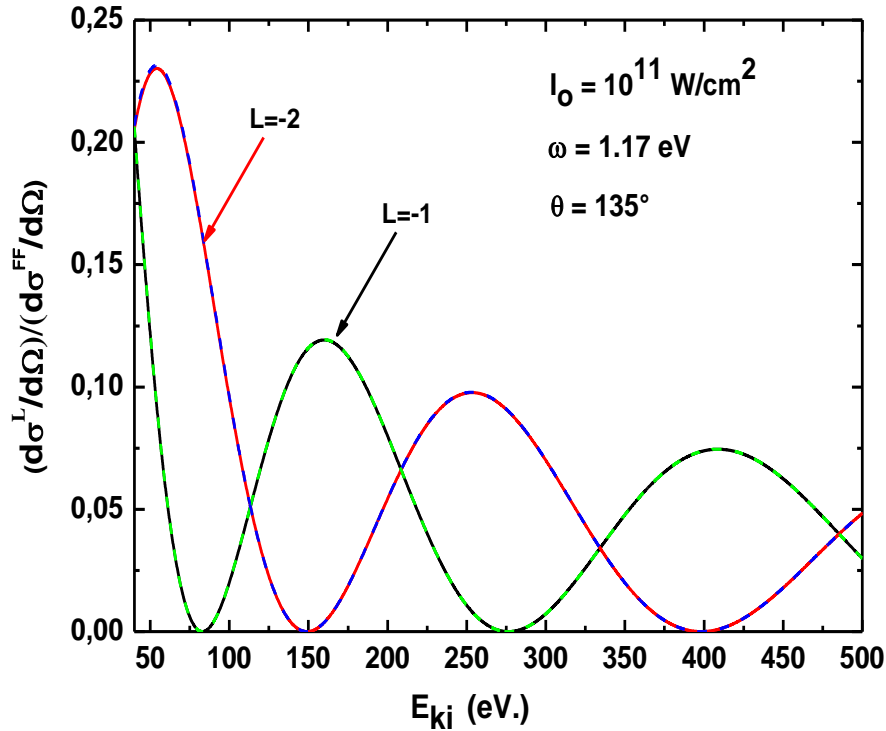


Figure 8.3 – Semblable à la figure 8.2, mais pour un champ laser plus intense, $I_0 = 10^{11} \text{ W/cm}^2$. Les courbes en traits pleins : nos calculs non-perturbatifs complets (7.75), les courbes en tirets : nos calculs à l'aide de l'approximation de Kroll-Watson (7.86).

non-perturbatif fait disparaître les oscillations, avec la présence d'un pic localisé autour de $E_{k_i} = 100 \text{ eV}$ pour $L = -1$, et autour de 60 eV pour $L = -2$. Par contre, les résultats issus de l'approximation KWA décroissent de façon monotone. De plus, la comparaison entre les deux calculs montrent un désaccord très important : les $d\sigma^{L=-1,-2}/d\Omega$ basées sur le calcul complet étant beaucoup plus grandes que celles basées sur KWA. Ceci pose la question de l'influence de l'interaction laser-cible, notamment à petits angles de diffusion.

Dans le but de mettre en évidence l'effet de "l'habillage" sur LAES, nous présentons en figure 8.5, les DCS en fonction de l'angle de diffusion θ pour une énergie de l'électron incident $E_{k_i} = 300 \text{ eV}$ et un laser d'intensité $I_0 = 10^{11} \text{ W/cm}^2$ et de fréquence $\hbar\omega = 1.17 \text{ eV}$. Les résultats sont présentés pour l'absorption et l'émission d'un seul photon $L = 1, -1$, et pour les trois géométries du champ laser vis-à-vis de la direction de l'électron projectile (*cf.* figure 8.1).

Les résultats complets non-perturbatifs (trait noir), sont comparés à ceux obtenus respectivement, avec un traitement perturbatif (trait rouge) basé sur la théorie des per-

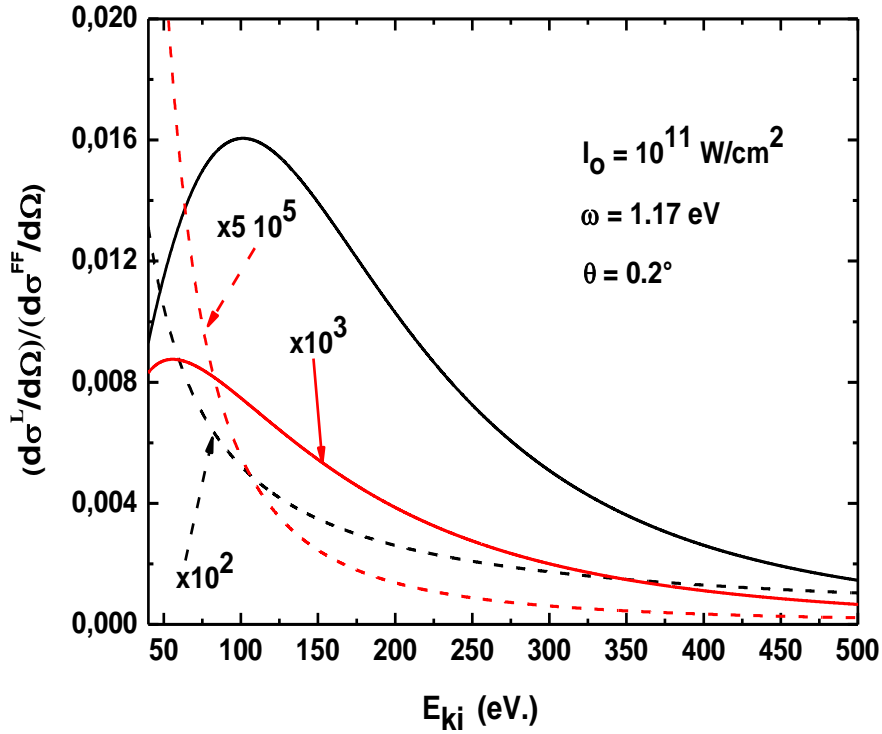


Figure 8.4 – Semblable à la figure 8.3, mais pour un angle de diffusion $\theta = 0.2^\circ$.

turbations dépendantes du temps (*cf.* expression (7.84)) et à l'aide d'un calcul basé sur l'approximation KWA (trait bleu) où l'effet d'habillage de la cible est négligé. Un excellent accord est observé entre les résultats complets perturbatifs et non-perturbatifs. Nous explorerons néanmoins dans la suite, la limite de validité de cette approche perturbative. Par contre, la comparaison avec les résultats issus de la KWA montre une différence importante aux petits angles de diffusion. Cette différence peut être expliquée à partir de l'amplitude de diffusion (*cf.* expression (7.84)) issue de l'image de la théorie de perturbations dépendantes du temps. En effet, le terme "atomique" qui décrit l'effet d'habillage dans l'expression (7.84) est inversement proportionnel au module carré du transfert d'impulsion $K^2 = k_i^2 + k_f^2 + 2k_i k_f \cos \theta^3$, et donc aux petits angles de diffusion la contribution de l'interaction laser-cible devient importante. Cette contribution domine les DCS pour les trois géométries du champ laser. Les résultats montrent également que les DCS sont similaires pour l'absorption ($L = 1$) et l'émission ($L = -1$) d'un photon. Néanmoins, cette déduction dépend fortement du choix de la géométrie de collision. En effet, pour les

3. Cette proportionnalité provient des amplitudes de transition en absence du champ laser (*cf.* expression (7.79))

géométries **G1** et **G3** les résultats montrent une syémtrie entre les deux processus, alors qu'une asymétrie est observée dans la géométrie **G2**. Cette symétrie peut être expliquée à partir de l'image de la fonction de Bessel. En effet, pour un nombre de photon L échangé faible et à basse fréquence, on peut écrire $k_f(L) \simeq ki$, ce qui vaut dire que la dépendance en L dans l'argument de la fonction de Bessel est négligée. Ceci permet d'écrire

$$J_{-L}(R_k) \simeq (-1)^L J_L(R_k) \quad (8.10)$$

c'est-à-dire,

$$f_{1^1S,0}^{B_1,-L}(\vec{K}) \simeq (-1)^{-L} f_{1^1S,0}^{B_1,L}(\vec{K}) . \quad (8.11)$$

En outre, la DCS montre deux minima distincts, notés m_1 et m_2 pour la géométrie **G2** et **G3**, alors un seul minima existe pour **G1**. Bien que tous les deux correspondent à une valeur de l'angle de diffusion pour laquelle la section efficace est nulle, il est important de noter que l'origine de ces annulations est différente : pour les minima notés m_1 , ceux-ci apparaissent aux angles pour lesquels le produit scalaire $\vec{E}_0 \cdot \vec{K}$ est nul. Cette condition n'est vérifiée pour la géométrie **G2** et **G3**, et la localisation des minima est donnée par les équations respectivement, pour **G2** et **G3**

$$k_f - k_i \cos \theta = 0 \quad (8.12)$$

et

$$k_f \sin \theta = 0 . \quad (8.13)$$

A la limite des basses fréquences, la solution de l'équation (8.12) (géométrie **G2**) est approximativement donnée aux petits angles de diffusion par

$$\theta \simeq \sqrt{\frac{L\omega}{E_{k_f}}} . \quad (8.14)$$

Ce résultat nous permet de prédire l'existence de minima dans les courbes d'absorption. Il montre également une disymétrie importante entre les deux processus stimulés puisque pour l'émission ($L < 0$), la condition (8.14) ne peut pas être vérifiée.

Les minima de type m_2 apparaissent pour toutes les géométries et correspondent à l'annulation des DCS suivant la condition : $f_1(\vec{K}) + f_2(\vec{K}) + f_3(\vec{K}) = 0$, où les termes f_1 , f_2 et f_3 sont donnés respectivement, par les expressions (7.76), (7.77) et (7.78). Ces minima proviennent du fait que les amplitudes $f_2(\vec{K})$ et $f_3(\vec{K})$ changent de signe et compensent

Chapitre 8. Processus multiphotoniques dans les collisions assistées par un champ laser intense

la contribution du terme f_l produisant ainsi des interférences destructives observées dans les DCS.

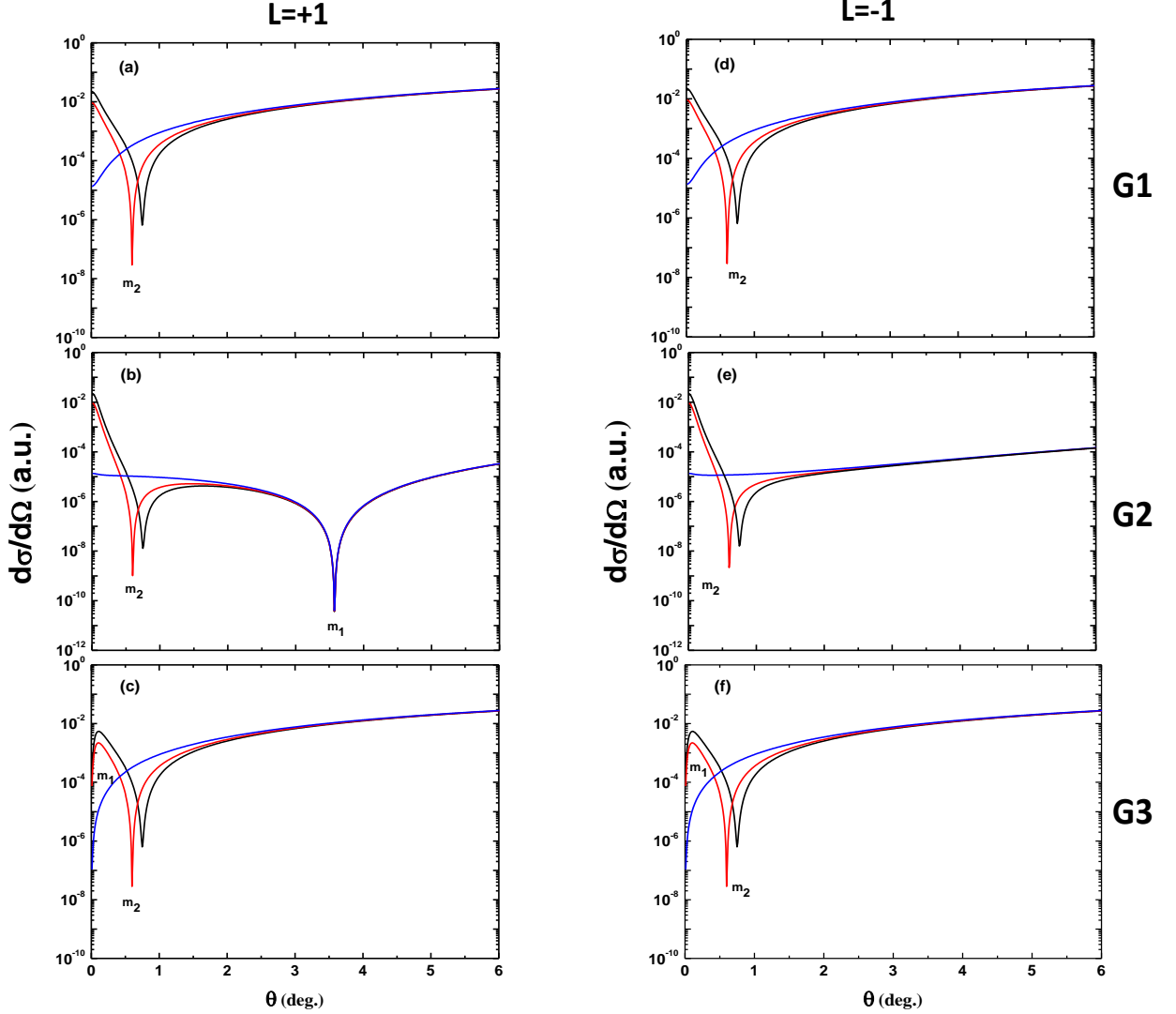


Figure 8.5 – Sections efficaces différentielles en fonction de l'angle de diffusion θ pour l'échange de $L = \pm 1$ photon et pour différentes géométries de collision. L'énergie incidente de l'électron est $E_{k_i} = 300$ eV, l'intensité du champ laser : $I_0 = 10^{11}$ W/cm² et l'énergie du photon : $\hbar\omega = 1.17$ eV.

a), b) et c) : absorption d'un seul photon $L = +1$.

d), e) et f) : émission d'un seul photon $L = -1$.

a) et d) : $\vec{\epsilon} \parallel \vec{K}$ (géométrie **G1**)

b) et e) : $\vec{\epsilon} \parallel \vec{k}_f$ (géométrie **G2**)

c) et f) : $\vec{\epsilon} \perp \vec{k}_i$ (géométrie **G3**).

