



Etude théorique de processus multi-électroniques au cours de collisions atomiques et moléculaires

Gabriel Labaigt

► To cite this version:

Gabriel Labaigt. Etude théorique de processus multi-électroniques au cours de collisions atomiques et moléculaires. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066237 . tel-01135208

HAL Id: tel-01135208

<https://theses.hal.science/tel-01135208>

Submitted on 25 Mar 2015

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS-CENTRE

présentée par

Gabriel Labaigt

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Étude théorique de processus
multi-électroniques au cours de collisions
atomiques et moléculaires**

Présentée et soutenue publiquement le 23 Septembre 2014 devant un jury composé de :

M. Henri Bachau	Directeur de recherche	Rapporteur
M. Christophe Champion	Professeur des universités	Rapporteur
Mme. Karine Béroff	Directeur de recherche	Examineur
M. Paul Antoine Hervieux	Professeur des universités	Examineur
Mme. Emily Lamour	Professeur des universités	Examineur
M. Olivier Parisel	Directeur de recherche	Président du jury
M. Alain Dubois	Professeur des universités	Directeur de thèse

Txapela batez ez daite bi buru estal

Deux têtes dans un béret sont chose impossible

Version basque du principe de Pauli

Table des matières

Introduction	1
 I Approche semi-classique non-perturbative multi-électronique	 11
1 Méthode du paramètre d'impact	13
1.1 Présentation	13
1.2 L'équation <i>eikonale</i>	14
1.3 Méthode des bases de Hilbert	20
1.4 Sections efficaces	27
 2 Adaptation en spin de la fonction d'onde électronique	 35
2.1 Théorie des groupes de permutations appliquée à la chimie quantique sans spin	36
2.2 Diagrammes et tableaux de Young	39
2.3 Cas particuliers des états bi-centrés	43
2.4 Conclusion	46
 3 Mise en œuvre	 49
3.1 Optimisation de la base de fonctions gaussiennes	50
3.2 Détermination et caractérisation des états asymptotiques	52
3.3 Évaluation des matrices de couplage et de recouvrement	56
3.4 Résolution du système d'équations différentielles couplées	58
 II Systèmes de collision tri-électroniques	 61
 4 Collision $H^+ + Li$: étude des processus en couche interne et de valence	 63
4.1 Introduction	63
4.2 Mise en œuvre	65
4.3 Validité et exploitation des résultats, comparaison à l'expérience	70
4.4 Effets de la corrélation électronique	81
4.5 Mise en évidence de processus multi-électroniques	86
4.6 Conclusion	95
 5 Diffraction et interférences d'ondes de matière dans la collision $He + H_2^+$	 97
5.1 Introduction	97
5.2 Mise en œuvre	100
5.3 Étude des sections efficaces totales	107
5.4 Analogies et différences avec l'expérience des trous de Young	113
5.5 Étude des sections efficaces différentielles	117
5.6 Conclusion	130

III	Systèmes de collision multi-électroniques et multi-centriques	133
6	Étude des interactions inter-électroniques dans les collisions $C^{q+} + He$	135
6.1	Introduction	135
6.2	Paramètres des simulations	136
6.3	Approximation des électrons indépendants	146
6.4	Transfert électronique vers le projectile	149
6.5	Ionisation du projectile	153
6.6	Conclusion	158
7	Collision proton - graphène : Principe d'un microscope à transfert de charge	161
7.1	Introduction	161
7.2	Une théorie revisitée	162
7.3	Convergence des simulations	168
7.4	Observation d'un défaut structurel	169
7.5	Dépendance en vitesse	171
7.6	Étude des effets collectifs sur le contraste	176
7.7	Conclusion	182
	Conclusions et perspectives	185
A	Système d'unités atomiques	189
B	Groupes de travail des fonctions adaptées en spin	191
B.1	Fonctions tri-électroniques	193
B.2	Fonctions quadri-électroniques	195
C	Bases de fonctions gaussiennes	201
C.1	États de H et H^-	202
C.2	États de He et He^+	205
C.3	États de H_2^+ et H_2	208
C.4	États de Li^{2+} , Li^+ et Li	209
C.5	États de C^+ , C et C^-	212
D	Optimisation du code de collision	217
D.1	Calcul par bloc des matrices	217
D.2	Mise en mémoire des calculs redondants	219
D.3	Sauvegarde et ré-utilisation des calculs analytiques	220
D.4	Parallélisation	221
E	Contributions triplet et singulet des processus internes dans $H^+ + Li$	223
	Références bibliographiques	229

Liste des figures

1	Sections efficaces des processus élémentaires dans $H^+ + H$ et $H^+ + Li$	3
1.1	Référentiels de collision.	15
1.2	Schémas de collision dans l'approche semi-classique du paramètre d'impact. .	18
1.3	Définition des angles de diffusion dans le référentiel du centre de masse et du laboratoire.	27
1.4	Schéma de la diffusion du projectile lors d'une collision ion-molécule dans le référentiel du laboratoire.	29
3.1	Spectre d'énergie et <i>viriel</i> des états et pseudo-états du lithium	55
3.2	Évolution temporelle caractéristique des éléments de matrice évalués sur une grille arithmétique et géométrique.	59
4.1	$H^+ + Li$: Sections efficaces de capture issues de la littérature.	64
4.2	$H^+ + Li$: Spectre en énergie des états et pseudo-états tri-électroniques.	69
4.3	$H^+ + Li$: Sections efficaces globale de capture électronique.	71
4.4	$H^+ + Li$: (a) Décomposition de la capture selon la couche initiale de l'électron capturé. (b) Décomposition de la capture interne selon la multiplicité de Li^+ . .	72
4.5	$H^+ + Li$: Décomposition selon l'état de capture sur l'hydrogène.	74
4.6	$H^+ + Li$: Énergies des états moléculaires de LiH^+	75
4.7	$H^+ + Li$: Sections efficaces de capture vers les états $2s$, $2p$, $3s$ et $3p$ de H . . .	76
4.8	$H^+ + Li$: (a) Sections efficaces d'excitation vers $Li(1s^2 2p)$. (b) Décomposition état-à-état de l'excitation de valence.	78
4.9	$H^+ + Li$: (a) Décomposition selon la couche initiale de l'électron excité. (b) Décomposition de l'excitation interne état-à-état.	79
4.10	$H^+ + Li$: (a) Sections efficaces d'ionisation simple. (b) Décomposition selon la couche de l'électron éjecté, capture-ionisation et double ionisation.	81
4.11	$H^+ + Li$: ($1e$ vs $3e$) Sections efficaces des processus de valence.	83
4.12	$H^+ + Li$: ($1e$ vs $3e$) Probabilités des processus de valence.	84
4.13	$H^+ + Li$: ($1e$ vs $3e$) Sections efficaces des processus internes.	85
4.14	$H^+ + Li$: ($1e$ vs $3e$) Sections efficaces d'excitation interne état-à-état.	86

4.15	$H^+ + Li$: Dynamique multi-électronique à $E = 4$ keV/u.	89
4.16	$H^+ + Li$: Dynamique multi-électronique à $E = 80$ keV/u.	90
4.17	$H^+ + Li$: Mécanismes en deux étapes pour la capture interne.	92
4.18	$H^+ + Li$: Sections efficaces d'excitation d'un électron $1s$ dans $H^+ + Li$ et $H(n = 2) + Li^+$	93
4.19	$H^+ + Li$: Mécanisme en trois étapes pour l'excitation interne.	94
4.20	$H^+ + Li$: Sections efficaces des processus internes avec et sans voies de capture de valence / excitation interne.	95
5.1	$He + H_2^+$: Illustration de la diffusion d'un ion incident sur une molécule	99
5.2	$He + H_2^+$: Courbes d'énergie moléculaires de H_2^+ et H_2	103
5.3	$He + H_2^+$: Spectre en énergie des états tri-électroniques.	105
5.4	$He + H_2^+$: Définition des coordonnées cartésiennes du vecteur impulsion transverse.	106
5.5	$He + H_2^+$: Sections efficaces totales des processus majoritaires.	108
5.6	$He + H_2^+$: Extrapolation des sections expérimentales d'excitation simple de He.	111
5.7	$He + H_2^+$: Sections efficaces d'excitation de l'hélium.	112
5.8	$He + H_2^+$: Illustration de l'expérience des trous de Young	114
5.9	$He + H_2^+$: Profil d'intensité lumineuse à la traversée de trous de Young.	114
5.10	$He + H_2^+$: $R_m = 2.0$ u.a., $v = 0.447$ u.a. (a) Probabilité de capture vers $H_2(b)$. (b) Sections efficaces différentielles associées et données expérimentales. . . .	119
5.11	$He + H_2^+$: $R_m = 2.6$ u.a., $v = 0.447$ u.a. (a) Probabilité de capture vers $H_2(b)$. (b) Sections efficaces différentielles associées et données expérimentales. . . .	121
5.12	$He + H_2^+$: $R_m = 1.4$ u.a., $v = 0.447$ u.a. (a) Probabilité de capture vers $H_2(b)$. (b) Sections efficaces différentielles associées.	123
5.13	$He + H_2^+$: $R_m = 1.4$ u.a., $v = 0.447$ u.a. Sections efficaces différentielles de capture vers $H(b)$	124
5.14	$He + H_2^+$: $R_m = 2.0$ u.a., $v = 0.447, 0.60, 1.0$ u.a. (a) Probabilité de capture vers $H_2(b)$. (b) Sections efficaces différentielles associées.	126
5.15	$He + H_2^+$: $R_m = 2.0$ u.a., $v = 1.0$ u.a. Contribution à la section différentielle des zones d'impact proches et éloignées des noyaux de la molécule.	128
5.16	$He + H_2^+$: $R_m = 2.0$ u.a., $v = 0.447, 0.60, 1.0$ u.a. (a) Probabilité de capture vers $H_2(X)$. (b) Sections efficaces différentielles associées.	129

6.1	$C^{q+} + \text{He}$: Potentiels modèles pour les cœurs gelés C^{2+} , C^+ et C	139
6.2	$C^{q+} + \text{He}$: Densités radiales des états fondamentaux de C^- , C et C^+	142
6.3	$C^+ + \text{He}$: Sections efficaces de transfert de charge vers C^+	150
6.4	$C + \text{He}$: Sections efficaces de transfert de charge vers C	152
6.5	$C^+ + \text{He}$: Sections efficaces d'ionisation de C^+	155
6.6	$C + \text{He}$: Sections efficaces d'ionisation de C	156
6.7	$C^{q+} + \text{He}$: Probabilités de capture électronique avec et sans voies d'ionisation.	158
7.1	$H^+ + C_N$: Illustration d'un proton passant au travers d'une feuille de graphène.	163
7.2	$H^+ + C_N$: (a) Comparaison des probabilités de capture totale selon l'axe $y_i = 0$ pour $N = 6, 12, 24, 54$. (b) Positions des différents voisins.	169
7.3	$H^+ + C_N$: Profils de probabilité de capture totale pour $N = 6, 12, 24, 54$	169
7.4	$H^+ + C_N$: (a) Contribution des centres carbones au processus de capture totale. (b) Probabilités de capture totale et état par état pour une structure lacunaire.	170
7.5	$H^+ + C_N$: Définition des aires d'intégration	172
7.6	$H^+ + C_N$: Sections efficaces de capture totale et état-à-état dans les collisions $H^+ + C_{12}$, $H^+ + C_1$ et données expérimentales pour la collision $H^+ + C$	173
7.7	$H^+ + C_N$: Profil de capture totale pour $N = 12$ et six énergies différentes.	175
7.8	$H^+ + C_N$: Probabilités de capture au centre des cellules en fonction de E	176
7.9	$H^+ + C_N$: Profil de capture vers $H(1s)$ pour $N = 1$ à 6	177
7.10	$H^+ + C_N$: (a) Carte atomique de probabilité de capture vers $H(1s)$. (b) Proba- bilité de capture centrale en fonction de E pour $N = 1$ à 6	181

Liste des tableaux

3.1	Structure du programme de collision	51
4.1	$H^+ + Li$: Énergie des premiers états du lithium et de ses ions.	66
4.2	$H^+ + Li$: Énergie des premiers états de l'hydrogène et de l'ion hydrure.	66
4.3	$H^+ + Li$: Ensemble des processus envisageables et critères énergétiques.	68
5.1	$He + H_2^+$: Énergie des premiers états de H_2^+ et H_2 pour $R = 1.4, 2.0, 2.4$ u.a.	102
5.2	$He + H_2^+$: Énergie des premiers états de He^+ et He	104
5.3	$He + H_2^+$: Grandeurs physiques analogues à l'expérience des trous de Young.	116
6.1	$C^{q+} + He$: Modèles utilisés.	137
6.2	$C^{q+} + He$: Paramètres des potentiels des différents cœurs gelés modélisés.	139
6.3	$C^{q+} + He$: Énergie des états de He et He^+ dans $C+He1$, $C+He2$, $C+1He1$ et $CHe1$, $CHe2$, $C1He1$	140
6.4	$C^{q+} + He$: Énergie des états de C^+ et C dans $C+He1$, $C+He2$ et $C+1He1$	142
6.5	$C^{q+} + He$: Énergie des états de C^+ et C dans $CHe1$, $CHe2$ et $C1He1$	143
6.6	$C^{q+} + He$: Énergie des états de C^+ et C dans $C2He1$	146
A.1	Système d'unités atomiques.	190
A.2	Constantes et grandeurs caractéristiques dans les systèmes international et d'unité atomique.	190
B.1	Groupes de travail des fonctions tri-électroniques doublet.	194
B.2	Groupes de travail des fonctions tri-électroniques quadruplet.	195
B.3	Groupes de travail des fonctions quadri-électroniques singulet.	197
B.4	Groupes de travail des fonctions quadri-électroniques triplet.	198
B.5	Groupes de travail des fonctions quadri-électroniques quintuplet.	199
C.1	$H^+ + Li$: Base pour $H(1e)$ et $H^-(2e)$ dans la simulation tri-électronique.	202
C.2	$H^+ + Li$: Base pour $H(1e)$ dans la simulation mono-électronique.	203
C.3	$H^+ + C_N$: Base pour $H(1e)$	204
C.4	$He + H_2^+$: Base pour décrire $He^+(1e)$ et $He(2e)$	205

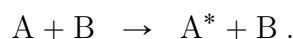
C.5	$C^{q+} + \text{He}$: Base pour $\text{He}(1e)$ dans CHe1 , CHe1 , CHe1 et CHe1	206
C.6	$C^{q+} + \text{He}$: Base pour $\text{He}(1e)$ dans C2He1	207
C.7	$C^{q+} + \text{He}$: Base pour $\text{He}^+(1e)$ et $\text{He}(2e)$ dans $\text{C}^*\text{He2}$	208
C.8	$\text{He} + \text{H}_2^+$: Base pour $\text{H}_2^+(1e)$ et $\text{H}_2(2e)$	209
C.9	$\text{H}^+ + \text{Li}$: Base pour Li^{2+} , Li^+ et Li dans la simulation tri-électronique.	210
C.10	$\text{H}^+ + \text{Li}$: Base pour $\text{Li}(1e)$ dans la simulation mono-électronique.	211
C.11	$C^{q+} + \text{He}$: potentiels modèles pour les cœurs gelés C^{2+} , C^+ et C	212
C.12	$C^{q+} + \text{He}$: Base pour $\text{C}(1e)$ dans C+He1 et C+He2	213
C.13	$C^{q+} + \text{He}$: Base pour $\text{C}(2e)$ dans C+1He1	214
C.14	$C^{q+} + \text{He}$: Base pour $\text{C}^-(1e)$ dans CHe1 et CHe2	214
C.15	$C^{q+} + \text{He}$: Base pour $\text{C}(1e)$ et $\text{C}^-(2e)$ dans C1He1	215
C.16	$C^{q+} + \text{He}$: Base pour $\text{C}^+(1e)$ $\text{C}(2e)$ et $\text{C}^-(3e)$ dans C2He1	216

Introduction

La physique des collisions concerne l'étude des phénomènes induits par le mouvement relatif de particules en interaction. En physique atomique, cadre dans lequel s'inscrit cette thèse, les deux partenaires sont des espèces atomiques ou moléculaires, neutres ou chargées, et les interactions mises en jeu sont coulombiennes¹. Dans notre étude, la vitesse de collision est du même ordre de grandeur que la vitesse d'orbite classique des électrons de valence des espèces engagées, ce qui correspond typiquement à des énergies dans le domaine du keV. Le système d'unité atomique (annexe A), utilisé tout au long de ce manuscrit, définit ainsi les ordres de grandeur caractéristiques des paramètres physiques du système étudié.

Au cours d'une collision, un transfert d'énergie et de quantité de mouvement s'effectue entre les deux partenaires. Ce transfert peut être élastique et seules les directions des vecteurs quantité de mouvement sont modifiées lors de la collision. Mais il peut être également inélastique, de telle sorte qu'au phénomène de diffusion s'adjoint un bouleversement plus ou moins important dans les cortèges électroniques des atomes et molécules engagés. Nous différencierons trois types élémentaires de processus électroniques selon la nature des produits après la collision, en notant A et B les espèces chimiques engagées (neutres ou chargées) :

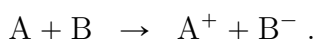
- L'excitation : l'une des deux particules se retrouvent après collision dans un état différent de son état initial,



- L'ionisation : un électron d'un des partenaires de la collision est éjecté dans le *continuum*. À l'infini, il ne subit plus d'interaction avec les deux partenaires de la collision,

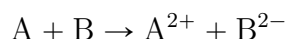


- La capture (ou transfert) électronique : un électron est transféré d'un partenaire à un autre,



1. Nous négligeons de fait les effets relativistes, notamment le couplage spin-orbite.

Des processus électroniques plus complexes existent également et combinent plusieurs de ces processus élémentaires, par exemple, nous serons amenés à commenter au cours de ce manuscrit les processus de double capture



et de transfert-excitation ¹



Pour caractériser quantitativement l'importance d'un processus pour un système de collision à une énergie d'impact donnée, les sections efficaces ² sont des observables privilégiées. À titre d'exemple, la figure 1 montre sur une large gamme d'énergie centrée sur 10keV l'évolution des sections efficaces des processus d'excitation, de capture et d'ionisation pour les systèmes de collision proton-hydrogène et proton-lithium. Chaque processus présente un domaine de prédominance caractéristique, dont les frontières dépendent pour beaucoup de l'énergie du niveau initial occupé par le ou les électrons d'intérêt. Le processus de transfert électronique est généralement le processus prépondérant à basse vitesse d'impact ($v \leq 1$ u.a, $E \leq 25$ keV/u). Dans ce régime, dit « moléculaire », le mouvement des électrons est bien plus rapide que celui des noyaux. Une description adiabatique du système de collision alors considéré comme une molécule transitoire (ici H_2^+ ou $H\text{Li}^+$) est adaptée. En fin de collision, le partage des électrons entre les deux centres est optimal quand le système est symétrique ($H^+ + H$), les états moléculaires étant répartis équitablement sur les deux centres. L'équité de ce partage décroît quand la différence de charge et du nombre de masse des deux partenaires augmente. Par ailleurs, au-delà de 100 keV/u, l'excitation puis l'ionisation dominant. Dans ce régime, dit « perturbatif », les temps d'interaction sont très courts et l'on peut donc considérer que seuls les états initial et final du système ont une importance pour décrire la dynamique d'une transition donnée. En outre, l'électron n'a pas – d'un point de vue classique – le temps de changer de centre, c'est-à-dire d'augmenter ou de diminuer sa vitesse absolue pour rester lié à son nouveau partenaire, les sections de capture s'effondrent donc à ces vitesses. Entre ces deux régimes, les différents processus coexistent et ont souvent des sections efficaces comparables. D'un point de vue fondamental, ce domaine d'énergie possède la particularité de présenter à la fois une complexité extrême dans sa modélisation et une richesse remarquable de couplages et d'interactions. Ceci est d'autant plus vrai que le nombre d'électrons susceptibles de participer activement aux processus collisionnels augmente.

1. Ce type de nom composé ne présage en rien l'ordre dans lequel chaque processus élémentaire se déroule.

2. Une définition précise des sections efficaces sera donnée dans la section 1.4 (page 27).

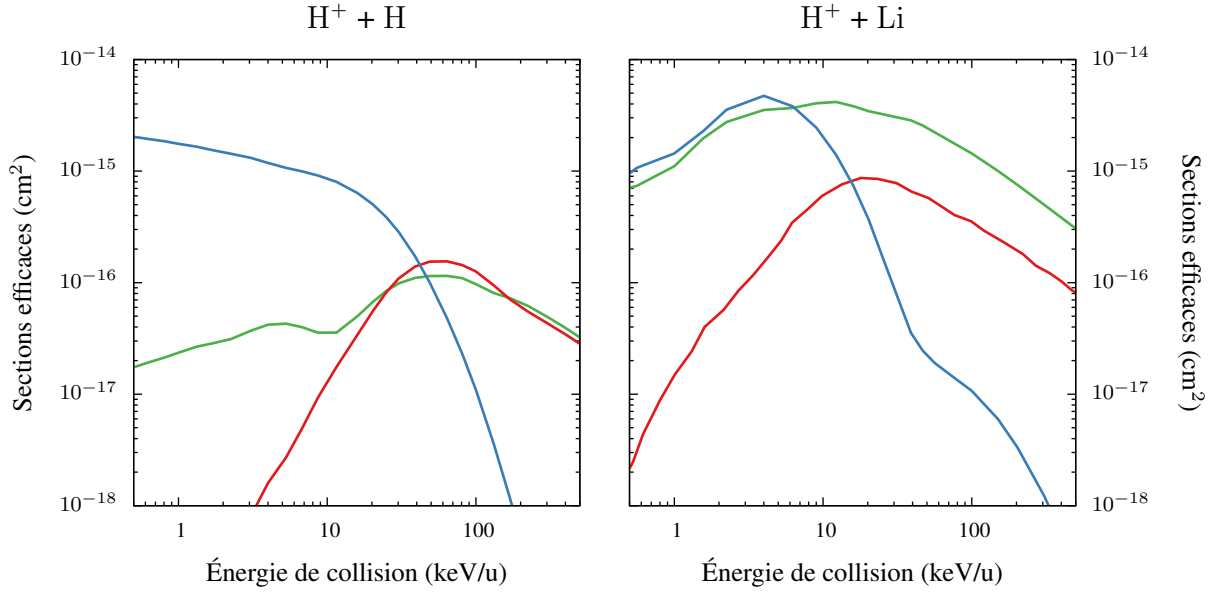


FIGURE 1 : Sections efficaces des processus élémentaires dans les collisions $H^+ + H$ et $H^+ + Li$: — capture, — excitation, — ionisation. Les résultats des processus d’excitation et de capture sont obtenus par simulation numérique (programme développé au sein de l’équipe de recherche), les résultats pour les processus d’ionisation sont ajustés analytiquement aux résultats expérimentaux, Wutte *et al* [1].

L’étude des processus électroniques lors de collisions atomiques et moléculaire et la production des sections efficaces correspondantes revêt une grande importance dans de nombreux domaines de la physique fondamentale et appliquée. En effet, ces phénomènes sont responsables (en partie) de l’évolution des propriétés de milieux macroscopiques, tels que les plasmas. Ils sont également la source de processus secondaires variés parmi lesquels la désexcitation radiative, l’émission d’électrons Auger ou la fragmentation des systèmes moléculaires. La détection de ces fragments, neutres ou chargés, peut d’ailleurs fournir des informations importantes aussi bien sur la structure et la nature des particules engagées que sur la dynamique des interactions mises en jeu.

Ainsi, au début du XX^e siècle, Ernest Rutherford fut l’un des pionniers dans la mise en œuvre d’expériences de collision, ces travaux l’amenant à la découverte de la nature des particules α , puis du noyau atomique [2, 3]. De nos jours, la physique des collisions atomiques et moléculaires reste un champ très fécond de la physique quantique au sens large et tout particulièrement pour l’étude de la dynamique des systèmes quantiques à n -corps. Citons pour exemple les récents travaux de Schmidt *et al* [4, 5] qui ont réalisé, à l’aide de collisions $He + HD^+$, la fameuse expérience de pensée (« Gedankenexperiment ») que Einstein proposa à Bohr [6] et avec laquelle ce premier supposa pouvoir lever l’indétermination sur le chemin pris par une particule

diffractée par deux fentes d'Young.

En parallèle de son intérêt fondamental, la physique des collisions possède aussi de nombreuses applications d'importance. Un faisceau de particules lourdes est en effet un outil privilégié pour sonder ou manipuler la matière. Depuis les années 1970 et l'essor de la recherche sur la fusion nucléaire et la physique des plasmas chauds ($T \sim 10$ keV), de nombreux efforts ont été entrepris dans le développement d'outils de diagnostics et de modélisation des plasmas de *tokamak*. Dans ces derniers les ions et atomes d'hydrogène et d'hélium y sont abondants. Leur collision avec les impuretés du plasma crée des ions excités qui en se désexcitant participent au refroidissement radiatif de celui-ci [7]. Dans les *tokamak*, un faisceau de particules lourdes neutres, notamment de lithium [8] peut être utilisé comme outil spectroscopique pour déterminer la concentration en impureté [9], la densité [10, 11] ou la distribution en température [12] de la région frontière du plasma. Dans une gamme d'énergie plus basse, la physique des collisions entre particules lourdes est également importante notamment en astrophysique, pour l'étude des nuages intergalactiques et protostellaires, des enveloppes d'éjection de supernovae ou des atmosphères (queues) de comètes [13–16]. À l'issue de désexcitations radiatives, conséquences secondaires de processus collisionnels, le rayonnement émis sous forme de rayons X par ces systèmes peut être détecté et analysé pour remonter aux conditions de température et à l'abondance relative des espèces chimiques.

Un autre exemple d'application, médicale cette fois, est l'hadronthérapie. Cette technique imaginée par Robert Wilson en 1946 [17] est en plein essor actuellement, citons par exemple les projets ARCHADE à Caen [18] et Etoile à Lyon [19]. Elle consiste à utiliser un faisceau d'ions, actuellement des protons ou des ions C^{6+} , pour éliminer les cellules cancéreuses. L'avantage des particules lourdes par rapport aux photons (rayons X) est de pouvoir cibler plus précisément la tumeur tout en laissant les tissus sains intacts. En effet, pour des ions, la dépôt d'énergie en fonction de la distance de pénétration dans le milieu est caractérisée par un pic de Bragg centré sur une profondeur qui dépend de l'énergie du faisceau, alors que celle-ci varie peu dans le cas des photons [20]. En d'autres termes, dans le premier cas et si l'énergie du faisceau est correctement ajustée, les tissus en amont et en aval de la tumeur sont peu endommagés alors que le dépôt d'énergie se fait de façon moins sélective pour les tissus sur la trajectoire d'un faisceau de rayons X. Les résultats de l'hadronthérapie sont encourageants, notamment pour le traitement de tumeurs radio-résistantes et inopérables, mais les effets des processus collisionnels et post-collisionnels (ionisation, fragmentation), notamment sur les bases de l'ADN, peuvent provoquer des dommages importants et restent encore mal connus. Un intérêt grandissant est

donc apporté à l'étude des collisions d'ions avec des molécules d'intérêt biologique [21–23], l'eau [24] ou des bases de l'ADN [25–27].

Notons finalement que les avantages liés à l'utilisation de particules lourdes peuvent aussi être utilisés en microscopie. En effet, à coût de production et dangerosité du faisceau sonde données, les ions possèdent une longueur d'onde de de Broglie bien plus faible qu'un électron, ce qui permet en théorie d'atteindre des résolutions plus élevées par rapport aux microscopes électroniques. C'est ce que met à profit la technique de microscopie à ion hélium (HIM) [28,29]. Son principe de fonctionnement est semblable à celui de la microscopie en transmission électronique, c'est-à-dire basée sur la détection des électrons secondaires émis par la surface observée, mais utilise un faisceau d'ions He^+ à la place d'un faisceau d'électrons. La résolution actuellement atteinte par HIM est d'environ 0.25 nanomètres, soit quatre à cinq fois meilleure à celle d'un microscope électronique standard.

L'étude des processus collisionnels au niveau fondamental s'est développée depuis le début du XX^e siècle à la fois théoriquement et expérimentalement. Dans ce dernier cas, les progrès ont été considérables depuis les premières expériences de Rutherford, aussi bien en matière de détection, d'analyse que de préparation de la cible et du faisceau de particules projectiles. Aujourd'hui, les mesures de sections efficaces totales ou différentielles atteignent une extraordinaire précision, grâce au développement des techniques de faisceaux croisés, en laboratoire (source ECRIS¹ [30]) ou sur de grandes infrastructures de recherche telles que le GANIL à Caen [31] et le GSI à Darmstadt [32]. De plus, les techniques de mesure en coïncidence des différentes particules produits de la collision (électrons, ions, photons, fragments ...) et plus particulièrement la spectroscopie COLTRIMS² [33, 34], permettent d'obtenir une description toujours plus détaillée de la dynamique collisionnelle. Parmi nombre d'exemples remarquables, citons l'observation d'interférences lors du transfert électronique au cours de la collision $\text{He} + \text{H}_2^+$ [4] ou la mise en évidence d'effets d'orientation au cours de la réaction $\text{He}(1s^2) + \text{B}^{3+} \rightarrow \text{He}^+ + \text{B}^{2+}(2p_m)$ via la détermination de sections efficaces différentielles et l'analyse de l'état final au niveau du nombre quantique magnétique, voir Roncin *et al* [35].

Du point de vue théorique, de nombreux modèles ont été développés depuis le début du siècle dernier et l'avènement de la physique quantique, la validité de chacun dépendant forte-

1. « Electron Cyclotron Resonance Ion Source » : source d'ions produits par résonance cyclotron électronique.
2. « COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy » : spectroscopie d'impulsions d'ions de recul sur cible froide.

ment du régime de vitesse considéré. Aux faibles vitesses d'impact où la probabilité des processus inélastiques est généralement faible, une approche moléculaire est adoptée. En effet, le mouvement du ou des électrons actifs étant plus rapide que le mouvement relatif des noyaux, le système de collision peut être décrit à chaque instant comme une molécule dont la distance internucléaire varie. Les transitions électroniques se produisent alors là où la variation d'énergie du système est la plus faible, c'est-à-dire aux croisements évités entre états de la molécule transitoire. C'est le principe de la méthode non-perturbative PSS¹ [36] ou de l'approximation de Landau-Zener [37] pour laquelle les caractéristiques des courbes d'énergie moléculaire aux croisements suffisent à déterminer les sections efficaces du processus considéré.

Aux vitesses d'impact élevées, les temps de collision sont extrêmement courts (de l'ordre de l'attoseconde) et les transitions électroniques impliquent principalement les états initial et final, sans couplage notable avec d'autres états. Dans cette situation, les méthodes perturbatives sont adaptées, les couplages du système étant réduits à ceux existant entre les états initial et final du processus considéré. Il existe de nombreuses approches perturbatives, citons en premier lieu l'approximation de Born au premier ordre [38]. Beaucoup de méthodes plus raffinées ont été développées également, par exemple les méthodes de type CDW² dans lesquelles les fonctions d'onde électroniques d'un centre incluent la description du champ coulombien de l'autre partenaire sous la forme de fonctions « distordues », leur expression dépendant du processus à modéliser : capture, excitation ou ionisation [39].

Dans le régime des vitesses intermédiaires, de nombreux états du système sont susceptibles d'interagir entre eux et de façon couplée : la résolution du système nécessite alors l'emploi de méthodes non-perturbatives. Celles-ci peuvent être basées sur la mécanique classique comme c'est le cas des méthodes CTMC³ où les particules suivent les principes de la mécanique newtonienne, l'aspect probabiliste intrinsèquement lié au caractère quantique des partenaires de la collision étant introduit par l'emploi de méthodes de type Monte-Carlo. Initialement développée par Abrines et Percival [40] pour des systèmes à un électron et hydrogénoïde, les méthodes CTMC peuvent être étendues moyennant certaines approximations drastiques à des systèmes multi-électroniques ou polyatomiques complexes [22]. Ce type de méthodes possède l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais reste relativement imprécise et ne peut pas, par essence, reproduire des effets purement quantiques.

1. « Perturbed Stationary States »

2. « Continuum Distorted Wave »

3. « Classical Trajectory Monte-Carlo »

Un second type d'approches non-perturbatives dites « semi-classiques » se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps écrite pour la fonction d'onde électronique. Le mouvement des noyaux est décrit de façon classique, le plus souvent par une trajectoire rectiligne : c'est l'approximation du paramètre d'impact. Deux approches sont couramment utilisées dans ces conditions :

- les méthodes de grille qui sont des techniques purement numériques [41, 42]. La fonction d'onde électronique est discrétisée spatialement et temporellement. Dans ce type d'approche, le *continuum* est naturellement représenté dans la fonction d'onde, mais les performances actuelles des ordinateurs limitent la précision du modèle (le pas de discrétisation) et la dimension de l'espace des positions (souvent pris 2D, voire 1D). Néanmoins, la description des processus d'ionisation s'avère généralement précise et peut faire apparaître des effets fins tels que des interférences dans les section efficaces d'ionisation lors de collision ion-molécule [43].
- Les méthodes de type *close-coupling*¹ où la fonction d'onde électronique est développée sur une base de fonctions définies analytiquement : orbitales atomiques de type Slater ou gaussiennes, fonctions sturmiennes, ... Le cadre rigoureux des approches de *close-coupling* fut établi par Bates et McCarroll [44] et les premières simulations informatiques virent le jour dans les années 60. Ces méthodes, bien que délicates à mettre en œuvre, sont exactes à l'approximation semi-classique près et dans la mesure où l'espace de Hilbert est couvert de façon appropriée par les bases utilisées². Leur utilisation peut s'étendre bien au-delà des frontières des deux autres régimes mentionnés.

Si aujourd'hui les systèmes collisionnels mono-électroniques sont relativement bien décrits, la compréhension des systèmes et processus multi-électroniques, voire même bi-électroniques, reste encore un challenge majeur malgré l'apparente simplicité des systèmes considérés. Le défi à relever s'étend bien au-delà du domaine de la physique des collisions, et s'inscrit dans le contexte général de la compréhension de la dynamique de systèmes quantiques à plusieurs corps dans un régime d'interactions fortes et ultra courtes³.

1. Le terme de *close-coupling* n'a pas vraiment d'équivalent en français, il est généralement réservé aux méthodes non-perturbatives.

2. En toute rigueur la dimension de l'espace de Hilbert est infinie, la convergence des résultats vis à vis de la taille de la base est un critère essentiel de validité.

3. Les temps d'interaction typique lors d'une collision atomique sont d'une centaine d'attosecondes et le champ électrique créé par le projectile passant au voisinage des électrons de valence est de l'ordre de 10^9 V.cm^{-1} ce qui correspond au champ créé par une source lumineuse d'intensité $10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ équivalente aux caractéristiques des impulsions lasers les plus modernes [45].

C'est dans ce contexte que se situe l'étude menée au cours de cette thèse. Elle repose sur la description théorique semi-classique non-perturbative des processus multi-électroniques ayant lieu au cours de collisions atomiques et moléculaires. Un programme informatique original mis au point et développé dans l'équipe d'accueil depuis une quinzaine d'années constitue la pierre angulaire de tout le travail présenté au cours de ce mémoire. Largement réécrit, optimisé et étendu aux systèmes de plus de deux électrons actifs au cours de cette thèse, il est à notre connaissance aujourd'hui l'un des seuls programmes de simulation *close-coupling* de systèmes de collisions atomiques et moléculaires multi-électroniques.

Dans la première partie de ce manuscrit, sont présentés les fondements théoriques de l'approche utilisée qui s'inscrit dans le formalisme général de la chimie quantique sans spin. Nous verrons comment en adapter les outils – notamment l'utilisation des diagrammes et tableaux de Young – au cas particulier des collisions décrites par une fonction d'onde multi-électronique régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps ou équation *eikonale*. La fin de ce chapitre sera consacrée à la mise en œuvre informatique du modèle.

Dans la seconde partie, cette méthode sera appliquée à la résolution de deux systèmes collisionnels tri-électroniques, tous les électrons étant traités de façon active, sans aucune approximation supplémentaire apportée au modèle. Dans le premier chapitre, nous présenterons les premiers résultats de simulations non-perturbatives à trois électrons actifs sur le système *benchmark* $H^+ + Li$. L'apport d'un modèle multi-électronique pour la description d'un système traité jusqu'alors de façon « quasi-mono-électronique » sera notamment discuté. Le second chapitre sera consacré à la collision $He + H_2^+$ et plus particulièrement à l'étude des sections efficaces doublement différentielles des processus de capture ; la description des phénomènes d'interférence d'onde de matière reportés dans Schmidt *et al* [4, 5] feront l'objet d'une attention particulière.

La troisième partie portera sur la modélisation de systèmes complexes ne pouvant pas, sans approximation drastique, se réduire à un système à un électron actif. Dans un premier chapitre, nous avons étudié les collisions $C + He$ et $C^+ + He$ dans le cadre d'une collaboration avec les expérimentateurs, Karine Béroff et Marin Chabot de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, ainsi que Bernard Pons du Centre Lasers Intenses et Applications de Bordeaux. Pour ces systèmes, nous avons étudié l'effet de la corrélation électronique sur les processus de transfert électronique et d'ionisation en comparant plusieurs modèles dans lesquels certains électrons des partenaires sont actifs ou « gelés ». Le second chapitre est consacré à l'élaboration d'une approche non-perturbative pour décrire la capture électronique lors de la collision d'un proton avec un système plan constitué d'une unique couche atomique infinie, en l'occurrence le gra-

phène. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Professeur Jan Petter Hansen dans le cadre du projet d'échange AURORA entre la France et la Norvège. Elle pose les bases d'une possible technique d'imagerie à résolution atomique fondée sur le mécanisme de transfert de charge entre un matériau 2D et un faisceau sonde de particules lourdes.

En conclusion, une synthèse des résultats obtenus et des avancées effectuées pour la description de la dynamique quantique de système multi-électronique sera présentée. Nous proposerons également des perspectives possibles de notre travail : étude d'autres systèmes d'intérêt fondamental ou appliqué, développements de l'approche théorique ou du code informatique.

Première partie

Approche semi-classique non-perturbative multi-électronique

Chapitre 1

Méthode du paramètre d'impact

1.1 Présentation

Depuis l'avènement de la physique quantique au début du XX^e siècle, le formalisme relatif à la théorie des collisions atomiques a fait l'objet de nombreux ouvrages et publications formant une littérature particulièrement riche, voir par exemple [38, 44, 46, 47]. De ce formalisme, nous n'en donnerons ici qu'un aperçu en nous concentrant sur l'approche semi-classique.

L'approche semi-classique repose sur la séparation du système global de collision en deux sous-systèmes, l'un constitué du cortège électronique, l'autre des noyaux des particules lourdes, et tel que le premier n'influence quasiment pas le second. Cette première approximation est justifiée si la différence d'énergie électronique entre voies d'entrée et de sortie Q_e est négligeable devant l'énergie cinétique du système nucléaire,

$$\frac{1}{2}\mu v^2 \gg Q_e \quad (1.1)$$

avec μ la masse réduite des noyaux et v leur vitesse relative. Pour le système de collision $H^+ + H$, $\mu \sim 1000$ u.a. et $|Q_e| \simeq 0.5$ u.a. de telle sorte que cette condition est atteinte pour des vitesses $v \gg 10^{-2}$ u.a., soit $E \gg 1$ eV/u. Elle est donc tout à fait valable dans le régime intermédiaire de vitesse ($v \sim 1$ u.a.). Selon les termes de Briggs [48], le système nucléaire joue ainsi le rôle d'un « environnement extérieur » vis à vis de l'« environnement quantique » qu'est le système électronique. L'approximation semi-classique se traduit alors par la description classique du mouvement des noyaux ; en effet, dans ce régime de vitesse, la longueur d'onde de de Broglie λ_D associée au mouvement relatif des particules lourdes est négligeable devant la taille de la zone de collision a

$$\lambda_D = \frac{2\pi}{\mu v} < 5 \cdot 10^{-3} \text{ u.a.} \ll a \sim 1 \text{ u.a.} \quad (1.2)$$

L'interaction de l'environnement extérieur avec l'environnement quantique apparaît alors comme explicitement dépendant du temps ; elle introduit ce que Briggs appelle une « horloge externe » pour l'environnement quantique. Pour ce dernier, il devient alors naturel de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé l'approximation du paramètre d'impact qui consiste à considérer le mouvement relatif des noyaux rectiligne uniforme. Dans le formalisme semi-classique introduit plus haut, cette approximation nous permet d'obtenir, à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps du système complet, l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour la fonction d'onde électronique, celle-ci étant aussi appelée équation *eikonale*, par analogie avec l'optique. Les grandes lignes de ce développement seront présentées dans la première partie de ce chapitre. Dans la seconde, nous présentons la méthode retenue pour résoudre l'équation *eikonale* d'un système possédant un nombre quelconque d'électrons actifs. Les méthodes d'obtention des sections efficaces des processus décrits par notre modèle seront présentées dans une dernière partie. Nous porterons une attention particulière à la méthode¹ *eikonale* pour l'obtention des sections différentielles, cette méthode constituant le passage d'une description semi-classique à une description quantique du système de collision.

1.2 L'équation *eikonale*

A priori, le traitement général d'une collision entre atomes, ions ou molécules nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

$$\hat{H}^{\text{tot}} \Psi_{\text{sys}} = E^{\text{tot}} \Psi_{\text{sys}}, \quad (1.3)$$

où $\hat{H}^{\text{tot}}$ est l'opérateur Hamiltonien total du système « électrons + noyaux » exprimé dans un référentiel galiléen (par exemple celui du laboratoire) et E^{tot} est l'énergie totale associée. Le Hamiltonien se décompose en deux opérateurs : cinétique et potentiel,

$$\hat{H}^{\text{tot}} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (1.4)$$

L'opérateur énergie potentielle regroupe les interactions de toutes les particules entre elles : « noyau-noyau », « noyau-electron » et « électron-électron »,

$$\hat{V} = \hat{V}_{\text{N-N}} + \hat{V}_{\text{N-e}} + \hat{V}_{\text{e-e}}. \quad (1.5)$$

1. La méthode *eikonale* est à ne pas confondre avec l'équation du même nom.

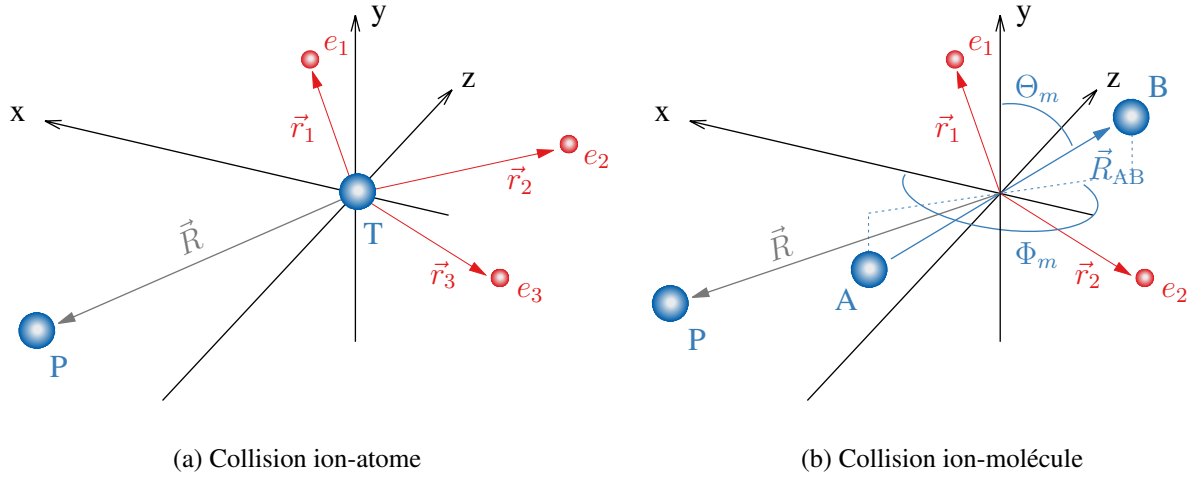


FIGURE 1.1 : Schéma de la collision : repère et positions relatives des particules pour les collisions ion-atome (exemple à 3 électrons) (a) et ion-molécule (exemple à 2 électrons) (b). $\vec{R}$ repère les centres de masse du projectile P par rapport à la cible T choisie comme origine du repère, la position de l'électron i est donnée par $\vec{r}_i$ et la position relative des noyaux de la molécule cible est repérée par le vecteur $\vec{R}_{AB}$.

1.2.1 Séparation des variables internes et du centre de masse

L'opérateur énergie cinétique est la somme des termes associés aux n_e électrons et aux n_N noyaux et s'exprime en unités atomiques (section A) sous la forme

$$\hat{T} = \sum_{I=1}^{n_N} -\frac{1}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 + \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2. \quad (1.6)$$

Dans l'approximation de la masse nucléaire infinie : $M_T, M_P \gg 1$ u.a., l'opérateur cinétique peut se réécrire dans le référentiel du centre de masse en fonction des coordonnées internes ($\vec{R}, \vec{R}_{AB}, \vec{r}$) introduites dans la figure 1.1 et du vecteur $\vec{R}_G$ liant le centre du repère du laboratoire au barycentre du système,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{1}{2\mu_{TP}} \nabla_R^2 - \frac{1}{2M_{\text{tot}}} \nabla_{R_G}^2, \quad (1.7)$$

- pour les collisions ion-atome,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{1}{2\mu_{TP}} \nabla_R^2 - \frac{1}{2\mu_{AB}} \nabla_{R_{AB}}^2 - \frac{1}{2M_{\text{tot}}} \nabla_{R_G}^2, \quad (1.8)$$

- pour les collisions ion-molécule,

avec les masses $\mu_{TP}, \mu_{AB}, M_{\text{tot}}$ définies sous la forme

$$\mu_{TP} = \frac{M_T M_P}{M_T + M_P}, \quad \mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad \text{et} \quad M_{\text{tot}} = M_T + M_P, \quad (1.9)$$

et, pour les collisions ion-molécule, $M_T = M_A + M_B$.

Les équations 1.7 et 1.8 font apparaître l'opérateur énergie cinétique interne $\hat{T}^{\text{int}}$ ne dépendant que du jeu de coordonnées internes, de telle sorte que $\hat{T}$ se réécrit sous la forme

$$\hat{T} = \hat{T}^{\text{int}} - \frac{1}{2M_{\text{tot}}} \nabla_{R_G}^2, \quad (1.10)$$

L'énergie potentielle ne dépendant également que des coordonnées internes du système, il est alors possible de séparer le Hamiltonien en deux membres indépendants,

$$\hat{H}^{\text{tot}} = \hat{H}^{\text{int}}(\{\vec{r}_i, \vec{R}_I\}) - \frac{1}{2M_{\text{tot}}} \nabla_{R_G}^2. \quad (1.11)$$

L'équation de Schrödinger se sépare et s'écrit donc sous la forme

$$\hat{H}^{\text{int}} \Psi_{\text{int}} = E^{\text{int}} \Psi_{\text{int}} \quad (1.12)$$

$$-\frac{1}{2M_{\text{tot}}} \nabla_{R_G}^2 \Psi_G = E^G \Psi_G, \quad (1.13)$$

où

$$\Psi_{\text{sys}} = \Psi_{\text{int}} \Psi_G \quad \text{et} \quad E^{\text{lab}} = E^{\text{int}} + E^G. \quad (1.14)$$

L'équation 1.13 décrit le mouvement d'une particule libre et a pour solution $\Psi_G = e^{i \vec{k}_G \cdot \vec{R}_G}$ où $E^G = k_G^2/2M_{\text{tot}}$ est l'énergie cinétique du centre de masse se déplaçant librement.

1.2.2 Séparation des variables internes électroniques et internucléaires

Après séparation des variables du centre de masse, le Hamiltonien interne s'écrit :

- pour les collisions ion-atome,

$$\hat{H}^{\text{int}} = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \hat{V} - \frac{1}{2\mu_{\text{TP}}} \nabla_R^2. \quad (1.15)$$

- pour les collisions ion-molécule,

$$\hat{H}^{\text{int}} = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{1}{2\mu_{\text{AB}}} \nabla_{R_{\text{AB}}}^2 + \hat{V} - \frac{1}{2\mu_{\text{TP}}} \nabla_R^2. \quad (1.16)$$

Lors d'une collision entre un ion et une molécule, les noyaux de cette dernière et les électrons du système sont soumis à des interactions du même ordre de grandeur. L'énergie cinétique moyenne associée au mouvement relatif des noyaux A et B, $E_c^{\text{AB}} = \langle -\frac{1}{2\mu_{\text{AB}}} \nabla_{R_{\text{AB}}}^2 \rangle$ et l'énergie cinétique électronique moyenne $E_c^{\text{elec}} = \langle \sum -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 \rangle$ vérifient d'après Bransden et Joachain [49]

$$E_c^{\text{AB}} \simeq E_c^{\text{elec}} / \sqrt{M}. \quad (1.17)$$

Or $1/M \sim 5 \cdot 10^{-4}$, donc $E_c^{\text{AB}} \ll E_c^{\text{elec}}$. Par conséquent, on négligera dans l'écriture du Hamiltonien interne l'opérateur cinétique associé au mouvement des noyaux. Ainsi, les équations 1.15 et 1.16 peuvent se réécrire sous la forme générale

$$\hat{H}^{\text{int}} = \hat{H} - \frac{1}{2\mu_{\text{TP}}} \nabla_{\text{R}}^2, \quad (1.18)$$

où

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + \hat{V}. \quad (1.19)$$

Dans cette approximation, les degrés de liberté internes de la molécule et le mouvement des électrons sont découplés. De plus, l'échelle de temps caractéristique de vibration d'une molécule (ou de sa fragmentation) est supérieur à la dizaine de femtosecondes, soit au moins un ordre de grandeur supérieur aux temps caractéristiques des processus électroniques. La molécule sera donc modélisée dans le cadre de *l'approximation soudaine*, ses noyaux étant fixes durant la collision et la distance internucléaire $R_m = |\vec{R}_{\text{AB}}|$ constante.

Par ailleurs, aux vitesses de collision considérées et compte tenu de la différence de masse entre noyaux et électrons, le terme d'énergie cinétique associé au mouvement relatif de la cible et du projectile $E_e^{\text{TP}} = \langle -\frac{1}{2\mu_{\text{TP}}} \nabla_{\text{R}}^2 \rangle$ domine largement l'énergie interne du système. Ceci nous permet de considérer le mouvement relatif des noyaux indépendamment de celui des électrons. Il est par conséquent possible d'écrire approximativement Ψ_{int} comme le produit d'une fonction électronique Ψ et d'une fonction nucléaire Ξ

$$\Psi_{\text{int}} = \Xi(\vec{R}) \Psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}), \quad (1.20)$$

où la fonction Ξ porte l'essentiel de la dépendance en $\vec{R}$, ce qui nous permet d'écrire la relation

$$|\vec{\nabla}_{\text{R}} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{R})| \ll |\vec{\nabla}_{\text{R}} \Xi(\vec{R})|, \quad (1.21)$$

qui nous sera utile dans la suite des développements.

1.2.3 L'approximation semi-classique du paramètre d'impact

Dans le domaine d'énergie de collision considéré, la diffusion se fait principalement vers l'avant, dans un cône de quelques degrés [46, 50, 51] par rapport à la direction initiale du projectile. Ceci suggère d'exprimer la fonction Ξ sous la forme approchée d'une onde plane

$$\Xi(\vec{R}) = e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (1.22)$$

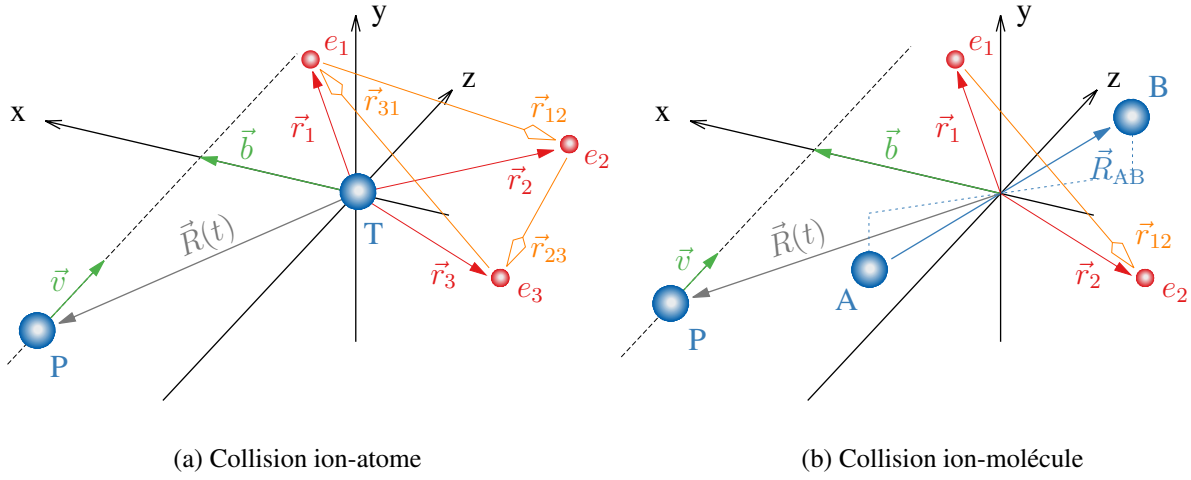


FIGURE 1.2 : Schéma de la collision dans l'approche semi-classique du paramètre d'impact. Le projectile P suit une trajectoire rectiligne uniforme repérée par $\vec{R} = \vec{b} + \vec{v}t$ où $\vec{b}$ est le vecteur paramètre d'impact. Le nombre d'électron dans le schéma (b) n'est diminué que par soucis de lisibilité.

avec

$$k = \sqrt{2\mu_{\text{TP}}E^{\text{int}}}, \quad (1.23)$$

où E^{int} est l'énergie interne introduite en 1.12. Par ailleurs, la longueur d'onde de de Broglie associée au vecteur d'onde k est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la taille typique de la zone de collision (voir relation 1.2). Ceci justifie l'approximation semi-classique consistant à considérer le mouvement des noyaux de façon classique et repéré par une trajectoire $\vec{R}(t)$. En parallèle du développement en onde plane de l'équation 1.22, il est justifié de décrire cette trajectoire comme rectiligne uniforme

$$\vec{R}(t) = \vec{b} + \vec{v}t, \quad (1.24)$$

où $\vec{b}$ est le vecteur paramètre d'impact et $\vec{v}$ le vecteur vitesse relatif entre cible et projectile¹ relié à $\vec{k}$ par l'équation,

$$\vec{v} = \frac{1}{\mu_{\text{TP}}} \vec{k}. \quad (1.25)$$

La figure 1.2 représente les systèmes de collision après introduction des paramètres classiques dans le modèle. Les deux vecteurs $\vec{v}$ et $\vec{b}$ définissent le plan de collision. Par convention, $\vec{v}$ définit l'orientation de l'axe z , le vecteur paramètre d'impact $\vec{b}$, perpendiculaire à $\vec{v}$, définit l'orientation de l'axe x .

1. Par abus de langage, le vecteur $\vec{v}$ est souvent simplement appelé *vitesse du projectile*, la cible étant alors implicitement choisie comme origine du repère.

1.2.4 L'équation *eikonale*

En utilisant une onde plane pour la fonction Ξ et l'approximation 1.21, l'expression 1.12 de l'équation de Schrödinger devient

$$\left[\hat{H} - \frac{i}{\mu_{\text{TP}}} \vec{k} \cdot \vec{\nabla}_R \right] \Psi = 0 . \quad (1.26)$$

Il est alors possible d'introduire la notion de temps dans l'équation précédente en utilisant la conséquence directe de la définition des trajectoires relatives entre cible et projectile (1.24),

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\{\vec{r}_i\}} &= \frac{d\vec{R}}{dt} \cdot \vec{\nabla}_R \\ &= \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_R = \frac{1}{\mu_{\text{TP}}} \vec{k} \cdot \vec{\nabla}_R , \end{aligned} \quad (1.27)$$

de telle sorte que l'équation 1.26 se réécrit sous la forme

$$\left[\hat{H} - i\partial_t \right] \Psi(\{\vec{r}_i\}, t) = 0 \quad (1.28)$$

avec

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{Te}}(|\vec{r}_i|) + V_{\text{Pe}}(|\vec{r}_i - \vec{R}(t)|) \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{\text{TP}}(|\vec{R}(t)|) . \quad (1.29)$$

Notons que V_{TP} ne dépend pas des coordonnées électroniques. Il est donc possible d'éliminer ce terme dans l'expression de $\hat{H}$ en posant

$$\Psi = \Psi_e e^{-i\Phi_{\text{TP}}(t)} \quad \text{avec} \quad \Phi_{\text{TP}}(t) = \int_{-\infty}^t V_{\text{TP}}(|\vec{R}(t')|) dt' , \quad (1.30)$$

Ψ_e étant solution de l'équation

$$\left[\hat{H}_e - i\partial_t \right] \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, t) = 0 \quad (1.31)$$

avec le Hamiltonien électronique

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{n_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V_{\text{Te}}(|\vec{r}_i|) + V_{\text{Pe}}(|\vec{r}_i - \vec{R}(t)|) + \sum_{j > i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) . \quad (1.32)$$

L'équation 1.31 est appelée équation *eikonale* que l'on reconnaît comme l'équation de Schrödinger dépendante du temps écrite pour la fonction d'onde électronique Ψ_e .

Notons que la phase Φ_{TP} joue un rôle important dans le calcul des sections efficaces différentielles qui sera présenté dans la section 1.4 (page 27). Dans les chapitres suivants, la méthode utilisée pour résoudre l'équation *eikonale* sera présentée, ainsi que la définition des sections efficaces totales et différentielles des divers processus électroniques se produisant au cours de la collision.

1.3 Méthode des bases de Hilbert

L'équation de Schrödinger dépendante du temps est générale à l'étude des systèmes quantiques soumis à un champ non-stationnaire. Ses solutions mathématiques appartiennent à un espace de Hilbert de dimension *infinie* et ne possède donc pas de solutions exactes, sauf dans de rares cas d'école ou après l'utilisation d'approximations simplificatrices. Depuis l'avènement de la mécanique quantique, de nombreuses méthodes de résolution approchée de l'équation de Schrödinger ont été mises au point. Bien souvent, la théorie des perturbations dépendantes du temps peut suffire à reproduire la physique du système, mais elle reste toutefois limitée à des perturbations faibles en intensité ou de temps caractéristique très différent de celui du phénomène étudié. Notre situation n'entrant pas dans le cadre de la théorie des perturbations, le recours à des méthodes numériques est indispensable.

La méthode employée consiste à limiter au maximum le nombre d'approximations apportées à la résolution de l'équation *eikonale* tout en portant le plus loin possible son développement analytique. Elle s'appuie sur l'expression de la fonction d'onde dans un espace de Hilbert de dimension *finie* dont les vecteurs de base sont des fonctions définies analytiquement. Les coefficients du développement sont alors solutions d'un système d'équations couplées dérivé de l'expression matricielle de l'équation *eikonale*. Ce type de méthode a déjà fait l'objet de nombreuses études pour des systèmes à un électron actif [38, 46, 52–54] et a récemment été appliqué avec succès à l'étude de systèmes à deux électrons actifs où l'interaction inter-électronique est considérée exactement [43, 55, 56].

De nos jours, les capacités informatiques des stations de calcul rendent possible la description de systèmes de collision possédant plus de deux électrons actifs. Dans la suite de cette section, nous développons le formalisme théorique de la méthode non-perturbative mise en œuvre pour la résolution de l'équation *eikonale* dans le cas d'un système de collision possédant un nombre quelconque d'électrons actifs.

1.3.1 États asymptotiques

Dans une expérience de collision les états initial et final du système sont tels que les particules cible et projectile sont suffisamment éloignées l'une de l'autre pour considérer que leur interaction mutuelle est nulle. La détection des produits de la collision consiste alors en la mesure de l'état individuel de l'un des deux partenaires de la collision ou, lorsque le dispositif

expérimental le permet, une mesure en coïncidence de l'état des deux partenaires. Selon le principe de la mesure en mécanique quantique, cet état individuel est état propre du Hamiltonien associé au partenaire détecté (T ou P). Compte tenu de la possibilité de transférer un ou plusieurs électrons d'un centre à un autre durant la collision, il est nécessaire dans un système de n_e électrons actifs, de considérer l'ensemble des états n -électroniques de chacun des deux partenaires, avec $n = 1$ à n_e . Ces états sont notés ϕ^{Tn} et ϕ^{Pn} et satisfont les équations de Schrödinger associées à chaque partenaire isolé

$$\begin{aligned}\hat{H}_e^{Tn} \phi^{Tn} &= E^{Tn} \phi^{Tn}, \\ \hat{H}_e^{Pn} \phi^{Pn} &= E^{Pn} \phi^{Pn},\end{aligned}\tag{1.33}$$

où $\hat{H}_e^{Tn}$ ($\hat{H}_e^{Pn}$) est le Hamiltonien associés au partenaire T (P). L'état global n_e -électronique s'exprime alors sous la forme d'un produit de ces états

$$\phi^{(n_T, n_P)} = \phi^{Tn_T} \phi^{Pn_P}\tag{1.34}$$

avec $n_P + n_T = n_e$. Ces états sont dits « asymptotiques » : ils correspondent aux états initial ou final de la collision, détectables expérimentalement. Dans l'ensemble du manuscrit, ils sont dits « mono-centrés » lorsque n_T ou n_P est nul, et « bi-centrés » *a contrario*, c'est-à-dire si tous les électrons ne sont pas tous attachés au même partenaire T ou P. On associe à ces états l'énergie

$$E^{(n_T, n_P)} = E^{Tn_T} + E^{Pn_P}.\tag{1.35}$$

Ainsi, pour une collision à trois électrons actifs, quatre types d'états asymptotiques doivent être considérés ¹ :

- Les états asymptotiques mono-centrés $\phi^{(3,0)} = \phi^{T3}$ et $\phi^{(0,3)} = \phi^{P3}$ où tous les électrons sont attachés à la cible, respectivement au projectile. On leur associe l'énergie $E^{(3,0)} = E^{T3}$ et l'énergie $E^{(0,3)} = E^{P3}$.
- Les états asymptotiques bi-centrés $\phi^{(2,1)} = \phi^{T2} \phi^{P1}$ et $\phi^{(1,2)} = \phi^{T1} \phi^{P2}$ où un électron est attaché au projectile (respectivement à la cible) et les deux autres attachés à la cible (au projectile). On leur associe l'énergie $E^{(2,1)} = E^{T2} + E^{P1}$ et l'énergie $E^{(1,2)} = E^{T1} + E^{P2}$ respectivement.

L'ensemble des états asymptotiques constitue une base orthogonale pour le Hamiltonien du système *avant* ou *après* la collision. L'un d'entre eux correspond à l'état initial du système et tous sont susceptibles d'être peuplés après la collision.

1. Notons que certains d'entre eux peuvent représenter des états non liés (exemple : He^-) ou correspondant à des processus fortement improbables, ils sont alors écartés dans le développement de la fonction d'onde.

Précisons que nous avons choisi de développer les états asymptotiques sur une base d'orbitales gaussienne $\mathcal{G}^T$ centrées sur T et $\mathcal{G}^P$ centrées sur P dans une approche « interaction de configuration »

$$\phi^{(n_T, n_P)} = \sum_{\substack{\{i\} \equiv i1, \dots, in_T \\ \{j\} \equiv j1, \dots, jn_P}} c_{\{i\}, \{j\}} \mathcal{G}_{i1}^T \cdot \mathcal{G}_{i2}^T \dots \mathcal{G}_{in_T}^T \cdot \mathcal{G}_{j1}^P \dots \mathcal{G}_{jn_P}^P . \quad (1.36)$$

Nous reviendrons en détail sur ce développement dans les chapitres 2 (page 35) et 3 (page 49).

1.3.2 Développement de la fonction d'onde électronique

Par soucis de simplicité, nous choisissons de nous placer dans un repère dont l'origine correspond au centre de masse de l'un des partenaires que l'on nommera par convention « cible », l'autre partenaire étant nommé « projectile ». Si la collision implique une molécule, celle-ci sera toujours considérée comme la cible.

Dans une première tentative, un développement de la fonction d'onde électronique peut être considéré sur une base de fonctions

$$\begin{aligned} \phi_{j_T, j_P}^{(n_T, n_P)}(\{\vec{r}_i\}, t) &= \phi_{j_T}^{Tn_T}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_T}) e^{-iE^{n_T}t} \cdot \phi_{j_P}^{Pn_P}(\vec{r}_{n_T+1}, \dots, \vec{r}_{n_e}) e^{-iE^{n_P}t} \\ &\text{avec } \vec{r}_i^P = \vec{r}_i - \vec{R}(t), \end{aligned} \quad (1.37)$$

où les états asymptotiques n_T -électroniques cible, ϕ^{Tn_T} , sont fixés au centre du repère, à l'inverse des états asymptotiques n_P -électroniques projectile, ϕ^{Pn_P} , qui sont en translation rectiligne uniforme repérée par $\vec{R}(t)$. Les phases « e^{-iEt} » résultent de la séparation triviale des variables positions et temps dans l'équation *eikonale* asymptotique ($\vec{R}(t) \rightarrow \pm\infty$).

Les fonctions $\phi^{(n_T, n_P)}$ présentent cependant deux défauts majeurs :

- elles positionnent les n_T premiers électrons sur la cible et les n_P autres sur le projectile en violant donc l'indiscernabilité des électrons. Cette dernière est restituée en appliquant à toutes les fonctions asymptotiques de base un même opérateur de permutation¹ $\hat{\mathbb{P}}$ agissant sur tous les indices des vecteurs $\vec{r}_i$, en imposant également la multiplicité de spin de la fonction d'onde. Nous présenterons la théorie sous-jacente dans la section 2 (page 35).

1. $\hat{\mathbb{P}}$ étant un opérateur linéaire, il revient au même de l'appliquer à toutes les fonctions de base ou uniquement à la fonction d'onde totale.

- elles introduisent dans le développement des termes dipolaires lorsque l'on applique l'opérateur dérivée temporelle à la fonction d'onde. En effet, on a

$$\begin{aligned}\partial_t |_{\vec{r}_i} &= \partial_t |_{\vec{r}_i^P} + \partial_t \vec{R} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} \\ &= \partial_t |_{\vec{r}_i^P} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}},\end{aligned}\quad (1.38)$$

où le dernier terme, « parasite » car dépendant de l'origine du repère choisi, brise l'invariance galiléenne de la fonction d'onde. Pour la restaurer, et garantir la covariance des équations développées ensuite, la solution apportée par Massey et Smith en 1933 [36] et reprise dans les développements théoriques de Bates et McCarrol [44] ainsi que Bransden et McDowell [38], consiste à introduire une phase adéquate aux états en translation. Pour chaque électron i centré sur le projectile, on applique alors aux orbitales P un *facteur de translation électronique* (ETF) défini¹ par

$$\mathcal{F}(\vec{r}_i, t) = e^{i\vec{v} \cdot \vec{r}_i} e^{-i\frac{1}{2}v^2 t}. \quad (1.39)$$

Les fonctions de base 1.37 une fois rectifiée s'expriment sous la forme générale suivante

$$\phi^{(n_T, n_P)}(\{\vec{r}_i\}, t) = \hat{\mathbb{P}} \left\{ \phi^{\text{TnT}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_T}) \phi^{\text{PnP}}(\vec{r}_{n_T+1}^P, \dots, \vec{r}_{n_e}^P) \prod_{i=n_T+1}^{n_T+n_P} \mathcal{F}(\vec{r}_i, t) \right\} e^{-iE^{(n_T, n_P)} t}. \quad (1.40)$$

Le développement finalement retenu pour la fonction d'onde n_e -électronique est de la forme

$$\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, t) = \sum_{n_T, n_P} \sum_{J=1}^{N(n_T, n_P)} c_J^{(n_T, n_P)}(t) \cdot \tilde{\phi}_J^{(n_T, n_P)}(\{\vec{r}_i\}, t) \cdot e^{-iE_J^{(n_T, n_P)} t}, \quad (1.41)$$

où sont considérées les $N_s = \sum N(n_T, n_P)$ fonctions de base

$$\tilde{\phi}_J^{(n_T, n_P)}(\{\vec{r}_i\}, t) = \hat{\mathbb{P}} \left\{ \phi_{j_T}^{\text{TnT}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_T}) \cdot \phi_{j_P}^{\text{PnP}}(\vec{r}_{n_T+1}^P, \dots, \vec{r}_{n_e}^P) \prod_{i=n_T+1}^{n_T+n_P} \mathcal{F}(\vec{r}_i, t) \right\} \quad (1.42)$$

avec $J \equiv (j_T, j_P)$.

1.3.3 Systèmes d'équations couplées

L'ajout du facteur de translation électronique à la fonction d'onde permet d'éliminer les termes non-physiques introduits par la dépendance temporelle des vecteurs position des états

1. La définition de l'ETF dépend du centre du repère choisi (toute comme l'expression de l'équation 1.38), sa définition générale est donné dans [44].

centrés sur le projectile. Cette propriété de l'ETF permet de dériver la relation

$$\begin{aligned} & \left[\sum_i -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - i \partial_t \right] \phi^{\text{PnP}}(\{\vec{r}_i^{\text{P}}\}) \prod_i e^{i \vec{r}_i \cdot \vec{v}} e^{-i \frac{1}{2} n_{\text{P}} v^2 t} \\ &= \left[\sum_i -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi^{\text{PnP}}(\{\vec{r}_i^{\text{P}}\}) \right] \prod_i e^{i \vec{r}_i \cdot \vec{v}} e^{-i \frac{1}{2} n_{\text{P}} v^2 t}, \end{aligned} \quad (1.43)$$

de telle sorte que l'on peut omettre l'action des opérateurs de l'équation *eikonale* 1.28 sur l'ETF contenue dans les états du projectile. Dans l'utilisation de la notation de Dirac, plus concise pour les développements des équations qui vont suivre, nous rendrons donc implicite les dépendances temporelles des vecteurs position des états en translation. On peut alors écrire

$$\left(\hat{H}_e - i \partial_t \right) e^{-i E_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} t} \left| \tilde{\phi}_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \right\rangle = e^{-i E_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} t} \left(\hat{H}_e - E_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \right) \left| \tilde{\phi}_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \right\rangle. \quad (1.44)$$

L'ETF est absent dans une telle notation, mais son rôle reste essentiel dans l'évaluation des éléments de matrice dans lesquels il sera pris en compte, voir section 3.3 (page 56). Pour alléger d'avantage les notations, la dépendance temporelle des coefficients du développement est également rendue implicite.

En notation de Dirac le ket $|\Psi_e\rangle$ s'écrit ainsi

$$|\Psi_e(t)\rangle = \sum_{J, n_{\text{T}}, n_{\text{P}}} c_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} e^{-i E_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} t} \left| \tilde{\phi}_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \right\rangle, \quad (1.45)$$

et l'équation *eikonale* (1.28) s'exprime sous la forme de N_s équations couplées obtenues en projetant sur l'ensemble des *bra* de la base d'états asymptotiques le *ket* $|\hat{H}_e - i \partial_t |\Psi_e(t)\rangle$

$$\begin{aligned} e^{i E_I^{(n'_{\text{T}}, n'_{\text{P}})} t} \left\langle \tilde{\phi}_I^{(n'_{\text{T}}, n'_{\text{P}})} \left| \hat{H}_e - i \partial_t \right| \Psi_e(t) \right\rangle &= 0 \\ \forall n'_{\text{T}} \in [1, n_e], n'_{\text{P}} = n_e - n'_{\text{T}}, \forall I \in [1, N_{n'_{\text{T}}, n'_{\text{P}}}] &. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Après calcul, en utilisant la relation 1.44,

$$\begin{aligned} \left(\hat{H}_e - i \partial_t \right) |\Psi_e(t)\rangle &= \sum_{J, n_{\text{T}}, n_{\text{P}}} e^{-i E_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} t} \left[c_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \left| \hat{H}_e - E_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \right| \tilde{\phi}_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \right\rangle \\ &\quad - i \partial_t c_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \left| \tilde{\phi}_J^{(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (1.47)$$

de telle sorte que le système d'équation 1.46 se réécrit

$$\begin{aligned} \sum_{J, n_{\text{T}}, n_{\text{P}}} c_J^{n_{\text{T}}, n_{\text{P}}} m_{I, J}^{(n'_{\text{T}}, n'_{\text{P}})(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} &= \sum_{J, n_{\text{T}}, n_{\text{P}}} i \partial_t c_J^{n_{\text{T}}, n_{\text{P}}} S_{I, J}^{(n'_{\text{T}}, n'_{\text{P}})(n_{\text{T}}, n_{\text{P}})} \\ \forall n'_{\text{T}} \in [1, n_e], n'_{\text{P}} = n_e - n'_{\text{T}}, \forall I \in [1, N_{n'_{\text{T}}, n'_{\text{P}}}] &, \end{aligned} \quad (1.48)$$

où les intégrales de recouvrement et de couplage s'expriment respectivement

$$S_{I,J}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = \left\langle \tilde{\phi}_I^{(n'_T, n'_P)} \mid \tilde{\phi}_J^{(n_T, n_P)} \right\rangle e^{-i \left[E_J^{(n_T, n_P)} - E_I^{(n'_T, n'_P)} \right] t}, \quad (1.49)$$

$$m_{I,J}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = \left\langle \tilde{\phi}_I^{(n'_T, n'_P)} \mid \hat{H}_e - E_J^{(n_T, n_P)} \mid \tilde{\phi}_J^{(n_T, n_P)} \right\rangle e^{-i \left[E_J^{(n_T, n_P)} - E_I^{(n'_T, n'_P)} \right] t}. \quad (1.50)$$

La méthode d'évaluation numérique de ces intégrales sera présentée dans la section 3.3 (page 56).