Trait noir : résultats complets non-perturbatifs obtenus à l'aide de l'expression (7.75). Trait rouge : résultats perturbatifs (7.84). Trait bleu : résultats obtenus à l'aide de l'approximation KWA où l'effet de l'habillage de la cible est négligé.

En conclusion, l'absence des minima m_1 induit une asymétrie marquée entre l'absorption et l'émission quand la polarisation du champ est parallèle à la direction de l'électron diffusé \vec{k}_f (géométrie **G2**). Cette différence provient de la condition $\vec{\epsilon} \cdot \vec{K} = 0$ qui ne peut pas être vérifiée dans le cas d'émission pour des raisons cinématiques liées à l'expression (8.14). Par contre, indépendamment du processus et de la géométrie considérée, la présence des minima de type m_2 dû aux interférences destructives entre l'amplitude f_1 et les amplitudes f_2 et f_3 apparaît systématiquement pour les trois géométries.

Nous allons à présent passer à l'étude de l'influence de la géométrie du champ laser d'intensité $I_0 = 10^{12} \text{ W/cm}^2$ sur LAES. A cette intensité, l'effet peut se manifester par des oscillations dans les DCS suivant la polarisation du champ laser vis-à-vis de la direction de l'électron projectile. Pour cela, nous présentons en figure 8.6 la variation des DCS du processus LAES accompagné du transfert de $L=0,1$ et 2 photons, et pour les trois géométries de la polarisation du champ laser. Les résultats non-perturbatifs montrent des oscillations qui dépendent considérablement de la géométrie de collision. En effet, dans le cas parallèle (c'est-à-dire les géométries **G1** et **G2**), les oscillations sont importantes notamment dans l'intervalle des angles intermédiaires, et l'enveloppe des DCS diminue avec l'angle de diffusion. En revanche, dans le cas perpendiculaire (géométrie **G3**), les oscillations deviennent importantes pour des petits et des grands angles de diffusion, et l'enveloppe augmente à partir de l'angle $\theta=90^\circ$. Comme nous l'avons expliqué auparavant, la fonction de Bessel $J_L(\alpha_0 \vec{\epsilon} \cdot \vec{K})$ qui apparaît dans les amplitudes de diffusion (7.76), (7.77) et (7.78) est responsable de ces structures oscillantes.

Mathématiquement, l'argument de la fonction de Bessel $J_L(\alpha_0 \vec{\epsilon} \cdot \vec{K})$ augmente avec l'angle de diffusion θ en fixant l'amplitude $\alpha_0 = \mathcal{E}_0/\omega^2$, l'énergie incidente de l'électron E_{k_i} et le nombre de photons L échangés. En effet, dans le cas parallèle, l'argument prend les formes suivantes respectivement, pour les géométries **G1** et **G2**

$$\vec{\epsilon} \cdot \vec{K} = (1 - \cos \theta)(2k_i^2 + 2L\omega) , \quad (8.15)$$

et

$$\vec{\epsilon} \cdot \vec{K} = -(1 - \cos \theta)k_i - 2\frac{L\omega}{k_i} , \quad (8.16)$$

alors que dans le cas perpendiculaire, **G3**, l'argument devient

$$\vec{\epsilon} \cdot \vec{K} = \sin(\theta)\left(k_i + \frac{L\omega}{k_i}\right) . \quad (8.17)$$

Cela permet de dire que : pour une géométrie parallèle, l'argument de la fonction de Bessel

Chapitre 8. Processus multiphotoniques dans les collisions assistées par un champ laser intense

change donc de façon lente pour des petits et des grands angles de diffusion, alors que l'argument varie rapidement pour des angles intermédiaires. Pour la géométrie perpendiculaire, la situation est opposée : l'argument de la fonction de Bessel varie rapidement à des petits et grands angles, et lentement dans l'intervalle des angles intermédiaires.

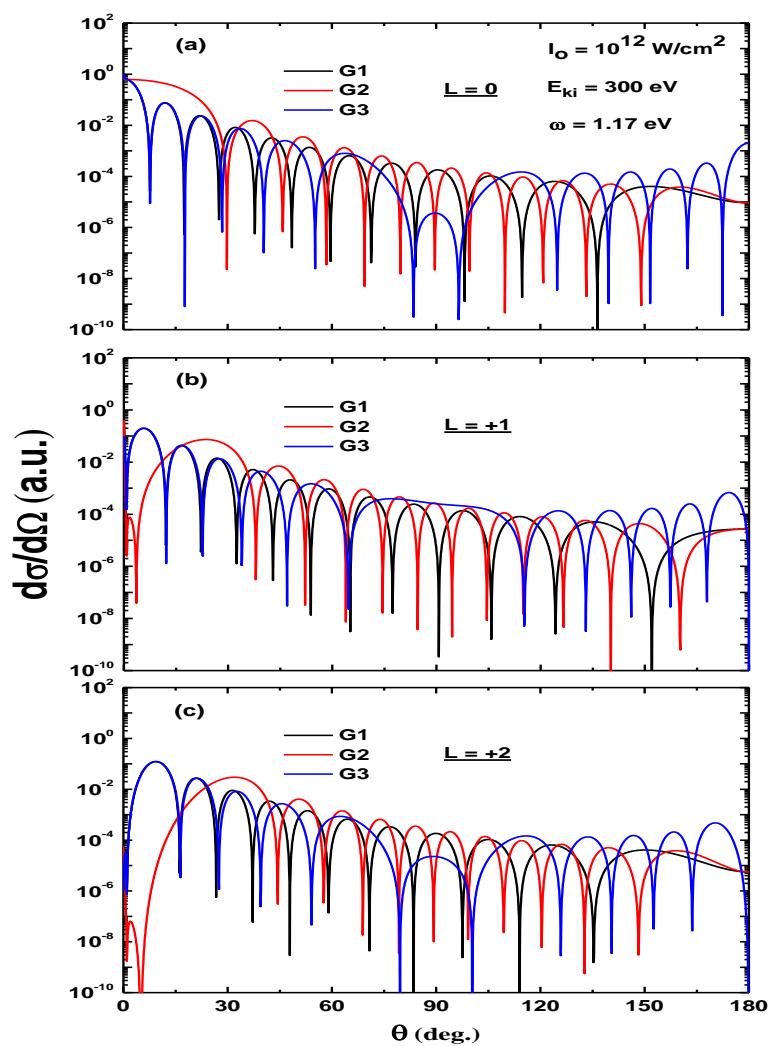


Figure 8.6 – Sections efficaces différentielles en fonction de l'angle de diffusion θ pour l'échange de $L = 0, 1, 2$ photons et pour différentes géométries de collision. L'énergie incidente de l'électron est $E_{k_i} = 300 \text{ eV}$, et l'intensité du champ laser $Nd - YAG$ est $I_0 = 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Les résultats sont issus d'un calcul complet non-perturbatif (7.75).

a) $L = 0$, b) $L = +1$ et c) $L = +2$.

Trait noir : géométrie **G1**

Trait rouge : géométrie **G2**

Trait bleu : géométrie **G3**

L'intégration des DCS présentées en figure 8.6 suivant l'angle de diffusion est reportée en figure 8.7 en fonction du nombre de photons échangés L , et pour les trois géométries de collision décrites en figure 8.1. La figure 8.7 montre un spectre similaire à celui obtenu dans [Nathan2012, Jaron1997] pour différentes cibles mais pour des intensités faibles de l'ordre de 10^7 - 10^8 W/cm^2 . Sur cette figure, une symétrie est observée entre l'absorption et l'émission, à l'exception de la géométrie **G2**, où les sections efficaces montrent une légère asymétrie. Celle-ci est observée dans la figure 8.5 et est due aux raisons cinétiques liées à l'expression 8.14. En outre, les sections efficaces qui correspondent aux géométries **G1** et **G3** coïncident pratiquement et dominent celles pour la géométrie **G2** pour $|L| > 1$.

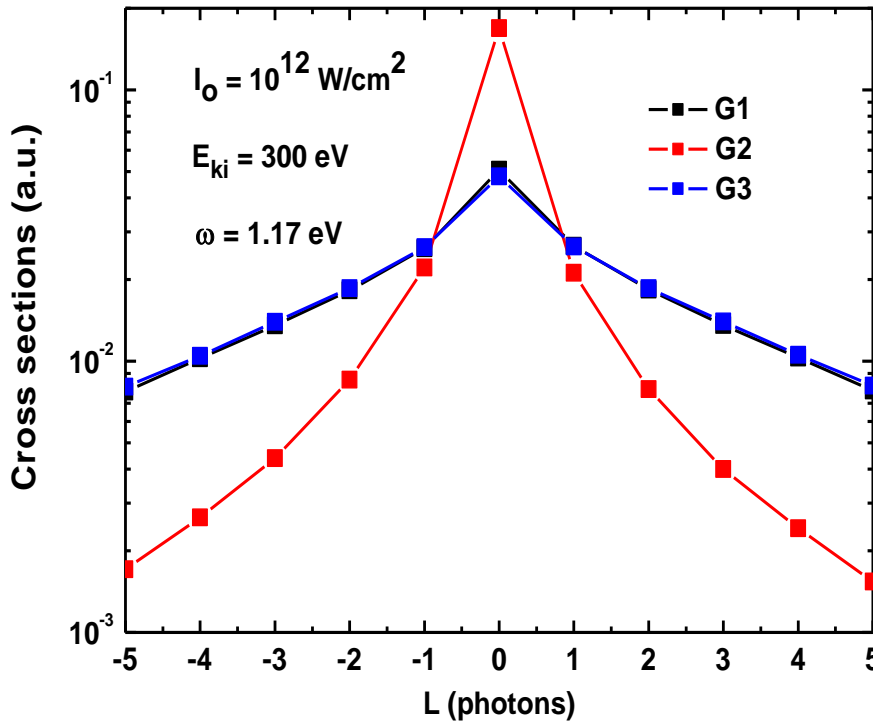


Figure 8.7 – Sections efficaces en fonction du nombre de photons échangés. Mêmes paramètres utilisés qu'en figure 8.6.

Afin d'étudier la dépendance de la fréquence du laser vis-à-vis du comportement des DCS dans LAES, nous présentons en figure 8.8 la variation des DCS en fonction de l'angle de diffusion pour différentes fréquences couvrant le spectre infrarouge et qui ont été étudiées récemment dans des travaux expérimentaux [Kanya2011, DeHarak2011, Kanya2010] et théoriques [Flegel2013] : $\hbar\omega = 0.354$ eV ($\lambda = 3500$ nm), $\hbar\omega = 1.17$ eV ($\lambda = 1060$ nm) et $\hbar\omega = 1.56$ eV ($\lambda = 795$ nm). Les résultats sont présentés pour un champ laser d'intensité

Chapitre 8. Processus multiphotoniques dans les collisions assistées par un champ laser intense

$I_0 = 10^{13} \text{ W/cm}^2$, avec l'absorption d'un seul photon $L = 1$, l'énergie de l'électron incident étant fixé à 300 eV et le champ laser est pris parallèle à la direction de l'électron diffusé \vec{k}_f (géométrie **G2**). Des structures oscillatoires sont observées dans les DCS et dépendent de façon importante de la fréquence du champ laser. En effet, la fréquence des oscillations augmente lorsque la fréquence du laser diminue. Ce comportement est clairement explorable à partir de l'analyse de la fonction de Bessel $J_L(\vec{\alpha}_0 \cdot \vec{K})$ dont l'argument est inversement proportionnel au carré de la fréquence du champ laser ($\alpha_0 = \mathcal{E}_0/\omega^2$).