Une notation matricielle est plus adaptée à la résolution informatique des équations couplées 1.48. Étant donnés deux couples (n_T, n_P) et (n'_T, n'_P) , nous définissons, dans un premier temps, les matrices *partielles* de recouvrement

$$\mathcal{S}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = \left(S_{I,J}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} \right)_{\substack{1 \leq I \leq N_{n'_T, n'_P} \\ 1 \leq J \leq N_{n_T, n_P}}}, \quad (1.51)$$

et de couplage

$$\mathcal{M}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = \left(m_{I,J}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} \right)_{\substack{1 \leq I \leq N_{n'_T, n'_P} \\ 1 \leq J \leq N_{n_T, n_P}}}, \quad (1.52)$$

ainsi que les vecteurs colonnes *partiels* des coefficients du développement

$$\mathcal{C}^{(n_T, n_P)} = \left(c_J^{(n_T, n_P)} \right)_{1 \leq J \leq N_{n_T, n_P}}. \quad (1.53)$$

Ces matrices forment des matrices globales et vecteur colonne global respectifs une fois considéré tous les couples (n_T, n_P) possibles.

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} \mathcal{S}^{(n_e, 0), (n_e, 0)} & \mathcal{S}^{(n_e, 0), (n_e - 1, 1)} & \dots & \mathcal{S}^{(n_e, 0), (0, n_e)} \\ \mathcal{S}^{(n_e - 1, 1), (n_e, 0)} & \mathcal{S}^{(n_e - 1, 1), (n_e - 1, 1)} & \dots & \mathcal{S}^{(n_e - 1, 1), (0, n_e)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{S}^{(0, n_e), (n_e, 0)} & \mathcal{S}^{(0, n_e), (n_e - 1, 1)} & \dots & \mathcal{S}^{(0, n_e), (0, n_e)} \end{pmatrix} \quad (1.54)$$

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} \mathcal{M}^{(n_e, 0), (n_e, 0)} & \mathcal{M}^{(n_e, 0), (n_e - 1, 1)} & \dots & \mathcal{M}^{(n_e, 0), (0, n_e)} \\ \mathcal{M}^{(n_e - 1, 1), (n_e, 0)} & \mathcal{M}^{(n_e - 1, 1), (n_e - 1, 1)} & \dots & \mathcal{M}^{(n_e - 1, 1), (0, n_e)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{M}^{(0, n_e), (n_e, 0)} & \mathcal{M}^{(0, n_e), (n_e - 1, 1)} & \dots & \mathcal{M}^{(0, n_e), (0, n_e)} \end{pmatrix} \quad (1.55)$$

$$\mathcal{C} = \begin{pmatrix} c^{(n_e,0)} \\ c^{(n_e-1,1)} \\ \vdots \\ c^{(0,n_e)} \end{pmatrix} \quad (1.56)$$

Ces matrices présentent une structure « par bloc » dont les propriétés seront utilisées dans l'optimisation du code présentée en annexe D (page 217). Le système d'équations couplées 1.48 pour les coefficients du développement de la fonction d'onde 1.41 s'écrit alors sous la forme matricielle

$$i\mathcal{S}\partial_t \mathcal{C} = \mathcal{M}\mathcal{C} . \quad (1.57)$$

1.3.4 Amplitudes et probabilités de transition

Considérons une collision à une vitesse v donnée, un paramètre d'impact $\vec{b}$ et pour d'éventuelles coordonnées moléculaires $\vec{R}_{AB}$. Les conditions initiales pour l'intégration des équations couplées 1.57 sont déterminées par l'état électronique asymptotique ¹ *I avant* la collision :

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} |\langle \tilde{\phi}_J | \Psi_e \rangle| = \lim_{t \rightarrow -\infty} c_J(t) = \delta_{I,J} \quad \forall J \in [1, N_s] . \quad (1.58)$$

Les probabilités de transition vers les états représentés dans le développement de la fonction d'onde sont déduites des coefficients du développement *après* la collision. En utilisant la propriété d'orthogonalité des états asymptotiques, la probabilité de trouver le système dans un état asymptotique F est donnée par

$$P_{I \rightarrow F}(v, \vec{b}, \vec{R}_{AB}) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \tilde{\phi}_F | \Psi_e \rangle|^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} |c_F(t)|^2 . \quad (1.59)$$

Les amplitudes de probabilités $a_{I \rightarrow F}$ étant définies à une phase près, il est nécessaire de reconsidérer la fonction $\Psi(t) = \Psi_e(t) e^{-i\Phi_{TP}(t)}$. Cette dernière, en plus de décrire le système électronique, inclut le terme de répulsion coulombienne entre noyaux cible et projectile. Ce terme est indispensable pour prendre en compte exactement les effets de la diffusion et donc également indispensable dans la détermination des sections efficaces différentielles

$$a_{I \rightarrow F}(v, \vec{b}, \vec{R}_{AB}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \tilde{\phi}_F | \Psi \rangle \quad (1.60)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} c_F(t) e^{-i\Phi_{TP}(t)} \quad (1.61)$$

1. L'état initial peut être aussi défini comme un mélange d'états asymptotiques dégénérés.

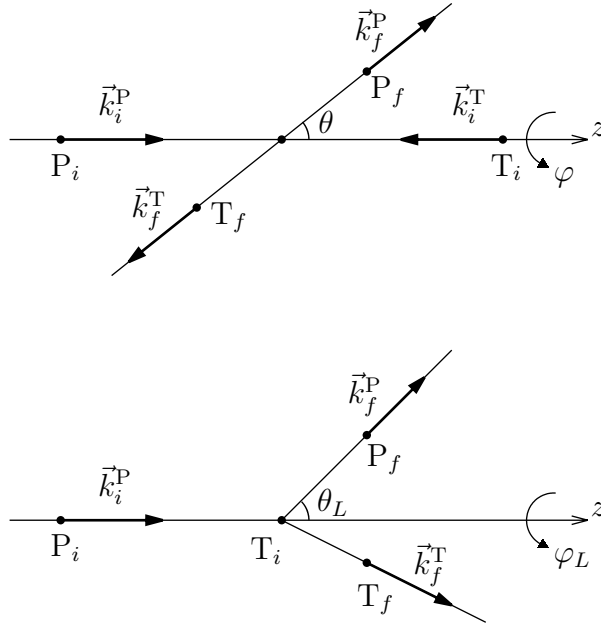


FIGURE 1.3 : Définition des angles de diffusion $\Omega \equiv (\theta, \varphi)$ et $\Omega_L \equiv (\theta_L, \varphi_L)$ dans le référentiel du centre de masse (haut) et du laboratoire (bas). Les différentes positions et impulsions initiales et finales de la cible T et du projectile P sont indicées respectivement i et f . Les angles de diffusion sont définis du point de vue du projectile, mais peuvent tout aussi bien être définis pour la cible avec $T \leftrightarrow P$.

avec

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_{TP}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} V_{TP}(|\vec{R}(t')|) dt' = \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{TP}(Z) dZ . \quad (1.62)$$

1.4 Sections efficaces

Les sections efficaces, que l'on note σ , sont une mesure quantitative de l'importance des processus électroniques induits lors d'une collision. Dans les situations physiques que nous modélisons, le flux de particules lourdes incidentes et la densité du système cible sont généralement suffisamment faibles pour considérer qu'une particule projectile interagit avec une unique particule cible. Initialement, chaque partenaire est dans un état quantique donné et possède un vecteur d'onde $\vec{k}_i^T$ et $\vec{k}_i^P$. À la fin de la collision, chaque partenaire a subi une modification de son état quantique et de son impulsion repérée alors par le vecteur d'onde $\vec{k}_f^T$ et $\vec{k}_f^P$. Cette situation est schématisée dans la figure 1.3 dans le référentiel du centre de masse et dans le référentiel du laboratoire où la cible y est initialement considérée immobile au centre du repère.

La distinction que l'on peut faire entre ces deux référentiels n'a d'importance que si l'on considère les effets de la diffusion. En effet, dans l'approximation du paramètre d'impact, nous avons vu que les probabilités de transition ne dépendent pas du référentiel choisi pour les calculer. Néanmoins, la méthode *eikonale* qui permet la détermination des sections différentielles sera développée dans le référentiel du centre de masse alors que les mesures expérimentales de ces dernières sont effectuées dans le référentiel du laboratoire.

Dans la figure 1.4, nous représentons les différents angles de diffusion dans le référentiel du laboratoire. Par soucis de clarté, nous ne représentons pas le mouvement qu'induit le passage du projectile sur la cible, mais seulement la diffusion de la particule incidente. Les coordonnées cylindriques (b, φ_b, z) sont utilisées pour définir la trajectoire initiale de la particule projectile. Sa trajectoire finale est repérée par le vecteur $\vec{k}_f$ qui appartient à un cône de diffusion dont l'angle d'ouverture définit θ_L . La cible est ici prise moléculaire pour ne rien perdre en généralité, son axe internucléaire appartient au plan xz et son orientation est donnée par l'angle de rotation φ_m autour de l'axe y .

Dans la suite, nous présentons les méthodes de détermination théoriques des sections efficaces totales $\sigma(v)$ et différentielles en angles de diffusion $d\sigma/d\Omega(v)$, $\Omega \equiv \theta, \varphi$.

1.4.1 Sections efficaces totales

La déviation du projectile par la cible étant en pratique très faible, son effet sur la détermination des amplitudes de transition est négligeable ; c'est en effet la base de l'approximation semi-classique et spécialement de l'approximation du paramètre d'impact (trajectoire rectiligne uniforme). La détermination des sections efficaces totales ne nécessite donc pas de développements supplémentaires de la théorie développée plus haut. La section efficace associée à un processus caractérisé par la donnée des états initial I et final F du système est pour une vitesse de collision v définie par

$$\sigma_{I \rightarrow F}(v, R_m, \varphi_m) = \iint d^2\vec{b} P_{I \rightarrow F}(v, \vec{b}, R_m, \varphi_m), \quad (1.63)$$

soit, en coordonnées polaires,

$$\sigma_{I \rightarrow F}(v, R_m, \varphi_m) = \int_0^\pi d\varphi_b \int_0^\infty b db P_{I \rightarrow F}(v, b, \varphi_b, R_m, \varphi_m). \quad (1.64)$$

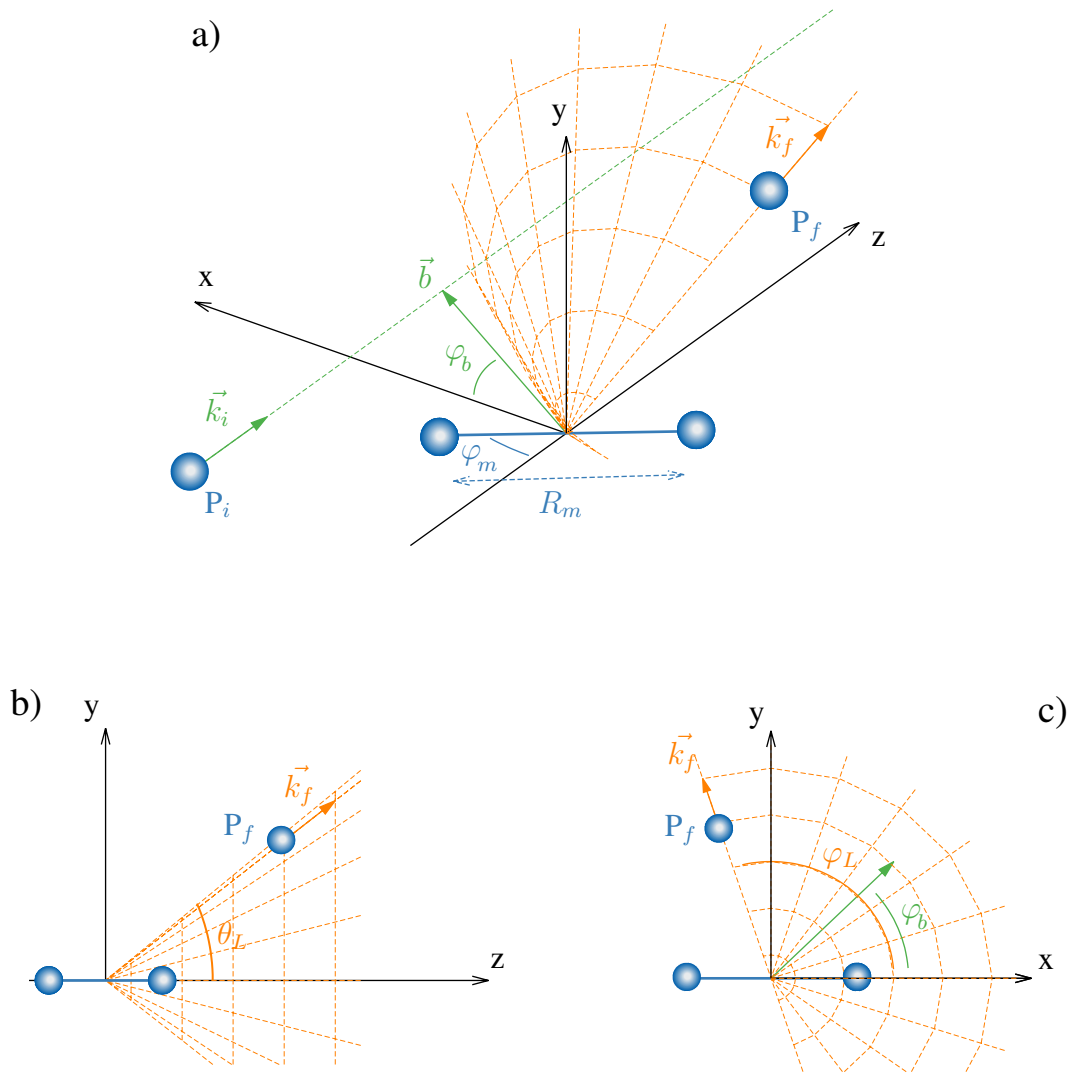


FIGURE 1.4 : a) Diffusion du projectile lors d'une collision ion-molécule schématisée dans le référentiel du laboratoire. Le projectile dont la trajectoire initialement rectiligne est définie par les vecteurs $\vec{v} \parallel \vec{k}_i$ et $\vec{b}$ est diffusé par la cible (dont les éventuels mouvements ne sont pas représentés), sa trajectoire asymptotique après collision est rectiligne repérée par $\vec{k}_f$. b) Projection dans le plan yz de la situation a). L'angle de diffusion θ_L est l'angle d'ouverture du cône de diffusion. c) Projection dans le plan xy de la situation a). L'angle de diffusion φ_L est l'angle azimutal repérant la position de $\vec{k}_f$ dans le cône de diffusion.

Collisions ion-atome

Lorsque la cible est un atome ou un ion, le système possède une symétrie de rotation autour de l'axe z , de telle sorte que les probabilités de transition ne dépendent pas de l'angle azimutal φ_b . L'équation 1.64 se simplifie alors

$$\sigma_{I \rightarrow F}(v) = 2\pi \int_0^\infty db \, b \, P_{I \rightarrow F}(v, b) . \quad (1.65)$$

Collisions ion-molécule

Dans le cas d'une cible moléculaire, les degrés de liberté de cette dernière ne sont généralement pas contraints dans les expériences. Les sections totales 1.64 sont alors intégrées sur les coordonnées (R_m, φ_m) après pondération par leur distribution ρ respective.

$$\bar{\sigma}_{I \rightarrow F}(v) = \int_0^\infty dR_m \int_0^{2\pi} d\varphi_m \, \rho_{vib}(R_m) \, \rho_{rot}(\varphi_m) \, \sigma_{I \rightarrow F}(v, R_m, \varphi_m) . \quad (1.66)$$

La distribution des distances internucléaire $\rho(R_m)$ correspond de manière générale à celle d'une superposition d'états vibrationnels et dépend des conditions expérimentales. En raison de la lourdeur des simulations ion-molécule, nous considérerons la molécule dans son état vibrationnel fondamental et à la distance internucléaire la plus probable, c'est-à-dire la distance d'équilibre R_{eq} . Notons, que cette approximation est justifiée par la forte localisation de l'état vibrationnel fondamental autour de R_{eq} , voir par exemple les travaux de thèse de Jérémie Caillat [54] pour la molécule H_2^+ . Nous avons alors

$$\rho(R_m) = \delta(R_{eq} - R_m) . \quad (1.67)$$

La distribution en orientation de la molécule est dans la plus part des cas isotrope,

$$\rho(\varphi_m) = 1/2\pi . \quad (1.68)$$

Dans ces cas là, une approximation relativement courante [54, 57] consiste à approcher la section totale comme une moyenne arithmétique sur les six orientations privilégiées de la molécule par rapport à la trajectoire du projectile : $(\varphi_b = 0, \varphi_m = 0 \text{ ou } \pi/2)$, $(\varphi_b = 0, \varphi_m = \pm \pi/2)$ et $(\varphi_b = \pi/2, \varphi_m = \pm \pi/2)$. Quand la molécule est homonucléaire, cas étudié dans la suite, les symétries sont telles que le nombre d'orientations effectivement différentes se réduit à trois. Précisons qu'il est expérimentalement possible de fixer *a priori* l'orientation d'une molécule, par

impulsion laser d'orientation ou d'alignement, voir notamment Stapelfeldt et Seideman [58], Litvinyuk *et al* [59]. Il est aussi possible de déterminer son orientation *a posteriori*, par exemple en sélectionnant les événements en coïncidence de la détection d'un fragment de la molécule dans une direction donnée, voir par exemple Schmidt *et al* [4] et Reiser *et al* [60].

1.4.2 Sections différentielles

La méthode eikonale

La détermination des sections efficaces différentielles en angle de diffusion s'appuie sur la méthode *eikonale* développée, entre autre, par Flannery et McCann [61]. Cette dernière relie les amplitudes de diffusion $f(\Omega)$ – dérivées d'un traitement purement quantique – aux amplitudes de probabilités obtenues à l'aide de la méthode semi-classique du paramètre d'impact. La méthode *eikonale* fut initialement développée pour des collisions ion-atome à un électron actif et a été étendue à des systèmes de plusieurs électrons actifs et pour des collision ion-molécule. Nous n'en donnerons ici qu'une présentation concise, largement inspirée de l'article de Dubois *et al* [62].

Dans un formalisme purement quantique, la relation reliant les amplitudes de diffusion f aux sections efficaces différentielles est

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{I \rightarrow F} = \frac{k_f}{k_i} |f_{I \rightarrow F}(\Omega)|^2, \quad (1.69)$$

les impulsions initiales et finales sont exprimées dans le centre de masse et définissent l'angle solide Ω , voir figure 1.3. La représentation intégrale des amplitudes de diffusion est donnée par la relation

$$f_{I \rightarrow F}(\Omega) = -\frac{\mu}{2\pi} \sum_i \int d\vec{r}_i \int d\vec{R} \phi_F^{k_f*}(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) V_F(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) \Psi_I^{k_i}(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) \quad (1.70)$$

avec :

- $\phi_F^{k_f}$ est l'état quantique final (détecté), d'impulsion $\vec{k}_f$ et pris dans l'état électronique asymptotique $F \phi_F$.

$$\phi_F^{k_f}(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{R}} \tilde{\phi}_F(\{\vec{r}_i\}, t). \quad (1.71)$$

- V_F est le potentiel électrostatique que ressent la particule détectée (noyau + cortège électronique), vis-à-vis de l'autre partenaire de la collision. Si $\hat{H}^{\text{int}}$ est le Hamiltonien du système complet exprimé dans le centre de masse (Eq. 1.16), alors $\phi_F^{k_f}$ satisfait à

l'équation

$$\left(\hat{H}^{\text{int}} - V_F\right) \phi_F^{k_f} = E_F \phi_F^{k_f} . \quad (1.72)$$

- Ψ^{k_i} est l'état quantique initial (d'entrée), d'impulsion $\vec{k}_i$, solution complète de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et exprimée dans l'approche semi-classique du paramètre d'impact par

$$\Psi^{k_i}(\{\vec{r}_i\}, \vec{R}) = e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{R}} \Psi(\{\vec{r}_i\}, t) , \quad (1.73)$$

où Ψ est solution de l'équation *eikonale* 1.28 et développée sur des états asymptotiques $\tilde{\phi}_J$ (Eq. 1.41).

Dans l'approximation semi-classique du paramètre d'impact le vecteur reliant les centres de masse cible et projectile vaut $\vec{R}(t) = \vec{v}t + \vec{b}$, de telle sorte que l'on peut écrire le changement de variable $d\vec{R} = v dt d^2\vec{b}$. De plus, en notant que la version *eikonale* de l'équation 1.72 (compte tenu de la définition 1.71) s'écrit $V_F \tilde{\phi}_F = (\hat{H}_e - i\partial_t) \tilde{\phi}_F$, on obtient après intégration par partie et à l'ordre 0 en m_e/M ,

$$f_{I \rightarrow F}(\theta, \varphi) = \lim_{t \rightarrow +\infty} -i \frac{\mu v}{2\pi} \iint d^2\vec{b} e^{-i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{R}} \langle \tilde{\phi}_F | \Psi \rangle . \quad (1.74)$$

En outre, dans l'approximation des petits angles de diffusion ($\theta \rightarrow 0$), le vecteur $(\vec{k}_i - \vec{k}_f)$ est perpendiculaire à $\vec{v}$ et forme avec le vecteur $\vec{b}$ l'angle $(\varphi - \varphi_b)$ (figure 1.4), sa norme vaut approximativement $2\mu v \sin(\theta/2)$. On a alors

$$(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{R} \approx 2\mu v b \sin(\theta/2) \cos(\varphi - \varphi_b) , \quad (1.75)$$

et finalement,

$$f_{I \rightarrow F}(\theta, \varphi) = -i \frac{\mu v}{2\pi} \int d^2\vec{b} e^{-2i\mu v b \sin(\theta/2) \cos(\varphi - \varphi_b)} a_{I \rightarrow F}(v, \vec{b}, R_m, \varphi_m) . \quad (1.76)$$

Collision ion-atome

De nouveau, un tel système présente une symétrie de révolution autour de l'axe z et la dépendance des amplitudes a vis à vis de φ_b est introduite par les harmoniques sphériques des orbitales décrivant les fonctions de base utilisées dans le développement de la fonction d'onde électronique. Elle prend la forme d'un facteur de phase indépendant de tous les autres paramètres,

$$a_{I \rightarrow F}(v, \vec{b}) = \bar{a}_{I \rightarrow F}(v, b) e^{i(m_I - m_F)\varphi_b} \quad (1.77)$$

avec m_I et m_F les nombres quantiques magnétiques associés respectivement aux états I et F , $\bar{a}$ ne dépendant pas de l'angle azimutal φ_b . Cette relation nous permet donc de ne pas avoir à effectuer de calcul semi-classique hors du plan de collision xOz . Par ailleurs, rappelons que les amplitudes $\bar{a}$ sont obtenues en résolvant l'équation *eikonale* avec un Hamiltonien dans lequel le potentiel internucléaire est omis. Ce terme d'énergie potentielle est indispensable pour prendre en compte les effets de la diffusion : il se résume à un facteur de phase « $e^{-i\Phi_{TP}}$ » à appliquer aux amplitudes $\bar{a}$ (voir section 1.2.4). En coordonnées polaires, l'équation 1.76 se réécrit alors sous la forme

$$f_{I \rightarrow F}(\theta, \varphi) = -i \frac{\mu v}{2\pi} \int_0^\infty db \int_0^{2\pi} d\varphi_b e^{-i\{2\mu v b \sin(\theta/2) \cos(\varphi - \varphi_b) + (m_F - m_I)\varphi_b + \Phi_{TP}\}} \bar{a}_{I \rightarrow F} . \quad (1.78)$$

Φ_{TP} est calculée en utilisant l'expression intégrale de l'équation 1.62. Dans le cas où les deux potentiels cible et projectile sont coulombiens, de charge respective Z_T et Z_P , cette phase réduite aux seuls termes dépendant de b vaut ¹

$$\Phi_{TP} = -2 \frac{Z_T Z_P}{v} \ln(b) . \quad (1.79)$$

L'équation 1.78 est simplifiée par l'utilisation des fonctions de Bessel

$$J_{|n|}(x) = \frac{i^n}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_b e^{i(x \cos(\varphi - \varphi_b) + n(\varphi - \varphi_b))} \quad n \text{ entier positif} , \quad (1.80)$$

de telle sorte que

$$f_{I \rightarrow F}(\theta, \varphi) = -i^{(1+m_F-m_I)} \mu v \int_0^\infty db e^{-i\{(m_F-m_I)\varphi + 2Z_T Z_P \ln(b)/v\}} J_{|m_F-m_I|}(2\mu v b \sin(\frac{\theta}{2})) \bar{a}_{I \rightarrow F} . \quad (1.81)$$

On notera que la dépendance en φ de l'expression précédente se résume à une phase qui disparaît une fois le module de f effectuée, la seule variable pertinente est donc l'angle θ .

Collision ion-molecule

Dans ce type de système, la symétrie cylindrique est perdue, et le potentiel V_{TP} est maintenant bicentrique. La phase coulombienne et les amplitudes de diffusion doivent être redéfinies.

1. Les termes constants vis à vis de b n'ont pas d'influence sur la valeur des sections efficaces différentielles.

Soient x_A et x_B les coordonnées des centres atomiques de la molécule selon l'axe x perpendiculaire à $\vec{k}_i$. Le calcul de la phase internucléaire donne

$$\Phi_{TP} = -\frac{Z_P}{v} \left(Z_A \ln ([b \cos \varphi_b - x_A]^2 + [b \sin \varphi_b]^2) + Z_B \ln ([b \cos \varphi_b - x_B]^2 + [b \sin \varphi_b]^2) \right) \quad (1.82)$$

avec Z_A et Z_B les charges respectives des noyaux de la molécule. Contrairement au cas ion-atome, la dépendance en φ_b du terme à intégrer n'est pas triviale ce qui limite les développements analytiques de f . Les amplitudes de diffusion sont obtenues alors par une double intégration

$$f_{I \rightarrow F}(\theta, \varphi) = -i \frac{\mu v}{2\pi} \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} d\varphi_b e^{-i\{2\mu v b \sin(\theta/2) \cos(\varphi - \varphi_b) + \Phi_{TP}(b, \varphi_b)\}} C_F(v, b, \varphi_b). \quad (1.83)$$

Changement de référentiel (dans l'approximation des petits angles)

Les sections efficaces étant expérimentalement déterminées dans le référentiel du laboratoire, un changement de coordonnées est nécessaire pour avoir des résultats comparables avec les données expérimentales, voir figure 1.3. On désigne par A le partenaire dont on détecte l'impulsion définie dans le référentiel du laboratoire par les angles θ_L et φ_L . B désigne l'autre partenaire et $\tau = m_A/m_B$. La transformation des angles est donnée par

$$\varphi_L = \varphi, \quad (1.84)$$

$$\tan(\theta_L) = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \tau} \equiv \theta_L \sim \frac{\theta}{1 + \tau}. \quad (1.85)$$

De plus, les sections efficaces totales étant égales dans les deux référentiels

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_L} = \frac{|\sin \theta|}{|\sin \theta_L|} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{m_A}{\mu} \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (1.86)$$

Ainsi

$$f_{I \rightarrow F}(\theta_L, \varphi_L) = -i \frac{m_A v}{2\pi} \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} d\varphi_b e^{-i\{2m_A v b \sin(\theta_L/2) \cos(\varphi - \varphi_b) + \Phi_{TP}(b, \varphi_b)\}} C_F(v, b, \varphi_b),$$

et

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_L} = \frac{k_f}{k_i} |f_{I \rightarrow F}(\theta_L, \varphi_L)|^2 \sim |f_{I \rightarrow F}(\theta_L, \varphi_L)|^2. \quad (1.87)$$

Chapitre 2

Adaptation en spin de la fonction d'onde électronique

Dans l'approche présentée au chapitre précédent, nous ne considérons pas les interactions pouvant impliquer le spin des électrons. En effet, en l'absence de champ magnétique, aux énergies de collision considérées et pour des partenaires de faible charge coulombienne, les effets du couplage spin-orbite – modification des niveaux énergétiques, renversement de spin – sont tout à fait négligeables. Le Hamiltonien qui régit l'évolution du système étant indépendant du spin des électrons, toute l'information physique du problème est contenue dans la partie spatiale de la fonction d'onde électronique. De plus, un système gouverné par un Hamiltonien sans spin conserve son état de spin initial au cours de son évolution. Or, sans précaution particulière sur le choix des produits d'orbitales gaussiennes de base, les états asymptotiques inclus dans le développement de la fonction d'onde électronique ne sont pas *a priori* associés à une multiplicité de spin donnée et ne vérifient pas nécessairement le principe de Pauli. Par exemple

- le produit $\mathcal{G}_i(\vec{r}_1)\mathcal{G}_i(\vec{r}_2)\mathcal{G}_i(\vec{r}_3)$ ne peut pas décrire un état électronique,
- les produits $\mathcal{G}_i(\vec{r}_1)\mathcal{G}_j(\vec{r}_2)$ et $\mathcal{G}_j(\vec{r}_1)\mathcal{G}_i(\vec{r}_2)$ interviennent tous deux dans la description de deux multiplicité différentes, singulet $\mathcal{G}_i(\vec{r}_1)\mathcal{G}_j(\vec{r}_2) + \mathcal{G}_j(\vec{r}_1)\mathcal{G}_i(\vec{r}_2)$ et triplet $\mathcal{G}_i(\vec{r}_1)\mathcal{G}_j(\vec{r}_2) - \mathcal{G}_j(\vec{r}_1)\mathcal{G}_i(\vec{r}_2)$.

Ce dernier point illustre la problématique de l'adaptation de spin soulevée dans ce chapitre : s'il est possible d'associer sans ambiguïté une symétrie de permutation spatiale à une multiplicité de spin dans le cas d'un système bi-électronique il en va différemment des systèmes à plus de deux électrons. À cela s'ajoute le problème de la prise en compte de l'état de spin de chaque partenaire pris séparément, qui peut varier au grès des transferts électroniques pouvant s'effectuer lors d'une collision.

La méthode habituellement utilisée pour décrire des systèmes multi-électroniques¹ consiste à développer la fonction d'onde en terme de déterminants de Slater, ces derniers vérifiant de par leur construction le postulat d'indiscernabilité et le principe d'exclusion de Pauli. Cependant, un déterminant de Slater n'est pas systématiquement fonction propre de l'opérateur $\hat{S}^2$. Une combinaison linéaire adéquate de déterminants de Slater doit alors être utilisée ce qui nécessite la prise en compte *sine qua non* du spin à la fois dans les développements théoriques et dans l'implémentation informatique. Cette méthode, compte tenu du caractère superflu de la donnée du spin dans notre cas, a donc été écartée.

Nous avons choisi d'utiliser une méthode différente basée sur la théorie des groupes de permutation et dont l'avantage consiste à utiliser les propriétés de symétrie et d'orthogonalité que possède un ensemble de fonctions de base vérifiant le principe d'indiscernabilité. Dans le formalisme de la chimie quantique sans spin, cette théorie a fait l'objet d'une étude approfondie par Matsen *et al* dans une série d'articles parus dans les années 60 [65–67]. Nous présentons dans les paragraphes suivants l'adaptation de cette théorie à notre approche, dont la particularité essentielle réside dans le caractère bi-centré des états asymptotiques. Dans un premier temps, pour simplifier le formalisme, nous prendrons l'exemple d'une fonction à trois particules (fermions ou bosons) et poserons les bases de la théorie des groupes de permutations. L'utilisation des diagrammes et des tableaux de Young est ensuite précisée pour adapter en spin les états électroniques asymptotiques mono- et bi-centrés.

2.1 Théorie des groupes de permutations appliquée à la chimie quantique sans spin

2.1.1 Définitions et éléments de théorie des groupes de permutations

Considérons un état à $n = 3$ particules identiques² décrit par la fonction de travail Φ définie comme le produit de trois orbitales $(\phi_i)_{i=1,N_B}$ d'une base de taille N_B qui en toute rigueur peut être prise infinie,

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2)\phi_k(\vec{r}_3), \quad (2.1)$$

1. Citons par exemple les méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock (MCSCF et MRCI) [63, 64]

2. Toutes les lois et définitions rencontrées par la suite sont applicables à un nombre quelconque de particules identiques, fermioniques ou bosoniques.

que l'on peut aussi noter sans ambiguïté sous une forme plus compacte,

$$|\Phi\rangle = |\phi_i\rangle|\phi_j\rangle|\phi_k\rangle \quad (2.2)$$

$$= |ijk\rangle. \quad (2.3)$$

De ces trois notations, la notation en *ket primitif* 2.3 sera préférée par la suite.

L'opérateur de transposition $\hat{P}_{n_1, n_2}$ échange la position de deux particules n_1 et n_2 . Son action sur le *ket* primitif consiste à échanger les indices placés en position n_1 et n_2 , par exemple,

$$\hat{P}_{12}|ijk\rangle = |jik\rangle. \quad (2.4)$$

Une permutation échange la position de plusieurs particules entre elles, par exemple : $\hat{P}_{n_1, n_2, n_3}$ échange la position des particules n_1 et n_2 , puis la position des particules n_2 et n_3 , on a donc :

$$\hat{P}_{n_1, n_2, n_3} = \hat{P}_{n_2, n_3} \cdot \hat{P}_{n_1, n_2}. \quad (2.5)$$

Toute permutation peut ainsi se décomposer en produit de transpositions¹. Dans ce manuscrit, nous décomposerons toujours une permutation en produit de transpositions, banissant la notation $\hat{P}_{n_1, n_2, n_3}$. Une permutation est paire (respectivement impaire), si ce produit contient un nombre pair (impair) de transpositions. La signature d'une permutation vaut 1 si celle-ci est paire, -1 si elle est impaire.

Le groupe symétrique S_n est défini comme l'ensemble des $n!$ permutations différentes qui s'appliquent sur un produit de n orbitales. Il est muni de la loi de composition d'applications non commutative « $\cdot$ » (produit de permutations). À trois particules,

$$S_3 = \left\{ \hat{1}, \hat{P}_{12}, \hat{P}_{13}, \hat{P}_{23}, \hat{P}_{12} \cdot \hat{P}_{13}, \hat{P}_{12} \cdot \hat{P}_{23} \right\}. \quad (2.6)$$

On appelle *opérateurs élémentaires* tous les opérateurs distincts qui engendrent S_n et n'étant composés que d'un produit de transpositions. Toutes les permutations engendrant S_3 ci-dessus sont élémentaires.

L'opérateur de symétrisation $\hat{S}_{m1, m2, \dots, m}$ d'ordre $m \leq n$ est la somme de tous les opérateurs élémentaires du groupe symétrique $S_m \subseteq S_n$. Par exemple

$$n = 3, m = 2 : \quad \begin{cases} \hat{S}_{12} = \hat{1} + \hat{P}_{12} \\ \hat{S}_{13} = \hat{1} + \hat{P}_{13} \\ \hat{S}_{23} = \hat{1} + \hat{P}_{23} \end{cases} \quad (2.7)$$

1. Une transposition est une permutation, mais la réciproque est fausse.

$$n = m = 3 : \quad \hat{S}_{123} = \hat{1} + \hat{P}_{12} + \hat{P}_{13} + \hat{P}_{23} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{13} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{23} . \quad (2.8)$$

L'opérateur d'antisymétrisation $\hat{A}_{m1,m2,\dots,m}$ d'ordre $m \leq n$ est défini de façon similaire mais la somme est pondérée par la signature de l'opérateur élémentaire. Pour $n = 3$ et $m = 2$ ou 3

$$\begin{cases} \hat{A}_{12} = \hat{1} - \hat{P}_{12} \\ \hat{A}_{13} = \hat{1} - \hat{P}_{13} \\ \hat{A}_{23} = \hat{1} - \hat{P}_{23} \end{cases} \quad \hat{A}_{123} = \hat{1} - \hat{P}_{12} - \hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{13} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{23} . \quad (2.9)$$

Un sous-groupe de S_3 , engendré par un ou plusieurs projecteur linéairement indépendants dits *opérateurs de base*, est qualifié d'*invariant à droite* ou à *gauche* si le résultat de la composition à *droite* ou à *gauche* d'un élément du sous-groupe par n'importe quel opérateur élémentaire appartient toujours au même sous-groupe. Quand l'invariance est montrée à gauche, on parle simplement de *groupe invariant*, quand elle est montrée à droite, on parle de *groupe matric* [65]. Un sous groupe invariant à droite et à gauche est un *groupe de permutations*. Par exemple, les opérateurs $\hat{S}_{123}$ et $\hat{A}_{123}$ définis ci-dessus engendrent respectivement les groupes de permutations symétriques et antisymétriques de S_3 , en effet

$$\hat{P}_{n1,n2} \hat{S}_{123} = \hat{S}_{123} \hat{P}_{n1,n2} = \hat{S}_{123} \quad \forall n_1, n_2 , \quad (2.10)$$

$$\hat{P}_{n1,n2} \hat{A}_{123} = \hat{A}_{123} \hat{P}_{n1,n2} = -\hat{A}_{123} \quad \forall n_1, n_2 . \quad (2.11)$$

La donnée de $\hat{A}_{123}$ et $\hat{S}_{123}$ ainsi faite, il reste quatre opérateurs pour décrire de façon complète S_3 qui est de dimension six. Nous verrons par la suite comment obtenir ces opérateurs, qui ne sont ni symétriques, ni antisymétriques et sont dits de « symétrie mixte ».