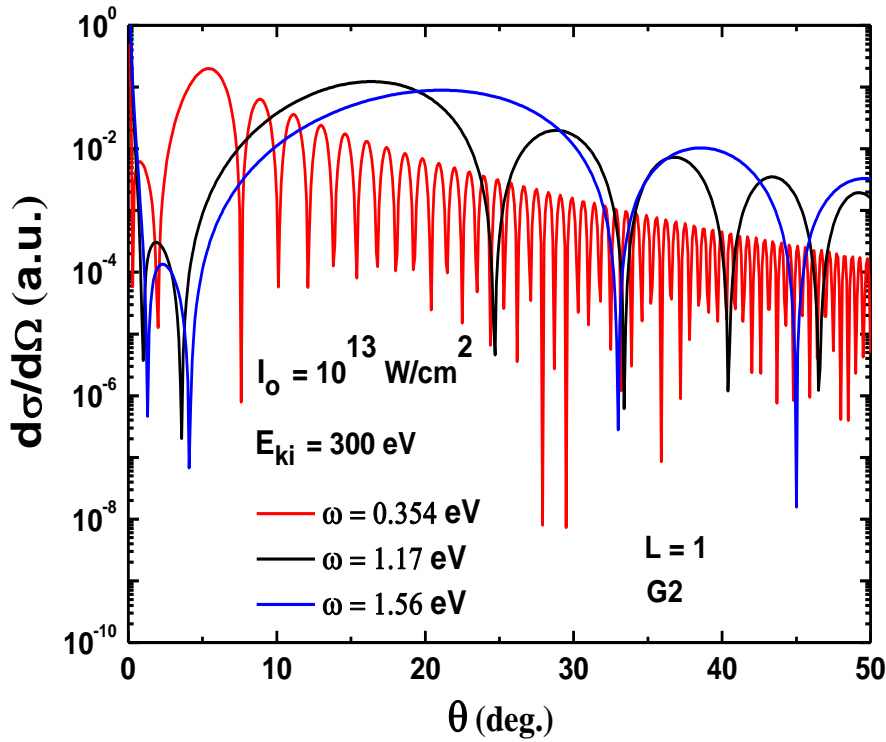


Figure 8.8 – Sections efficaces différentielles en fonction de l'angle de diffusion pour l'absorption d'un seul photon $L = 1$ et pour différentes fréquences du laser d'intensité $I_0 = 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Les résultats sont présentés pour $E_{ki} = 300 \text{ eV}$ et pour la géométrie **G2**. Trait rouge : $\hbar\omega = 0.354 \text{ eV}$. Trait noir : $\hbar\omega = 1.17 \text{ eV}$. Trait blue : $\hbar\omega = 1.56 \text{ eV}$.

Dans cette première partie de ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur les transitions "libre-libre" dans lesquelles la cible reste dans son état fondamental après la collision. La cible dans ce cas joue le rôle d'un spectateur dont la présence permet à l'électron projectile d'absorber ou d'émettre L photons. Néanmoins, le processus le plus intéressant est l'excitation simultanée électron-photon de la cible. Ce processus se produit lorsque les interactions collisionnelles et radiatives sont importantes de telle sorte que les états internes

de la cible puissent être modifiés. Des phénomènes particuliers peuvent être produits, à savoir : la résonance. C'est le point principal que nous allons aborder dans la deuxième partie.

3.2 Excitation résonante simultanée électron-photon de l'hélium

Dans ce paragraphe, nous allons étendre notre étude au cas de l'excitation résonante de l'hélium par impact d'électrons en présence d'un champ laser, en utilisant la méthode présentée au chapitre 7. Nous nous sommes intéressés en particulier, à l'excitation des états de Floquet ϕ_{2^1S} , ϕ_{2^1P} , ϕ_{3^1S} et ϕ_{3^1P} , pour des fréquences du champ laser correspondant aux fréquences de Bohr associées aux transitions $2^1S \rightarrow 2^1P$ et $3^1S \rightarrow 3^1P$: $\hbar\omega = E_{2^1P} - E_{2^1S} = 0.602 \text{ eV}$ et $\hbar\omega = E_{3^1P} - E_{3^1S} = 0.188 \text{ eV}$.

Dans les résultats que nous allons présenter, nous avons inclus explicitement les états de l'hélium 1^1S , 2^1S , 2^1P , 3^1S , 3^1P et 3^1D dans le sous-espace \mathcal{H}_P , et nous avons utilisé pour représenter ces états les fonctions d'onde de Byron et Joachain (*cf.* section 2.1). Les résultats sont obtenus pour une énergie de l'électron incident $E_{k_i} = 300 \text{ eV}$ pour un angle de diffusion $\theta = 20^\circ$, et pour des intensités du champ laser $I_0 = 10^8$ et 10^9 W/cm^2 . Le vecteur de polarisation, quant à lui, est pris parallèle au transfert d'impulsion \vec{K} , géométrie **G1** (*cf.* figure 8.1-a)).

Nous présentons en figure 8.9-a) la variation des DCS en fonction de la fréquence du champ laser ayant l'intensité $I_0 = 10^9 \text{ W/cm}^2$, pour l'excitation des états de Floquet ϕ_{2^1S} et ϕ_{2^1P} respectivement, avec l'émission d'un photon ($L = -1$) et sans échange de photon ($L = 0$). Les résultats sont comparés avec ceux issus de la théorie des perturbations dépendantes du temps pour l'excitation des états non-perturbés 2^1S et 2^1P respectivement, avec $L = -1$ et $L = 0$. Comme attendu, les résultats perturbatifs montrent une divergence au voisinage de la résonance alors que les résultats non-perturbatifs ne présentent pas de maximum dans les DCS. Nous sommes néanmoins, surpris par les résultats obtenus. En effet, pour $\hbar\omega > E_{2^1P} - E_{2^1S}$ (c'est-à-dire à droite de la résonance), les sections efficaces perturbatives correspondant à l'excitation de l'état 2^1S avec $L = -1$ suivent la même tendance que celles décrivant l'excitation de l'état de Floquet ϕ_{2^1P} avec $L = 0$. Par contre, à gauche de la résonance ($\hbar\omega < E_{2^1P} - E_{2^1S}$) elles présentent le même comportement que celui des sections efficaces décrivant l'excitation de l'état de Floquet ϕ_{2^1S} avec $L = -1$.

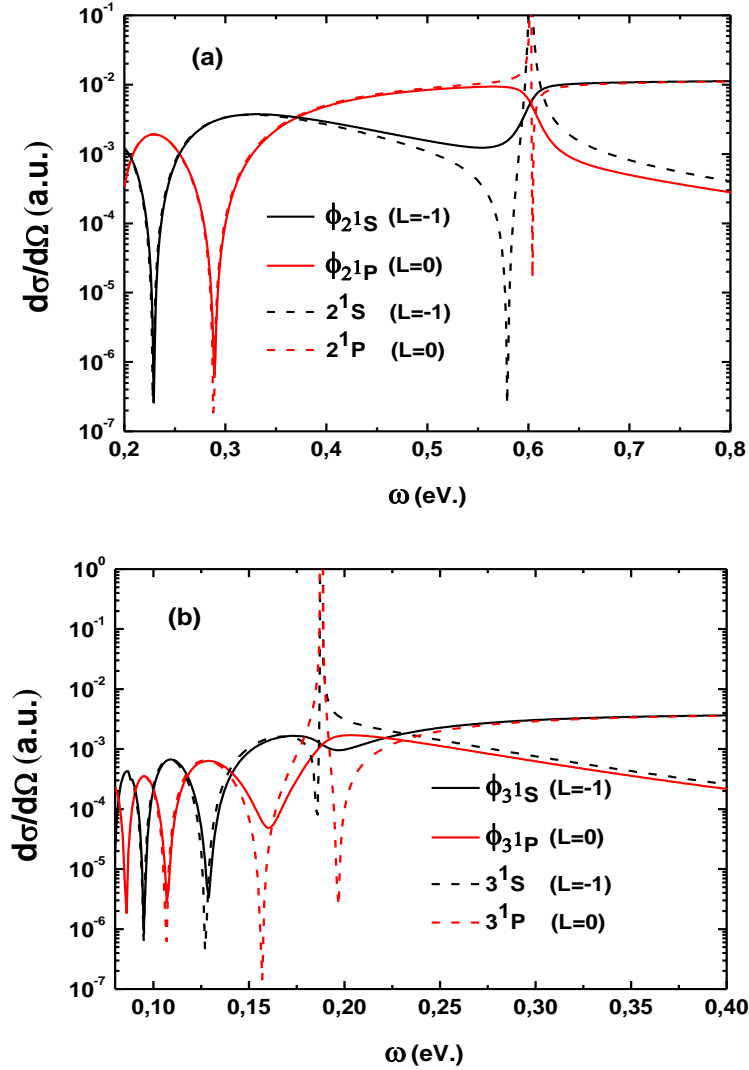


Figure 8.9 – Sections efficaces différentielles en fonction de la fréquence ω du laser. L'énergie incidente de l'électron est $E_{k_i}=300$ eV, l'angle de diffusion est $\theta = 20^\circ$ et le champ laser est parallèle au transfert d'impulsion \vec{K} (géométrie **G1**).

a) Résultats complets non-perturbatifs à l'aide de l'amplitude (7.75) pour une intensité laser $I_0=10^9$ W/cm^2 :

Trait plein noir : excitation de l'état de Floquet ϕ_{21S} avec $L = -1$.

Trait plein rouge : excitation de l'état de Floquet ϕ_{21P} avec $L = 0$.

Résultats perturbatifs à l'aide de l'amplitude (7.84) :

Tirets noir : excitation de l'état 2^1S avec $l = -1$.

Tiret rouge : excitation de l'état 2^1P avec $l = 0$.

b) Semblable à la figure a), mais pour l'excitation des états de Floquet ϕ_{31S} et ϕ_{31P} comparée à l'excitation des états non-perturbés 3^1S et 3^1P , pour une intensité laser $I_0=10^8$ W/cm^2 .

Nous avons également présenté sur la même figure les résultats correspondant à l'ex-

citation de l'état 2^1P , mais sans échange de photons ($L = 0$). Il se trouve en effet, que le comportement de cet état est opposé à celui obtenu précédemment. Afin de pouvoir généraliser ces observations, nous avons étendu notre étude à l'excitation des états de Floquet ϕ_{3^1S} et ϕ_{3^1P} . Les résultats sont rapportés en figure 8.9-b) pour un laser d'intensité $I_0=10^8 \text{ W/cm}^2$. Les résultats montrent un comportement similaire que celui obtenu en figure 8.9-a). Le même phénomène se produit en figure 8.10 dans les DCS accompagnées de l'absorption de $L = +1$ et $L = +2$ respectivement, pour l'excitation des états ϕ_{n^1S} et ϕ_{n^1P} ($n = 2, 3$).

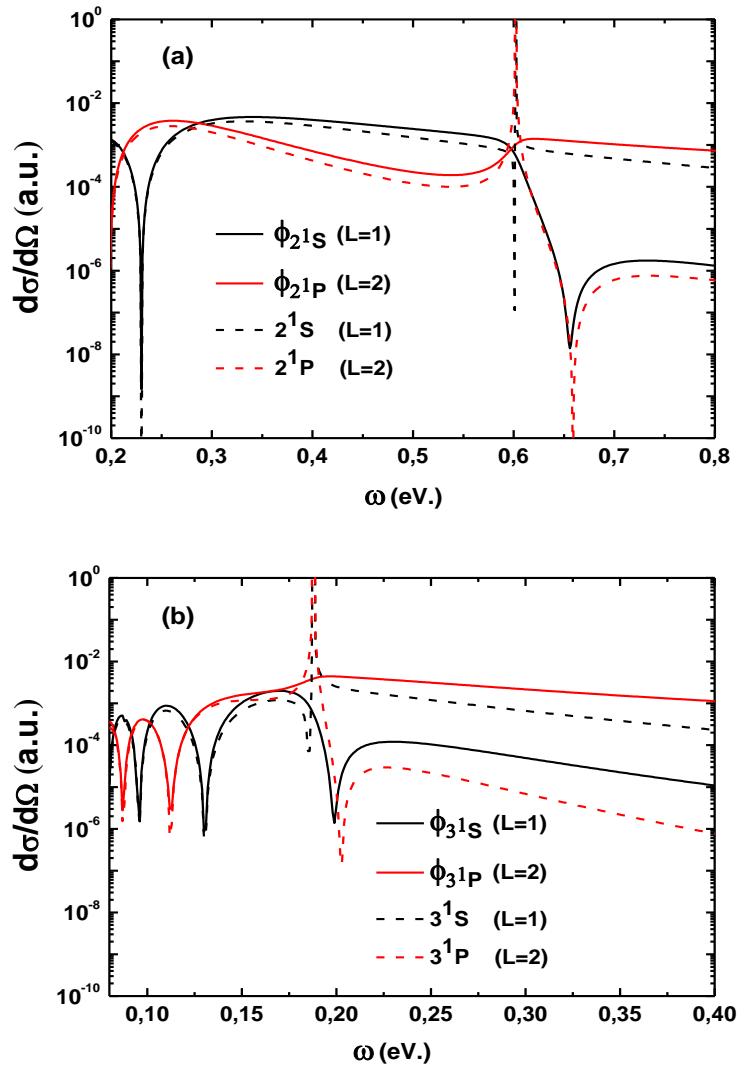


Figure 8.10 – Semblable à la figure 8.9 mais pour l'absorption d'un ($L = 1$) et ($L = 2$) deux photons.