2.1.2 Propriété fondamentale et conséquences en chimie quantique sans spin

Deux opérateurs appartenant à deux sous-groupes matrices différents sont orthogonaux.

Les électrons étant des particules indiscernables, le Hamiltonien du système (1.19) commute avec n'importe quel opérateur de permutation. Si $\hat{O}_1$ et $\hat{O}_2$ appartiennent à deux espaces *matrices* différents, la propriété énoncée ci-dessus implique

$$\langle ijk | \hat{O}_1 \cdot \hat{H}_e \cdot \hat{O}_2 | i'j'k' \rangle = 0 \quad \forall i, j, k, i', j', k' \in [1, N_B] . \quad (2.12)$$

Il existe par conséquent une base de fonctions dans laquelle la matrice du Hamiltonien est diagonale par blocs¹. Ainsi, pour le groupe primitif $\mathcal{G}^3$ défini comme l'ensemble de tous les *kets* primitifs possibles,

$$\mathcal{G}^3 = \{|ijk\rangle, (i, j, k) \in [1, N]^3\}, \quad (2.13)$$

une décomposition en sous-groupes analogue à celle de S_3 existe également. Ainsi, à chaque sous-groupe *matric* M_3 de S_3 est associé un sous-groupe *matric* $\mathcal{M}^3$ de $\mathcal{G}^3$. Les couplages entre fonctions de deux groupes *matrices* différents étant nuls, il est suffisant dans le contexte de la chimie quantique sans spin, de ne travailler qu'avec des fonctions appartenant à un seul sous-groupe *matric* de $\mathcal{G}^3$.

La construction de ces sous-groupes, notamment ceux de symétrie mixte, constitue l'objectif principal de ce chapitre. Nous allons voir dans la section suivante que la donnée d'un projecteur de base de M_3 avec les bonnes conditions d'indépendance linéaire (CIL) suffit à les engendrer.

2.2 Diagrammes et tableaux de Young

2.2.1 Définition

Les diagrammes et tableaux de Young sont des outils diagrammatiques puissants inventés en 1900 par le mathématicien britannique Alfred Young. Par la suite, leur propriétés en théorie des groupes ont maintes fois été étudiées, les codes et notations associés variant suivant l'auteur. L'aperçu de leur utilisation présentée dans cette section est inspirée des travaux de Matsen et de Greiner et Müller [68].

Un diagramme de Young est constitué de cases (ou boîtes) que l'on assemble en ligne et en colonne. Il y a autant de cases que de particules n et, par convention, on construit les diagrammes de Young de telle sorte que le nombre de boîtes sur une ligne diminue ou reste constant quand le numéro de la ligne augmente. À trois particules, on peut construire trois diagrammes de Young différents :

$$\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \quad (2.14)$$

1. *A fortiori* la matrice de recouvrement est également diagonale par blocs quand elle est exprimée dans cette base.

2.2.2 Tableaux normaux, construction de la base *matric* du groupe symétrique

Un tableau normal est un diagramme de Young de n cases dans lesquelles est placé un entier compris entre 1 et n , celui-ci n'apparaissant qu'une seule fois. À un tableau normal est associé un ou plusieurs opérateurs dits *projecteurs normaux*. Pour construire un projecteur normal, la première étape consiste à attribuer à chaque ligne de m cases un opérateur de symétrisation $\hat{S}$ d'ordre m et à chaque colonne de m' cases un opérateur d'antisymétrisation $\hat{A}$ d'ordre m' . Dans une seconde étape, l'ensemble de ces opérateurs sont composés pour donner un projecteur normal. Pour un diagramme donné, il existe plusieurs tableaux normaux et pour un tableau normal, plusieurs projecteurs possibles. Par exemple, à trois particules, nous avons

$$\begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline 2 \\ \hline 3 \\ \hline \end{array} \equiv \hat{A}_{123} \quad (2.15)$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \equiv \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} \text{ ou } \hat{S}_{12}\hat{A}_{13} \quad (2.16)$$

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline \end{array} \equiv \hat{S}_{123} \quad (2.17)$$

Tous les projecteurs construits à partir d'un diagramme de Young donné ont la propriété d'appartenir au *même groupe de permutations*. Il y a donc autant de groupes de permutations dans S_n que de diagrammes de Young à n cases, soit trois groupes de permutations différents pour un ensemble de trois particules. Précédemment, nous avons vu que les opérateurs $\hat{S}_{123}$ et $\hat{A}_{123}$ engendrent respectivement les groupes de permutations symétrique et antisymétrique. Quatre autres opérateurs permettent donc de déterminer un groupe de permutation de symétrie mixte. Pour les déterminer, il suffit d'appliquer toutes les transpositions de S_3 à droite et à gauche à un des projecteurs normaux construits à partir de la méthode exposée plus haut. Cependant, notre objectif étant de déterminer la base *matric* de S_3 , seules les transpositions à droite vont nous intéresser dans un premier temps. Pour le projecteur normal $\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}$:

$$\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}\hat{P}_{12} = \hat{A}_{13}\hat{S}_{12}, \quad (2.18)$$

$$\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}\hat{P}_{13} = -\hat{A}_{13}\hat{S}_{23}, \quad (2.19)$$

$$\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}\hat{P}_{23} = -\hat{A}_{13}\hat{S}_{12} + \hat{A}_{13}\hat{S}_{23}. \quad (2.20)$$

On en déduit que les opérateurs $\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}$ et $\hat{A}_{13}\hat{S}_{23}$ engendrent un groupe *matric* de dimension deux. Compte tenu de la dimension de S_3 , un autre groupe *matric* de même dimension est

nécessaire pour décrire de façon complète le groupe symétrique. Sachant que tous les groupes *matrices* sont orthogonaux entre eux, pour déterminer le groupe manquant il suffit d'inverser les opérateurs $\hat{S}$ et $\hat{A}$ dans le groupe qui vient d'être déterminé. En effectuant la même opération dans les équations 2.18 à 2.20, on démontre son caractère invariant à droite. Une décomposition possible de S_3 en groupes *matrices* est ainsi :

$$S_3 = \left\{ \left\{ \hat{S}_{123} \right\}, \left\{ \hat{A}_{123} \right\}, \left\{ \hat{A}_{13}\hat{S}_{12}, \hat{A}_{13}\hat{S}_{23} \right\}, \left\{ \hat{S}_{13}\hat{A}_{12}, \hat{S}_{13}\hat{A}_{23} \right\} \right\}. \quad (2.21)$$

Notons que la décomposition de S_3 en groupes *matrices* n'est pas unique, elle dépend de l'opérateur normal choisi pour la construire, ici $\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}$. Les deux autres décompositions possibles de S_3 sont les suivantes

$$S_3 = \left\{ \left\{ \hat{S}_{123} \right\}, \left\{ \hat{A}_{123} \right\}, \left\{ \hat{A}_{12}\hat{S}_{23}, \hat{A}_{12}\hat{S}_{13} \right\}, \left\{ \hat{S}_{12}\hat{A}_{23}, \hat{S}_{12}\hat{A}_{13} \right\} \right\}, \quad (2.22)$$

$$S_3 = \left\{ \left\{ \hat{S}_{123} \right\}, \left\{ \hat{A}_{123} \right\}, \left\{ \hat{A}_{23}\hat{S}_{13}, \hat{A}_{23}\hat{S}_{12} \right\}, \left\{ \hat{S}_{23}\hat{A}_{13}, \hat{S}_{23}\hat{A}_{12} \right\} \right\}. \quad (2.23)$$

2.2.3 Tableaux standards, construction de la base *matric* du groupe primitif

La projection du *ket* primitif $|ijk\rangle$ par un projecteur normal permet d'obtenir une fonction possédant une symétrie de permutation donnée. Cependant, sans précaution particulière sur les indices i, j et k , l'indépendance linéaire des fonctions ainsi projetées n'est pas garantie. Par exemple, sachant que $\hat{S}_{12}\hat{P}_{12} = \hat{S}_{12}$,

$$\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}|ijk\rangle = \hat{A}_{13}\hat{S}_{12}|jik\rangle, \quad (2.24)$$

une condition d'indépendance linéaire (CIL), nécessaire mais insuffisante est donc $i \leq j$.

Les propriétés des tableaux de Young permettent d'obtenir l'ensemble des CIL grâce aux règles d'agencement des tableaux standards. Ces derniers étant obtenus à partir du tableau normal du projecteur considéré où l'on a substitué par l'indice $i, j, k, \dots$ le numéro de la place que l'indice occupe dans le *ket* à projeter. Généralement, le *ket* à projeter est le *ket* primitif, les substitutions à appliquer sont alors $1 \leftarrow i, 2 \leftarrow j, 3 \leftarrow k, \dots$. Pour une projection donnée, il y a ainsi un tableau normal (le projecteur) et un tableau standard (les CIL) donnés. Par exemple, pour la projection $\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}|ijk\rangle$, tableaux normal et standard sont

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline i & j \\ \hline k & \\ \hline \end{array} \quad (2.25)$$

Les règles d'agencement des tableaux standards sont les suivantes : dans une ligne du tableau (lue de gauche à droite) les nombres ne diminuent pas, dans une colonne (lue de haut en bas), ils sont strictement croissants. Avec l'exemple précédent,

$$\begin{array}{|c|c|} \hline i & j \\ \hline k & \\ \hline \end{array} \text{ est standard, si } 1 \leq i \leq j \leq N_B \text{ et } 1 \leq i < k \leq N_B . \quad (2.26)$$

Par ailleurs, les projecteurs normaux d'un même sous-groupe *matric* de S_3 ont la propriété de générer dans $\mathcal{G}^3$ des sous-groupes *matrices* équivalents. En d'autres termes, les projections obtenues avec $\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}$ et $\hat{A}_{13}\hat{S}_{23}$ (cf eq. 2.21) et leur CIL respectives ne sont pas linéairement indépendantes. Un groupe *matric* du groupe primitif $\mathcal{G}^3$ complet et minimal est ainsi défini par

$$\left\{ \hat{A}_{13}\hat{S}_{12}|ijk\rangle, 1 \leq i \leq j \leq N_B \text{ et } 1 \leq i < k \leq N_B \right\} . \quad (2.27)$$

Avec cette méthode, une décomposition possible en sous-groupes *matrices* $\mathcal{M}^3$ de $\mathcal{G}^3$ est :

$$\mathcal{M}_S^3 = \left\{ \hat{S}_{123}|ijk\rangle, 1 \leq i \leq j \leq k \leq N_B \right\} , \quad (2.28)$$

$$\mathcal{M}_Q^3 = \left\{ \hat{A}_{123}|ijk\rangle, 1 < i < j < k \leq N_B \right\} , \quad (2.29)$$

$$\mathcal{M}_{D_1}^3 = \left\{ \hat{A}_{13}\hat{S}_{12}|ijk\rangle, 1 < i \leq j \leq N_B \text{ et } 1 \leq i < k \leq N_B \right\} , \quad (2.30)$$

$$\mathcal{M}_{D_2}^3 = \left\{ \hat{S}_{13}\hat{A}_{12}|ijk\rangle, 1 < i \leq k \leq N_B \text{ et } 1 \leq i < j \leq N_B \right\} , \quad (2.31)$$

La signification des indices S , Q , D_1 et D_2 sera précisée dans la suite.

2.2.4 Cas des fermions

Dans un système fermionique, le nombre d'occupation d'une orbitale ne peut excéder deux. Ainsi, le groupe *matric symétrique* $\mathcal{M}_S^3$ défini ci-dessus, dont les CIL permettent $i = j = k$, ne peut pas être adapté à l'étude d'un ensemble de fermions. De manière générale, il en va de même de tous les groupes *matrices* de $\mathcal{G}^n$ construits à partir d'un diagramme dont une ligne est constituée de plus de deux cases ¹. En comparant les CIL des groupes antisymétrique $\mathcal{M}_Q^3$ et des deux groupes de symétrie mixte $\mathcal{M}_{D_1}^3$ et $\mathcal{M}_{D_2}^3$, il apparaît que dans le premier aucune particule ne peut occuper le même état alors que dans le second deux particules à la fois le peuvent. Le premier constat est caractéristique d'une fonction associée à une multiplicité de spin *quadruplet* (indice Q), le second à une multiplicité de spin *doublet* (indices D_1 et D_2).

L'association ; symétrie de permutation $\leftrightarrow$ multiplicité de spin, est une conséquence du principe de Pauli, selon lequel la fonction d'onde totale (incluant variable de spin et d'espace)

1. À l'inverse, les bosons peuvent tous occuper le même état, le seul groupe de permutations adéquate est donc le groupe symétrique associé à un diagramme ne comportant qu'une seule ligne.

doit être antisymétrique par un échange quelconque de deux de ses particules. Symétrie spatiale et symétrie de spin doivent donc être conjuguées, c'est-à-dire de symétries opposées. Ainsi un diagramme de Young, associé à une symétrie de permutations donnée de la partie spatiale de la fonction d'onde, est de façon univoque liée à une symétrie de la partie de spin, c'est-à-dire à une multiplicité donnée. On définit alors le nombre quantique de permutations p comme le nombre de couples horizontaux d'un diagramme de n particules dont les lignes n'excèdent pas deux cases. La connaissance de p suffit à écrire un diagramme d'un système fermionique et est relié au spin S de la fonction étudiée via le principe de Pauli par la relation

$$S = \frac{n}{2} - p . \quad (2.32)$$

La multiplicité de spin associée à une fonction spatiale de $\mathcal{M}_A^3$ est donc

$$\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \Rightarrow p = 0 \Rightarrow S = 3/2 \equiv \text{quadruplet}. \quad (2.33)$$

Celle associée à une fonction spatiale de $\mathcal{M}_{D_1}^3$ ou $\mathcal{M}_{D_2}^3$ est

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \Rightarrow p = 1 \Rightarrow S = 1/2 \equiv \text{doublet}. \quad (2.34)$$

2.3 Cas particuliers des états bi-centrés

Le cas d'un système multi-électronique atomique ou moléculaire isolé vient d'être traité. Toutefois, notre approche doit être généralisable au cas des états asymptotiques bi-centrés où les électrons du système ne sont pas tous attachés au même centre. Il faut en effet considérer la symétrie de chacun des centres pris isolés ou « sous-symétrie » qui peut varier lors de la collision : un atome initialement doublet peut après capture d'un de ses électrons se retrouver singulet ou triplet. Il faut également que la symétrie totale du système soit fixée : le projectile ne peut pas se trouver dans une multiplicité quadruplet après qu'il ait capturé tous les électrons de l'atome cible initialement doublet.

2.3.1 Nouvelle notation diagrammatique

Pour représenter les différentes sous-symétries accessibles au système, nous avons mis au point une notation originale qui se base de nouveau sur les propriétés des diagrammes et tableaux de Young, avec les règles suivantes

- La symétrie totale d'un système de collision à n électrons est représentée par un diagramme de Young simple à n boîtes, que l'on appellera *diagramme primaire*, auquel on associe un tableau et un *projecteur normal primaire*.
- La symétrie de chaque partenaire de la collision est représentée par deux diagrammes de Young, chacun marqué T ou P, et que l'on appellera *sous-diagrammes*. Chacun possède respectivement $n - m$ et m cases avec $m \leq n$, et sont construits à partir d'une césure du diagramme primaire réalisée de telle sorte que l'on obtienne uniquement deux sous diagrammes. On utilise un point marqué d'un T ou d'un P quand l'un des partenaires ne possède pas d'électron ($m = 0$ ou $m = n$).

Reprenons l'exemple à trois électrons :

- (i) Si la multiplicité du système est doublet, on obtient les différents sous diagrammes suivants

$$\begin{array}{c} \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \end{array} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|} \hline \cdot \\ \hline \end{array} \text{P} \\ \\ \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \text{P} \\ \\ \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \text{P} \\ \\ \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \end{array} \text{P} \\ \\ \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \text{P} \\ \\ \begin{array}{|c|} \hline \cdot \\ \hline \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \end{array} \text{P} \end{array} \right. \quad (2.35)$$

- (ii) Si la multiplicité du système est quadruplet, on obtient

$$\begin{array}{c} \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \end{array} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|} \hline \cdot \\ \hline \end{array} \text{P} \\ \\ \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \text{P} \\ \\ \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \text{P} \\ \\ \begin{array}{|c|} \hline \cdot \\ \hline \end{array} \text{T} \quad \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \text{P} \end{array} \right. \quad (2.36)$$

Cette notation généralisable à un nombre quelconque d'électrons a l'avantage de faire clairement apparaître les contraintes imposées par la multiplicité totale du système sur la multiplicité des états asymptotiques de chacun des partenaires. Par exemple, la sous-symétrie singulet,

$\begin{array}{|c|c|}\hline & \\ \hline\end{array}$, n'est pas accessible pour un système de symétrie globale quadruplet $\begin{array}{|c|}\hline \\ \hline\end{array}$.

En revanche, la sous-symétrie triplet $\begin{array}{|c|}\hline \\ \hline\end{array}$ est accessible aux deux symétries globales doublet $\begin{array}{|c|c|}\hline & \\ \hline\end{array}$ et quadruplet $\begin{array}{|c|}\hline \\ \hline\end{array}$.

2.3.2 Détermination des sous-groupes matrices bi-centrés

L'obtention des projecteurs et des CIL pour la construction des groupes *matrices* bi-centrés suit les règles énoncées dans le section 2.2 avec cependant quelques variations que nous allons énoncer dans ce chapitre.

Dans l'écriture du *ket* primitif, les indices $i, j, k \dots$ sont distingués T ou P selon qu'ils renvoient à une orbitales de la cible (qu'elle soit atomique ou moléculaire) ou du projectile respectivement. Par exemple

$$|i^T j^P k^T\rangle \equiv \phi_i^T(\vec{r}_1) \phi_j^P(\vec{r}_2) \phi_k^T(\vec{r}_3) \quad \text{avec} \quad (i^T, k^T) \in [1, N_B^T]^2 \quad \text{et} \quad j^P \in [1, N_B^P] \quad (2.37)$$

où N_B^T (N_B^P) est la taille de la base d'orbitales de la cible (du projectile).

Considérons l'exemple d'une fonction bi-centrée triplet-doublet et de symétrie primaire doublet. Prenons le tableau normal construit dans le chapitre précédent pour représenter sa symétrie globale. La coupe de ce tableau donne deux sous tableaux normaux, chacun associé à un projecteur normal (un diagramme d'une case est associé au projecteur identité)

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline 3 \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{|c|} \hline 2 \\ \hline \end{array}^P \equiv \hat{A}_{13} . \quad (2.38)$$

L'opérateur ainsi obtenu par composition des deux sous-projecteurs n'appartient pas au groupe de permutations du diagramme primaire (la symétrie triplet-doublet pouvant être de symétrie primaire doublet ou quadruplet). Il est donc nécessaire de projeter cet opérateur dans le sous-groupe *matrix* adéquat en lui appliquant à gauche l'opérateur normal primaire. Ce dernier étant invariant à droite, le résultat obtenu appartient bien au sous-groupe *matrix*

$$\hat{A}_{13} \hat{S}_{12} \cdot \hat{A}_{13} = \hat{A}_{13} \hat{S}_{12} + \hat{A}_{13} \hat{S}_{23} . \quad (2.39)$$

Cible et projectile étant infiniment éloignés dans la définition des états asymptotiques, les CIL ne peuvent pas toucher à la fois deux indices i, j ou k distingués différemment T et P. Pour

les obtenir, il faut donc considérer les règles d'agencement des tableaux standards de chaque sous-tableau séparément. Par exemple,

$$\begin{bmatrix} i \\ k \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} j \end{bmatrix}^P \quad \text{où} \quad 1 \leq i^T < k^T \leq N_B^T \quad \text{et} \quad 1 \leq j^P \leq N_B^P. \quad (2.40)$$

Le groupe *matric* bi-centré triplet-doublet de symétrie primaire doublet est alors

$$\mathcal{M}_{D,T-D}^3 = \left\{ \left(\hat{A}_{13} \hat{S}_{12} + \hat{A}_{13} \hat{S}_{23} \right) |i^T j^P k^T\rangle, 1 \leq i^T < k^T \leq N_B^T \quad \text{et} \quad 1 \leq j^P \leq N_B^P \right\}. \quad (2.41)$$

On obtient par la même méthode les autres groupes *matrices* bi-centrés de symétrie primaire doublet :

- singulet-doublet

$$\mathcal{M}_{D,S-D}^3 = \left\{ \hat{A}_{13} \hat{S}_{12} |i^T j^T k^P\rangle, 1 \leq i^T \leq j^T \leq N_B^T \quad \text{et} \quad 1 \leq k^P \leq N_B^P \right\}, \quad (2.42)$$

- doublet-triplet

$$\mathcal{M}_{D,T-D}^3 = \left\{ \left(\hat{A}_{13} \hat{S}_{12} + \hat{A}_{13} \hat{S}_{23} \right) |i^P j^T k^P\rangle, 1 \leq j^T \leq N_B^T \quad \text{et} \quad 1 \leq i^P < k^P \leq N_B^P \right\}, \quad (2.43)$$

- doublet-singulet

$$\mathcal{M}_{D,S-D}^3 = \left\{ \hat{A}_{13} \hat{S}_{12} |i^P j^P k^T\rangle, 1 \leq k^T \leq N_B^T \quad \text{et} \quad 1 \leq i^P \leq j^P \leq N_B^P \right\}. \quad (2.44)$$

En annexe B (page 191), les différentes étapes d'obtention de l'ensemble des groupes *matrices* mono et bi-centrés pour les systèmes tri- et quadri-électronique sont présentées en détail.

2.4 Conclusion

À partir d'un jeu donné d'orbitales centrées sur la cible et le projectile, nous avons vu la méthode de construction des états asymptotiques adaptés en spin sans avoir recours à l'utilisation de spin-orbitales. Nous récapitulons les principales étapes de cette méthode

1. Association de la multiplicité de spin globale du système à un diagramme de Young, dit diagramme primaire.
2. À partir du diagramme primaire : choix d'un projecteur normal primaire.
3. Détermination des sous-multiplicités de spin accessibles à partir d'une césure du diagramme primaire : construction des sous-diagrammes.

4. À partir des sous-diagrammes : construction des sous-tableaux normaux et des opérateurs normaux associés et projection (si nécessaire) de ces derniers à l'aide du projecteur normal primaire.
5. À partir d'un sous-diagramme : détermination des conditions d'indépendance linéaire pour la construction du sous-groupe *matric* dans l'espace des fonctions (produits d'orbitales) mono- et bi-centrées.

Chapitre 3

Mise en œuvre

Dans l'implémentation informatique de la résolution de l'équation *eikonale* matricielle 1.57, les fonctions analytiques choisies pour décrire les états asymptotiques ϕ sont développées sur une base de produits¹, adaptés en spin, d'orbitales gaussiennes (GTO pour « Gaussian Type Orbital »),

$$\phi_J(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \sum_{i,j,k,\dots} c_{i,j,k,\dots} \hat{\mathbb{P}} \mathcal{G}_i^{C_i}(\vec{r}_1) \mathcal{G}_j^{C_j}(\vec{r}_2) \mathcal{G}_k^{C_k}(\vec{r}_3) \dots + \text{CIL adéquates pour } i, j, k \dots \quad (3.1)$$

où les $c_{i,j,k,\dots}$ sont les coefficients du développement, $\hat{\mathbb{P}}$ impose une multiplicité de spin donné au produit de GTO, et

$$\mathcal{G}_i^{C_i}(\vec{r}) \equiv \mathcal{G}_{\alpha_i, l_i, m_i}(\vec{r} - \vec{\rho}_i), \quad \begin{cases} \vec{\rho}_i = \vec{0} & \text{si } C_i \equiv \text{T (cible atomique),} \\ \vec{\rho}_i = \vec{R}_A & \text{si } C_i \equiv \text{A (cible moléculaire),} \\ \vec{\rho}_i = \vec{R}_B & \text{si } C_i \equiv \text{B (cible moléculaire),} \\ \vec{\rho}_i = \vec{R} \rightarrow \pm\infty & \text{si } C_i \equiv \text{P (projectile).} \end{cases} \quad (3.2)$$

avec

$$\mathcal{G}_{\alpha, l, m}(\vec{r}) = Y_{l, m}(\theta, \phi) r^l e^{-\alpha r^2}. \quad (3.3)$$

où $Y_{l, m}$ est une harmonique sphérique. L'utilisation de GTO au lieu d'orbitales de Slater (ou STO pour « Slater Type orbital ») qui ont un comportement asymptotique ($r \rightarrow \infty$) physiquement correct, nécessite une base de travail plus grande pour décrire convenablement les états asymptotiques du système. Ceci implique une augmentation du nombre d'éléments de matrice à calculer mais ce désagrément est largement compensé par une évaluation numérique plus rapide. En effet, le développement analytique de ces éléments peut être poussé bien plus loin, voir [43, 55, 56]. Il n'en demeure pas moins que les temps de simulation croissent rapidement

1. Par soucis de concision, nous écrirons simplement dans la suite du chapitre ; « base de GTO » pour base de produits de GTO et « base adaptée de GTO » pour base de produits adaptés en spin de GTO.

avec le nombre de GTO utilisées. Il est donc nécessaire de limiter ce nombre tout en garantissant une bonne description des états asymptotiques fondamentaux et premiers excités. L'utilisation de jeux d'exposants tabulés [69], souvent déterminés sur le seul critère de qualité de l'état fondamental, n'est pas recommandée. Un premier programme d'« optimisation », permettant d'obtenir un jeu optimisé d'exposants $\{\alpha_i\}$ adapté aux spécificités du système de collision étudié, a donc été créé et est présenté dans la première partie de ce chapitre.

Ce jeu d'exposants fait partie des paramètres d'entrée du programme principal ou programme de « collision » parmi lesquels on peut citer la vitesse du projectile v , les coordonnées moléculaire (R_m, φ_m) et celles du paramètre d'impact (b, φ_b) , ainsi que les paramètres relatifs aux potentiels portés par chacun des partenaires. Ce programme a originellement été développé par Jan Petter Hansen et Alain Dubois en 1990 pour des collisions ion-atome à un électron actif, voir à ce propos le premier article paru utilisant ce code [70]. Il a été ensuite développé pour des collisions ion-molécule à un électron actif par Jérémie Caillat lors de son travail de thèse soutenu en 2003 [54] puis par Nicolas Sisourat pour des systèmes à deux électrons actifs et dont la thèse a été soutenue en 2008 [43]. Originellement écrit en FORTRAN 77, une grande majorité du code a été actualisée au cours de la thèse dans la norme FORTRAN 2003 pour les besoins liés à l'optimisation du code mais surtout à l'utilisation du protocole Open MP (« Open Multi-Processing ») qui gère la parallélisation du calcul des éléments de matrice. À ce jour ce programme compte près de 22 000 lignes de code réparties sur une centaine de *subroutines*. Il est structuré en cinq segments principaux reportés dans le tableau 3.1, ceux qui ne correspondent pas à des instructions de lecture ou d'écriture feront l'objet d'une présentation détaillée dans la suite de ce chapitre.

Un dernier programme d'« intégration » gère la lecture des fichiers de sortie du programme de collision pour obtenir les sections efficaces totales et différentielles. L'implémentation numérique des différentes intégrales rencontrées dans la section 1.4 (page 27), est basique et ne sera pas détaillée davantage dans la suite.

3.1 Optimisation de la base de fonctions gaussiennes

Les caractéristiques de la base d'états asymptotiques choisie doivent satisfaire à plusieurs contraintes, de taille, de qualité des états fondamental et premiers excités et de convergence des résultats (sections efficaces). Celles-ci dépendent fortement du système, c'est-à-dire du nombre d'électrons, de la vitesse de collision, des processus étudiés, etc. . . Le parti pris d'utiliser un dé-

Étape	Segment	Description
1	Entrée	Lecture des paramètres : - spécifiques aux partenaires : $\{ \text{potentiel}, \{ \alpha_i \} \}_{P,T/A,B}$, - cinématiques : $v, (b, \Phi_b), (R_m, \Phi_m)$, - dynamiques : caractéristiques grille temporelle $\{t_n\}$.
2	Statique, détermination des états	Calcul asymptotique, dans la base de GTO, des différentes matrices Hamiltoniennes et de recouvrement. Détermination des états ϕ_J (états asymptotiques) et construction de la matrice de changement de base GTO $\rightarrow$ d'états.
3	Dynamique, calcul des matrices	En chaque points t_n de la grille temporelle : - calcul des matrices de couplage et de recouvrement dans la base de GTO, - changement de base GTO $\rightarrow$ d'états.
4	Dynamique, propagation temporelle	Résolution du problème discrétisé $i\mathcal{S}(t_n)\partial_t\mathcal{C}(t_n) = \mathcal{M}(t_n)\mathcal{C}(t_n)$. Obtention des $c_J(t_{final})$.
5	Sortie	Écriture pour chaque états J des $E_J, c_J(t_{final})$.

TABLE 3.1 : Structure du programme de collision. En entrée, une liste de b et v peut être définie, le programme boucle alors sur les étapes 3 à 5.

veloppement sur un produit d'orbitales gaussiennes (équation 3.1) présente l'avantage de pouvoir décrire les différents ions (mono-, bi-, tri-, ... électroniques) d'un partenaire avec le même jeu d'exposants, mais il a été choisi de limiter son optimisation au critère de qualité des états de l'ion mono-électronique¹. Pour l'optimisation, nous avons choisi un algorithme de type génétique, mis au point initialement par John Holland [71]. C'est une méthode d'optimisation très efficace et utilisée avec succès dans les travaux de thèse de Nicolas Sisourat [43]. Le programme développé par ce dernier a été entièrement réécrit pour nos besoins. Il optimise typiquement une vingtaine de variables (les exposants des gaussiennes) dans le but de minimiser :

- L'écart quadratique moyen des énergies E_J (associées aux états ν_J) obtenues avec la base de GTO par rapport aux énergies tabulées [72] du fondamental et des premiers états excités. Ces énergies sont obtenues en résolvant le problème aux valeurs propres généralisé²

$$\mathcal{H}\nu_J = E_J\mathcal{S}\nu_J, \quad (3.4)$$

1. Une optimisation nécessite la résolution d'un grand nombre de problèmes aux valeurs propres généralisés, ce qui peut devenir rédhibitoirement long pour un système multi-électronique.

2. Par abus de langage, nous dirons des états ν_J qu'ils sont obtenus par « diagonalisation » du Hamiltonien bien qu'ils s'agissent en toute rigueur de la diagonalisation de la matrice $\mathcal{S}^{-1}\mathcal{H}$.

où $\mathcal{H}$ et $\mathcal{S}$ sont les matrices Hamiltonienne et de recouvrement.

- L'écart quadratique moyen du *viriel* de ces états par rapport à la valeur idéale 1. En effet, il a été choisi de définir le *viriel* d'un état comme le rapport $\langle \nu_J | \hat{V}^\# | \nu_J \rangle / 2 \langle \nu_J | \hat{T} | \nu_J \rangle$ où $\hat{V}^\#(r) = r \partial_r \hat{V}(r)$. Avec cette définition, un état est (exactement) propre s'il vérifie le théorème du viriel¹

$$\frac{\langle \nu_J | \hat{V}^\# | \nu_J \rangle}{2 \langle \nu_J | \hat{T} | \nu_J \rangle} = 1. \quad (3.5)$$

Un état obtenu par diagonalisation sur une base réduite ne vérifie pas strictement ce théorème, il est cependant d'autant plus proche de l'état exact que son *viriel* se rapproche de 1.

L'ensemble des bases de GTO utilisées pour la résolution des différents systèmes étudiés lors de la thèse est présenté en annexe C (page 201).

3.2 Détermination et caractérisation des états asymptotiques

La base constituée de tous les produits possibles des GTO ainsi créées et centrées sur la cible et/ou le projectile constitue la *base de calcul* (b_0), c'est-à-dire celle pour laquelle toutes les évaluations numériques des différents éléments de matrice sont effectuées. Cette base, de par sa taille, n'est pas adaptée pour la résolution en temps des équations couplées. Il est donc nécessaire avant le quatrième segment de l'algorithme de collision (tableau 3.1) d'effectuer un changement de base depuis la base de calcul vers la base des états asymptotiques de spin adapté (b_s). Nous noterons la matrice de passage associée $\mathcal{B}$; elle est obtenue lors de la seconde étape de l'algorithme dont nous allons détailler les rouages dans la première partie de cette section. Nous verrons en seconde partie comment caractériser chaque état ainsi obtenu.

3.2.1 Construction de la matrice de passage

Prenons le cas concret d'un système tri-électronique : en utilisant la notation primitive introduite dans le chapitre 2 (page 35), on classe les différents produits de GTO selon le centre auquel se réfère chaque GTO :

$$i^T j^T k^T \quad i^T j^T k^P \quad i^T j^P k^T \quad i^P j^T k^T \quad i^T j^P k^P \quad i^P j^T k^P \quad i^P j^P k^T \quad i^P j^P k^P. \quad (3.6)$$

1. Lorsque le potentiel $\hat{V}$ est coulombien, l'expression habituelle du théorème du viriel $2 \langle \hat{T} \rangle = - \langle \hat{V} \rangle$ est retrouvée. La relation 3.5 est préférée car générale et transposable au cas des potentiels modèles.

À chaque classe est associé un Hamiltonien asymptotique, par exemple

$$i^T j^T k^T : \hat{H}_e^{TTT} = \hat{T} + V^T(r_1) + V^T(r_2) + V^T(r_3) + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \quad (3.7)$$

$$i^P j^T k^P : \hat{H}_e^{PTP} = \hat{T} + V^P(r_1) + V^T(r_2) + V^P(r_3) + \frac{1}{r_{13}}. \quad (3.8)$$

Notons que l'évaluation numérique des matrices associées à ces opérateurs (respectivement $\mathcal{H}^{TTT}$ et $\mathcal{H}^{PTP}$) ne nécessite pas de centrer les orbitales du projectile à l'infini (3.2), en effet les coordonnées électroniques attachées à des centres différents sont séparables dans l'expression du Hamiltonien asymptotique (équation 3.8).

Une seconde classification est nécessaire pour assurer l'indiscernabilité des électrons des états bi-centrés. Celle-ci regroupe les produits selon le nombre d'électrons sur chaque centre

$$\underbrace{i^T j^T k^T}_{ijk^{(3,0)}} \quad \underbrace{i^T j^T k^P \quad i^T j^P k^T \quad i^P j^T k^T}_{ijk^{(2,1)}} \quad \underbrace{i^T j^P k^P \quad i^P j^T k^P \quad i^P j^P k^T}_{ijk^{(1,2)}} \quad \underbrace{i^P j^P k^P}_{ijk^{(0,3)}}. \quad (3.9)$$

On construit pour chacun des groupes précédent une matrice Hamiltonienne asymptotique et une matrice de recouvrement asymptotique, notées respectivement $\mathcal{H}_0^{(n_T, n_P)}$ et $\mathcal{S}_0^{(n_T, n_P)}$. Lorsqu'elles sont associées à des états bi-centrés, ces matrices sont diagonales par bloc, par exemple

$$\mathcal{H}_0^{1,2} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}^{TPP} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{H}^{PTP} & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{H}^{PPT} \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Une fois les matrices $\mathcal{H}_0^{(n_T, n_P)}$ et $\mathcal{S}_0^{(n_T, n_P)}$ évaluées, un changement de base est effectué pour adapter en spin les produits de GTO. Cette nouvelle base est notée b_1 . Pour chaque classe (n_T, n_P) , les matrices de passage correspondantes $\mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_1}^{(n_T, n_P)}$ sont construites à partir de la définition des groupes *matrices* dans l'espaces des fonctions, voir chapitre 2 (page 35) et annexe B (page 191),

$$\begin{aligned} {}^t \mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_1}^{(n_T, n_P)} \mathcal{H}_0^{(n_T, n_P)} \mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_1}^{(n_T, n_P)} &= \mathcal{H}_1^{(n_T, n_P)}, \\ {}^t \mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_1}^{(n_T, n_P)} \mathcal{S}_0^{(n_T, n_P)} \mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_1}^{(n_T, n_P)} &= \mathcal{S}_1^{(n_T, n_P)}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

ces matrices n'exhibent plus alors de caractère bloc diagonal.