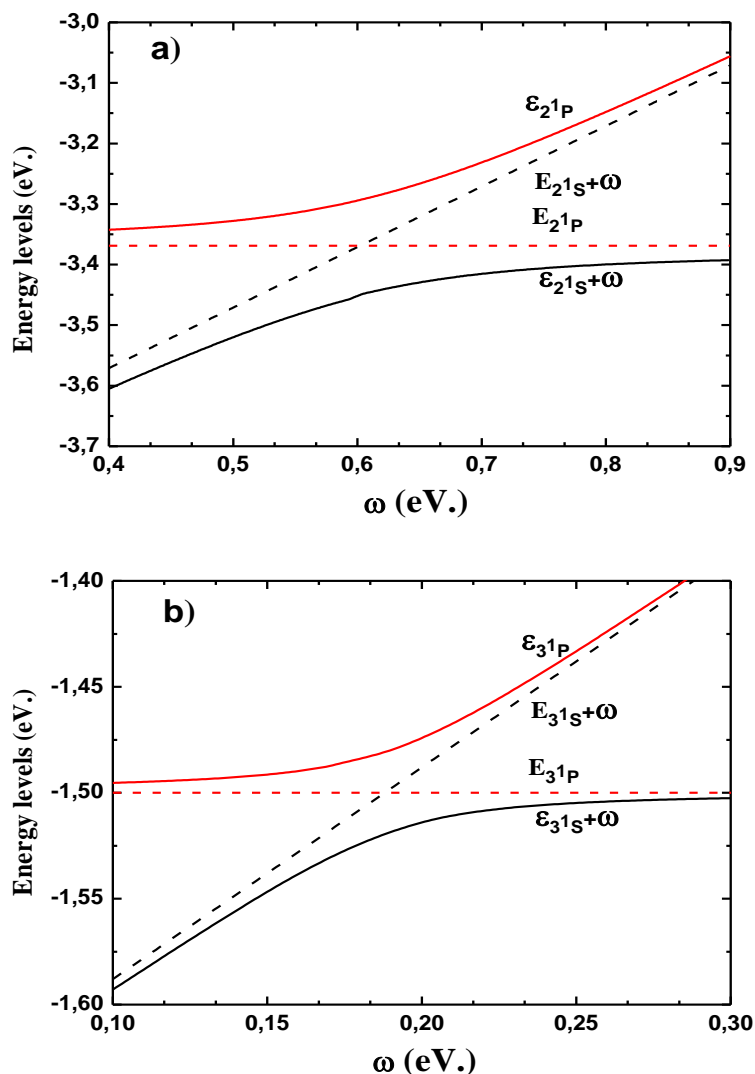


Figure 8.11 – Comparaison des pseudo-énergies de Floquet $\varepsilon_{n^1S} + \omega$ et ε_{n^1P} avec les énergies non-perturbées $E_{n^1S} + \omega$ et E_{n^1P} ($n=2,3$).

Trait plein noir : pseudo-énergies de Floquet $\varepsilon_{n^1S} + \omega$.

Trait plein rouge : pseudo-énergies de Floquet ε_{n^1P} .

Tirets noir : énergies non-perturbées $E_{n^1S} + \omega$.

Tirets rouge : énergies non-perturbées E_{n^1P} .

a) Pour $n = 2$ et une intensité du champ laser $I_0=10^9 \text{ W/cm}^2$.

b) pour $n = 3$ et une intensité du champ laser $I_0=10^8 \text{ W/cm}^2$.

Afin de comprendre l'origine de ce comportement, nous analysons les courbes des pseudo-énergies de Floquet, qui sont les valeurs propres issues de la diagonalisation de la matrice hamiltonienne de Floquet (*cf.* matrice (7.51)). Notons que la présence du champ laser a un effet de modifier les états atomiques impliqués dans le processus de collision et

même peut produire leurs déplacement. Ceci est bien illustré dans le tableau 8.2.

Nous présentons alors dans la figure 8.11-a) les pseudo-énergies de Floquet $\varepsilon_{21S} + \omega$ et ε_{21P} en fonction de la fréquence $\hbar\omega$ du laser. Nous avons présenté dans cette figure les énergies $E_{21S} + \hbar\omega$ au lieu de E_{21S} . Ceci afin de mettre en évidence la singularité à la résonance dans l'approche perturbative (*cf.* dénominateur dans l'amplitude de diffusion (7.84)), c'est-à-dire $E_{21S} + \hbar\omega = E_{21P}$; ce qui produit une divergence de la DCS. Alors que ce n'est pas le cas dans les résultats non-perturbatifs. Les pseudo-énergies issues de cette approche montre bien un croisement évité, c'est-à-dire entre les pseudo-énergies de Floquet $\varepsilon_{21S} + \hbar\omega$ et ε_{21P} . En effet, dans la zone des fréquences $\hbar\omega < E_{21P} - E_{21S}$, les pseudo-énergies $\varepsilon_{21S} + \hbar\omega$ présentent une forme asymptotique à la droite correspondant aux énergies $E_{21S} + \hbar\omega$ et les pseudo-énergies ε_{21P} sont proches des valeurs d'énergies E_{21P} . La situation devient opposée dans l'intervalle des fréquences $\hbar\omega > E_{21P} - E_{21S}$: les pseudo-énergies $\varepsilon_{21S} + \hbar\omega$ présentent une forme asymptotique à E_{21P} et ε_{21P} sont proches de $E_{21S} + \hbar\omega$. De la même façon on peut analyser le comportement des pseudo-énergies $\varepsilon_{31S} + \hbar\omega$ et ε_{31P} vis-à-vis de celui des énergies $E_{31S} + \hbar\omega$ et E_{31P} (*cf.* figure 8.11-b)). Cela explique le comportement observé dans les sections efficaces perturbatives et non-perturbatives : le croisement entre les niveaux d'énergies est effectif dans le cas de la théorie des perturbations, alors qu'il s'agit d'un croisement évité dans la théorie de Floquet.

Notons que nos observations n'impliquent pas que la théorie des perturbations est correcte sur le coté gauche de la résonance et incorrecte de l'autre coté. On peut seulement en conclure qu'à la résonance, la théorie des perturbations n'est plus appropriée puisque les DCS divergent, alors que l'approche non-perturbative ne prédit pas de maximum. Cette dernière, au contraire, est plus appropriée et permet de mettre en évidence des phénomènes de résonance particuliers, comme nous venons d'expliquer.

4 Conclusions et perspectives

Nous avons élaboré un traitement théorique pour la description de transitions "libre-libre" et pour l'excitation résonante lors de collisions électron-hélium assistées par un champ laser. Dans notre traitement, l'interaction entre le champ laser et l'électron projectile est traitée à tous les ordres, comme l'est l'interaction du champ avec les états atomiques de la cible dans un sous-espace limité \mathcal{H}_P . Nous avons utilisé pour décrire cette dernière interaction, une approche non-perturbative basée sur la théorie de Floquet

Chapitre 8. Processus multiphotoniques dans les collisions assistées par un champ laser intense

pour les transitions multiphotoniques. Nous avons néanmoins, traité le couplage du champ laser avec les états qui ne sont pas inclus dans le sous-espace \mathcal{H}_P du spectre atomique de manière perturbative. Finalement, la diffusion de l'électron sur la cible est traitée dans la première approximation de Born où l'effet d'échange est négligé.

Les transitions "libre-libre" ont été étudiées et montrent un accord excellent avec les mesures expérimentales récentes. Dans ce contexte, nous avons montré que l'effet d'habillage domine les DCS, en particulier, aux petits angles de diffusion. Dans ce domaine d'angle, l'approximation de Kroll-Watson n'est plus appropriée, notamment quand l'intensité du champ laser augmente. L'effet de la géométrie du champ laser vis-à-vis de la direction de l'électron projectile sur LAES a été étudié et montre des DCS oscillantes qui traduisent généralement l'effet du champ laser sur l'électron "libre". Ces oscillations varient suivant la géométrie du champ laser et plus deviennent importantes lorsque la fréquence du laser diminue.

Nous avons étendu notre étude au cas de l'excitation résonante des états de l'hélium 2^1S , 2^1P , 3^1S et 3^1P . La comparaison entre l'approche non-perturbative et perturbative a montré que cette dernière donne une description incomplète de l'interaction entre un champ laser et un système atomique, et ne peut pas prédire les caractéristiques distinctes fournies par l'approche non-perturbative basée sur la théorie de Floquet. Cela est particulièrement vrai, quand il s'agit d'un couplage important entre les états atomiques, comme c'est le cas pour l'excitation résonante que nous avons traité et discuté. Cette comparaison a montré en effet, un comportement surprenant sur le coté droit de la résonance (c'est-à-dire $\hbar\omega > E_{n^1P} - E_{n^1S}$, ($n=2,3$)). Ce comportement se caractérise par le fait que l'excitation de l'état de Floquet ϕ_{n^1S} avec l'absorption ou l'émission de L photons coïncide avec l'excitation de l'état n^1P avec l'absorption ou l'émission de $L + 1$ photons. Même comportement pour l'excitation de ϕ_{n^1P} avec échange de $L + 1$ photons en comparaison avec l'excitation de n^1S avec échange de L photons; alors que c'est le phénomène inverse qui se produit pour $\hbar\omega < E_{n^1P} - E_{n^1S}$. Ce comportement est lié à la présence d'un croisement évité dans le diagramme des pseudo-énergies de Floquet, en fonction de la fréquence du laser. Cette comparaison montre un bon accord sauf au voisinage de la résonance, où les sections efficaces perturbatives divergent, tandis que celles issues d'un calcul non-perturbatif ne présentent pas de divergence. Cette étude a permis, de plus, d'explorer la limite de validité, au voisinage de la résonance, de la théorie des perturbations dépendantes du temps.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dynamique de processus électroniques ayant lieu au cours de collisions atomiques et moléculaires. Nous avons traité des systèmes quantiques à un et deux électrons actifs perturbés par des ions ou des électrons, en présence ou non du champ laser intense. Notre étude porte particulièrement sur les sections efficaces différentielles permettant une compréhension approfondie de la dynamique de collision. Deux types de collisions distinctes ont été étudiés au cours de ce travail, ce qui lui porte une diversité des systèmes et processus étudiés : les collisions ion-atome/molécule et les collisions électron-atome assistées par un champ laser intense. La première partie porte spécifiquement sur la modélisation des processus de transfert électronique et d'ionisation induits lors de collisions d'ions et des cibles atomiques et moléculaires. L'étude porte particulièrement sur les phénomènes d'interférences et de diffraction observés au cours de ces processus. La deuxième partie, quant à elle, repose sur une étude des processus de diffusion élastiques et excitation résonante induits lors de collisions assistées par un champ laser intense. L'étude porte spécifiquement sur les transitions "libre-libre" dans lesquelles la cible reste dans son état fondamental après la collision. Des phénomènes de résonance dans le processus d'excitation simultanée électron-photon de la cible ont été également étudiés et mis en évidence.

Pour l'ensemble de ces travaux, nous avons implémenté des méthodes numériques et développé des codes informatiques dans le but de modéliser les processus électroniques de façon détaillée dans des approches non-perturbatives.

Les perspectives de cette thèse concerne d'une part, l'utilisation de ces programmes pour étudier et comprendre d'autre systèmes collisionnels, et d'autre part, l'extension de ces codes à des systèmes plus complexes (cibles moléculaires multi-centriques, cibles multi-électroniques). Dans le cadre de collisions ion-atome/molécule, notre modèle à deux

électrons actifs peut être étendu à des systèmes à trois électrons actifs et permettrait l'étude d'un plus grand nombre de systèmes et de processus, par exemple traités actuellement dans les approximations des électrons indépendants. Cette étape nécessiterait évidemment une parallélisation massive du code informatique. Par ailleurs, nous envisageons développer le code reposant sur la méthode des réseaux de Lagrange pour modéliser totalement des systèmes collisionnels, numériquement et à 3D, afin de pouvoir confirmer de façon définitive les phénomènes d'interférences d'ordre supérieur observés dans les collisions ionisantes.

Dans le cadre des LAES, l'étude de ces processus ouvre la voie vers des perspectives qui concernent, en particulier, l'étude des collisions assistées par des lasers pulsés. Dans ce contexte, des mesures expérimentales récentes [Kanya2011, Kanya2010] ont rapporté, pour la première fois, l'observation des processus LAES avec des lasers femto-seconde d'intensité de l'ordre de 10^{18} W/cm^2 . Les mesures concernent une diffusion des électrons rapides 1 keV sur des atomes de xénon. Néanmoins, aucune étude théorique n'a confirmé ces observations.

Dans ce contexte, les résultats obtenus pour le processus LAES constituent une base principale pour des études futures sur des processus plus complexes. Mentionnons par exemple le processus d'ionisation au-dessus de seuil d'ordre élevé (high order above-threshold ionization) (HATI) dans lequel les processus de LAES sont importants. Le processus HATI peut être décrit en trois étapes : la première concerne l'ionisation au-dessus de seuil de la cible par un champ laser de telle sorte que plusieurs photons sont absorbés : au-delà du nombre de photons nécessaire pour l'ionisation. L'électron éjecté, dans la deuxième étape, meut dans la champ laser et peut rediffuser sur l'atome ou la molécule. Ainsi, la troisième étape de HATI est le processus de LAES qui se produit sur une échelle de temps d'un cycle optique. Récemment, il a été suggéré d'exploiter ce processus de rediffusion comme une technique d'imagerie ultra-rapide appelée : diffraction d'électrons induite par un laser (Laser-induced electron diffraction) (LIED).

D'autres extensions concernent le développement théorique du traitement des LAES en utilisant en conjonction de l'approche non-perturbative basée sur la théorie de Floquet employée pour déterminer les états atomiques habillés par un champ laser, la décomposition de la fonction de Green coulombienne sur une base sturmienne. L'emploi de cette technique va permettre d'exprimer les sommes infinies sur les états discrets continus du spectre atomique dans les amplitudes de diffusion (7.77) et (7.77) sous forme infinie mais discrète.

Références bibliographiques

- [Abramowitz1972] M. Abramowitz and I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, New York, 1972. [46](#), [50](#), [54](#), [138](#)
- [Abrines1966] R. Abrines and I. C. Percival. Classical theory of charge transfer and ionization of hydrogen atoms by protons. *Proc. R. soc. Lond.*, 88 :861, 1966. [13](#)
- [Adivi2009] E. G. Adivi. Oscillations of the p-H₂ single-electron capture cross sections due to two-centre interference. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 42 :095207, 2009. [101](#)
- [Adivi2010] E. G. Adivi. Two-centre interference effects on the thomas two-step scattering mechanisms. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 43 :065202, 2010. [101](#)
- [Afrosimov1978] V. V. Afrosimov, A. A. Basalaev, G. A. Leiko, and M. N. Panov. Formation of He⁺ ions in various electronic states in He²⁺ + He collisions. *Sov. Phys.-JETP*, 47 :837, 1978. [146](#), [147](#), [148](#), [149](#), [157](#)
- [Agueny2013] H. Agueny, A. Makhoute, and A. Dubois. Interference effect for electron transfer in ion-molecule keV.u⁻¹ collisions. à soumettre pour publication, 2014. [105](#)
- [Agueny2013b] H. Agueny, A. Makhoute, and A. Dubois. Fraunhofer diffraction patterns for resonant electron-capture in ion-atom collisions. à soumettre pour publication, 2014.
- [Akoury2007] D. Akoury, K. Kreidi, T. Jahnke, T. Weber, A. Staudte, M. Schöffler, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, O. Jagutzki, R. A. Costa Fraga, R. E. Grisenti, R. Díez Mui no, N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, P. Ranitovic, C. L. Cocke, T. Osipov, H. Adaniya, J. C. Thompson, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. The simplest double slit : Interference and entanglement in double photoionization of H₂. *Science*, 318 :949–952, 2007. [97](#)

- [Alessi2011] M. Alessi, S. Otranto, and P. Focke. State-selective electron capture in ${}^3\text{He}^{2+} + \text{He}$ collisions at intermediate impact energies. *Phys. Rev. A*, 83 :014701, 2011. [146](#), [147](#)
- [Alston1995] S. Alston, T. Brennan, and F. Bannon. Thomas double scattering in electron capture from oriented molecular hydrogen. *Phys. Rev. A*, 52 :3899–3909, 1995. [75](#)
- [Andersen1986] L. H. Andersen, P. Hvelplund, H. Knudsen, S. P. Møller, K. Elsener, K. G. Rensfelt, and E. Uggerhøj. Single and double ionization of helium by fast antiproton and proton impact. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :2147–2150, 1986. [7](#)
- [Andrick1976] D. Andrick and L. Langhans. Measurement of free-free transitions in e^- -Ar scattering. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 9 :L459, 1976. [189](#)
- [Arndt1999] M. Arndt, O. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. V. D. Zouw, and A. Zeilinger. Wave-particle duality of C_{60} molecules. *Nature*, 401 :680–682, 1999. [78](#)
- [Askar1978] A. Askar and A. S. Cakmak. Explicit integration method for the time-dependent Schrödinger equation for collision problems. *J. Chem. Phys.*, 68 :2794–2798, 1978. [70](#)
- [Autler1955] S. H. Autler and C. H. Townes. Stark effect in rapidly varying fields. *Phys. Rev.*, 100 :703–722, 1955. [174](#)
- [Aymar2003] M. Aymar, S. Azizi, and O. Dulieu. Model-potential calculations for ground and excited S states of Rb_2^+ , Cs_2^+ and CsRb^+ ions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 36 :4799, 2003. [111](#), [113](#), [114](#), [124](#)
- [Bandrauk1991] A. D. Bandrauk and H. Shen. Improved exponential split operator method for solving the time-dependent Schrödinger equation. *Chem. Phys. Lett.*, 176 :428–432, 1991. [72](#)
- [Bandrauk1993] A. D. Bandrauk and H. Shen. Exponential split operator methods for solving coupled time-dependent Schrödinger equations. *J. Chem. Phys.*, 99 :1185–1193, 1993. [72](#)
- [Baran2008] J. L. Baran, S. Das, F. Járαι-Szabó, K. Póra, L. Nagy, and J. A. Tanis. Suppression of primary electron interferences in the ionization of N_2 by 1-5 -MeV/u protons. *Phys. Rev. A*, 78 :012710, 2008. [105](#), [109](#)
- [Barat1987] M. Barat, M. N. Gaboriaud, L. Guillemot, P. Roncin, H. Laurent, and S. Andriamonje. Coincident energy gain spectroscopy of electron capture in multiply charged ions colliding with He, H_2 and heavy rare-gas targets. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 20 :5771, 1987. [10](#)
- [Barnett1990] C. F. Barnett. *Redbook Atomic Data for Fusion*, volume 1. ORNL, New York, 1990, 1990. [148](#)

- [Bates1958] D. R. Bates and R. McCarroll. Electron capture in slow collisions. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys. Sc.*, 245 :175–183, 1958. [14](#), [17](#), [26](#)
- [Baudon1999] J. Baudon, R. Mathevet, and J. Robert. Atomic interferometry. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 32 :R173, 1999. [78](#)
- [Baye1986] D. Baye and P. H. Heenen. Generalised meshes for quantum mechanical problems. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 19 :2041, 1986. [46](#), [53](#), [62](#)
- [Baye1994a] D. Baye, M. Kruglanski, and M. Vincke. Lagrange-mesh calculation of a three-body model for 6He. *Nucl. Phys. A*, 573 :431–447, 1994. [54](#)
- [Baye1994b] D. Baye. Lagrange bases for the fourier, generalized fourier and riccati-bessel grids. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 27 :L187, 1994. [54](#), [62](#)
- [Baye1997] D. Baye. Lagrange-mesh calculations of halo nuclei. *Nucl. Phys. A*, 627 :305–323, 1997. [54](#)
- [Bederson1969] K. Rubin, B. Bederson, M. Goldstein, and R. E. Collins. Electron-alkali-metal inelastic recoil experiments with spin analysis : Experimental method and the small-angle behavior of the $4^2S_{\frac{1}{2}} \rightarrow 4^2P_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$ excitation of potassium. *Phys. Rev.*, 182 :201–214, 1969. [1](#)
- [BenItzhak1993] I. Ben-Itzhak, I. Gertner, O. Heber, and B. Rosner. Experimental evidence for the existence of the $2p\sigma$ bound state of HeH^{2+} and its decay mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1347–1350, 1993. [100](#)
- [Bethe1930] H. A. Bethe. *Ann. der Phys. (Leipzig)*, 5 :325–400, 1930. [7](#)
- [Bhattacharyya1999] S. Bhattacharyya and S. Mitra. Excitation of the He 1^1S - 2^3S transition by electrons and photons : A QED approach. *Phys. Rev. A*, 60 :2269–2274, 1999. [190](#)
- [Bordenave1992] A. Bordenave-Montesquieu, A. Gleizes, P. Moretto-Capelle, S. Andriamonje, P. Benoit-Cattin, F. Martin, and A. Salin. Double excitation of helium by 3 MeV proton impact : experiment and theory. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 25 :L367, 1992. [7](#)
- [Botheron2011] P. Botheron and B. Pons. Classical interpretation of probability oscillations in low-energy atomic collisions. *Phys. Rev. A*, 83 :062704, 2011. [135](#)
- [Bransden1992] B. H. Bransden and M. R. C. McDowell. *Charge Exchange and Theory of Ion-Atom Collisions*. Oxford University Press, 1992. [14](#), [40](#), [130](#)
- [Bransden1996] B. H. Bransden and C. J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Longman, 1996. [24](#)

- [Brantov2003] A. V. Brantov, W. Rozmus, R. Sydora, C. E. Capjack, V. Y. Bychenkov, and V. T. Tikhonchuk. Enhanced inverse bremsstrahlung heating rates in a strong laser field. *Phys. Plasmas*, 10 :3385–3396, 2003. [2](#), [169](#)
- [Brantov2013] A. V. Brantov and V. Y. Bychenkov. Nonlocal transport in hot plasma. Part I. *Plasmas. Phys. Rep.*, 39 :698–744, 2013. [169](#)
- [Brinkman1930] H. C. Brinkman and H. A. Kramers. The theory of the collection of electrons by means of alpha-particles. *Proc. K. Akad. Wet.-Amsterdam*, 33 :973–984, 1930. [26](#)
- [Busnengo1998] H. F. Busnengo, S. E. Corchs, and R. D. Rivarola. Single electron capture from molecular hydrogen targets by impact of protons and α particles. *Phys. Rev. A*, 57 :2701–2707, 1998. [94](#)
- [Byron1975] F. W. Byron and C. J. Joachain. Electron impact excitation of the 2^1S state of helium at intermediate and high energies. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 8 :L284, 1975. [191](#), [192](#)
- [Byron1984] F. W. Byron and C. J. Joachain. Electron-atom collisions in a strong laser field. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 17 :L295, 1984. [186](#), [190](#)
- [Caillat2006] J. Caillat, N. Sisourat, A. Dubois, I. Sundvor, and J. P. Hansen. Orientation effects in $\text{He}^{2+}\text{-H}_2^+$ collisions at intermediate collision energies. *Phys. Rev. A*, 73 :014701, 2006. [67](#), [73](#)
- [CaillatPhD2003] J. Caillat. *Etude théorique des processus électroniques au cours de collisions ion-atome et ion-molécule*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2003. [81](#), [82](#)
- [Cappello2011] C. Dal. Cappello, A. Haddadou, F. Menas, and A. C. Roy. The second born approximation for the single and double ionization of atoms by electrons and positrons. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 44 :015204, 2011. [11](#), [12](#)
- [Cappello2013] C. Dal. Cappello, B. Hmouda, A. Naja, and G. Gasaneo. Ionization of atomic hydrogen by electrons : the role of the contributions of the pseudo-states in the second born approximation. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 46 :145203, 2013. [11](#)
- [Chaochao2012] C. Qin, Y. Tang, Y. Wang, and B. Zhang. Field-free orientation of CO by a terahertz few-cycle pulse. *Phys. Rev. A*, 85 :053415, 2012. [2](#)
- [Chapman1995] M. S. Chapman, C. R. Ekstrom, T. D. Hammond, R. A. Rubenstein, J. Schmiedmayer, S. Wehinger, and D. E. Pritchard. Optics and interferometry with Na_2 molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 74 :4783–4786, 1995. [78](#)
- [Chassid1998] M. Chassid and M. Horbatsch. One-dimensional quantum model for ion-atom collisions : analysis of longitudinal ionized electron momenta. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 31 :515, 1998. [48](#)

- [Chatterjee2010] S. Chatterjee, D. Misra, A. H. Kelkar, P. D. Fainstein, and L. C. Tribedi. Ionization of molecular hydrogen by 5 MeV/u bare fluorine ion and electron interference. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 43 :125201, 2010. [13](#), [105](#)
- [Chaudhuri1995] C. Chaudhuri, S. Sanyal, and T. K. Rai Dastidar. Theoretical study of single and double charge transfer in He^{2+} -He collisions at kilo-electron-volt energies in a diabatic molecular representation. *Phys. Rev. A*, 52 :1137–1142, 1995. [146](#), [147](#), [148](#)
- [Chen1996] L. Chen, J. Bernard, S. Martin, A. Denis, and J. Désesquelles. Two-electron capture and stabilization in collisions of C^{6+} with rare-gas targets at low energy. *Phys. Rev. A*, 54 :3049–3054, 1996. [10](#)
- [Cheng1991] S. Cheng, C.L. Cocke, V. Frohne, E.Y. Kamber, and S.L. Varghese. Electron capture by O^{8+} from aligned molecular deuterium. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sec. B : Bea. Inter. Mat. At.*, 56—57, Part 1 :78–81, 1991. [78](#)
- [Cheng1993] S. Cheng, C. L. Cocke, V. Frohne, E. Y. Kamber, J. H. McGuire, and Y. Wang. Angular distribution of dissociated deuterons by impact of 2–16-MeV O^{8+} . *Phys. Rev. A*, 47 :3923–3929, 1993. [76](#), [78](#)
- [Chowdhury2012a] U. Chowdhury, A. L. Harris, J. L. Peacher, and D. H. Madison. Four-body charge transfer processes in proton–helium collisions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 45 :035203, 2012. [135](#), [155](#), [167](#)
- [Chowdhury2012b] U. Chowdhury, A. L. Harris, J. L. Peacher, and D. H. Madison. Post collision interactions in fully differential cross sections for four-body charge transfer processes. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 45 :175204, 2012. [135](#), [154](#), [155](#), [167](#)
- [Chu1977] S. I. Chu and W. P. Reinhardt. Intense field multiphoton ionization via complex dressed states : Application to the H atom. *Phys. Rev. Lett.*, 39 :1195–1198, 1977. [174](#)
- [Chu1985] S. I. Chu. Recent developments in semiclassical Floquet theories for intense-field multiphoton processes. *Adv. At. Mol. Phys.*, 21 :197–253, 1985. [176](#)
- [Chu2004] S. I. Chu and A. T. Dmitry. Beyond the Floquet theorem : generalized Floquet formalisms and quasienergy methods for atomic and molecular multiphoton processes in intense laser fields. *Phys. Rep.*, 390 :1–131, 2004. [174](#), [178](#)
- [Cionga1997] A. Cionga, L. Dimou, and F. H. M. Faisal. Differential cross sections of low-energy electron - hydrogen scattering in a laser field. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 30 :L361, 1997. [170](#)
- [Corchs1993] S. E. Corchs, R. D. Rivarola, J. H. McGuire, and Y. D. Wang. Distorted-wave models for single-electron capture from molecular targets by the impact of bare ions. *Phys. Rev. A*, 47 :201–207, 1993. [75](#), [89](#), [91](#), [94](#)