L'étape suivante consiste à résoudre le problème aux valeurs propres généralisé

$$\mathcal{H}_1^{(n_T, n_P)} \phi_J^{(n_T, n_P)} = E_J^{(n_T, n_P)} \mathcal{S}_1^{(n_T, n_P)} \phi_J^{(n_T, n_P)}, \quad (3.12)$$

où $E_J^{(n_T, n_P)}$ est l'énergie de l'état asymptotique stationnaire $\phi_J^{(n_T, n_P)}$, voir équations 1.34 et 1.35 (page 21). Cette « diagonalisation » est effectuée par une suite de *subroutines* de la librairie

LAPACK [73] garantissant des états ϕ orthonormés. On construit alors la matrice de passage $\mathcal{B}_{b_1 \rightarrow b_s}^{(n_T, n_P)}$ depuis la base adaptée de GTO vers la base des états, une ligne de cette matrice correspondant à un vecteur $\phi_J^{(n_T, n_P)}$ tel que $E_J^{(n_T, n_P)}$ est inférieure à une valeur maximale ou *cut-off*. Cette dernière étape, en excluant des états d'énergie trop importante, permet de limiter d'avantage la taille de b_s pour la phase de résolution des équations couplées.

La matrice de passage globale¹ $\mathcal{B}$ depuis la base b_0 vers la base b_s incluant toutes les classes (n_T, n_P) est diagonale par bloc si les produits de GTO sont ordonnés selon le classement 3.9, chaque bloc diagonal $\mathcal{B}^{(n_T, n_P)}$ valant $\mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_1}^{(n_T, n_P)} \mathcal{B}_{b_1 \rightarrow b_s}^{(n_T, n_P)}$.

3.2.2 Caractérisation des états asymptotiques

La méthode de construction par diagonalisation de notre base conduit intrinsèquement à y inclure des états qui de par la valeur de leur *viriel* ne correspondent pas à des états physiquement acceptables, on parle alors de *pseudo-états*. Pour distinguer ces derniers des états liés, nous avons retenu le critère arbitraire : $|1 - \text{viriel}| > 0.05$. Pour des systèmes multi-électroniques, les pseudo-états représentent en nombre typiquement 90% des états de la base. Au 10% restant, on peut généralement associer une configuration électronique via la comparaison de leur énergie / dégénérescence aux valeurs tabulées, on les qualifie d'*états liés*.

À titre d'exemple, on reporte dans la figure 3.1 les énergies et *viriel* des états tri-électroniques du lithium obtenus par diagonalisation à partir d'un jeu de base de 8 GTO de symétrie s et 2×3 GTO de symétrie p . On observe une tendance nette de la part des états liés à se regrouper en « grappe » dans une zone en énergie restreinte, contrairement aux pseudo-états qui couvrent de façon erratique toute la zone d'énergie accessible.

Les pseudo-états jouent un rôle important dans nos simulations. En effet, lors de la résolution en temps des équations couplées, ils « absorbent » de la probabilité de transition vers des états physiques qui devraient se trouver dans leur alentour énergétique mais que la taille finie de la base ne permet pas de décrire. Ces états « absents » peuvent en fonction de leur position dans le spectre énergétique correspondre à des états hautement excités (états liés) ou appartenir au *continuum* d'ionisation (états pour lesquels au moins un électron n'est pas lié). Dans ce dernier cas, il a été montré (Toshima [74]) que les probabilités des pseudo-états associés peuvent servir à quantifier l'importance des processus d'ionisation malgré leur caractère localisé. Cependant,

1. La construction de la matrice de passage globale est similaire à la construction des matrices de recouvrement et de couplage globale, voir section 1.3.3 (page 23).

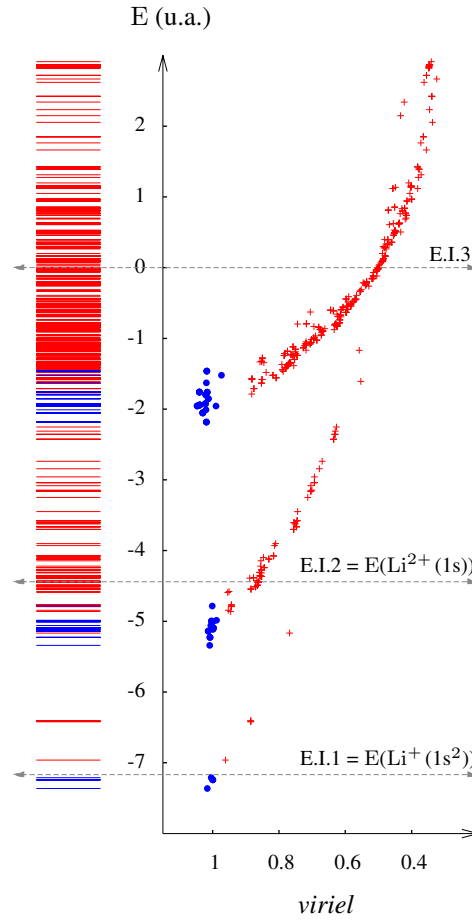
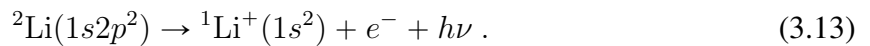


FIGURE 3.1 : Spectre d'énergie et *viriel* des états et pseudo-états du lithium. Les énergies des états liés sont représentées en bleu (●), celles des pseudo-états sont en rouge (+). Ces résultats sont obtenus avec une base de 8 GTO de symétrie *s* et 2×3 GTO de symétrie *p*.

contrairement à l'énergie et au *viriel* des états liés, le *continuum* d'ionisation n'est pas optimisé : sa structure est parsemée. Ceci implique généralement une sous-estimation des sections efficaces d'ionisation déterminée grâce à notre approche.

Entre états liés, une seconde distinction est à préciser. On observe en effet dans la figure 3.1 deux grappes d'états liés, l'une se trouvant entre les seuils d'ionisation de Li et Li^+ , la seconde entre celui de Li^+ et Li^{2+} . Ces états correspondent à des configurations électroniques du lithium où, dans l'orbitale $1s$, respectivement un seul ou aucun électron n'est présent. Un atome dans un tel état est métastable : il émet un ou plusieurs électrons Auger pour atteindre la configuration électronique la plus proche en énergie de l'ion de charge directement supérieur, exemple :



On qualifie ces états d'*auto-ionisants*. Leur temps de vie caractéristique varie beaucoup selon l'espèce considérée et la configuration électronique de l'état métastable. Par exemple, le temps

de vie du lithium dans l'état $1s2p^2$ (équation 3.13 ci dessus) est d'environ 0.4 ps [75], celui de $\text{He}(2s^2)$; d'environ 2.7 fs. Dans la grande majorité des cas, ces temps de vie ne dépassent guère le temps de vol typique τ d'un atome ou d'un ion entre la zone de collision et le détecteur, séparé d'une distance d de quelque centimètre : $\tau = d/v \sim 10^{-2}/10^6 \sim 10$ ns. Par conséquent, on les considérera au cours de ce mémoire comme associés aux processus d'ionisation.

Notons pour finir que la caractérisation des états bi-centrés passe par la construction et la caractérisation des états de chacun des partenaires isolés. Pour se faire la détermination des états mono-centrés des différents ions (et de leurs différentes multiplicités) des deux partenaires est également effectuée dans le deuxième segment de l'algorithme de collision.

3.3 Évaluation des matrices de couplage et de recouvrement

Le troisième segment de l'algorithme de collision consiste à évaluer sur chaque point d'une grille temporelle $\{t_n\}$ les éléments des matrices de recouvrement,

$$S_{I,J}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = \left\langle \tilde{\phi}_I^{(n'_T, n'_P)} \mid \tilde{\phi}_J^{(n_T, n_P)} \right\rangle e^{-i \left[E_J^{(n_T, n_P)} - E_I^{(n'_T, n'_P)} \right] t}, \quad (3.14)$$

et de couplage

$$m_{I,J}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = h_{I,J}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} - E_J^{(n_T, n_P)} S_{I,J}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} \quad (3.15)$$

avec

$$h_{I,J}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = \left\langle \tilde{\phi}_I^{(n'_T, n'_P)} \mid \hat{H}_e \mid \tilde{\phi}_J^{(n_T, n_P)} \right\rangle e^{-i \left[E_J^{(n_T, n_P)} - E_I^{(n'_T, n'_P)} \right] t}. \quad (3.16)$$

Comme indiqué précédemment, ces évaluations sont effectuées dans la base de calcul b_0 dont les vecteurs de base sont des produits simples de GTO : les *bras* et les *kets* à n_e électrons sont notés respectivement

$$\langle i_1 i_2 \dots i_{n_e} \mid = \prod_{p=1}^{n_e} \langle i_p \mid \quad \text{et} \quad \mid j_1 j_2 \dots j_{n_e} \rangle = \prod_{p=1}^{n_e} \mid j_p \rangle. \quad (3.17)$$

Précisons que tous les termes (analytiques) liés à l'énergie des états asymptotiques « e^{-iEt} » et au terme « $e^{-i\frac{1}{2}v^2t}$ » de l'ETF sont rajoutés une fois le changement de base effectué. On se ramène donc à l'évaluation à un temps t_n donné des termes de recouvrement

$$\langle i_1 i_2 \dots i_{n_e} \mid j_1 j_2 \dots j_{n_e} \rangle = \prod_{p=1}^{n_e} \langle i_p \mid j_p \rangle, \quad (3.18)$$

et de couplage

$$\langle i_1 i_2 \dots i_{n_e} | \hat{H}_e | j_1 j_2 \dots j_{n_e} \rangle = \sum_{p=1}^{n_e} \left(\langle i_p | \hat{h}_p | j_p \rangle \prod_{q \neq p} \langle i_q | j_q \rangle + \sum_{p' > p} \langle i_p i_{p'} | \frac{1}{r_{pp'}} | j_p j_{p'} \rangle \prod_{q \neq p, p'} \langle i_q | j_q \rangle \right) \quad (3.19)$$

avec

$$\frac{1}{r_{pp'}} \equiv \frac{1}{|\vec{r}_p - \vec{r}_{p'}|} \quad (3.20)$$

et la relation

$$\langle i_p | \hat{h}_p | j_p \rangle = -\frac{1}{2} \langle i_p | \hat{\nabla}^2 | j_p \rangle + \langle i_p | \hat{V}^T | j_p \rangle + \langle i_p | \hat{V}^P | j_p \rangle. \quad (3.21)$$

La détermination des termes mono- et bi-électroniques ci-dessus nécessite de calculer numériquement les intégrales suivantes

$$\langle i | \hat{O} | j \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 \vec{r} \mathcal{G}_i(\vec{r} - \vec{\rho}_i)^* \hat{O} \mathcal{G}_j(\vec{r} - \vec{\rho}_j) e^{i(\kappa_j - \kappa_i) \vec{v} \cdot \vec{r}} \quad \hat{O} = \hat{1}, \hat{\nabla}^2, \hat{V}^T, \hat{V}^P \quad (3.22)$$

et

$$\begin{aligned} \langle i_1 i_2 | \frac{1}{r_{12}} | j_1 j_2 \rangle = & \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 \vec{r}_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d^3 \vec{r}_2 \mathcal{G}_{i_1}(\vec{r}_1 - \vec{\rho}_{i_1})^* \mathcal{G}_{i_2}(\vec{r}_2 - \vec{\rho}_{i_2})^* \frac{1}{r_{12}} \mathcal{G}_{j_1}(\vec{r}_1 - \vec{\rho}_{j_1}) \mathcal{G}_{j_2}(\vec{r}_2 - \vec{\rho}_{j_2}) \\ & \times e^{i(\kappa_{j_1} - \kappa_{i_1}) \vec{v} \cdot \vec{r}_1} e^{i(\kappa_{j_2} - \kappa_{i_2}) \vec{v} \cdot \vec{r}_2}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

où $\kappa_{i/j}$ et $\vec{\rho}_{i/j}$ dépendent du centre auquel appartient l'orbitale gaussienne i/j :

$$\text{si centrée sur T : } \kappa = 0 \quad \vec{\rho} = \vec{0}, \quad (3.24)$$

$$\text{————— A : } \kappa = 0 \quad \vec{\rho} = \vec{R}_A, \quad (3.25)$$

$$\text{————— B : } \kappa = 0 \quad \vec{\rho} = \vec{R}_B, \quad (3.26)$$

$$\text{————— P : } \kappa = 1 \quad \vec{\rho} = \vec{R}(t_n). \quad (3.27)$$

L'évaluation numérique de ces intégrales fait appel à des procédures différentes selon la nature de l'opérateur $\hat{O}$, la présence ou non d'un facteur de translation ($\kappa_i - \kappa_j \neq 0$) et les différentes possibilités de centrer les orbitales (jusqu'à trois centres différents pour des collisions ion-molécule diatomique). Initialement, pour des collisions à un électron actif, les intégrales mono-électroniques étaient évaluées en utilisant des STO [76, 77]. Le choix d'utiliser des GTO s'est vite imposé par la suite lors de l'implémentation des calculs ion-molécule [54] et à deux électrons actifs [43]. La méthode de calcul des éléments bi-électroniques repose sur une procédure originale poussant le plus loin possible le développement analytique des intégrales, qu'elles soient mono- ou bi-centrées [78] voire tri-centrées [79].

Pour une simulation typique d'un système de collision tri-électronique (avec 14 GTO sur chaque centre et une grille $\{t_n\}$ de 100 points) plus de 90% du temps de simulation est consacré à l'évaluation de près de 30 milliards d'éléments de matrice et aux changements de bases associés. Les efforts d'optimisation qui ont représentés une partie très prenante de ce travail de thèse ont donc naturellement portés sur cette partie du code. Nous présentons dans l'annexe D (page 217) les principales méthodes qui ont été implémentées au code et qui permettent sur une station de travail actuelle¹ de traiter des simulation à trois électrons actifs sur environ un mois (pour 20 vitesses avec pour chacune 20 paramètres d'impacts soit environ 2 heures de calcul par paramètre d'impact et par vitesse d'impact)

3.4 Résolution du système d'équations différentielles couplées

La résolution dans le temps du système d'équation différentielles couplées

$$iS(t)\partial_t C(t) = M(t)C(t) , \quad (3.28)$$

est effectuée par une méthode très robuste de type prédicteur - correcteur, mise au point par Shampine et Gordon [80]. Cette dernière adapte automatiquement le pas au fur et à mesure de l'intégration en fonction de l'évolution des coefficients du développement pour garantir une précision donnée. Comme l'on ne peut *a priori* pas savoir quel point de la grille va être appelé par la procédure, les éléments de matrices sont interpolés au temps demandé (méthode de Lagrange). Cette tâche peut s'avérer très coûteuse en temps de calcul notamment pour une base de grand taille (> 800 états). Dans ce cas la procédure est parallélisée².

Les caractéristiques de la grille sont des paramètres importants pour assurer la qualité de l'interpolation. Un compromis doit être trouvé entre convergence et durée de la simulation, critères qui dépendent fortement du système modélisé mais également de la vitesse et du paramètre d'impact. Dans ces conditions, il s'est avéré que l'utilisation d'une grille à progression géométrique ($t_n = \pm t_{n-1} \times \varepsilon$) permet d'atteindre un degré de convergence équivalent à celui d'une grille arithmétique ($t_n = t_{n-1} + \varepsilon$) avec deux à trois fois moins de points. En effet, les éléments de matrice varient de façon bien plus importante près de la distance de moindre approche

1. Les deux stations de calculs principalement utilisées au cours de la thèse possèdent : 12 cœurs cadencés à 3.5 GHz pour 200 Go de mémoire vive partagée (acquise en décembre 2011) et 32 cœurs cadencés à 2.7 GHz pour 500 Go de mémoire vive partagée (acquise en juillet 2013).

2. Mise à part la parallélisation, l'algorithme de propagation est resté inchangé depuis la première version du code.

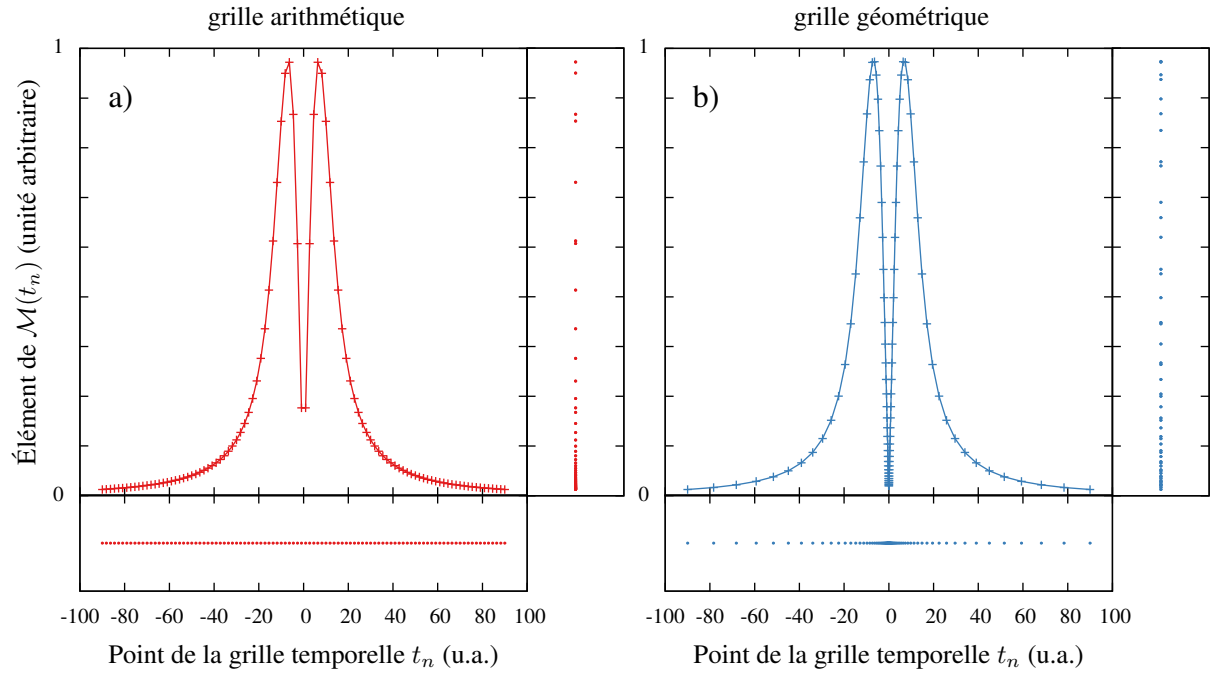


FIGURE 3.2 : Évolution temporelle caractéristique des éléments de matrice évalués sur une grille arithmétique (a) et géométrique (b) lors d'une collision ion-molécule ($v = 1$, $b = 1$, $R_m = 2$ u.a.). Les densités de points en abscisse (temps) et en ordonnées

($\vec{R} = \vec{b}$) que sur les bords de la grille temporelle. Pour mettre en évidence les différences entre ces deux types de grille, nous présentons dans la figure 3.2, l'évolution temporelle caractéristique des éléments de matrice lorsqu'ils sont évalués sur une grille arithmétique ou géométrique au cours d'une collision ion-molécule. Ces données sont présentées pour un nombre de points sur la grille temporelle identique (100). On observe que l'utilisation d'une grille géométrique permet d'obtenir une densité de point en ordonnées plus équilibrée que la grille arithmétique, ce qui permet d'éviter les erreurs à l'interpolation, notamment au *turning point* ($t \rightarrow 0$).

Pour chaque simulation, la convergence de la grille en fonction du nombre de points (environ 100) et des bornes d'intégration ($|z_{initial}| = |z_{final}| \sim 100$ u.a., $t_{initial} = z_{initial}/v$) est testée pour la vitesse et le paramètre d'impact les plus faibles, points les plus susceptibles d'être problématiques. Les paramètres ainsi déterminés servent pour tous les autres points ($\vec{v}, \vec{b}$) de la simulation.

Deuxième partie

Systèmes de collision tri-électroniques

Chapitre 4

Collision $H^+ + Li$: étude des processus en couche interne et de valence

4.1 Introduction

Le système de collision proton-lithium suscite depuis les années 60 un grand intérêt. En effet, d'un point de vu fondamental, c'est un système qui dans le domaine du keV peut être considéré à un électron actif. Constituant ainsi un *benchmark* quasi-mono-électronique, il a participé à généraliser l'utilisation de potentiel modèle dans les simulations de collision atomique. Mais c'est également un système qui possède d'importantes applications en physique des plasmas de *tokamak* où il peut être utilisé comme outils de diagnostic pour sonder de nombreuses propriétés physiques du plasma : densité [10, 11], concentration en impuretés [9], distribution en température [12]. Pour ces raisons, la collision $H^+ + Li$ a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [81–89] et théoriques [90–110]. Dans ces dernières, sa propension à se comporter comme un système quasi mono-électronique est systématiquement mise à profit pour des énergies d'impact de 1 à 100 keV/u : le cœur $Li^+(1s^2)$ est considéré gelé et seul l'électron de valence $2s$ du lithium est susceptible d'interagir. Néanmoins, quelques travaux théoriques ont considéré les processus impliquant un électron interne de Li : Olson [94] et Avakov *et al* [100] ont décrit dans leur travaux la capture en couche interne dans une gamme d'énergie allant de 100 à 500 keV/u. Ils ont utilisé un modèle mono-électronique, le premier avec un calcul de type CTMC et le second dans une approche semi-classique perturbative. Plus récemment, Nagy et Fritzsche [106] ont décrit les processus d'excitation en couche interne vers les premiers états auto-ionisants du lithium en utilisant une approche semi-classique perturbative tri-électronique. Dans celle-ci, la fonction d'onde électronique est développée sur une base de déterminants de Slater, avec une prise en compte des effets de la corrélation électronique, statique et dynamique.

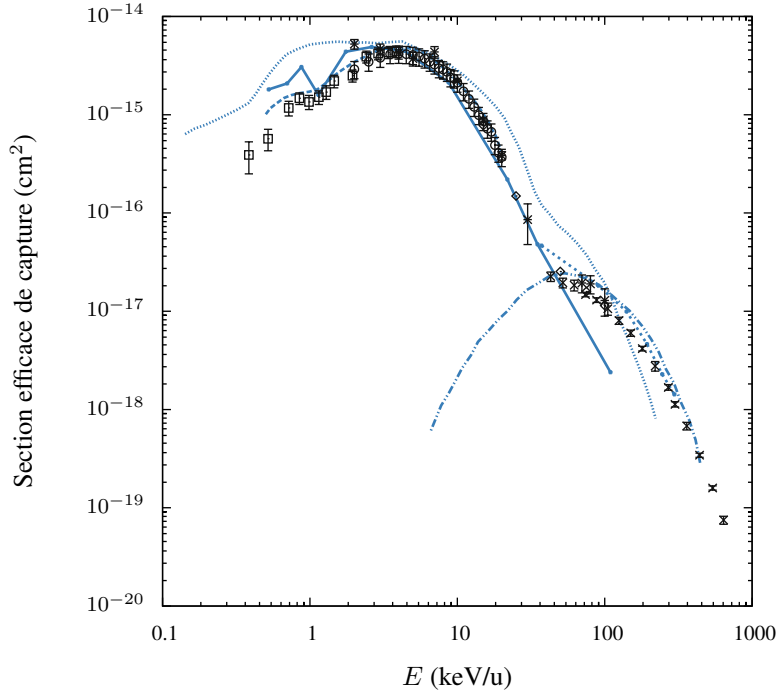


FIGURE 4.1 : Compilation des résultats expérimentaux et théoriques issus de la littérature pour les sections efficaces de capture électronique. Résultats expérimentaux : $\circ$ Aumayr et Winter [84], $\square$ Varghese *et al* [81], $\times$ Shah *et al* [87], $\diamond$ DuBois [88], $*$ DuBois et Toburen [86]. Résultats théoriques pour la capture de valence : — Ermolaev [98] , --- Fritsch et Lin [96] , Avakov *et al* [100] . Résultats théoriques pour la capture interne : Avakov *et al* [100], -.- Olson [94].

De façon générale, la capture électronique est le processus qui a suscité le plus d'attention. À ce propos, nous reportons, dans la figure 4.1, une série représentative de résultats expérimentaux disponibles ainsi que quelques résultats théoriques remarquables : Ermolaev [98] (*close-coupling*), Fritsch et Lin [96] (*close-coupling*), Avakov *et al* [100] (calcul perturbatif) et Olson [94] (CTMC). L'évolution des sections efficaces de capture électronique en fonction de l'énergie d'impact présente une allure atypique qui fait clairement apparaître deux régimes de part et d'autre d'une limite située environ à $E = 50$ keV/u. Le premier, A.M. Ermolaev [98] identifia le régime à basse vitesse comme un transfert de l'électron de valence du lithium vers le proton, et le régime à haute vitesse comme un transfert d'un électron interne de Li vers H^+ . Dans la suite, nous appellerons ces processus respectivement capture de valence et capture interne.

À l'exception des résultats de Avakov pour la capture de valence, peu adaptés aux vitesses faibles et intermédiaires car obtenus dans une approche perturbative, il est à noter que les modèles utilisés donnent des résultats en bon accord avec les données expérimentales. Ce dernier

constat joue donc en la faveur de l'approximation mono-électronique pour décrire le système $H^+ + Li$ que l'électron actif soit l'électron de valence ou l'électron interne. Cependant à ce jour et à notre connaissance, aucune étude théorique n'a été effectuée pour prendre en compte de façon cohérente l'ensemble des processus de capture électronique internes et de valence et mettre ainsi à l'épreuve l'approximation mono-électronique.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'ensemble des processus électroniques survenant lors de la collision proton-lithium en utilisant l'approche tri-électronique développée dans la première partie de ce mémoire. Dans un premier temps, nous préciserons les paramètres des simulations que nous avons utilisés. Les résultats ainsi obtenus seront comparés à l'abondante collection de résultats expérimentaux disponibles dans la littérature dans le but de valider les nouveaux éléments théoriques introduits, mais également l'implémentation du code en lui-même. Nous confronterons ensuite ces résultats à ceux obtenus dans l'approximation du modèle mono-électronique du lithium. À l'aide de cette comparaison, nous apprécierons quels effets les corrélations électroniques peuvent introduire dans un tel système. Enfin, nous focaliserons notre attention sur un phénomène particulièrement intéressant d'un point de vue fondamental et qui concerne la signature d'un mécanisme multi-électronique de couplage entre les voies de capture de valence et de capture en couche interne.

4.2 Mise en œuvre

La prise en compte de façon simultanée et cohérente des trois électrons du système impose l'utilisation d'une base de GTO de taille réduite, aussi bien pour décrire les états du projectile que ceux de la cible. Les données fournies dans la littérature et les tests préliminaires ont indiqué une forte contribution des processus d'excitation vers les états $Li(1s^2 2p)$ et des processus de capture vers la sous-couche $2p$ de l'hydrogène. L'inclusion d'orbitales p dans la base est donc indispensable pour une bonne description de l'ensemble des processus. Nous avons utilisé 4×3 GTO de type p sur chaque centre, un soin particulier ayant été apporté à l'optimisation des exposants de ces GTO pour reproduire au mieux les énergies des états $2p$ et $3p$ de Li^{2+} et H . Nous avons également utilisé 8 GTO de symétrie s sur chaque centre, optimisées pour reproduire les états $1s$ à $3s$. L'ensemble des exposants que nous avons utilisés sont reportés dans les tableaux C.1 (page 202) et C.9 (page 210). Le nombre de GTO de base s'élève ainsi à 40, ce qui porte le nombre total de produits de gaussiennes adaptés en spin (doublet) et donc le nombre to-

Li^{2+}			Li^+			Li		
	E_{sim}	E_{exacte}		E_{sim}	E_{tab}		E_{sim}	E_{tab}/E_{exp}^*
1s	-4.4656	-4.5000	$^1S\ 1s^2$	-7.2055	-7.2797	$^2S\ 1s^2 2s$	-7.4021	-7.4778
2s	-1.1168	-1.1250	$^3S\ 1s 2s$	-5.0724	-5.1107	$^2P\ 1s^2 2p$	-7.3346	-7.4010
2p	-1.1109	-1.1250	$^1S\ 1s 2s$	-5.0018	-5.0409	$^2S\ 1s^2 3s$	-7.2618	-7.3539
3s	-0.4968	-0.5000	$^3P\ 1s 2p$	-4.9867	-5.0277	$^2S\ 1s^2 3p$	-7.2315	-7.3370
3p	-0.4937	-0.5000	$^1P\ 1s 2p$	-4.9533	-4.9933	...	...	...
			$^3S\ 1s 3s$	-4.7163	-4.7521	$^2S\ 1s 2s^2$	-5.3626	-5.4002*
			$^1S\ 1s 3s$	-4.6980	-4.7337	$^2P\ 1s 2s 2p$	-5.2656	-5.2936*

TABLE 4.1 : Énergies (en u.a.) des premiers états du lithium et de ses ions inclus dans nos simulations. Les valeurs E_{tab} sont tirées des travaux de Kelly [72, 111], celles des deux des états métastables doublet du lithium ($^2P\ 1s 2s 2p \equiv ^2P\ 1s(^3P\ 2s 2p)$) ont été calculées par Zhang *et al* [112] et sont marquées d'un astérisque.

H			H^-		
	E_{sim}	E_{exacte}		E_{sim}	E_{exp}
1s	-0.4957	-0.5000	$^1S\ 1s^2$	-0.5196	-0.5277
2s	-0.1241	-0.1250			
2p	-0.1237	-0.1250			
3s	-0.0552	-0.0556			
3p	-0.0550	-0.0556			

TABLE 4.2 : Énergies (en u.a.) des premiers états de l'hydrogène et de l'ion hydrure inclus dans nos simulations, la valeur de l'énergie du seul état lié de l'ion hydrure est tirée des travaux expérimentaux de Lykke *et al* [113].

tal d'états tri-électroniques¹, à 18660. Nous présentons dans les tableaux 4.1 et 4.2 les énergies obtenues par diagonalisation sur cette base des états électroniques fondamentaux et premiers excités de l'ensemble des atomes et ions susceptibles d'être créés lors de la collision étudiée. On observe que l'erreur relative commise entre les énergies de notre simulation et celles issues de la littérature ne dépasse pas 2 %, ce qui est tout à fait satisfaisant compte tenu de la taille de la base utilisée.

Avec 18660 états, les temps de simulations sont tout à fait prohibitifs. Nous écartons donc de la résolution des équations couplées tous les états tri-électroniques mono- ou bi-centrés dont l'énergie est supérieure à un certain seuil ou *cut-off*. Nous imposons une valeur minimale à ce seuil car nous souhaitons en effet garder certains états associés à des processus électro-

1. La méthode de détermination de la dimension des groupes *matrices* mono- ou bi-centrés est présentée en annexe B (page 191).

niques faibles tels que la capture interne ($E(\text{Li}^+(1s2s) + \text{H}) \sim -5.5$ u.a.) ou la double capture ($E(\text{Li}^{2+}(1s) + \text{H}^-) \sim -5$ u.a.). Outre cette condition, un compromis doit être trouvé entre convergence des probabilités associées aux processus étudiés et rapidité des simulations. Nous avons retenu une valeur de seuil à -4 u.a., abaissant le nombre d'états à 931. Les états écartés possèdent donc une énergie supérieure de 3 u.a. à l'énergie de l'état initial (~ -7.3 u.a.) et sont par conséquent très faiblement peuplés pour des énergies de collision inférieures au MeV/u.

Dans le tableau 4.3, on reporte l'ensemble des processus que la base d'états une fois réduite nous permet de décrire en regard des critères portant sur l'énergie de l'état, et le cas échéant, sur les énergies des deux partenaires isolés. Rappelons que la classe d'états (n_T, n_P) renvoie aux états mono- ou bi-centrés possédant n_T électrons sur la cible et n_P électrons sur le projectile. Sauf dans le cas des processus marqués d'un symbole †, nous avons associé tous les états auto-ionisants aux processus d'ionisation, nous reviendrons sur cette distinction par la suite.

Pour obtenir les sections efficaces ou probabilités correspondant à un processus donné, il faut sommer toutes les contributions dont les produits de réaction correspondent au dit processus, que celui-ci soit caractérisé

- par l'état de charge d'un ou des deux partenaires : par exemple, la perte électronique consiste en la détection de l'ion Li^+ ,
- ou par l'état électronique d'un partenaire : accessible par détection de la lumière émise, par exemple, par la désexcitation $\text{Li}(1s^22p) \rightarrow \text{Li}(1s^22s)$ pour déterminer l'excitation vers $\text{Li}(1s^22p)$.

La figure 4.2 présente sous la forme d'un diagramme énergétique l'ensemble des états qui sont donnés de façon condensée dans le tableau 4.3. Ceux-ci sont regroupés selon leur classe et la multiplicité de chacun des partenaires. Nous comptons un total de 84 états liés, soit 31% du nombre total d'états.

Ce nombre chute à 21 si l'on ne considère que les états d'excitation de valence (8) et de capture de valence (13). Notons également que le *continuum* est relativement bien fourni pour les pseudo-états d'énergie supérieure à -5 u.a. Cependant il n'y a qu'un nombre très limité d'états entre -5.5 u.a. et -7 u.a. : 6 de classe $(3, 0)$ et autant de classe $(2, 1)$, ce qui mènera sans aucun doute à une sous-estimation des processus d'ionisation, dominés par l'ionisation de valence dans la gamme d'énergie qui nous intéresse.

Outre les informations relatives à la qualité de la base d'états utilisée pour la simulation, le spectre 4.2 fournit également des informations qualitatives sur les résultats attendus, notamment

énergie et nombre d'états concernés		produits associés	processus associés
classe (3, 0) nombre total d'états : 160			
$E(\text{Li}) < E(\text{Li}^+(1s^2))$	8	$\text{Li}^* + \text{H}^+$	excitation de valence
$E(\text{Li}^+(1s^2)) < E(\text{Li}) < E(\text{Li}(1s2s))$	5	$\text{Li}^+(1s^2) + e^- + \text{H}^+$	ionisation de valence
$E(\text{Li}(1s2s)) < E(\text{Li}) < E(\text{Li}^{2+}(1s))$	50	$\text{Li}^*(1snln'l') + \text{H}^+$	excitation interne [†]
	81	$\text{Li}^+ + e^- + \text{H}^+$	ionisation interne [†]
$E(\text{Li}) > E(\text{Li}^{2+}(1s))$	16	$\text{Li}^{2+}(1s) + 2e^- + \text{H}^+$	double ionisation
classe (2, 1) nombre total d'états : 460			
$\text{Li}^+ \equiv \text{Li}^+(1s^2)$, $E(\text{H}) < 0$	13	$\text{Li}^+(1s^2) + \text{H}^*$	capture de valence
$\text{Li}^+ \equiv \text{Li}^+(1s^2)$, $E(\text{H}) > 0$	6	$\text{Li}^+(1s^2) + \text{H}^+ + e^-$	ionisation de valence
$E(\text{Li}^+(1s^2)) < E(\text{Li}^+) < E(\text{Li}^{2+}(1s))$ $E(\text{H}) < 0$	274	$\text{Li}^{+*}(1snl) + \text{H}^*$	capture interne
$E(\text{Li}^+(1s^2)) < E(\text{Li}^+) < E(\text{Li}^{2+}(1s))$ $E(\text{H}) > 0$	113	$\text{Li}^{+*} + \text{H}^+ + e^-$	ionisation interne
$E(\text{Li}^+) > E(\text{Li}^{2+}(1s))$, $E(\text{H}) < 0$	39	$\text{Li}^{2+}(1s) + e^- + \text{H}^*$	capture-ionisation
$E(\text{Li}^+) > E(\text{Li}^{2+}(1s))$, $E(\text{H}) > 0$	15	$\text{Li}^{2+}(1s) + 2e^- + \text{H}^+$	double ionisation
classe (1, 2) nombre total d'états : 311			
$\text{Li}^{2+} \equiv \text{Li}^{2+}(1s)$, $E(\text{H}^-) < E(\text{H}(1s))$	1	$\text{Li}^{2+}(1s) + \text{H}^-(1s^2)$	double capture
$\text{Li}^{2+} \equiv \text{Li}^{2+}(1s)$ $E(\text{H}(1s)) < E(\text{H}^-) < 0$	174	$\text{Li}^{2+}(1s) + \text{H}^* + e^-$	capture-ionisation
$\text{Li}^{2+} \equiv \text{Li}^{2+}(1s)$, $E(\text{H}^-) > 0$	136	$\text{Li}^{2+}(1s) + \text{H}^+ + 2e^-$	double ionisation

TABLE 4.3 : Ensemble des processus envisageables lors d'une collision proton-lithium, critères énergétiques associés, nombre d'états asymptotiques concernés. Les processus marqués du symbole [†] correspondent à des transitions vers des états auto-ionisants.

Ainsi, si l'on considère la capture de valence vers l'état $\text{H}(n = 2)$, avec $\Delta E = 0.07$ u.a., la vitesse d'impact optimale est de 0.37 u.a. ce qui correspond à une énergie de collision de 3.5 keV/u. En considérant la capture interne vers l'état $\text{H}(1s)$ pour laquelle $\Delta E = 1.83$ u.a., vitesse et énergie de collision optimales sont respectivement de 1.9 u.a. et de 90 keV/u. Ces deux régimes sont bien distincts et correspondent aux domaines de prédominance des processus de capture de valence et de capture interne observés dans la figure 4.1.