- [Crank1947] J. Crank and P. Nicolson. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 43 :45, 1947. [69](#)
- [Davisson1927] C. Davisson and L. H. Germer. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Phys. Rev.*, 30 :705–740, 1927. [134](#)
- [DeHarak2011] B. A. deHarak, L. Ladino, K. B. MacAdam, and N. L. S. Martin. High-energy electron-helium scattering in a Nd :YAG laser field. *Phys. Rev. A*, 83 :022706, 2011. [190](#), [197](#), [198](#), [205](#)
- [Deb1988] N. C. Deb, A. Jain, and J. H. McGuire. Electron capture from a hydrogen molecule at a fixed orientation of the molecular axis. *Phys. Rev. A*, 38 :3769–3772, 1988. [94](#)
- [Delos1981] J. B. Delos. Theory of electronic transitions in slow atomic collisions. *Rev. Mod. Phys.*, 53 :287–357, 1981. [14](#)
- [Depaola2008] B. D. Depaola, R. Morgenstern, and N. Andersen. Motrimis : magneto-optical trap recoil ion momentum spectroscopy. *Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.*, 55 :139–189, 2008. [10](#)
- [Dewangan1994] D.P. Dewangan and J. Eichler. Charge exchange in energetic ion-atom collisions. *Phys. Rep.*, 247 :59–219, 1994. [17](#)
- [Dijkkamp1984] D. Dijkkamp, A. Brazuk, A. G. Drentje, F. J. de Heer, and H. Winter. Single-electron capture into C^{3+} (n, l) subshells in C^{4+} -Li collisions (20-80 keV). *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 17 :4371, 1984. [10](#)
- [Dijkkamp1985a] D. Dijkkamp, Yu. S. Gordeev, A. Brazuk, A. G. Drentje, and F. J. de Heer. Selective single-electron capture into (n, l) subshells in slow collisions of C^{6+} , N^{6+} , O^{6+} and Ne^{6+} with He, H_2 and Ar. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 18 :737, 1985. [10](#)
- [Dijkkamp1985b] D. Dijkkamp, D. Ciric, E. Vileg, A. de Boer, and F. J. de Heer. Subshell-selective electron capture in collisions of C^{4+} , N^{5+} , O^{6+} with H, H_2 and He. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 18 :4763, 1985. [10](#)
- [Dorr1994] M. Dörr, C. J. Joachain, R. M. Potvliege, and S. Vučić. Born-Floquet theory of laser-assisted electron-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 49 :4852–4863, 1994. [190](#)
- [Drake2006] G. W. F. Drake. *Handbook of Atomic, Molecular and Optical Physics*. New York : Springer, 2006. [191](#), [192](#)
- [DuBois1987] R. D. DuBois. Ionization and charge transfer in He^{2+} -rare-gas collisions. II. *Phys. Rev. A*, 36 :2585–2593, 1987. [146](#), [147](#), [148](#), [149](#)

- [Dunseath2011] K. M. Dunseath and M. Terao-Dunseath. Simultaneous electron–photon excitation of helium in a CO₂ laser field. *J. Phys. B : At. Mol. Phys. Opt. Phys.*, 44 :135203, 2011. [170](#), [190](#), [191](#), [192](#)
- [Egodapitiya2011] K. N. Egodapitiya, S. Sharma, A. Hasan, A. C. Laforge, D. H. Madison, R. Moshhammer, and M. Schulz. Manipulating atomic fragmentation processes by controlling the projectile coherence. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :153202, 2011. [105](#)
- [Ehlotzky1998] F. Ehlotzky, A. Jaron, and J. Z. Kaminski. Electron-atom collisions in a laser field. *Phys. Rep. Rev. Sec. Phys. Let.*, 297 :64–153, 1998. [189](#)
- [Errea2007] L. F. Errea, C. Illescas, L. Méndez, B. Pons, I. Rabadán, and A. Riera. Classical calculation of ionization and electron-capture total cross sections in H⁺+H₂O collisions. *Phys. Rev. A*, 76 :040701, 2007. [14](#)
- [Estermann1930] I. Estermann and A. Stern. Beugung von molekularstrahlen (bending of molecular rays). *Z. Phys.*, 61 :95, 1930. [134](#)
- [Euvrard1994] D. Euvrard. *Résolution numérique des équations aux dérivées partielles*. Paris, 1994. [50](#)
- [Fainstein1991] P. D. Fainstein, V. H. Ponce, and R. D. Rivarola. Two-centre effects in ionization by ion impact. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 24 :3091, 1991. [12](#), [13](#)
- [Faisal1987] F. H. M. Faisal. *Theory of Multiphoton Processes-Section 12.3.4*. Plenum, New York, 1987. [190](#)
- [Fano1966] H. D. Cohen and U. Fano. Interference in the photo-ionization of molecules. *Phys. Rev.*, 150 :30–33, 1966. [105](#)
- [Feit1982] M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *J. Comput. Phys.*, 47 :412–433, 1982. [72](#)
- [Feit1983] M. D. Feit and J. A. Fleck. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II : Vibrational energy levels of triatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 78 :301–308, 1983. [72](#)
- [Feit1984] M. D. Feit and J. A. Fleck. Wave packet dynamics and chaos in the hénnon-heiles system. *J. Chem. Phys.*, 80 :2578–2584, 1984. [72](#)
- [Feynman1965] R. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics, volume III*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1965. [105](#)
- [Flechard2001] X. Flechard, H. Nguyen, E. Wells, I. Ben-Itzhak, and B. D. DePaola. Kinematically complete charge exchange experiment in the Cs⁺+Rb collision system using a MOT target. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :123203, 2001. [10](#)

- [Flegel2013] A. V. Flegel, M. V. Frolov, N. L. Manakov, A. F. Starace, and A. N. Zheltukhin. Control of atomic dynamics in laser-assisted electron-atom scattering through the driving-laser ellipticity. *Phys. Rev. A*, 87 :033414, 2013. [205](#)
- [Floquet1883] G. Floquet. *Ann. Ecol. Norm. Sup.*, 12 :47, 1883. [174](#)
- [Frame1931] J. W. Frame. On the mathematical equivalence of two ways of regarding the excitation of an atom by a fast moving α -particle. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 27 :511–517, 1931. [17](#)
- [Francken1988] P. Francken, Y. Attaourti, and C. J. Joachain. Laser-assisted inelastic electron-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 38 :1785–1796, 1988. [186](#), [187](#), [192](#)
- [Friesner1985] R. A. Friesner. Solution of self-consistent field electronic structure equations by a pseudospectral method. *Chem. Phys. Lett.*, 116 :39–43, 1985. [47](#)
- [Fritsch1991] W. Fritsch and C.D Lin. The semiclassical close-coupling description of atomic collisions : Recent developments and results. *Phys. Rep*, 202 :1–97, 1991. [8](#), [14](#)
- [Fritsch1994] W. Fritsch. Theoretical study of electron processes in slow He^{2+} -He collisions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 27 :3461, 1994. [146](#), [147](#)
- [Frolov2002] A. M. Frolov. Structures and properties of the ground states in $\text{H}_2 +$ -like adiabatic ions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 35 :L331, 2002. [24](#)
- [Galassi2002] M. E. Galassi, R. D. Rivarola, P. D. Fainstein, and N. Stolterfoht. Young-type interference patterns in electron emission spectra produced by impact of swift ions on H_2 molecules. *Phys. Rev. A*, 66 :052705, 2002. [107](#)
- [Gao1992] R. S. Gao, C. M. Dutta, N. F. Lane, K. A. Smith, R. F. Stebbings, and M. Kimura. Experimental and theoretical studies of the He^{2+} -He system : Differential cross sections for direct, single-, and double-charge-transfer scattering at keV energies. *Phys. Rev. A*, 45 :6388–6394, 1992. [154](#), [155](#)
- [Geltman1973] S. Geltman. Free-free radiation in electron-neutral atom collisions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 13 :601–613, 1973. [2](#)
- [Giese1990] J. P. Giese, M. Schulz, J. K. Swenson, H. Schöne, M. Benhenni, S. L. Varghese, C. R. Vane, P. F. Dittner, S. M. Shafrath, and S. Datz. Double excitation of He by fast ions. *Phys. Rev. A*, 42 :1231–1244, 1990. [7](#)
- [Godunov2000] A. L. Godunov, P. B. Ivanov, V. A. Schipakov, P. Moretto-Capelle, D. Bordenave-Montesquieu, and A. Bordenave-Montesquieu. Excitation of autoionizing states of helium by 100 keV proton impact : II. excitation cross sections and mechanisms of excitation. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 33 :971, 2000. [7](#)

- [Godunov2001] A. L. Godunov, H. Merabet, J. H. McGuire, R. Bruch, J. Hanni, and V. S. Schipakov. Magnetic sublevel population in 1s-2p excitation of helium by fast electrons and protons. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 34 :2575, 2001. [7](#)
- [Gottlieb1977] D. Gottlieb and S. A. Orszag. *Numerical analysis of spectral methods : theory and applications*. 1977. [45](#), [47](#)
- [Guan2012] X. Guan, E. B. Secor, R. C. DuToit, and K. Bartschat. Diffraction patterns in the ionization of the heteronuclear HeH^{2+} ion by attosecond x-ray radiation. *Phys. Rev. A*, 86 :053425, 2012. [67](#)
- [Gudmundsson2010] M. Gudmundsson, D. Fischer, N. Haag, H. A. B. Johansson, D. Misra, P. Reinhed, H. Schmidt-Böcking, R. Schuch, M. Schöffler, K. Støchkel, H. T. Schmidt, and H. Cederquist. Angular scattering in fast ion-atom electron transfer collisions : projectile wave diffraction and thomas mechanisms. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 43 :185209, 2010. [135](#), [159](#)
- [Hansen1990] J.P. Hansen. General subroutines for the calculation of atomic and molecular two-centre integrals. *Comput. Phys. Commun.*, 58 :217–221, 1990. [29](#)
- [Hansen1992] J. P. Hansen and A. Dubois. Procedures for analytical and numerical calculation of coulombic one- and two-centre integrals. *Comp. Phys. Com.*, 67 :456, 1992. [29](#)
- [Harmuth1957] H. F. Harmuth. One the solution of the Schrödinger and the Klein Gordon equations by digital computers. *MIT J. Math. Phys.*, 36 :369, 1957. [70](#)
- [Harris2011] A. L. Harris, J. L. Peacher, and D. H. Madison. Theoretical fully differential cross sections for double-charge-transfer collisions. *Phys. Rev. A*, 82 :022714, 2010. [135](#), [155](#), [167](#)
- [Hasan2006] A. Hasan, B. Tooke, M. Zapukhlyak, T. Kirchner, and M. Schulz. Kinematically complete experiment on transfer excitation in intermediate-energy p+He collisions. *Phys. Rev. A*, 74 :032703, 2006. [135](#), [155](#), [167](#)
- [He2012] H. X. He, R. F. Lu, P. Y. Zhang, K. L. Han, and G. Z. He. Dissociation and ionization competing processes for H_2^+ in intense laser field : Which one is larger ? *J. Chem. Phys.*, 136 :024311, 2012. [67](#)
- [Hesse1999] M. Hesse and D. Baye. Lagrange-mesh calculations of three-body atoms and molecules. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 32 :5605, 1999. [46](#)
- [Hibbert1975] A. Hibbert. CIV3 - General program to calculate configuration interaction wave-function and electric-dipole oscillator-strengths. *Comput. Phys. Commun.*, 9 :141–172, 1975. [191](#)

- [Hossain2005] S. Hossain, A. L. Landers, N. Stolterfoht, and J. A. Tanis. Interference phenomena associated with electron-emission from H_2 by (1-5)-MeV H^+ impact. *Phys. Rev. A*, 72 :010701, 2005. [106](#), [109](#), [124](#)
- [Hu2013] S. X. Hu. Boosting photoabsorption by attosecond control of electron correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :123003, 2013. [2](#)
- [Hubele2013] R. Hubele, A. LaForge, M. Schulz, J. Goullon, X. Wang, B. Najjari, N. Ferreira, M. Grieser, V. L. B. de Jesus, R. Moshhammer, K. Schneider, A. B. Voitkiv, and D. Fischer. Polarization and interference effects in ionization of Li by ion impact. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :133201, 2013. [105](#)
- [Iemura2001] K. Iemura, S. Ohtani, H. Suzuki, J. Takeda, S. Machida, K. Tanabe, T. Takayanagi, K. Wakiya, M. Sekiguchi, Y. Kanai, S. Kitazawa, X. M. Tong, D. Kato, S. Sakaguchi, T. Watanabe, and F. J. Currell. Electron spectroscopy of doubly excited states in He produced by slow collisions of He^{2+} ions with Ba atoms. *Phys. Rev. A*, 64 :062709, 2001. [145](#)
- [Igenbergs2012] K. Igenbergs, J. Schweinzer, A. Veiter, L. Perneczky, E. Frühwirth, M. Wallerberger, R. E. Olson, and F. Aumayr. Charge exchange and ionization in N^{7+} -, N^{6+} -, C^{6+} - $H(n = 1, 2)$ collisions studied systematically by theoretical approaches. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 45 :065203, 2012. [14](#)
- [Jaron1997] A. Jaroń and J. Z. Kamiński. Diffraction electron-atom scattering in an intense low-frequency laser field. *Phys. Rev. A*, 56 :R4393–R4396, 1997. [195](#), [205](#)
- [Jennings1992] A. Jennings and J. J. McKeown. *Matrix computation*. Chichester : John Wiley and Sons second edition, 1992. [64](#)
- [Joachain1983] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland, Amsterdam, 1983. [186](#), [191](#), [192](#)
- [Joachain1987] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. 3rd Ed. North-Holland, Amsterdam, 1987. [36](#)
- [Kanya2010] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi. Observation of laser-assisted electron-atom scattering in femtosecond intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :123202, 2010. [190](#), [205](#), [214](#)
- [Kanya2011] R. Kanya, Y. Morimoto, and K. Yamanouchi. Apparatus of laser-assisted electron scattering in femtosecond intense laser fields. *Rev. Sc. Inst.*, 82 :123105, 2011. [190](#), [205](#), [214](#)
- [Kerner1958] E. Kerner. *Can. J. Phys.*, 36 :371, 1958. [45](#)
- [Khalil1998] D. Khalil, O. El. Akramine, A. Makhoute, A. Maquet, and R. Taïeb. Light polarization effects in laser-assisted elastic electron-helium collisions : a Sturmian approach. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 31 :1115, 1998. [192](#)