Dans le but d'apprécier les éventuels effets de la corrélation électronique dans l'approximation quasi-mono-électronique couramment utilisée, nous avons effectué deux modélisations à un électron actif de la collision proton-lithium. Dans celles-ci, nous avons utilisé un potentiel modèle pour décrire les cœurs gelés $\text{Li}^+(1s^2)$ et $\text{Li}^+(1s2s)$ et décrire ainsi respectivement la capture de valence et la capture interne. Les simulations mono-électroniques ont l'avantage d'être moins limitées par la taille de la base utilisée. Ainsi, il est possible d'inclure des états d'excitation plus élevés, des états de symétrie d mais aussi un nombre plus important de pseudo-états, c'est-à-dire un *continuum* mieux décrit. Cela va donc nous permettre d'apprécier les éventuels défauts de la base à trois électrons sur la description de l'ensemble des processus mono-électroniques. Les paramètres de cette simulation sont détaillés en annexe, sections C.1.2 (page 203) et C.4.2 (page 211).

4.3 Validité et exploitation des résultats, comparaison à l'expérience

4.3.1 Capture électronique

Dans la figure 4.3, nous avons reporté les résultats de notre simulation tri-électronique pour le processus global de capture. Les sections efficaces de capture électronique ont été sommées pour tous les états de l'hydrogène inclus dans la base et comparées aux données expérimentales disponibles. On observe que l'accord à l'expérience est excellent dans un régime d'énergie allant de 700 eV/u à 700 keV/u. Il est notamment remarquable de constater que cet accord s'étend sur trois ordres de grandeur en énergie mais aussi sur cinq ordres de grandeur en section efficace. Notre simulation apparaît donc comme la plus précise et la plus accomplie actuellement. Mentionnons qu'il n'apparaît pas de sous-estimation des processus de capture malgré la faible taille de la base de GTO utilisée. Un désaccord est cependant visible aux énergies inférieures à 700 eV/u par rapport aux données de Varghese *et al* [81], notre simulation surestimant l'expé-

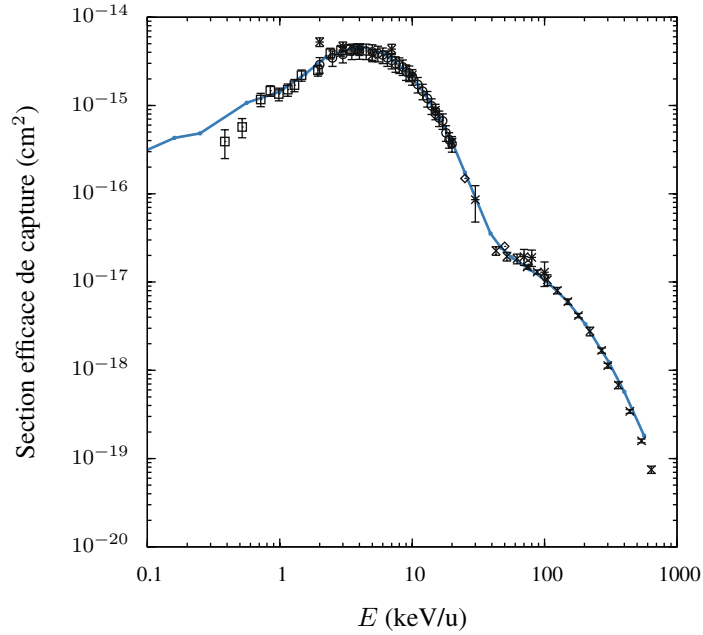


FIGURE 4.3 : Section efficace de capture électronique toutes contributions considérées en fonction de l'énergie du projectile. Les résultats expérimentaux ont été référencés dans la figure 4.1.

rience d'un facteur deux environ. Les raisons de ce désaccord, se situant à l'extrême limite des données expérimentales et théorique, sont difficiles à déterminer. De notre point de vue, cela peut s'expliquer par les difficultés de notre simulation (basée sur un développement en orbitales atomiques de la fonction d'onde) à reproduire fidèlement des effets moléculaires généralement présents à faibles vitesses d'impact. Toutefois, il est à noter que les autres résultats théoriques actuellement disponibles [108, 109] qui se basent sur des développements en orbitales moléculaires, dans des approches semi-classiques ou quantiques, surestiment également la section efficace de capture à ces vitesses. Par ailleurs, les expérimentateurs précisent dans leur article que les deux points aux plus basses énergies doivent être considérés avec prudence, certains produits de la réaction pouvant être déviés au delà de l'ouverture angulaire des détecteurs, ce qui pourrait expliquer le désaccord observé.

Dans la figure 4.4a, la section efficace de capture totale est décomposée selon trois contributions distinctes : capture de valence, capture interne et double capture. Les deux régimes K et L déjà mentionnés apparaissent très clairement ici et pour la première fois dans une description cohérente des deux types de processus : la capture de valence domine largement en deçà de 50 keV/u, la capture en couche interne devenant dominante au delà. Notons que le critère du *velocity-matching* a très correctement estimé l'énergie de collision optimale pour la capture interne ($E = 90$ keV/u) ce qui correspond tout à fait à ce qu'on observe sur la figure avec un

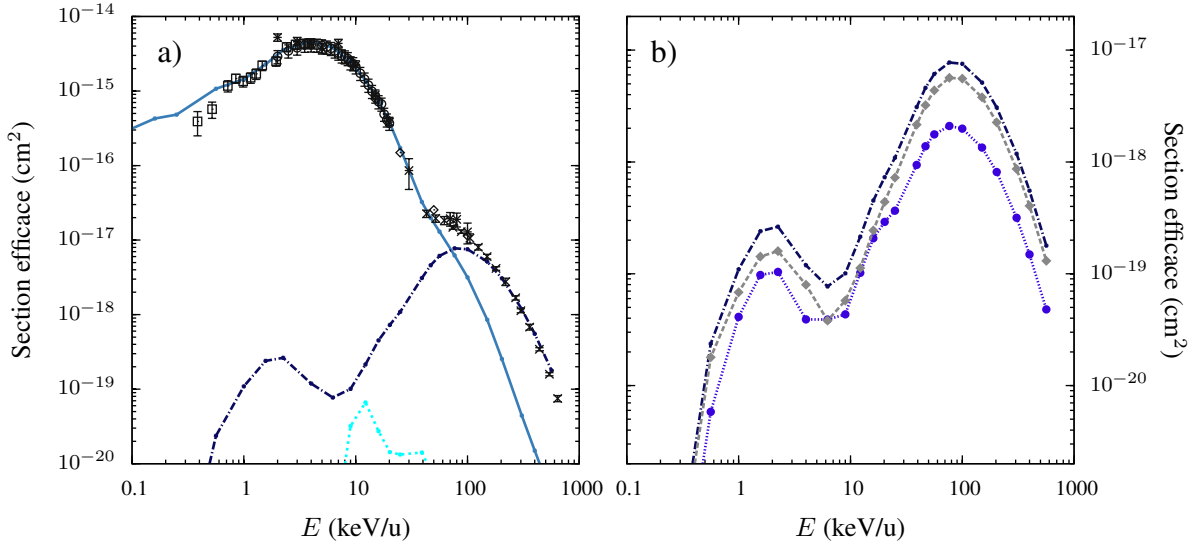
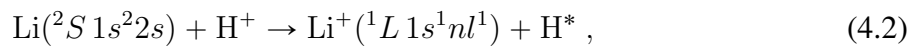


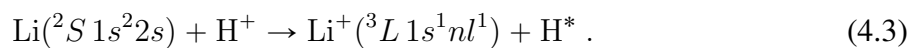
FIGURE 4.4 : Sections efficaces de capture électronique en fonction de l'énergie du projectile
a) Décomposition du processus total de simple capture selon la couche initiale de l'électron capturé : K (capture interne) : -.- ou L (capture de valence) : —, double capture :
b) Décomposition de la capture interne (-.-) en ses composantes singulet (..... ●) et triplet (-.- ♦).

maximum autour de 80 keV/u. Outre ce maximum global, la section efficace de capture interne présente un minimum et un maximum local respectivement à 7 keV/u et 2 keV/u, puis décroît très rapidement aux plus faibles vitesses d'impact. La double capture – comme on pouvait s'y attendre au vu des espèces chimiques engagées – est négligeable sur toute la gamme de vitesses étudiées. La section efficace associée atteint un maximum à environ 10^{-19} cm^2 aux alentours de $E = 10 \text{ keV/u}$. Ce maximum se situe entre les maxima des processus de capture interne et de valence alors que la méthode *velocity-matching* donne pour la double capture un maximum situé à $E_{\text{max}} \sim 150 \text{ keV/u}$. Ceci suggère que ce processus n'est pas direct mais s'effectue plutôt en deux étapes, avec le transfert séquentiel des deux électrons du lithium vers le proton.

Dans la figure 4.4b, la section efficace des processus de capture interne est reportée et décomposée en deux contributions selon la multiplicité de la cible après transfert vers le proton, c'est-à-dire l'ion Li^+ . La contribution singulet correspond à l'équation bilan suivante



et la contribution triplet à



Dans la figure, les sections efficaces de ces deux contributions ont une allure très similaire avec deux maxima centrés aux mêmes énergies 2 et 80 keV/u. La contribution triplet est cependant quasiment systématiquement supérieure à la contribution singulet. En dessous de 10 keV/u, c'est l'argument énergétique qui prévaut : plus la différence d'énergie entre l'état initial et l'état de capture est faible, et plus le processus associé est favorisé. Comme à configuration électronique égale, un état triplet a une énergie plus faible qu'un état singulet (voir figure 4.2), la première contribution l'emporte sur la seconde. À haute vitesse ($E > 100$ keV/u), la contribution triplet tend à être trois fois plus importante que la contribution singulet. Ce facteur correspond au poids statistique entre un état triplet et un état singulet. Dans notre approche qui n'inclut pas la fonction de spin des électrons, l'utilisation d'un tel argument n'est pas direct, d'autant que ce rapport n'est pas vérifié à basse vitesse. Néanmoins, il est possible de retrouver théoriquement ce facteur 3 en se basant sur une approche perturbative de type OBK en utilisant des états initial et final décrits dans une approche mono-configurationnelle, voir annexe E (page 223) pour le détail du calcul. Précisons que cette approche néglige une part importante des effets de la corrélation : l'interaction de configuration, bien prise en compte dans notre traitement tri-électronique. À haute vitesse, la corrélation ne semble pas jouer un rôle important dans la capture interne et le facteur statistique 3 donne bien le rapport des sections efficaces des deux processus. Nous verrons dans la suite que ce n'est pas systématiquement le cas pour tous les processus internes.

Après avoir analysé les sections efficaces de capture globale, il est intéressant d'étudier les voies de réaction qui y contribuent majoritairement. Les sections efficaces de capture état-à-état sont reportées dans la figure 4.5 : on observe une contribution dominante de la capture vers les états $n = 2$ de l'hydrogène. Cet effet, anticipé au vu du diagramme énergétique 4.2, est dû à la quasi-résonance entre ces états et l'état initial. Aux faibles énergies de collision, la capture vers $H(2p)$ domine et présente une faible dépendance en énergie avec un plateau entre 0.5 et 1 keV/u. Au delà de 2 keV/u la capture vers les états $2s$ et $2p$ de l'hydrogène ont des contributions équivalentes. Aux énergies pour lesquelles la capture interne prédomine (au delà de 80 keV/u), ce sont les états de capture $H(1s)$ et, dans une moindre mesure, vers $H(2s)$ qui sont majoritairement sollicités.

À basse vitesse, le plateau des sections efficaces de capture vers l'état $2p$ de l'hydrogène a été observé expérimentalement mais aussi reproduit théoriquement à plusieurs reprises, notamment par des méthodes non-perturbatives utilisant des développements en orbitales moléculaires

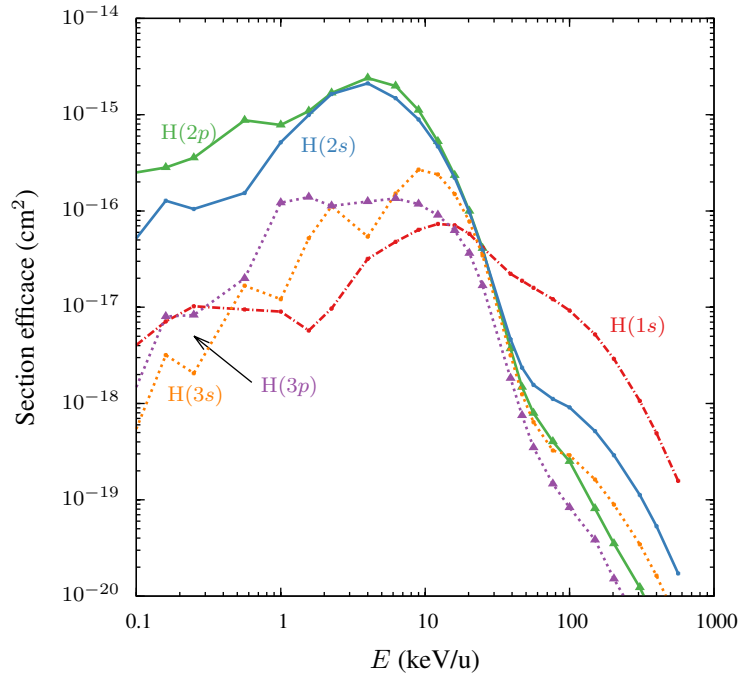


FIGURE 4.5 : Décomposition des sections efficaces de capture globale selon l'état de l'hydrogène : --- $\text{H}(1s)$, — $\text{H}(2s)$, — $\blacktriangle$ $\text{H}(2p)$, - - - $\text{H}(3s)$, - - - $\blacktriangle$ $\text{H}(3p)$.

de LiH^+ , par exemple dans les travaux de Allan *et al* [95]. Pour faire le lien avec ces traitements, nous avons déterminé les courbes d'énergie moléculaire du système à partir de la base d'orbitales atomiques présentée dans la section 4.2. Nous reportons, dans la figure 4.6a, les résultats pour les six états moléculaires impliqués dans la majeure partie des transitions à basse vitesse. Parmi ces six états, deux sont de symétrie Π et sont corrélés aux états asymptotiques $\text{Li}(1s^2 2p) + \text{H}^+$ et $\text{Li}^+(1s^2) + \text{H}(2p_{\pm 1})$, on les note respectivement ϕ_e^π (en violet) et ϕ_c^π (en vert). Quatre états sont donc de symétrie Σ : la voie d'entrée ϕ_0^σ (en rouge) corrélée à $\text{Li}(1s^2 2s) + \text{H}^+$, l'état ϕ_e^σ corrélé asymptotiquement à $\text{Li}(1s^2 2p_0) + \text{H}^+$ (en bleu), et deux états ϕ_c^σ et $\phi_c^{\sigma'}$ dégénérés asymptotiquement et corrélés aux états $\text{Li}(1s^2) + \text{H}^+(2s)$ et $\text{Li}(1s^2) + \text{H}^+(2p_0)$ (en orange).

Dans la figure 4.6b sont reportées les courbes d'énergie moléculaire obtenues par Allan *et al* [95] ainsi que nos résultats. À l'exception de l'état ϕ_e^π aux distances nucléaires inférieures à 10 u.a., nos résultats sont en parfait accord avec les données de référence. Cet accord est tout à fait remarquable compte tenu des différences importantes qui existent entre les deux modèles confrontés : Allan *et al* on en effet utilisé des OM mono-electronique et un potentiel modèle pour le cœur Li^{2+} . Ces observations témoignent de la qualité de notre base mais aussi

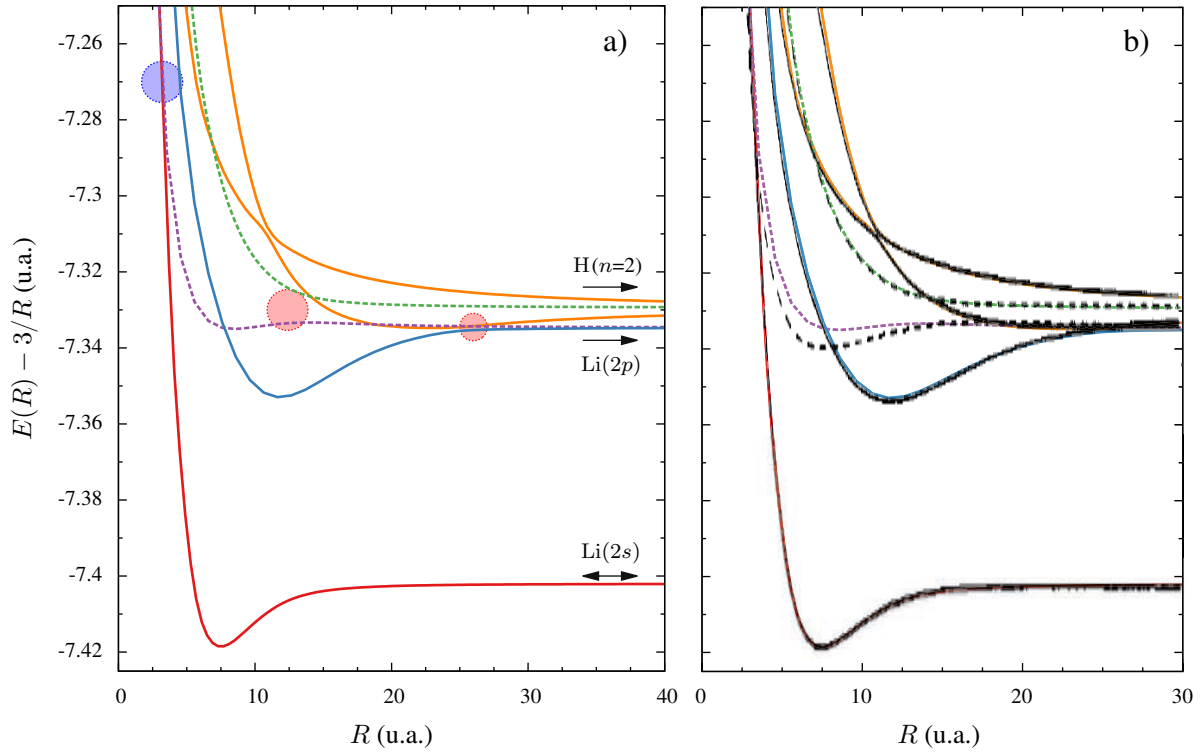


FIGURE 4.6 : Courbes d'énergie (en u.a.) des premiers états de la molécule LiH^+ en fonction de la distance internucléaire. États Σ : — ϕ_0^σ (voie d'entrée), — ϕ_e^σ (corrélé à $\text{Li}(1s^2 2p) + \text{H}^+$), — ϕ_c^σ et $\phi_c^{\sigma'}$ ($\text{Li}^+(1s^2) + \text{H}(2s)$ et $\text{Li}^+(1s^2) + \text{H}(2p_0)$). États Π : - - ϕ_e^π ($\text{Li}(1s^2 2p_{\pm 1}) + \text{H}^+$), - - ϕ_c^π ($\text{Li}^+(1s^2) + \text{H}(2p_{\pm 1})$).

a) Mise en évidence des zones de couplage radial (cercle rouge) et rotationnel (cercle bleu).

b) Comparaison aux calculs de Allan *et al* [95].

de la qualité de nos résultats aux plus basses vitesses d'impact.

Dans la figure 4.6a, nous avons mis en évidence les zones de transitions privilégiées d'après le calcul des couplages correspondants effectués par Allan *et al*. L'un des couplages est rotationnel vers 3 u.a. (cercle bleu) alors que les deux autres correspondent à des couplages radiaux (cercles rouges), vers 14 u.a. et 25 u.a. Pour ces derniers, le modèle de Landau-Zener [38] appliqué aux croisements évités associés nous permet d'évaluer approximativement la probabilité pour que le système transite d'un état à un autre : dans les deux cas, pour les vitesses étudiées ($v > 0.06$ u.a.), cette probabilité est très proche de l'unité (courbes très rapprochées, différence de pente faible). Ainsi, à basse vitesse, lorsque la distance entre les deux partenaires diminue, le système suit la voie d'entrée jusqu'au croisement à ~ 3 u.a. et transite alors vers l'état ϕ_e^π . Lorsque ensuite les deux partenaires s'éloignent le système transite de nouveau aux alentours de 18 u.a. vers l'état ϕ_c^π corrélé asymptotiquement à l'état de capture de valence vers

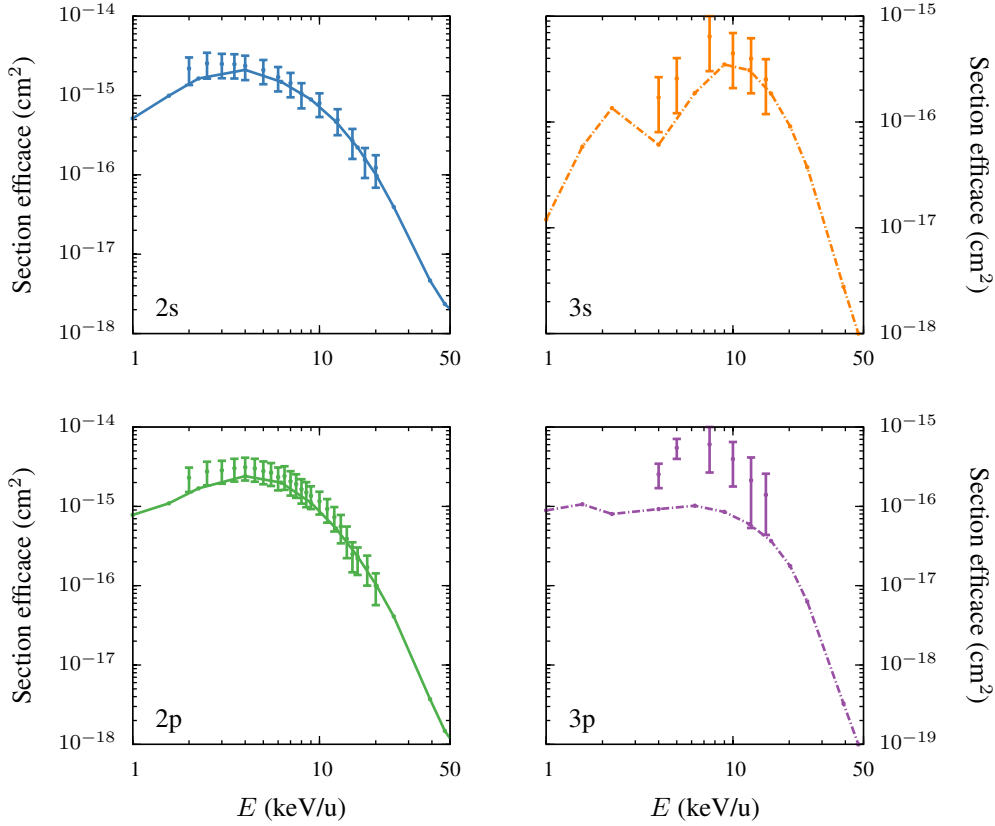


FIGURE 4.7 : Sections efficaces de capture électronique vers les états : — $\text{H}(2s)$, — $\text{H}(2p)$, — $\text{H}(3s)$ et — $\text{H}(3p)$. Les résultats expérimentaux sont tirés des travaux de Aumayr *et al* [83, 85].

$\text{H}(2p_{\pm 1})$. Dans cette approche, le processus inélastique majoritaire est donc la capture vers les états $\text{H}(2p_{\pm 1})$ qui se fait au détriment du processus d'excitation (correspondant à l'état ϕ_e^π) ; ce phénomène est clairement visible dans les sections efficaces d'excitation que nous présenterons ci-dessous.

Aux vitesses intermédiaires, les couplages radiaux entre les états $\sigma \phi_0^\sigma$ et ϕ_e^σ présents aux faibles valeurs de R et aux alentours de 13 u.a. augmentent et contribuent via la transition $\phi_e^\sigma \rightarrow \phi_e^\sigma$ à 26 u.a. à l'accroissement des sections efficaces de capture vers les états $\text{H}(2s)$ et $\text{H}(2p_0)$. Cela s'observe dans la figure 4.5 : les sections efficaces de capture vers $2s$ et $2p$ se rejoignent vers 2 keV/u, la capture vers les états $2p_{\pm 1}$ étant vraisemblablement plus faible à ces vitesses¹.

Pour apprécier d'avantage la qualité de notre simulation, nous avons reporté dans la figure 4.7 la comparaison de nos résultats aux données expérimentales de Aumayr *et al* [83, 85]

1. Lorsqu'ont été effectuées les simulations sur le système proton-lithium, la détermination des états asymptotiques par diagonalisation ne permettait pas de différencier les états p_0 des états $p_{\pm 1}$. Cet inconvénient a été corrigé depuis.

pour les sections efficaces de capture état-à-état. On observe un très bon accord pour la capture vers les états $H(2s)$ et $H(2p)$ et un accord moindre mais toutefois satisfaisant pour les états $H(3s)$ et $H(3p)$. Notons que les sections efficaces de capture vers la couche $n = 3$ de l'hydrogène sont un ordre de grandeur inférieures, sans être négligeables, tout particulièrement entre 10 et 50 keV/u. Pour une bonne description de la capture, il est donc indispensable d'inclure suffisamment¹ de GTO s et p . De plus, il a été montré par Aumayr *et al* [83] que la capture vers $H(3d)$ ne représente qu'environ 10% du processus de capture global vers $H(n = 3)$ entre 5 et 15 keV/u. Ce constat justifie donc le choix de ne pas inclure de GTO de symétrie d dans notre simulation, ce qui aurait par ailleurs augmenté de façon considérable les temps de calcul.

4.3.2 Excitation

Nous présentons dans la figure 4.8a les sections efficaces d'excitation du lithium vers l'état $Li(1s^2 2p)$ en comparaison avec les données expérimentales disponibles. Dans la figure 4.8b, la décomposition de l'excitation état-à-état est représentée et comparée aux sections recommandées par l'Agence Internationale pour l'Énergie atomique [115]. Ces dernières ont été obtenues par un calcul de type *close coupling* mono-électronique [103], utilisant un développement en orbitales atomiques (60 environ sur chaque centre), avec prise en compte de l'ionisation par des pseudo-états.

On observe un bon accord entre nos simulations et les données expérimentales de Aumayr. Les points de Pan *et al* [89] sont inférieurs à nos travaux d'un facteur deux environ mais ne semblent pas être en cohérence avec les données de Aumayr. La raison du désaccord est donc difficile à analyser ; nous retiendrons cependant de ces résultats qu'ils indiquent une décroissance de la section efficace d'excitation dès 20 keV/u, en accord avec nos calculs.

Les sections recommandées pour l'excitation vers l'état $Li(2p)$ (figure 4.8b) sont en très bon accord avec nos simulations de 1 jusqu'à 500 keV/u. Nous n'avons cependant pas pu trouver de résultats expérimentaux ou théoriques confirmant le comportement du processus d'excitation aux plus faibles énergies (< 1 keV/u). En ce qui concerne les processus d'excitation vers les états $n = 3$ du lithium, on observe que ceux-ci ne représentent pas plus de 1 % du processus d'excitation globale, en accord avec les données recommandées par l'AIEA. L'évolution de ces sections efficaces est décrite de façon similaire par les deux séries de données et notamment la brusque et atypique décroissance de la section efficace d'excitation vers $Li(3s)$ aux alentours

1. Les tests préliminaires comptaient deux fonctions p , ce nombre a été doublé pour augmenter la précision des résultats. Cela a été permis par l'augmentation notable de la puissance des stations de calcul au cours de la thèse.

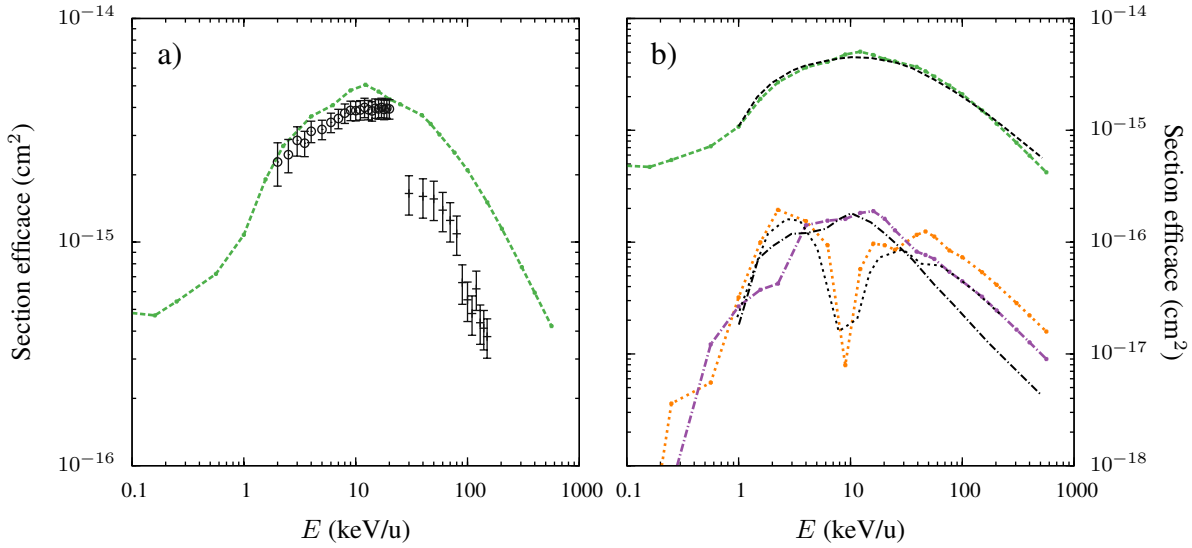


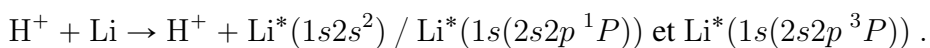
FIGURE 4.8 : Sections efficaces d'excitation de valence

a) Éxcitation vers $Li(1s^2 2p)$. Résultats expérimentaux : ○ Aumayr *et al* [82], + Pan *et al* [89].
 b) Décomposition état-à-état de l'excitation de valence : --- $Li(2p)$, $Li(3s)$ et -.- $Li(3p)$. Les courbes noires représentent les données recommandées par l'AIEA [115] : --- $Li(2p)$, $Li(3s)$ et -.- $Li(3p)$

de 20 keV/u. Au delà de 50 keV/u, les différences deviennent plus systématiques. Ce désaccord peut avoir plusieurs origines, comme la description limitée des états excités du lithium dans nos simulations. L'existence de couplages entre les voies d'excitation interne et de valence ne sont pas à exclure, à ces vitesses, les sections efficaces associées étant en effet du même ordre de grandeur ($5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, voir figure 4.9). Ces éventuels couplages ne sont pas pris en compte dans les calculs de référence à l'inverse de nos calculs à trois électrons actifs.

La décomposition du processus d'excitation globale en ses composantes interne et de valence est présentée dans la figure 4.9a. Contrairement au processus de capture, on observe que l'excitation en couche interne ne devient pas dominante sur l'excitation de valence dans la gamme d'énergie étudiée. Toutefois, on notera avec attention que les sections efficaces d'excitation et de capture interne présente la même allure atypique : deux maxima vers 2 et 100 keV/u et un minimum local autour de 7 keV/u laissant à penser que le phénomène qui en est la cause pour les deux processus est de même nature (voir chapitre 4.5).

Pour compléter de façon exhaustive notre étude des processus d'excitation, nous reportons dans la figure 4.9b les trois contributions majoritaires au processus d'excitation interne :



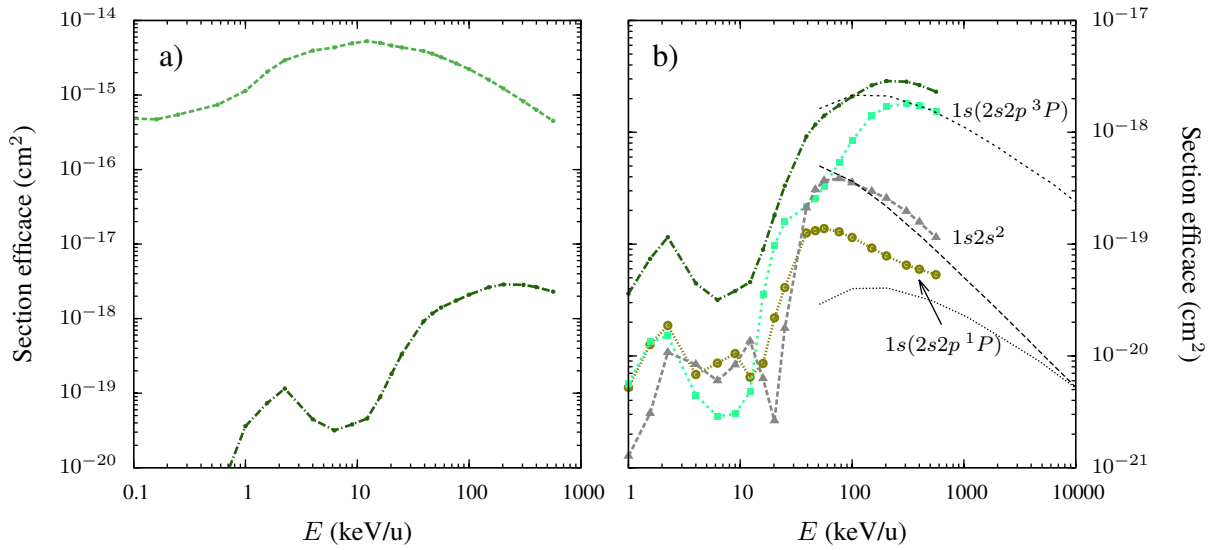


FIGURE 4.9 : Sections efficaces des processus d'excitation interne et de valence

a) Décomposition des processus d'excitation selon la couche initiale de l'électron excité :

K (interne $---$) ou L (valence $-.-$).

b) Décomposition de l'excitation interne ($---$) état-à-état, nos résultats sont en traits colorés et épais, les données en noir et traits fins sont tirées des travaux de Nagy et Fritzsche [106] : $---$ $\blacktriangle$ / $---$ $\text{Li}(1s2s^2)$, $---$ $\bullet$ / $---$ $\text{Li}(1s(2s2p^1P))$, $---$ $\blacksquare$ / $---$ $\text{Li}(1s(2s2p^3P))$.

Nos simulations sont comparées aux calculs perturbatifs de Nagy et Fritzsche [106] qui ont utilisé un développement mono- et multi-configurationnel des fonctions d'onde initiale et finale sur une quarantaine de déterminants de Slater de spin-orbitales (seuls les résultats de l'approche multi-configurationnelle sont reportés ici). Bien que la méthode employée soit perturbative justifiée à haute énergie, elle constitue un test important de notre traitement. On observe que les trois voies étudiées ont un poids identique aux énergies inférieures à 100 keV/u. Par contre, à haute énergie c'est l'excitation vers l'état $\text{Li}^*(1s(2s2p^3P))$ qui domine et nos résultats donne le même ordre d'importance des voies étudiées que les calculs de Nagy et Fritzsche, à savoir : $\text{Li}^*(1s(2s2p^3P)) > \text{Li}^*(1s2s^2) > \text{Li}^*(1s(2s2p^1P))$. L'accord qualitatif obtenu est d'ailleurs remarquablement bon pour les deux premières voies. Ceci prouve une fois de plus la qualité de notre approche non-perturbative. En effet, les processus simulés étant très faibles, ils sont les plus susceptibles d'être entachés d'erreurs numériques (lors de l'évaluation des éléments de matrice ou lors de la propagation des équations couplées) alors que ces problèmes ne se posent que dans une moindre mesure dans les calculs perturbatifs.

Il est intéressant d'observer que l'excitation interne vers l'état de plus basse énergie, en

l'occurrence $Li^*(1s2s^2)$, n'est pas la contribution dominante comme c'est généralement le cas dans les systèmes mono-électroniques. De plus, nous remarquons que le rapport des sections efficaces associées aux états d'excitation vers $Li^*(1s(2s2p\ ^3P))$ et $Li^*(1s(2s2p\ ^1P))$ vaut environ 50. Ce rapport est très loin du rapport 3 que l'on obtient dans l'approche mono-configurationnelle. Il apparaît donc que les effets de la corrélation électronique jouent un rôle essentiel dans les processus d'excitation interne, de telle sorte que seules des approches de type interaction de configuration, comme la notre et celle de Naguy et Fritzsche [106], sont indispensables pour décrire de façon fiable ce processus.

4.3.3 Ionisation

Nous reportons dans la figure 4.10a la section efficace d'ionisation simple du lithium comparée aux résultats expérimentaux disponibles et ceux recommandés par l'AIEA [1] (ajustement de données expérimentales). On observe une nette sous-estimation de l'ionisation à partir de 20 keV/u et au delà. Ce résultat était attendu en raison du nombre réduit de pseudo-états inclus dans notre base, celle-ci ayant été optimisée spécialement pour obtenir les états liés de plus faible énergie. On notera que l'on obtient qualitativement – et relativement – de bons résultats en dessous de 20 keV/u, et que l'on retrouve notamment la position du maximum (à 20 keV/u) comme montré dans les données de l'AIEA.

Dans la figure 4.10b, nos résultats pour l'ensemble des processus d'ionisation (ionisation de valence, interne, double ionisation et capture-ionisation) sont présentés et comparés aux données expérimentales de Shah *et al* [87]. On observe que notre simulation reproduit qualitativement bien les processus internes et multi-électroniques. Pour ceux-ci, on retrouve notamment le même ordre d'importance que celui mesuré expérimentalement : ionisation interne > double ionisation > capture-ionisation. Quantitativement, la contribution interne à l'ionisation simple semble être dans les barres d'erreurs expérimentales, tout en restant inférieure. Notons que par soucis de cohérence, nous n'avons pas pris en compte dans l'ionisation interne la contribution des états excités en couche interne qui sont auto-ionisants. D'après la figure 4.9b, la section efficace associée à ces derniers est d'environ $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, leur prise en compte nous rapprocherait donc d'avantage des points expérimentaux. Quoiqu'il en soit, nous obtenons un relativement bon accord avec les résultats de Shah *et al* pour les processus d'ionisations interne, double et de capture-ionisation. Cet accord, moindre pour l'ionisation de valence, peut s'expliquer au regard de la densité des *continuum* correspondants : dans notre base, le nombre d'états qui contribuent

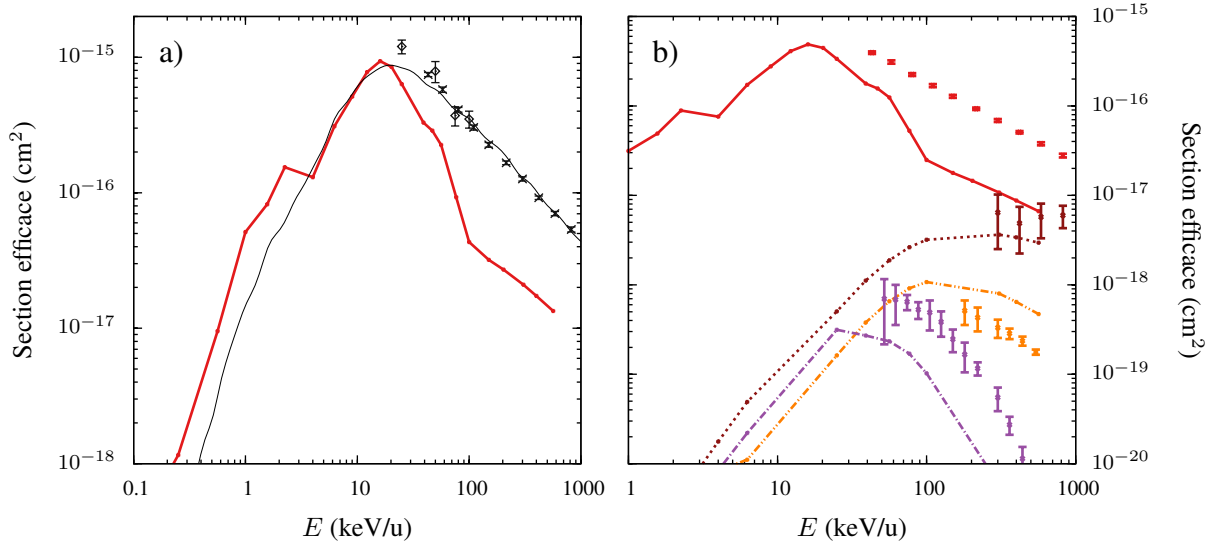


FIGURE 4.10 : Sections efficaces des processus d'ionisation du lithium

a) Ionisation simple du lithium. Théorie : —, section recommandée par l'AIEA [1] ; —, résultats expérimentaux : × Shah *et al* [87], ◇ DuBois [88].

b) Décomposition des processus d'ionisation simple, théorie : — valence, interne. Sections efficaces théoriques de capture-ionisation : - - - et de double ionisation : - - -. Les points expérimentaux [87] sont reportés selon le même code couleur que les résultats simulés.

à l'ionisation interne est de 194 contre 11 pour l'ionisation de valence. Ce phénomène est dû à notre stratégie d'optimisation qui ne « contrôle » que l'énergie des premiers états liés, cette stratégie favorisant généralement la densité des pseudo-états d'énergie élevée.

4.4 Effets de la corrélation électronique

Dans la partie précédente, nous avons pu apprécier la capacité de notre approche à reproduire des phénomènes multi-électroniques comme la double ionisation, la capture-ionisation, ou présentant une contribution importante de la corrélation à des processus mono-électroniques : capture interne laissant la cible dans un état triplet ou singulet, excitation vers les états $\text{Li}(1s^2(2s2p^3P)) \dots$. Néanmoins, les sections associées à ces processus sont relativement faibles, ne dépassant guère les 10^{-18} cm^2 , très inférieures aux sections des processus majoritaires.

Dans cette partie, nous allons étudier les éventuels effets sur la description des processus majoritaires mono-électroniques – simple excitation et simple capture – qui peuvent être décrits

uniquement par un traitement tri-électronique. Pour cette raison, nous avons effectué deux simulations où un seul électron actif est pris en compte (initialement, l'électron $1s$ ou $2s$ du lithium) pour traiter respectivement les processus électronique de valence et interne. Les deux autres électrons (passifs) écrantent l'interaction coulombienne du noyau de la cible, cet ensemble est traité sous la forme d'un potentiel modèle que l'on prend identique pour la simulation deux types de processus : valence ou interne. De plus, lorsqu'il s'agira de modéliser les processus internes, nous utiliserons le modèle des électrons indépendants. Nous reviendrons en détail sur ce dernier, ainsi que sur l'obtention et l'utilisation des potentiels modèles, dans la section 6.2 (page 136).

4.4.1 Processus de valence

Dans la figure 4.11, les sections globales de capture et d'excitation de valence des deux modèles tri- et mono-électroniques sont comparés, la différence relative entre les deux simulations est reportée dans le cadre du bas. On observe que nos deux modèles, malgré leurs différences fondamentales, sont en très bon accord sur toute la gamme d'énergies intermédiaires, avec des résultats qui ne divergent pas plus de 10% l'un de l'autre, c'est-à-dire en deçà des erreurs expérimentales généralement observées. Pour la capture, on observe aux grandes énergies de collision une divergence des deux simulations, le modèle à un électron actif donnant des sections deux fois plus grandes. À ces vitesses, c'est la capture interne qui domine, or dans le modèle $1e$ celle-ci est découplée des voies de capture de valence et il est envisageable que cela tend à surestimer la capacité du centre H à accepter un électron : le modèle $3e$ est donc certainement plus précis ici. Pour l'excitation, nous noterons l'excellent accord obtenu à grandes vitesses pour les sections efficaces de ce processus, qui rappelons-le, sont largement dominées par l'excitation vers les états $1s^22p$ du lithium : cela prouve la qualité de ces états ainsi que celle de l'état fondamental dans notre base tri-électronique¹. À basses vitesses, des différences notables apparaissent pour les deux processus : on entre dans le régime moléculaire et la contribution des états K étant très faible, il est probable que la simulation mono-électronique – dans laquelle un plus grand nombre d'états de valence est inclus – soit la plus précise.

Pour affiner notre comparaison, nous reportons dans la figure 4.12, les probabilités de capture et d'excitation à quatre énergies de collision différentes. Les différences sont plus marquées entre les deux simulations. En effet, les sections efficaces intègrent les probabilités réduites,

1. En effet, dans un modèle à un électron actif, le nombre de GTO pour décrire les états d'une symétrie donnée peut être largement supérieur à ce qu'il est possible de faire à trois électrons.

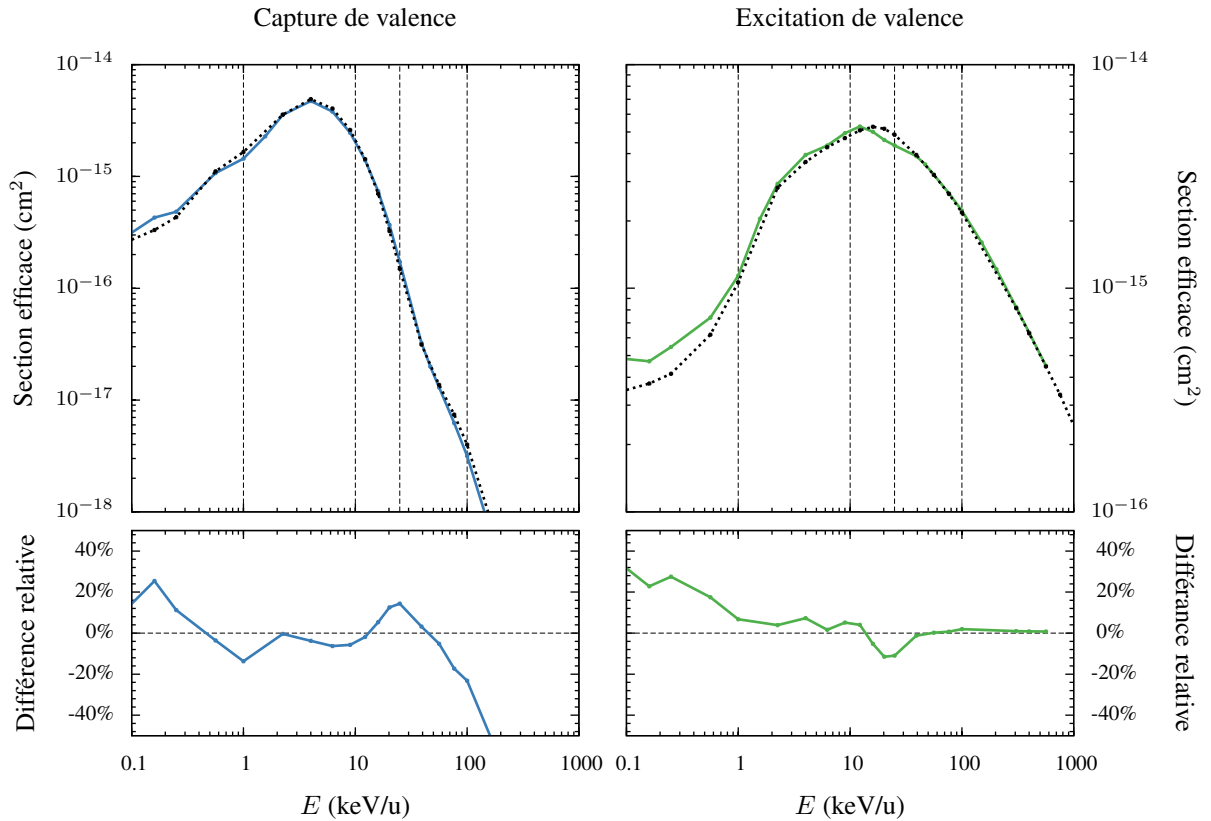


FIGURE 4.11 : Sections efficaces de capture de valence (gauche) et d'excitation de valence (droite), résultats comparés des simulations à trois (trait plein couleur) et un électron (trait pointillé noir). En bas, nous reportons les différences relatives associées : si positif (négatif) la simulation $3e$ est supérieure (inférieure) à la simulation $1e$. Les énergies étudiées dans la figure 4.12 sont marquées par des traits verticaux.

$b \times P(b)$, qui minimisent la contribution des faibles paramètres d'impacts, là où les effets imputables aux électrons de cœur sont les plus importants, rendant discutable l'utilisation d'un potentiel modèle. On observe que les deux modèles convergent aux paramètres d'impact élevés, la majeure partie des divergences se regroupant aux petites valeurs de b .

Pour l'énergie $E = 1$ keV/u, les deux simulations reproduisent les mêmes oscillations caractéristiques du régime moléculaire prouvant la relative bonne description des états moléculaires de LiH^+ dans la simulation tri-électronique malgré le faible nombre d'états asymptotiques de valence reproduits. Nous avons deux structures, l'une vers 3 u.a. et l'autre vers 10 u.a. en accord avec l'exploitation des courbes d'énergie moléculaire 4.6 (page 75) que nous avons faite pour décrire les processus électroniques dominants aux énergies intermédiaires.

L'énergie $E = 25$ keV/u fait figure d'exception. En effet, aussi bien pour la capture que pour l'excitation, les deux simulations ne convergent pas avant $b \sim 8$ u.a., la simulation $1e$ donnant des probabilités de capture plus faibles alors que l'inverse est observé pour l'excita-

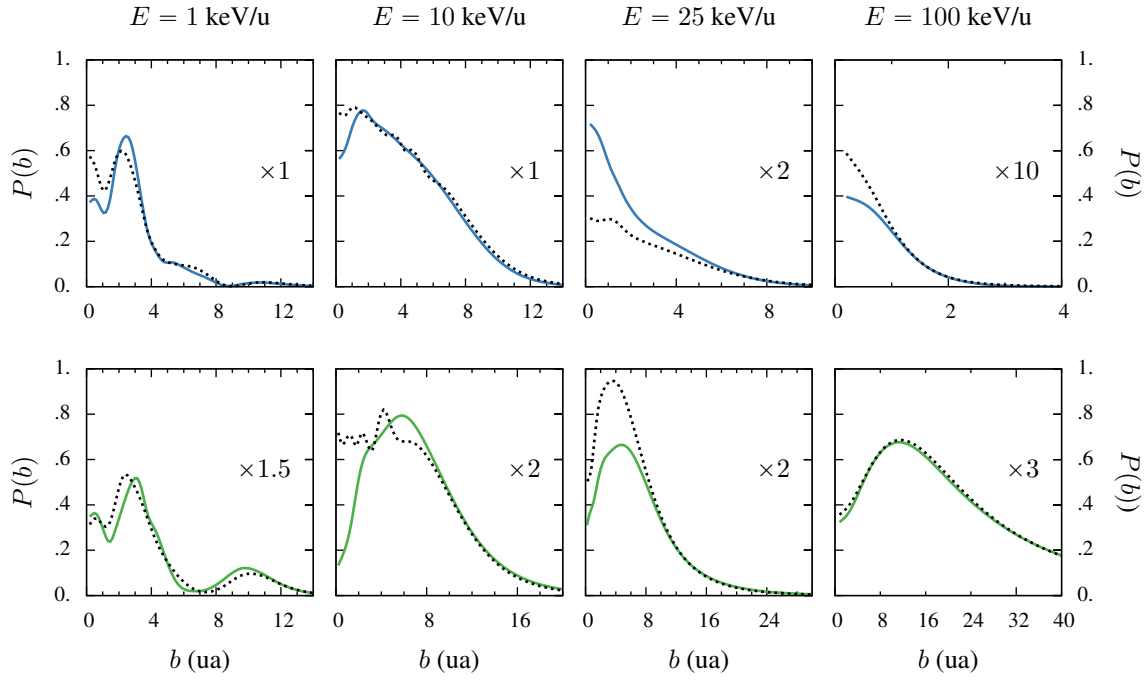


FIGURE 4.12 : Probabilités de capture de valence (haut) et d'excitation de valence (bas) pour 4 énergies d'impact, en trait plein vert ou bleu : simulation tri-électronique, en noir pointillé : simulation mono-électronique. Un facteur multiplicatif est appliqué pour améliorer la présentation des résultats.

tion. Ce phénomène, parce qu'ils se produit jusqu'à de grandes valeurs de b , est visible sur les sections efficaces : on observe dans la figure 4.11 une « bosse » d'erreur relative aux alentours de 25 keV/u, l'une positive pour la capture et l'autre négative pour l'excitation. Nous n'avons pas pu trouver d'explication à ce phénomène, les points expérimentaux semblent plus proches de la simulation à trois électrons mais les barres d'erreur expérimentale ne permettent pas d'incriminer définitivement les calculs mono-électroniques. Enfin, notons le parfait accord obtenu à 100 keV/u pour les probabilités d'excitation de valence, en conformité avec les tendances observées pour les sections efficaces, la corrélation électronique semblant ici jouer un rôle tout à fait négligeable.

4.4.2 Processus internes

Les résultats des deux simulations pour les sections efficaces de capture et d'excitation interne sont reportés dans la figure 4.13. Contrairement aux processus de valence, on remarque que les deux simulations présentent des différences notables, au premier rang desquelles l'absence d'un maximum local vers 2 keV/u pour les deux processus.

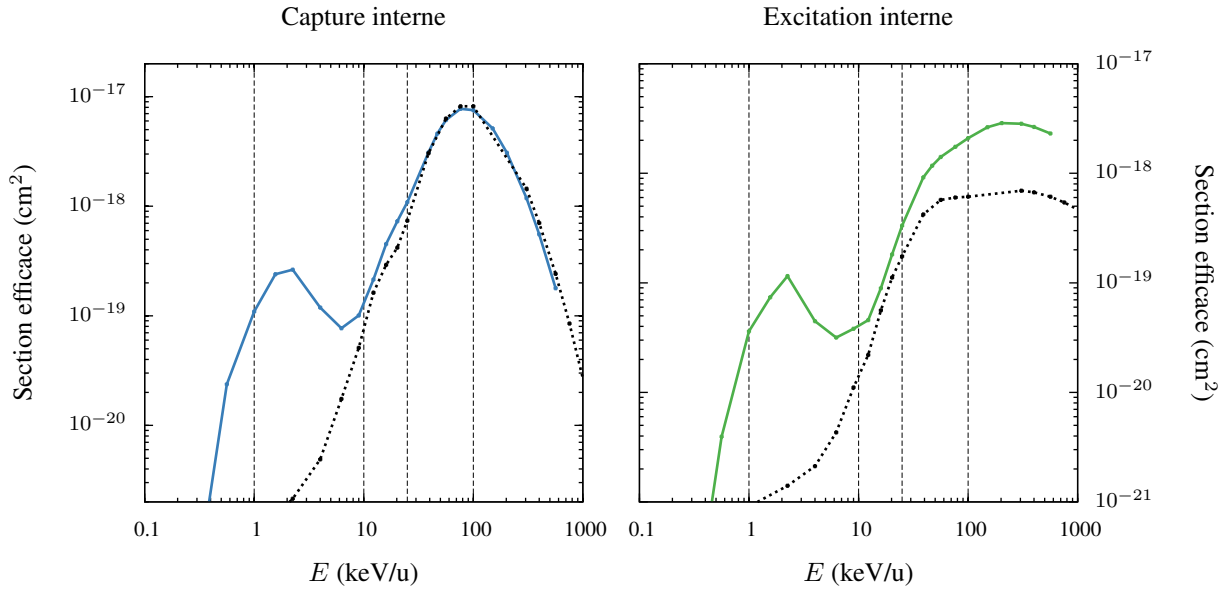


FIGURE 4.13 : Sections efficaces de capture interne (gauche) et d'excitation interne (droite) des simulations à trois (trait plein couleur) et un électron (trait pointillé noir).

Pour la capture interne, les sections efficaces associées convergent à partir de 20 keV/u. Ceci est une preuve supplémentaire de l'absence d'effets notables de la corrélation électronique (notamment des effets d'interaction de configuration) que nous avons déjà suggérée dans la section 4.3.1. Cet accord justifie également l'approximation des électrons indépendants (pour traiter les électrons $1s$ du lithium) à haute vitesse et pour ce processus donné¹.

Si les simulations convergent pour les sections efficaces de capture interne, il n'en est rien de l'excitation interne : la simulation $1e$ reste constamment inférieure aux résultats des calculs tri-électroniques. Ce constat confirme de nouveau l'effet important de la corrélation électronique dans la description de l'excitation interne, voir figure 4.9b. Pour une analyse plus détaillée, nous reportons dans la figure 4.14, la comparaison des sections efficaces d'excitation interne vers les états $1s2s^2$ et $1s2s2p$ du lithium. On observe que les deux simulations sont en bon accord pour la description des processus d'excitation vers $\text{Li}(1s2s^2)$ (triangles) : le comportement qualitatif est le même et les simulations au delà de 50 keV/u donnent les mêmes résultats dans une barre d'erreur relative d'environ 20 %. Pour ce processus, il est donc probable que les effets de la corrélation soient faibles. À l'évidence, ce n'est pas le cas pour les processus d'excitation interne vers les états $1s2s2p$: les résultats de la simulation mono-électronique étant en effet en désaccord quantitatif comme qualitatif avec les sections obtenues dans l'approche tri-électronique.

1. Les résultats à un électron qui sont ici reportés ne sont pas « bruts », mais transformés dans l'approximation des électrons indépendants : $P \leftarrow 2P(1 - P) \sim 2P$, les probabilités des processus interne P étant faibles, cf

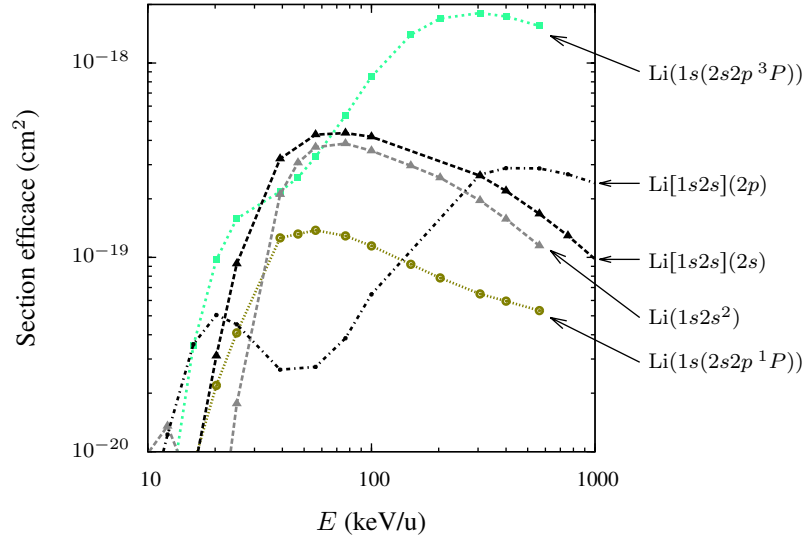


FIGURE 4.14 : Sections efficaces d'excitation interne état-à-état des simulations à trois (couleur) et un électron (noir). Simulation mono-électronique : --- $\blacktriangle$ $Li[1s2s](2s)$, -.- $Li[1s2s](2p)$. Simulation tri-électronique : --- $\blacktriangle$ $Li(1s2s^2)$, $\bullet$ $Li(1s(2s2p\ ^1P))$, $\blacksquare$ $Li(1s(2s2p\ ^3P))$.

4.5 Mise en évidence de processus multi-électroniques

Nous venons de discuter des effets de la corrélation électronique qui sont négligeables, au regard des erreurs expérimentales actuelles, dans la description des processus de valence, mais importants quand il s'agit de décrire les processus d'excitation interne. La capture interne, elle, est bien décrite par le modèle à un électron au delà de 10 keV/u, mais échoue à reproduire le maximum local aux alentours de 2 keV/u. En outre, il est remarquable que ce maximum soit centré sur le maximum des sections efficaces de capture de valence. Cette observation laisse supposer que les couplages entre voies de capture de valence et processus interne sont importants. Dans ce dernier chapitre, nous allons voir dans quelle mesure l'existence de processus multi-électroniques couplant capture de valence et processus internes permet d'expliquer la structure observée vers 2 keV/u dans les sections efficaces de capture et d'excitation interne.

4.5.1 Dynamique

Pour mettre en évidence les différences des mécanismes à l'œuvre aux énergies de 2 et 100 keV/u, nous nous sommes appuyés sur l'évolution temporelle de la densité électronique au

cours de la collision.

Pour une fonction d'onde à trois électrons $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t)$, la densité électronique partielle associée à l'électron i est notée $\rho^i(\vec{r}, t)$. Pour $i = 2$, la définition de la densité électronique partielle donne,

$$\rho^2(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r}_3 |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \vec{r}_3, t)|^2. \quad (4.4)$$

En toute rigueur, si Ψ satisfait au principe d'indiscernabilité, toutes les densités électroniques partielles sont égales. Néanmoins, les fonctions d'onde électroniques que nous utilisons n'incluent que la partie spatiale de la fonction d'onde totale. Elles ne peuvent donc pas satisfaire exactement le principe d'indiscernabilité¹, de telle sorte que les ρ^i peuvent être différentes. La densité électronique totale $\rho(\vec{r}, t)$ est la somme des densités électroniques partielles,

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho^1(\vec{r}, t) + \rho^2(\vec{r}, t) + \rho^3(\vec{r}, t). \quad (4.5)$$

Pour $E = 2$ keV/u, l'évolution temporelle de la densité électronique totale est noyée par la dynamique des processus de valence, leur section efficace étant quatre ordres de grandeur supérieures à celles des processus internes. Il n'est donc pas possible de s'en servir dans cette discussion. Nous avons donc cherché une méthode alternative pour mettre en évidence ces processus internes.

Dans son article intitulé "*Spin-density*" [116] Matsen *et al* dérivent dans un formalisme sans spin l'expression générale de la densité électronique des électrons non-appariés $\rho^v(\vec{r}, t)$, autrement dit – dans le cas du lithium – de l'électron de valence. Cette dernière est aussi connue sous le nom de « densité de spin ». La définition de ρ^v dépend du projecteur choisi pour adapter la fonction d'onde électronique. Dans le cas qui nous intéresse, le projecteur que nous avons utilisé est $\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}$, la densité des électrons non-appariés est alors

$$\rho^v(\vec{r}, t) = \rho^1(\vec{r}, t) - \rho^2(\vec{r}, t) + \rho^3(\vec{r}, t). \quad (4.6)$$

Notons que ρ^v peut être négative, ce qui illustre alors un désappariement des électrons du système, comme par exemple dans l'état $\text{Li}(1s(2s2p^3P))$. Une démonstration détaillée et complète est donnée par Matsen dans la référence [116], nous allons en donner ici une démonstration succincte (mais imparfaite).

1. Sans recours aux spin-orbitales, seules les fonctions totalement antisymétrisées vérifient le principe d'indiscernabilité. Ces dernières sont associées à la composante de haut spin $M_S = S$ ou de bas spin $M_S = -S$ du multiplet.

Pour le cas particulier qui nous intéresse, le choix de l'opérateur de projection $\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}$ introduit un biais au principe d'indiscernabilité en imposant l'antisymétrie des coordonnées spatiales des électrons « 1 » et « 3 ». D'après le principe de Pauli, cela implique que ces électrons possèdent le même spin (α sans perdre en généralité). Par conséquent l'électron « 2 » possède un spin différent des deux autres (β). La densité partielle ρ^2 est associée à l'un des électrons internes $1s$ du lithium et la densité électronique interne $\rho^i(\vec{r}, t)$ est alors

$$\rho^i(\vec{r}, t) = 2 \rho^2(\vec{r}, t), \quad (4.7)$$

que l'on nommera aussi « densité appariée » par cohérence avec la notation introduite par Madsen *et al*. Pour obtenir la densité appariée, il suffit donc de retrancher ρ^i à la densité électronique totale.

Dans les figures 4.15 et 4.16, nous reportons la décomposition du profil (coupe dans le plan de collision $(\vec{v}, \vec{b})$) temporel de la densité électronique totale en ses composantes de valence (à gauche) et interne (à droite) pour les énergies qui correspondent aux deux maxima des sections efficaces de capture et d'excitation interne. Le paramètre d'impact $b = 0.9$ u.a. est choisi pour correspondre au maximum de probabilité de capture interne à $E = 4$ keV/u. Les résultats présentés ont été obtenus avec une base de taille plus faible (14 GTO sur chaque centre) que celle utilisée jusqu'ici et dont les temps de calcul sont prohibitifs. Pour cette base, les sections efficaces des processus internes présentent la même allure mais la position du maximum local est légèrement modifiée, de 2 à 4 keV/u.

Pour les deux séries, le profil exposé en haut correspond à l'état initial du système $\text{Li}(1s^2 2s)$, le projectile n'étant pas présent sur l'image (dépourvu d'électron et infiniment éloigné de la cible). On remarque que la densité non-appariée (à gauche) correspond bien à celle d'un état $2s$ (un noeud, symétrie sphérique) quand la densité interne exhibe l'allure typique d'un état $1s$ (aucun noeud, symétrie sphérique). Le dernier profil, en bas, correspond à l'état final du système. On note pour les deux énergies une excitation de l'électron de valence (profils de gauche) principalement vers une orbitale p_x . Celle-ci est bien plus importante à 4 keV/u (figure 4.15) qu'à 80 keV/u (figure 4.16) où l'état final du système semble se trouver dans une superposition $2s-2p$ de l'électron de valence.

Concernant l'excitation interne (profils de droite, figure 4.15 et 4.16), on remarque pour $E = 4$ keV/u une très légère déformation du nuage électronique des électrons internes, signe d'une excitation faible d'un électron $1s$ vers une orbitale p . À 80 keV/u, l'excitation interne de la cible est nette, le nuage électronique, d'expansion supérieure, reste cependant à symétrie

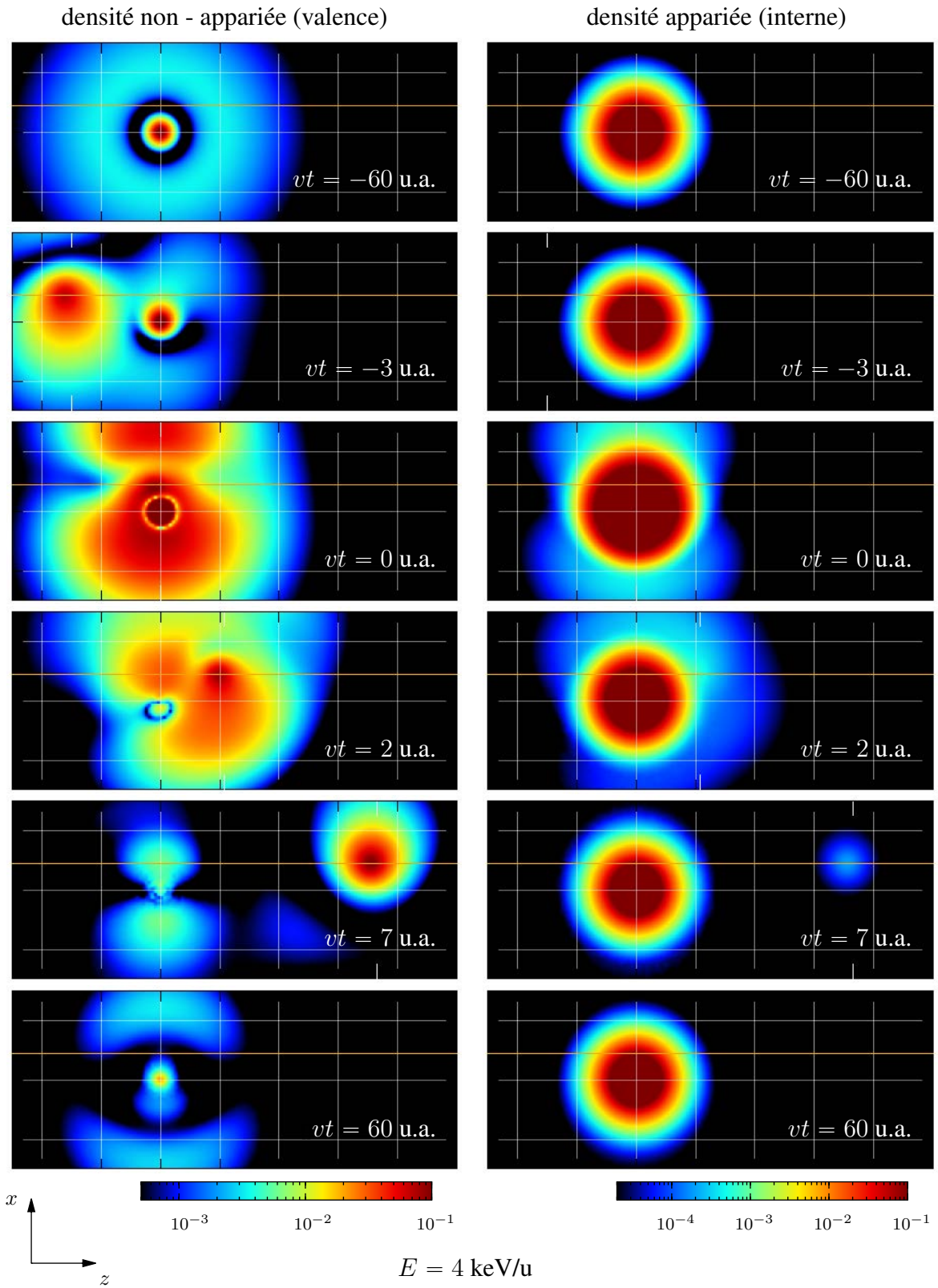


FIGURE 4.15 : Profil temporel de densité électronique dans le plan de collision xz à $E = 4\text{keV/u}$ et $b = 0.9 \text{ u.a.}$. Le pas de la grille spatiale est de 2 u.a. . La trajectoire du projectile est repérée par la ligne orange, son abscisse x est repérée par les pointeurs blancs à $z = \pm 3 \text{ u.a.}$.

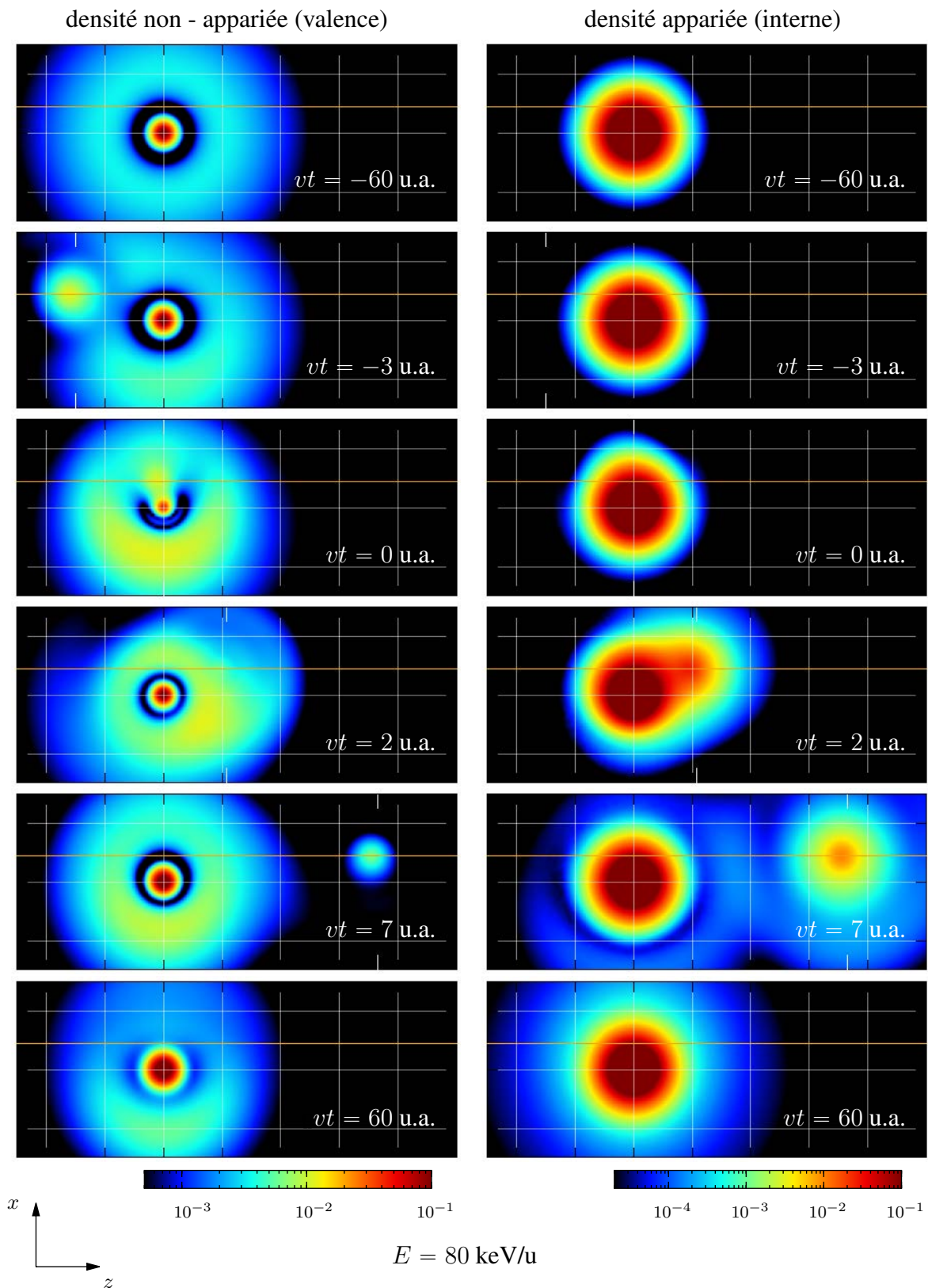


FIGURE 4.16 : Profil temporel de densité électronique dans le plan de collision xz à $E = 80 \text{ keV/u}$ et $b = 0.9 \text{ u.a.}$. Le pas de la grille spatiale est de 2 u.a. . La trajectoire du projectile est repérée par la ligne orange, son abscisse x est repérée par les pointeurs blancs à $z = \pm 3 \text{ u.a.}$.