- [Klapisch1969] M. Klapisch. PhD thesis, thèse de l'Université Paris – Sud, 1969. [111](#)
- [Kroll1973] N. M. Kroll and K. M. Watson. Charged-particle scattering in the presence of a strong electromagnetic wave. *Phys. Rev. A*, 8 :804–809, 1973. [187](#), [188](#), [190](#)
- [Kylstra1999] N. J. Kylstra and C. J. Joachain. Low-energy electron-He scattering in a low-frequency laser field. *Phys. Rev. A*, 60 :2255–2268, 1999. [170](#)
- [Labrosse2011] G. Labrosse. *Méthodes spectrales : méthodes locales, méthodes globales*. Ellipses, 2011. [46](#)
- [Lehmann1963] C. Lehmann and G. Leibfried. Higher order momentum approximations in classical collision theory. *Z. phys.*, 172 :465, 1963. [99](#)
- [Light1985] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.*, 82 :1400, 1985. [46](#), [47](#), [53](#)
- [Liu2010] C. H. Liu, L. Liu, Y. Z. Qu, J. G. Wang, and R. K. Janev. Radiative and nonradiative charge transfer in collisions of Be^{2+} and B^{3+} ions with H atoms. *Phys. Rev. A*, 82 :022710, 2010. [14](#), [15](#)
- [Liu2012] C. H. Liu, J. G. Wang, and R. K. Janev. Single- and double-charge transfer in slow He^{2+} -He collisions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 45 :235203, 2012. [135](#), [146](#), [147](#), [149](#), [150](#), [154](#), [155](#), [157](#)
- [LiuH2012] C. H. Liu, J. G. Wang, and R. K. Janev. Electron capture and excitation in slow H^+ - $\text{He}(2^{1,3}\text{L})$ collisions. *Phys. Rev. A*, 85 :042719, 2012. [135](#)
- [Makhoute2010] A. Makhoute and D. Khalil. The effects of laser parametr on electron-atom collisions, in "Progress in Laser and Electro-Optics Research". 2010. [192](#)
- [Makhoute2012] A. Makhoute, H. Agueny, and S. Chqondi. Resonant laser assisted excitation in electron-helium collisions. *Phys. Chem. News*, 65 :01–08, 2012. [192](#)
- [Makhoute2013] A. Makhoute, H. Agueny, and S. Chqondi. Floquet theory in electron-helium scattering in a Nd :YAG laser field. *Opt. Phot. J*, 3 :18–27, 2013. [192](#)
- [Malegat1994] L. Malegat and M. Vincke. Regularized lagrange-mesh calculations and electron correlation in the ground states of helium-like atoms. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 27 :645, 1994. [54](#)
- [Mann1987] R. Mann and H. Schulte. Evidence for one-step double-electron capture in single collisions of slow $\text{O}^{6+}+\text{C}^{4+}$ ions with rare-gas atoms. *Z. Phys. D-Atoms Mol. Clusters*, 4 :343–349, 1987. [10](#)
- [Martin1989] S. Martin, A. Salmoun, Y. Ouerdane, M. Druetta, J. Désesquelles, and A. Denis. Double rydberg states of high angular momentum ($l=6-8$) produced in Ar viii by Ar^{9+} -Cs collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 62 :2112–2115, 1989. [10](#)

- [Martin1995] S. Martin, J. Bernard, Li. Chen, A. Denis, and J. Désesquelles. Stabilized double-electron capture in Ne^{10+} -He collisions : Velocity dependence of rydberg-electron n, l distributions. *Phys. Rev. A*, 52 :1218–1223, 1995. [10](#)
- [Mason1987] N. J. Mason and W. R. Newell. Simultaneous electron-photon excitation of the helium 2^3S state. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 20 :L323, 1987. [189](#)
- [Mason1989] N. J. Mason and W. R. Newell. Simultaneous electron-photon excitation of the helium 2^3S state. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 22 :777, 1989. [189](#)
- [Mason1993] N. J. Mason. Laser-assisted electron-atom collisions. *Rep. Prog. Phys.*, 56 :1275–1346, 1993. [189](#)
- [Massey1933] H. S. W. Massey and R. A. Smith. The passage of positive ions through gases. *Proc. R. soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys. Character*, 142 :142–172, 1933. [14](#)
- [Mawhorter2011] R. J. Mawhorter, J. B. Greenwood, A. Chutjian, T. Haley, C. D. Mitescu, and J. Simcic. Measurement of absolute charge-exchange cross sections for He^{2+} collisions with He and H_2 . *Phys. Rev. A*, 84 :052714, 2011. [146](#), [147](#)
- [McCarroll1968] R. McCarroll and A. Salin. Impact parameter treatment of atomic collisions. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 1 :163, 1968. [18](#)
- [McCullough1969] E. A. McCullough and R. E. Wyatt. Quantum dynamics of the collinear (H, H_2) reaction. *J. Chem. Phys.*, 51 :1253–1254, 1969. [48](#), [69](#)
- [McCullough1971a] E. A. McCullough and R. E. Wyatt. Dynamics of the collinear H + H_2 reaction. I. Probability Density and Flux. *J. Chem. Phys.*, 54 :3578–3591, 1971. [48](#)
- [McCullough1971b] E. A. McCullough and R. E. Wyatt. Dynamics of the collinear H + H_2 reaction. II. Energy Analysis. *J. Chem. Phys.*, 54 :3592–3600, 1971. [48](#)
- [McDowell1970] R. G. C. McDowell and J. P. Coleman. *Introduction to the Theory of Ion-Atom Collisions*. North-Holland, Amsterdam, 1970. [40](#)
- [Meis1981] T. Meis and U. Marcowitz. *Numerical solutions of partial differential equations*. Springer, Berlin, 1981. [47](#)
- [Mergel1997] V. Mergel, R. Dörner, M. Achler, K. Khayyat, S. Lencinas, J. Euler, O. Jagutzki, S. Nüttgens, M. Unverzagt, L. Spielberger, W. Wu, R. Ali, J. Ullrich, H. Cederquist, A. Salin, C. J. Wood, R. E. Olson, D. Belkić, C. L. Cocke, and H. Schmidt-Böcking. Intra-atomic electron-electron scattering in p-He collisions (thomas process) investigated by cold target recoil ion momentum spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :387–390, 1997. [159](#)
- [Messiah1970] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. North-Holland, Amsterdam, Vol. II, pp. 848–852, 1970. [107](#)

- [Minami2006] T. Minami, M. S. Pindzola, T. G. Lee, and D. R. Schultz. Lattice, time-dependent schrödinger equation approach for charge transfer in collisions of Be^{4+} with atomic hydrogen. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 39 :2877, 2006. [48](#)
- [Misra2006] D. Misra, A. Kelkar, U. Kadhane, A. Kumar, L. C. Tribedi, and P. D. Fainstein. Influence of young-type interference on the forward-backward asymmetry in electron emission from H_2 in collisions with 80-MeV bare C ions. *Phys. Rev. A*, 74 :060701, 2006. [124](#)
- [Misra2009] D. Misra, H. T. Schmidt, M. Gudmundsson, D. Fischer, N. Haag, H. A. B. Johansson, A. Källberg, B. Najjari, P. Reinhed, R. Schuch, M. Schöffler, A. Simonsen, A. B. Voitkiv, and H. Cederquist. Two-center double-capture interference in fast $\text{He}^{2+} + \text{H}_2$ collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :153201, 2009. [76](#), [89](#), [91](#), [101](#)
- [Misra2009b] D. Misra, A. H. Kelkar, S. Chatterjee, and L. C. Tribedi. Second-order interference in collisions of 4-MeV/u F^{9+} ions with H_2 . *Phys. Rev. A*, 80 :062701, 2009. [106](#), [107](#), [108](#), [109](#), [127](#), [129](#)
- [Montesquieu1992] D. Bordenave-Montesquieu and R. Dagnac. Single-electron capture for 2-8 keV incident energy and direct scattering at 6 keV in He^{2+} -He collisions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 25 :2573, 1992. [157](#)
- [Moretto1990] P. Moretto-Capelle. *thèse de doctorat*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1990. [10](#)
- [Muntinga2013] H. Müntinga, H. Ahlers, M. Krutzik, A. Wenzlawski, S. Arnold, D. Becker, K. Bongs, H. Dittus, H. Duncker, N. Gaaloul, C. Gherasim, E. Giese, C. Grzeschik, T. W. Hänsch, O. Hellmig, W. Herr, S. Herrmann, E. Kajari, S. Kleinert, C. Lämmerzahl, W. Lewoczko-Adamczyk, J. Malcolm, N. Meyer, R. Nolte, A. Peters, M. Popp, J. Reichel, A. Roura, J. Rudolph, M. Schiemangk, M. Schneider, S. T. Seidel, K. Sengstock, V. Tamma, T. Valenzuela, A. Vogel, R. Walser, T. Wendrich, P. Windpassinger, W. Zeller, T. V. Zoest, W. Ertmer, W. P. Schleich, and E. M. Rasel. Interferometry with bose-einstein condensates in microgravity. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :093602, 2013. [78](#)
- [NIST] www.nist.gov/. [111](#), [113](#), [114](#)
- [Nathan2012] M. Nathan and C. H. Greene. Laser-assisted electron-argon scattering at small angles. *Phys. Rev. A*, 86 :053422, 2012. [170](#), [190](#), [205](#)
- [Nehari2010] D. Nehari, J. Holmes, K. M. Dunseath, and M. Terao-Dunseath. Experimental and theoretical study of free-free electron-helium scattering in a CO_2 laser field. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 43 :025203, 2010. [170](#), [190](#)
- [Newton1982] R. G. Newton. *Scattering Theory of Waves and Particles*. Springer, New York, 1982. [33](#)

- [Obreshkov2013] B. Obreshkov and T. Uwe. H^- formation in collisions of hydrogen atoms with Al(100) surfaces. *Phys. Rev. A*, 87 :022903, 2013. [67](#)
- [Ohtani1982] S. Ohtani, Y. Kaneko, M. Kimura, N. Kobayashi, T. Iwai, A. Matsumoto, K. Okuno, S. Takagi, H. Tawara, and S. Tsurubuchi. Observation of electron capture into selective state by fully stripped ions from He atom. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 15 :L533, 1982. [9](#)
- [Ozer2013] Z. N. Ozer, H. Chaluvadi, M. Ulu, M. Dogan, B. Aktas, and D. Madison. Young's double-slit interference for quantum particles. *Phys. Rev. A*, 87 :042704, 2013. [105](#)
- [Park1986] T. T. Park and J. C. Light. Unitary quantum time evolution by iterative lanczos reduction. *J. Chem. Phys.*, 85 :5870–5876, 1986. [64](#)
- [Pedersen1983] E. Horsdal-Pedersen, C. L. Cocke, and M. Stockli. Experimental observation of the thomas peak in high-velocity electron capture by protons from He. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :1910–1913, 1983. [159](#)
- [Phalen2005] D. J. Phalen, M.S. Pindzola, and F. Robicheaux. Alignment effects in charge transfer and excitation for H^+ and He^{2+} collisions with H_2^+ . *Phys. Rev. A*, 72 :022720, 2005. [48](#), [87](#), [88](#)
- [Pilskog2012] I. Pilskog, N. Sisourat, J. Caillat, and A. Dubois. Double capture into autoionizing states in low-energy He^{2+-} , Li^{3+-} , and $B^{5+-}H_2$ collisions. *Phys. Rev. A*, 85 :042712, 2012. [7](#), [67](#), [73](#)
- [Pindzola2000] M. S. Pindzola, J. Colgan, F. Robicheaux, and D. C. Griffin. Time-dependent close-coupling calculations for the electron-impact ionization of carbon and neon. *Phys. Rev. A*, 62 :042705, 2000. [67](#)
- [Poel2001] M. V. D. Poel, C. V. Nielsen, M. A. Gearba, and N. Andersen. Fraunhofer diffraction of atomic matter waves : Electron transfer studies with a laser cooled target. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :123201, 2001. [134](#), [135](#), [140](#)
- [Poel2002] M. V. D. Poel, C. V. Nielsen, M. Rybaltov, S. E. Nielsen, M. Machholm, and N. Andersen. Atomic scattering in the diffraction limit : electron transfer in keV $Li^+ - Na(3s,3p)$ collisions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 35 :4491, 2002. [134](#), [140](#), [142](#)
- [Poincare1899] J.H. Poincare. *Les Methodes Nouvelles de la Mechanique Celeste*. 1892, 1893, 1899. [174](#)
- [Posthumus1992] J. H. Posthumus and R. Morgenstern. Coincidences between electrons and target ions to identify capture channels in collisions of multiply charged ions on gas targets. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :1315–1318, 1992. [10](#)

- [Prenter1975] P. M. Prenter. *Splines and variational methods*. Wiley, New York, 1975. [47](#), [54](#)
- [Recipes1989] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical recipes*. Cambridge University Press, 1989. [66](#), [70](#), [71](#), [72](#), [73](#)
- [Rudd1983] M. E. Rudd, R. D. DuBois, L. H. Toburen, C. A. Ratcliffe, and T. V. Goffe. Cross sections for ionization of gases by 5-4000-keV protons and for electron capture by 5-150-keV protons. *Phys. Rev. A*, 28 :3244–3257, 1983. [148](#)
- [Rudd1989] M. E. Rudd. User-friendly model for the energy-distribution of electrons from proton or electron collisions. *Nucl. Trac. Rad. Meas.*, 19 :213–218, 1989. [12](#)
- [Sakaue1990] H. A. Sakaue, Y. Kanai, K. Ohta, M. Kushima, T. Inaba, S. Ohtani, K. Wakiya, H. Suzuki, T. Takayanagi, T. Kambara, A. Danjo, M. Yoshino, and Y. Awaya. Autoionisation of C^{4+} ($2lnl'$) measured by electron spectroscopy in collisions of C^{6+} with He. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 23 :L401, 1990. [10](#)
- [Sakaue1991] H. A. Sakaue, Y. Awaya, A. Danjo, T. Kambara, Y. Kanai, T. Nabeshima, N. Nakamura, S. Ohtani, H. Suzuki, T. Takayanagi, K. Wakiya, I. Yamada, and M. Yoshino. Ejected electron spectra from doubly-excited states ($2lnl'$) of He-like ions produced by the B^{5+} , C^{6+} -He collisions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 24 :3787, 1991. [10](#)
- [Schafer1990] K. J. Schafer and K. C. Kulander. Energy analysis of time-dependent wave functions : Application to above-threshold ionization. *Phys. Rev. A*, 42 :5794–5797, 1990. [48](#)
- [Schmidt2008] L. P. H. Schmidt, S. Schössler, F. Afaneh, M. Schöffler, K. E. Stiebing, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. Young-type interference in collisions between hydrogen molecular ions and helium. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :173202, 2008. [99](#)
- [SchmidtH2008] H. T. Schmidt, D. Fischer, Z. Berenyi, C. L. Cocke, M. Gudmundsson, N. Haag, H. A. B. Johansson, A. Källberg, S. B. Levin, P. Reinhed, U. Sassenberg, R. Schuch, A. Simonsson, K. Støchkel, and H. Cederquist. Evidence of wave-particle duality for single fast hydrogen atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :083201, 2008. [76](#), [79](#), [89](#), [91](#), [101](#)
- [Schulz2007] M. Schulz, T. Vajnai, and J. A. Brand. Differential double capture cross sections in p+He collisions. *Phys. Rev. A*, 75 :022717, 2007. [135](#), [154](#), [155](#), [167](#)
- [Seifert2013] J. Seifert, M. Busch, E. Meyer, and H. Winter. Surface structure of alanine on Cu(110) studied by fast atom diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :137601, 2013. [134](#)
- [Senftleben2010] A. Senftleben, T. Pflüger, X. Ren, O. Al-Hagan, B. Najjari, D. Madison, A. Dorn, and J. Ullrich. Search for interference effects in electron impact ionization of aligned hydrogen molecules. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 43 :081002, 2010. [105](#)

- [Shah01985] M. B. Shah and H. B. Gilbody. Single and double ionisation of helium by H^+ , He^{2+} and Li^{3+} ions. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 18 :899, 1985. [148](#)
- [Shah1989] M. B. Shah, P. McCallion, and H. B. Gilbody. Electron capture and ionisation in collisions of slow H^+ and He^{2+} ions with helium. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 22 :3037, 1989. [146](#), [147](#)
- [Shampine1975] L. F. Shampine and M. K. Gordon. *Computer solution of ordinary differential equations : the initial value problem*. Freeman, San Francisco, 1975. [73](#)
- [Shingal1989] R. Shingal and C. D. Lin. Orientation-dependent atomic model for electron transfer in ion-molecule collisions : Applications to $H^+ + H_2$ and $He^{2+} + H_2$. *Phys. Rev. A*, 40 :1302–1309, 1989. [75](#), [95](#)
- [Shirley1965] J. H. Shirley. Solution of the Schrödinger equation with a Hamiltonian periodic in time. *Phys. Rev.*, 138 :B979–B987, 1965. [174](#), [175](#), [178](#)
- [Shore1973] B. W. Shore. Solving the radial Schrödinger equation by using cubic-spline basis functions. *J. Chem. Phys.*, 58 :3855–3866, 1973. [46](#), [47](#)
- [Shull1948] C. G. Shull, E. O. Wollan, G. A. Morton, and W. L. Davidson. Neutron diffraction studies of NaH and NaD. *Phys. Rev.*, 73 :842–847, 1948. [134](#)
- [Shull1995] C. G. Shull. Early development of neutron scattering. *Rev. Mod. Phys.*, 67 :753–757, 1995. [134](#)
- [Sinha2011] C. Sinha and A. K. Bhatia. Laser-assisted free-free transition in electron-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 83 :063417, 2011. [190](#)
- [Sisourat2007] N. Sisourat, J. Caillat, A. Dubois, and P. D. Fainstein. Coherent electron emission from molecules induced by swift ion impact. *Phys. Rev. A*, 76 :012718, 2007. [48](#), [109](#), [113](#), [117](#), [118](#), [120](#), [124](#)
- [Sisourat2011] N. Sisourat, I. Piskog, and A. Dubois. Nonperturbative treatment of multielectron processes in ion-molecule scattering : Application to He^{2+} - H_2 collisions. *Phys. Rev. A*, 84 :052722, 2011. [67](#), [73](#)
- [Sisourat2012] N. Sisourat, I. Piskog, and A. Dubois. Nonperturbative treatment of multielectron processes in ion-molecule scattering : Application to He^{2+} - H_2 collisions. *Phys. Rev. A*, 84 :052722, 2011. [7](#)
- [Smith1966] F. T. Smith, R. P. Marchi, and K. G. Dedrick. Impact expansions in classical and semiclassical scattering. *Phys. Rev.*, 150 :79–92, 1966. [99](#)
- [Stoekel2005] K. Støckel, O. Eidem, H. Cederquist, H. Zettergren, P. Reinhed, R. Schuch, C. L. Cocke, S. B. Levin, V. N. Ostrovsky, A. Kälberg, A. Simonsson, J. Jensen, and H. T. Schmidt. Two-center interference in fast proton- H_2 -electron transfer and excitation processes. *Phys. Rev. A*, 72 :050703, 2005. [76](#), [89](#), [91](#)

- [Stolterfoht1986] N. Stolterfoht, C. C. Havener, R. A. Phaneuf, J. K. Swenson, S. M. Shafroth, and F. M. Meyer. Evidence for correlated double-electron capture in low-energy collisions of O^{6+} with He. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :74–77, 1986. [10](#)
- [Stolterfoht1997] N. Stolterfoht, R. DuBois, and R.D. Rivarola. Electron in heavy ion-atom collisions. *Springer, Berlin*, 1997. [12](#)
- [Stolterfoht2001] N. Stolterfoht, B. Sulik, V. Hoffmann, B. Skogvall, J. Y. Chesnel, J. Ranganama, F. Frémont, D. Hennecart, A. Cassimi, X. Husson, A. L. Landers, J. A. Tanis, M. E. Galassi, and R. D. Rivarola. Evidence for interference effects in electron emission from H_2 colliding with 60 MeV/u Kr^{34+} ions. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :023201, 2001. [105](#), [118](#), [124](#)
- [Stolterfoht2003] N. Stolterfoht, B. Sulik, L. Gulyás, B. Skogvall, J. Y. Chesnel, F. Frémont, D. Hennecart, A. Cassimi, L. Adoui, S. Hossain, and J. A. Tanis. Interference effects in electron emission from H_2 by 68-MeV/u Kr^{33+} impact : Dependence on the emission angle. *Phys. Rev. A*, 67 :030702, 2003. [118](#), [124](#)
- [Stolterfoht2004] N. Stolterfoht, B. Sulik, B. Skogvall, J. Y. Chesnel, F. Frémont, D. Hennecart, A. Cassimi, L. Adoui, S. Hossain, and J. A. Tanis. Frequency doubling of interference structures in electron emission interferences from H_2 by 68-MeV/u Kr^{33+} impact. *Phys. Rev. A*, 69 :012701, 2004. [106](#), [109](#), [118](#), [127](#), [129](#)
- [Stroud1966] A. H. Stroud and D. Secret. *Gaussian quadrature formulas*. Prentice- Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1966. [54](#)
- [Su1991] Q. Su and J. H. Eberly. Model atom for multiphoton physics. *Phys. Rev. A*, 44 :5997–6008, 1991. [48](#), [112](#)
- [Szalay1996] V. Szalay. The generalized discrete variable representation. An optimal design. *J. Chem. Phys.*, 105 :6940–6956, 1996. [54](#)
- [Tachino2012] C. A. Tachino, F. Martín, and R. D. Rivarola. Theoretical study of interference effects in single electron ionization of N_2 molecules by proton impact. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 45 :025201, 2012. [105](#)
- [Tajima1979] T. Tajima and J. M. Dawson. Laser electron accelerator. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :267–270, 1979. [171](#), [172](#)
- [Takayanagi1952] K. Takayanagi. *Sci. Rep. Saitama. Uni.*, 1 :9, 1952. [26](#)
- [Tanis1999] J. A. Tanis, J. Y. Chesnel, F. Frémont, D. Hennecart, X. Husson, A. Cassimi, J. P. Grandin, B. Skogvall, B. Sulik, J. H. Bremer, and N. Stolterfoht. Production of hollow lithium by multielectron correlation in 95 MeV/nucleon $Ar^{18+}+Li$ collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :1131–1134, 1999. [7](#)

- [Tanis2006] J. A. Tanis, J. Y. Chesnel, B. Sulik, B. Skogvall, P. Sobocinski, A. Cassimi, J. P. Grandin, L. Adoui, D. Hennecart, and N. Stolterfoht. Angular and high-frequency analysis of electron interference structures in ~ 60 MeV/u $\text{Kr}^{34+} + \text{H}_2$ collisions. *Phys. Rev. A*, 74 :022707, 2006. [118](#), [124](#), [127](#), [129](#)
- [Tannoudji1973] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique*. Hermann, Paris, 1973. [45](#)
- [Thomas1927] L. H. Thomas. On the capture of electrons by swiftly moving electrified particles. *Proc. R. soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys. Char.*, 114 :561–576, 1927. [159](#)
- [Tuan1960] T. F. Tuan and E. Gerjuoy. Charge transfer in molecular hydrogen. *Phys. Rev.*, 117 :756–763, 1960. [75](#), [92](#)
- [Ullrich1997] J. Ullrich, R. Moshhammer, R. Dörner, O. Jagutzki, V. Mergel, H. Schmidt-Böcking, and L. Spielberger. Recoil-ion momentum spectroscopy. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 30 :2917, 1997. [10](#)
- [Ullrich2003] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmitt-Böcking. Recoil-ion and electron momentum spectroscopy : reaction-microscopes. *Rep. Prog. Phys.*, 66 :1463–1545, 2003. [10](#)
- [Voitkiv2011] A. B. Voitkiv, B. Najjari, D. Fischer, A. N. Artemyev, and A. Surzhykov. Young-type interference in projectile-electron loss in energetic ion-molecule collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :233202, 2011. [105](#)
- [Volkov1935] D. V. Volkov. *Z. Phys.*, 94 :250, 1935. [181](#)
- [Wallbank1988] B. Wallbank, J. K. Holmes, L. LeBlanc, and A. Weingartshofer. Simultaneous off-shell excitation of $\text{He-2}^3\text{S}$ by an electron and one or more photons. *Z. Phys. D.*, 10 :467–472, 1988. [189](#)
- [Wang1989] Y. D. Wang, J. H. McGuire, and R. D. Rivarola. Impact-parameter treatment of high-velocity electron capture from diatomic molecules at fixed orientation. *Phys. Rev. A*, 40 :3673–3680, 1989. [75](#), [79](#), [80](#), [89](#), [91](#)
- [Wang1998] S. F. Wang. *Principles of Modern Optics*. Sichuan Province : University of Electronic Science and Technology Press, Chinese, 1998. [133](#), [136](#), [137](#), [138](#)
- [Wang2012] Q. Wang, X. Ma, X. L. Zhu, and S. F. Zhang. Observation of atomic-size fraunhofer-type diffraction for single electron capture in $\text{He}^{2+} + \text{He}$ collision. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 45 :025202, 2012. [134](#), [136](#), [141](#), [143](#)
- [WangF2009] F. Wang, E. Weckert, and B. Ziaja. Inverse bremsstrahlung cross section estimated within evolving plasmas using effective ion potentials. *J. Plasma. Phys.*, 75 :289–301, 2009. [2](#), [169](#)

- [Watanabe2012] N. Watanabe, X. Chen, and M. Takahashi. Interference effects on (e , $2e$) electron momentum profiles of CF_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 108 :173201, 2012. [105](#)
- [Weingartshofer1977] G. Caudle E. M. Clarke H. Krüger A. Weingartshofer, J. K. Holmes. Direct observation of multiphoton processes in laser-induced free-free transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 39 :269–270, 1977. [189](#)
- [Wilets1968] L. Wilets and S. J. Wallace. Eikonal method in atomic collisions. I. *Phys. Rev.*, 169 :84–91, 1968. [140](#)
- [Yang1988] W. Yang and A. C. Peet. The collocation method for bound solutions of the schrödinger equation. *Chem. Phys. Lett.*, 153 :98–104, 1988. [47](#)
- [Young1807] T. Young. *A Course of Lectures on Natural Philosophy and the Mechanical Arts*. J. Johnson, London, 1807. [76](#), [80](#), [105](#), [124](#)
- [Zapukhlyak2008] M. Zapukhlyak, T. Kirchner, A. Hasan, B. Tooke, and M. Schulz. Projectile angular-differential cross sections for transfer and transfer excitation in proton collisions with helium. *Phys. Rev. A*, 77 :012720, 2008. [148](#)
- [Zapukhlyak2009] M. Zapukhlyak and T. Kirchner. Projectile angular-differential cross sections for electron transfer processes in ion-helium collisions : Evidence for the applicability of the independent electron model. *Phys. Rev. A*, 80 :062705, 2009. [135](#), [146](#), [147](#), [148](#), [149](#), [154](#), [155](#), [167](#)
- [Zeilinger1988] A. Zeilinger, R. Gähler, C. G. Shull, W. Treimer, and W. Mampe. Single- and double-slit diffraction of neutrons. *Rev. Mod. Phys.*, 60 :1067–1073, 1988. [134](#)