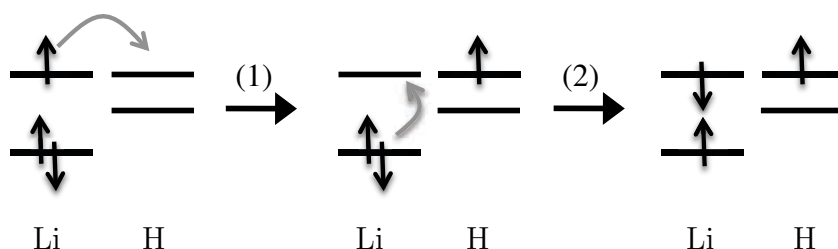
sphérique. Ceci est en apparente contradiction avec l'observation faite dans la figure 4.9 d'un processus d'excitation interne dominé par l'excitation vers l'état $\text{Li}(1s(2s2p^3P))$, qui n'est pas un état à symétrie sphérique. Néanmoins, cette contribution correspond à l'excitation interne d'un électron α : en effet, la multiplicité partielle des deux électrons $2s2p$ est triplet. Il n'est donc pas possible d'observer la dynamique de l'excitation interne vers cet état via les profils de densité appariée qui est, pour rappel, la densité de l'électron β .

Entre l'instant initial et final, il apparaît une différence remarquable dans la dynamique électronique entre les deux énergies étudiées, que ce soit pour la densité appariée ou non-appariée. La dynamique à 4 keV/u est en effet plus riche qu'à 80 keV/u, le passage du proton perturbant d'avantage le nuage électronique. La zone saturée de la densité appariée, d'environ 1 u.a. de rayon, double quasiment au *turning point* ($vt = 0$ u.a.) pour $E = 4$ keV/u quand celle-ci reste stable pour $E = 80$ keV/u, alors même que la probabilité des processus inélastiques est plus importantes. Nous avons donc clairement affaire à un mécanisme perturbatif à 80 keV/u alors qu'inversement des couplages complexes entre états jouent un rôle primordial à 4 keV/u.

4.5.2 Mécanismes

Il apparaît que les processus internes, pour être correctement décrits aux basses énergies, nécessitent l'implication d'autres voies que la simple transition : état initial $\rightarrow$ état final, correspondant au processus direct de capture ou d'excitation d'un électron interne. Intéressons nous en premier lieu au processus de capture interne : pour atteindre le même état final $\text{Li}^+(1snl) + \text{H}$, il est possible d'imaginer deux mécanismes différents qui vont coupler entre elles voies de capture de valence et d'excitation interne, ceux-ci sont schématisés dans la figure 4.17. Dans le premier mécanisme, on passe d'abord par une capture de l'électron de valence (1) puis par une excitation de la cible Li^+ par le projectile H (2). Dans le second, le lithium est excité en couche interne (1), puis un des électrons $2s$ du lithium est capturé par le proton (2). Notons que le second mécanisme permet d'obtenir l'ion Li^+ dans un état final triplet ou singulet, ce qui n'est pas permis dans le premier mécanisme. En effet, le Li^+ obtenu après capture d'un électron de valence est singulet et le reste lorsqu'il est simplement excité, c'est-à-dire sans une étape supplémentaire d'échange des électrons $2s$ de Li et de H. L'étape limitante pour les deux mécanismes consiste en l'excitation d'un électron d'une couche $1s$. Dans les deux cas, l'énergie de cet électron varie peu, ce qui n'est pas le cas du médiateur de la perturbation : l'hydrogène dans le premier mécanisme, le proton dans le second.

Mécanisme n° 1 : Transfert - Excitation



Mécanisme n° 2 : Excitation - Transfert

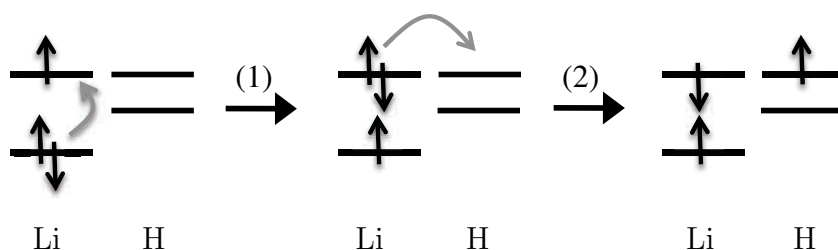
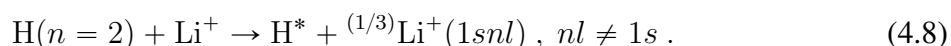
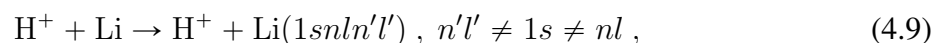


FIGURE 4.17 : Mécanismes en deux étapes pour la capture interne.

Une première tentative pour identifier quel mécanisme est éventuellement préféré, nous avons déterminé les sections efficaces des processus identifiés dans le paragraphe précédent comme « étape limitante ». Si l'une de ces étapes possède, aux énergies d'intérêt, une section efficace bien supérieure à l'autre, cela constituerait un premier argument en faveur de l'un ou l'autre des mécanismes proposés. L'étape limitante du premier mécanisme est l'excitation de l'ion Li^+ par l'hydrogène pris dans un état de la couche $n = 2$,



L'étape limitante du mécanisme n° 2 est l'excitation interne du lithium par un proton



processus pour lequel les sections efficaces associées ont déjà été déterminées. Les paramètres des simulations (GTO et états) du premier processus (4.8) sont identiques à la simulation de la collision proton - lithium ; en effet, les espèces engagées et susceptibles d'être produites sont les mêmes, seul l'état initial du système change. Nous avons effectué quatre simulations différentes où l'état initial correspond, soit à $H(2s)$, soit à un des trois états de $H(2p)$.

Les sections efficaces d'excitation de Li^+ vers $Li^+(1snl)$ singulet et triplet dans la collision $H(n = 2) + Li^+$, moyennées sur les quatre états initiaux considérés, sont reportées dans la

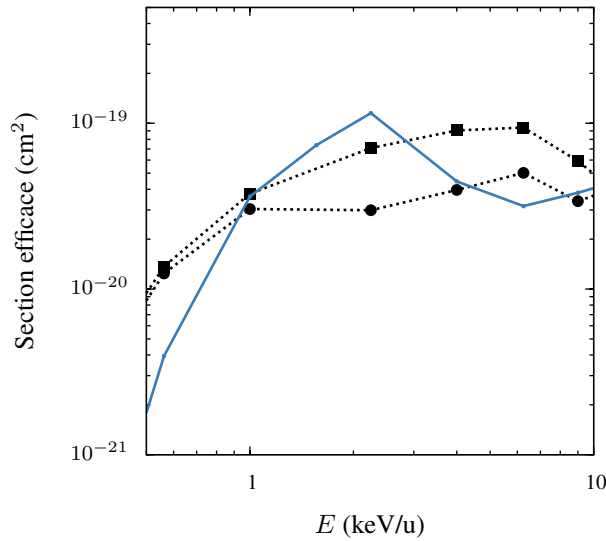


FIGURE 4.18 : Sections efficaces d’excitation globale d’un électron 1s du lithium dans les collisions : $H^+ + Li$ (—) et $H(n = 2) + Li^+$ (---● : singulet , ---■ : triplet).

figure 4.18. Ces dernières sont comparées à la section d’excitation interne globale dans la collision $H^+ + Li$. Il apparaît que les processus considérés ont des sections efficaces équivalentes dans la gamme d’énergie d’intérêt. En utilisant le critère de l’étape limitante, il n’est donc pas possible de déterminer lequel des deux mécanismes proposés ci-dessus est effectivement préféré lors de la collision vers $E = 2 \text{ keV/u}$.

Notons par ailleurs que l’on observe que l’excitation de Li^+ se fait préférentiellement vers des états de multiplicité triplet bien que celle-ci nécessite l’échange des deux électrons entre les centres Li et H au cours de la collision. Le phénomène d’échange de spin ne semble donc pas jouer en la défaveur de la création d’un Li^+ de multiplicité triplet dans le mécanisme n° 1 contrairement à ce que nous avons suggéré plus haut.

Une seconde tentative s’appuie sur la similitude des sections efficaces d’excitation interne et de capture interne que l’on peut observer notamment dans la figure 4.13. Cette ressemblance pourrait être la signature d’un mécanisme complexe identique pour les deux processus à $E = 2 \text{ keV/u}$. Suivant ce raisonnement, les deux mécanismes proposés plus haut nécessitent une troisième étape de « re-capture » de l’électron de H par Li^+ pour être effectivement associé asymptotiquement à un processus d’excitation. Dès lors, il apparaît que le mécanisme n° 2 ne peut pas s’appliquer à la description de l’excitation interne puisque la première étape de celui-

Mécanisme n° 3 : Transfert - Excitation - Transfert

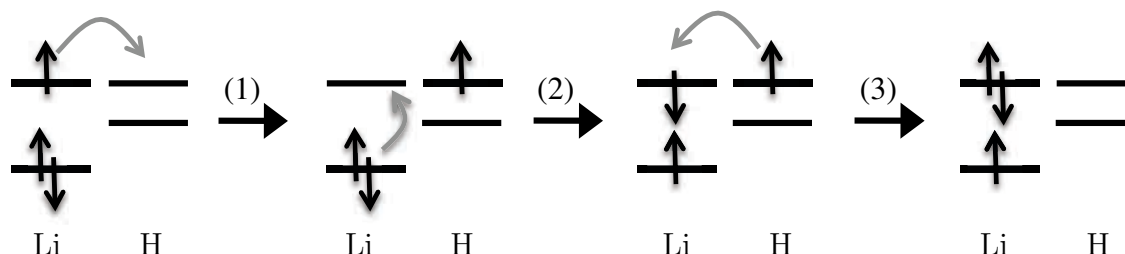


FIGURE 4.19 : Mécanisme en trois étapes pour l'excitation interne.

ci correspond au processus direct (qu'on ne veut pas impliquer). On élabore alors un troisième mécanisme pour décrire l'excitation interne en se basant sur les premières étapes du mécanisme n° 1 (figure 4.19) : capture de l'électron de valence du lithium, puis excitation d'un électron de Li^+ par $H(n = 2)$. Pour finir, l'électron de l'hydrogène est re-capturé par Li^+ .

Le mécanisme n° 3 décrit un phénomène à deux *swaps*, l'électron changeant deux fois de partenaire lors de la collision. Ce phénomène a déjà été rencontré précédemment pour expliquer le plateau observé à faible vitesse dans les sections efficaces d'excitation de valence du lithium (figure 4.5), nous avons en effet considéré les deux transitions : $Li(1s^2 2s)H^+ \rightarrow Li^+(1s^2)H(2p_{\pm 1}) \rightarrow Li(1s^2 2p)H^+$. Il a aussi été envisagé pour expliquer la présence d'épaulements, voire d'oscillations, dans les sections efficaces d'excitation de plusieurs systèmes de collision à basse vitesse, dont $H^+ + H$, $He^{2+} + H$ ou $C^{2+} + Li$, voir Hansen *et al* [117], Dubois *et al* [118]. Le mécanisme décrit ici est néanmoins singulier : (i) il se produit dans le régime intermédiaire de vitesse et non dans le régime moléculaire, (ii) il nécessite la prise en compte de plus d'un électron actif, (iii) il décrit un système qui subit entre deux *swaps* une transition brutale associée à une augmentation de son énergie électronique d'environ 2 u.a.

Les mécanismes 2 d'un côté et 1 - 3 de l'autre diffèrent par le rôle joué par les processus de capture de valence : dans le premier, ceux-ci sont absents alors qu'ils constituent la première étape dans les deux autres mécanismes. Pour apporter la preuve de l'implication des voies de capture de valence dans les processus internes autour de 2 keV/u, nous avons effectué deux nouvelles simulations où on exclut dans la résolution temporelle des équations couplées, soit les états correspondants à la capture de valence, soit les états correspondants à l'excitation interne. Ces deux simulations empêchent donc, soit les mécanismes n° 1 et n° 3, soit le mécanisme n° 2. Nous présentons les sections efficaces de capture et d'excitation interne de ces deux simu-

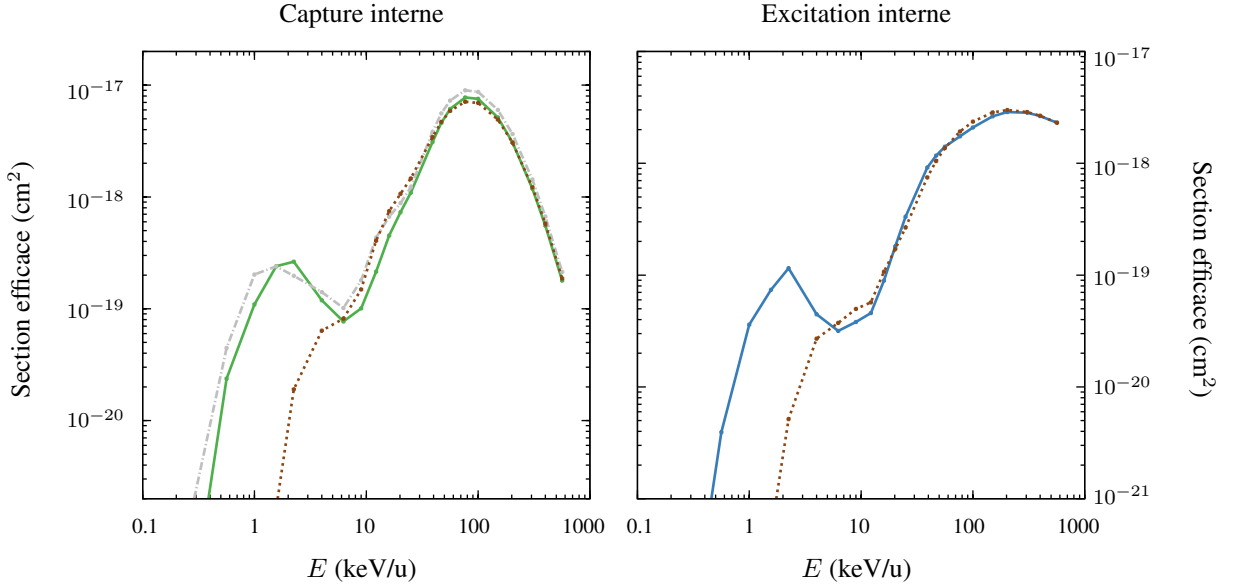


FIGURE 4.20 : Sections efficaces de capture interne (gauche) et d’excitation interne (droite) : simulation complète (traits pleins), simulation sans voies de capture de valence (.....), simulation sans voies d’excitation interne (---).

lations dans la figure 4.20. L’absence des voies de capture de valence sur les sections efficaces d’excitation et de capture interne est net : le maximum à $E = 2$ keV/u disparaît dans ces simulations. De plus, on observe que l’absence des voies d’excitation interne n’a que peu d’effet sur la capture, le second pic étant toujours présent. Ces calculs permettent d’écarter définitivement le mécanisme numéro 2 pour décrire la capture interne entre 1 et 10 keV/u.

Le maximum local à $E = 2$ keV/u dans les sections efficaces des processus de capture et d’excitation internes apparaît donc comme la signature d’un mécanisme multi-électronique complexe dans lequel les couplages entre les voies de sortie associées et les voies de capture de valence jouent un rôle primordial. Nous avons montré la pertinence de schématiser la complexité de ces couplages en utilisant une représentation élémentaire en deux ou trois étapes et mis en évidence l’importance d’une simulation non-perturbative multi-électronique.

4.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu mettre à l’épreuve la nouvelle implémentation du code de collision en simulant l’ensemble des processus électroniques intervenant lors de la collision proton-lithium. Les résultats obtenus pour les processus de capture et d’excitation sont

en excellent accord avec les résultats de référence disponibles dans la littérature. Cela confirme la validité des développements théoriques originaux introduits dans la première partie de ce mémoire, mais également leur implémentation dans le code numérique développé.

Bien que les capacités informatiques limitent la qualité de la base d'états utilisée pour nos simulations tri-électroniques, nous avons pu reproduire des effets fins de corrélation électronique dans des processus n'impliquant qu'un électron : contributions singulet et triplet à la capture interne à haute vitesse, excitation interne vers les états $\text{Li}(1s(2s2p\ ^1P))$ et $\text{Li}(1s(2s2p\ ^3P))$. Pour la première fois, à notre connaissance, nous avons pu mettre à l'épreuve l'approximation quasi mono-électronique systématiquement utilisée jusqu'alors pour décrire de façon non-perturbative les processus électroniques majoritaires : simple capture et excitation de valence. Enfin, grâce à la prise en compte effective des trois électrons du système, nous avons pu apporter une nouvelle perspective dans la description des processus de capture interne et mis en évidence l'existence de couplages entre voies de réaction de valence et de réaction interne en nous appuyant sur une représentation élémentaire de ces processus par un mécanisme en deux étapes.

Chapitre 5

Diffraction et interférences d'ondes de matière dans la collision $\text{He} + \text{H}_2^+$

5.1 Introduction

L'étude des collisions entre un ion et une molécule diatomique constitue une première étape essentielle dans la compréhension des interactions d'un faisceau de particules lourdes avec des édifices moléculaires plus complexes, par exemple d'intérêt biologique comme l'eau ou les bases constituant l'ADN. Cependant, bien qu'il n'y ait fondamentalement pas de différence entre les approches théoriques appliquées aux collisions ion-atome et aux collisions ion-molécule, l'aspect multi-centrique du potentiel de la cible¹ rend la modélisation de telles collisions bien plus complexe à mettre en œuvre.

Ainsi, les premières études théoriques ont été développées dans le cadre d'approximations à un électron actif, en modélisant la molécule par un atome fictif [119] ou en considérant indépendamment la collision du projectile avec les deux atomes constitutifs de la molécule [120]. Toutefois, des approches plus élaborées, basées sur l'approximation mono-centrique et une description adéquate des états de la molécule sur une base de STO centrées sur l'atome le plus lourd, ont également été développées originellement par Moccia [121] et utilisées pour modéliser des systèmes collisionnels impliquant des molécules polyatomiques [122, 123]. Dans les années 90, l'augmentation des ressources informatiques a permis l'émergence des premières modélisations prenant en compte effectivement le caractère multi-centrique de la cible. Ces approches se basent sur le calcul des surfaces d'énergies potentielles de la molécule tri-atomique (projectile-cible moléculaire diatomique) transitoire et des couplages associés, voir par exemple les travaux de Errea et Riera [57, 124] et, pour le système qui nous intéresse, les travaux de Fur-

1. Nous considérons arbitrairement que la molécule est la cible.

lan, Russek et Bent [125, 126].

Il faut attendre les années 2000, par exemple [43, 54], pour voir apparaître les premières simulations non-perturbatives des collisions ion-molécule basées sur une approche semi-classique et un développement de la fonction d'onde électronique sur une base d'états asymptotiques. Avec succès, ces derniers ont ainsi pu décrire des effets d'orientation et modéliser la double capture dans les collisions $\text{He}^{2+} + \text{H}_2^+$ et $\text{He}^{2+} + \text{H}_2$. L'algorithme informatique et la méthodologie associée qu'ils ont successivement développés ont été étendus au cours de la thèse aux collisions à plus de deux électrons actifs, la puissance des stations de calcul actuelles étant devenue suffisante pour mener à bien de telles simulations dans un temps acceptable.

D'un point de vue expérimental, les techniques COLTRIMS [33] développées dans les années 90 ont aujourd'hui atteint un tel niveau de précision qu'il est devenu possible d'observer des effets d'interférences de particules lourdes au cours de la collision d'un atome avec une molécule. Tout récemment Schmidt *et al* [4, 5] ont ainsi mis en évidence des interférences de type Young dans les sections différentielles associées au processus de transfert d'un électron d'un atome d'hélium vers le premier état triplet (antiliant) $b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma$ de la molécule H_2 dans la collision $\text{He} + \text{H}_2^+$.

Ce phénomène d'interférence, théoriquement prédit par Tuan et Gerjuoy en 1960 [127], peut être décrit par analogie avec l'optique ondulatoire, voir figure 5.1. Les deux atomes constitutifs de la molécule (séparés de quelques unités atomiques) jouent en effet le rôle de deux trous de Young qui diffusent de façon cohérente l'onde incidente associée au projectile (de longueur d'onde $\lambda_D \sim 2\pi/Mv$ soit quelques millièmes d'unités atomiques).

Pour observer de telles interférences, l'orientation de la molécule par rapport au faisceau incident *et* le processus électronique étudié doivent pouvoir être contrôlés. Pour ce faire, les expérimentateurs détectent en coïncidence l'impulsion des ions He^+ – déviés par application d'un champ électrique du reste du faisceau d'hélium – avec les fragments issus de la dissociation de la molécule. Ces fragments sont détectés dans une certaine direction qui correspond à une orientation donnée de la molécule lors de la collision. Leur énergies de libération (*KER* en anglais pour *Kinetic Energy Release*), qui est également mesurée, permet de remonter à l'état dissociatif de la molécule H_2 avant sa fragmentation.

L'étude théorique des phénomènes d'interférences dans les sections différentielles des pro-

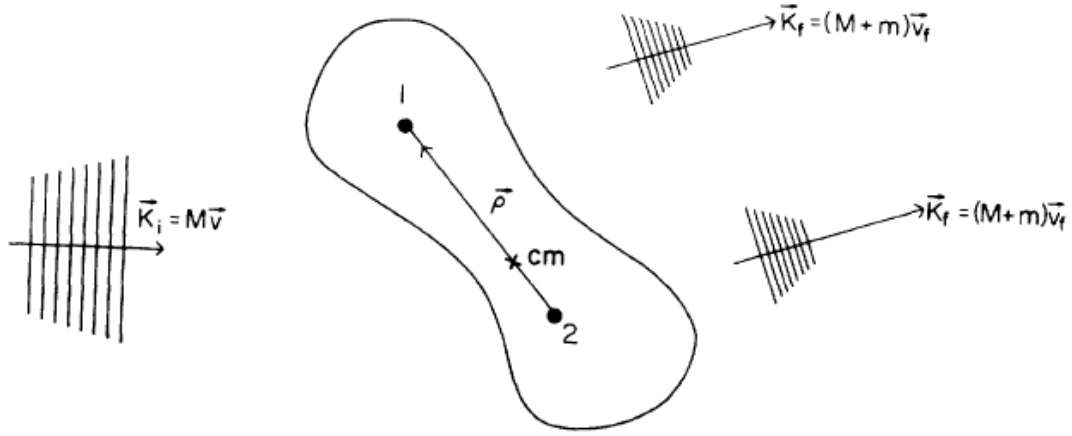
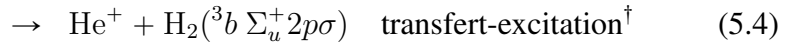
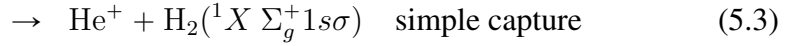
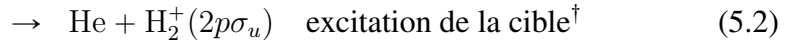
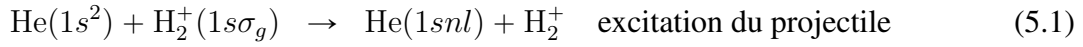


FIGURE 5.1 : Illustration tirée de Wang *et al* [128] de la diffusion d'un ion incident sur une molécule. Les ondes incidente et diffusée sont repérées par les vecteurs impulsion $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$, la différence de phase entre les ondes diffusées par les deux centres de la molécule notés 1 et 2 vaut $(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{\rho}$ où $\vec{\rho}$ est le vecteur reliant l'atome 2 à l'atome 1. M est la masse du projectile, m celle de l'électron.

cessus électroniques survenant lors de collisions ion-molécule a fait l'objet de plusieurs développements basés sur des méthodes perturbatives [128–130] (CDW, OBK, FBA) et limitées aux hautes énergies de collision. Dans ces conditions, les processus électroniques ont efficacement lieu lorsque le projectile est suffisamment proche (moins d'une unité atomique) de l'un ou de l'autre centre de la molécule. L'étude de la collision $\text{He} + \text{H}_2^+$ se situe dans un tout autre contexte : les expériences ont en effet été effectuées à des vitesses intermédiaires (0.5 u.a.) où les processus électroniques de capture ont généralement lieu à des paramètres d'impact typiques de plusieurs unités atomiques. L'analogie avec l'expérience de Young doit être ainsi considérée dans le cas (fictif) où les trous sont de taille comparable, voire plus grande, que la distance les séparant. À notre connaissance, aucun travail théorique adapté au régime des énergies d'impact de l'ordre du keV et prenant en compte les trois électrons actifs du système, n'a encore été réalisé.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les paramètres utilisés lors de nos simulations semi-classiques non-perturbatives tri-électroniques dont la théorie est présentée dans la première partie de ce manuscrit. La procédure d'obtention des sections différentielles (méthode *eikonale*) pour des collisions ion-molécule diatomique sera également introduite. L'étude des processus électroniques survenant lors de la collision $\text{He} + \text{H}_2^+$ sera ensuite présentée en nous intéressant particulièrement aux sections efficaces totales des processus élec-

troniques suivants :



Les processus marqués d'une dague ($\dagger$) correspondent à une excitation ou à une capture vers un état dissociatif de la molécule. Les processus électroniques et l'éventuelle fragmentation de la molécule qui en résulte ont des temps caractéristiques très différents, nous les considérerons donc comme indépendants l'un de l'autre et n'étudierons que les premiers. Nous présenterons finalement les sections efficaces différentielles des processus de simple capture et de capture-dissociation pour une orientation fixe de la molécule. Ces résultats seront directement comparés aux données expérimentales de Schmidt *et al* [4,5], l'analyse étant étendue à plusieurs vitesses, orientations ou distances internucléaires de H_2^+ .

5.2 Mise en œuvre

5.2.1 Paramètres des simulations

Le système $\text{He} + \text{H}_2^+$ de par la nature moléculaire de la cible et de son nombre total d'électrons, nécessite plus que tout autre système étudié lors de cette thèse une vigilance particulière quant au choix de la base utilisée. En effet, l'évaluation d'une intégrale à trois centres et deux électrons nécessitant le calcul d'un nombre important d'intégrales bi-électroniques à deux centres¹, les temps de calculs deviennent extrêmement importants quand le nombre de GTO de base augmente. Nous avons donc choisi de réduire notablement le nombre de GTO à $3s + 2 \times 3p$ sur chacun des trois centres (noyaux) du système collisionnel.

États de la cible moléculaire

Pour des raisons de symétrie évidente, les bases sont identiques sur les deux centres de la molécule. On obtient les états de H_2^+ et H_2 par diagonalisation des Hamiltoniens mono- et bi-

1. Une intégrale bi-électronique à trois centres peut se décomposer comme une combinaison linéaire d'intégrales bi-électroniques à deux centres grâce au théorème du produit gaussien : voir annexe D (page 217) pour l'expression des intégrales à deux centres, voir annexe C du manuscrit de thèse de Nicolas Sisourat pour le calculs des intégrales bi-électroniques à trois centres [43].

électronique associés. Les exposants des GTO ont été optimisés de façon à reproduire les valeurs tabulées des énergies des deux états moléculaires de plus basse énergie : $H_2^+(1s\sigma_g)$ et $H_2^+(2p\sigma_u)$, pour une distance internucléaire $R = 2.0$ u.a. qui correspond à la distance d'équilibre de l'ion dihydrogène. La base de GTO utilisée est présentée en annexe, section C.3 (page 208).

Quelle que soit la distance internucléaire de H_2^+ , nous avons réalisé nos simulations avec la même base de GTO, ceci dans le but de minimiser les erreurs que pourrait introduire l'algorithme d'optimisation que nous utilisons. En effet celui-ci ne garantit pas qu'un état soit de bonne qualité quand son énergie est proche de la valeur attendue. Le critère du *viriel*, sans être infaillible, est un test supplémentaire de la qualité d'un état mais ne peut pas être utilisé dans le cas d'un potentiel non-central et donc *a fortiori* dans le cas d'un potentiel bi-centrique. À cela s'ajoutent les problèmes inhérents à l'utilisation de nombres aléatoires pour la génération des exposants dans l'algorithme génétique que nous avons utilisé. Ces problèmes sont d'autant plus importants que la taille de la base à optimiser est faible, l'algorithme pouvant en effet produire deux bases très différentes avec les mêmes données de départ.

La stratégie de construction des états moléculaires s'apparente à la méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA). Cependant, si l'on décrit bien les états de la molécule par combinaison linéaire de fonctions centrées sur les deux centres atomiques, ces dernières n'ont pas été optimisées sur les états des constituants séparés mais directement sur les énergies de la molécule.

On reporte dans le tableau 5.1 les énergies des premiers états de l'ion et de la molécule dihydrogène calculées à trois distances internucléaires différentes et comparées aux données de référence. On observe – relativement à la taille de la base utilisée – que l'énergie des états de l'ion H_2^+ pour laquelle la base de GTO a été optimisée ($1s\sigma_g$ et $2p\sigma_u$) sont en bon accord avec les énergies tabulées pour les trois distances R simulées : l'erreur absolue commise est de moins de 0.03 u.a., pour une erreur relative inférieure à 3%. L'accord est relativement moins satisfaisant pour les états excités de H_2^+ , ne permettant qu'une description grossière des processus associés. Néanmoins, la contribution de ces derniers s'est montrée faible expérimentalement [131] : l'excitation de la molécule H_2^+ se fait très majoritairement vers l'état $2p\sigma_u$, dissociatif, libérant un proton et un hydrogène dans son état fondamental.

Le choix d'utiliser la même base de GTO quelque soit la distance internucléaire de H_2^+ ou de H_2 peut être discuté à l'aide des courbes d'énergies moléculaires correspondantes, voir figure 5.2. Dans cette dernière, nous avons reporté les courbes d'énergies des deux premiers

		$\text{H}_2^+ (1e)$		$\text{H}_2 (2e)$	
		E_{sim}	E_{tab}	E_{sim}	E_{tab}
$R_m = 1.4 \text{ ua}$	$1s\sigma_g$	-1.2497	-1.2749	$X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma$	-1.8433
	$2p\sigma_u$	-0.5983	-0.6135	$b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma$	-1.4627
	$2p\pi_u$	-0.4397	-0.3972		
	$2s\sigma_g$	-0.3540	-0.2490		
$R_m = 2.0 \text{ ua}$	$1s\sigma_g$	-1.0764	-1.1026	$X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma$	-1.6034
	$2p\sigma_u$	-0.6529	-0.6675	$b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma$	-1.3674
	$2p\pi_u$	-0.4158	-0.4290		
	$2s\sigma_g$	-0.3303	-0.3609		
$R_m = 2.6 \text{ ua}$	$1s\sigma_g$	-0.9590	-0.9746	$X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma$	-1.4430
	$2p\sigma_u$	-0.6810	-0.6946	$b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma$	-1.3123
	$2p\pi_u$	-0.3900	-0.3916		
	$2s\sigma_g$	-0.3134	-0.3226		

TABLE 5.1 : Énergies (en u.a.) des premiers états de H_2^+ (à gauche) et de H_2 (à droite) inclus dans nos simulations pour trois distances internucléaires R_m différentes. Les valeurs E_{tab} sont issues des travaux de référence de Sharp [132].

états de H_2^+ : $1s\sigma_g$ et $2p\sigma_u$, et de H_2 : $X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma$ singulet (abrégé X par la suite) et $b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma$ triplet (abrégé b), et sont comparées aux données de Sharp [132]. Dans la figure 5.2b, on observe que les courbes des états H_2^+ et H_2 issues de nos simulations restent très proches des données de références entre $R_m = 1$ et $R_m = 6$ u.a., ce qui valide notre démarche de construction des états moléculaires. Aux petites distances internucléaires, nos simulations divergent d'avantage des valeurs tabulées. Ce comportement est similaire à celui que l'on obtient avec une méthode de type CLOA avec laquelle on ne peut pas, à $R_m = 0$, reproduire les états de la molécule unifiée (ici l'hélium) avec un jeu identique d'orbitales atomiques sur chaque centre¹. Quand $R_m \rightarrow \infty$, les courbes d'énergie moléculaire convergent vers la valeur asymptotique attendue correspondant à la somme des énergies $E(H(1s))$ des deux constituants de la molécule, valeur non optimisée dans notre procédure et égale à -0.4870 u.a.

La figure 5.2a incluant la répulsion internucléaire nous permet d'apprécier le caractère liant ou non des états mais également de comparer les distances d'équilibre des deux molécules que l'on obtient avec notre base. Ainsi pour H_2 , nous obtenons une distance d'équilibre de 1.45

1. En effet, pour $R_m = 0$, toutes les GTO se retrouve en double et la matrice de recouvrement n'est plus inversible.

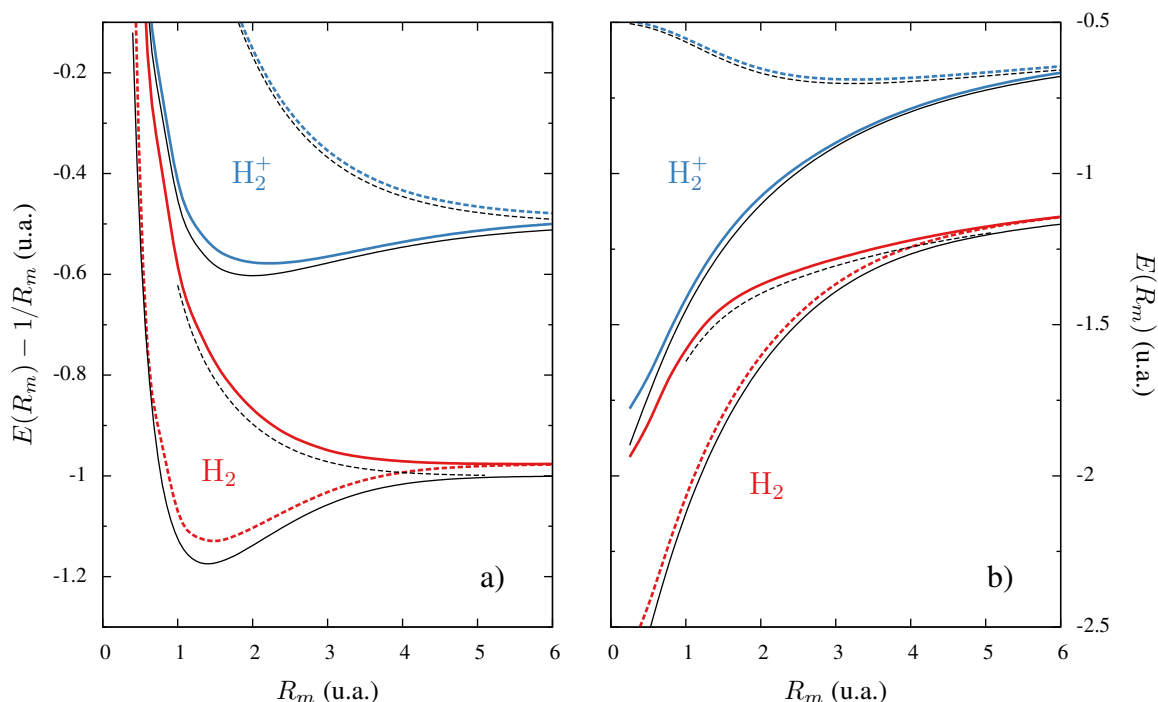


FIGURE 5.2 : Courbes d'énergie moléculaire des premiers états liants et antiliants de H_2^+ et H_2 tirés des travaux de Sharp [132] (noir, trait fin) et obtenus avec la base de fonctions gaussiennes définis en annexe C.3 (page 208) (couleur, trait épais) : — $H_2^+(1s\sigma_g)$, — $H_2^+(2p\sigma_u)$, — $H_2(X^1\Sigma_g^+1s\sigma)$, - - $H_2(b^3\Sigma_u^+2p\sigma)$. La figure (b) n'inclut pas la répulsion internucléaire.

u.a. qui, comparée à la valeur attendue de 1.4 u.a., est très satisfaisante. La distance d'équilibre obtenue pour l'ion moléculaire H_2^+ est d'environ 2.3 u.a. supérieure à la valeur exacte de 2 u.a. ; ce désaccord est à relativiser compte tenu de la faible profondeur du puits de potentiel. Dans la suite, sauf lorsque la distance internucléaire est explicitement contrôlée, la cible moléculaire sera modélisée à sa distance d'équilibre théorique $R_{eq} = 2$ u.a. et non celle déterminée par le calcul des courbes d'énergie moléculaire.

États du projectile

L'optimisation de la base sur le centre hélium a été effectuée sur l'énergie et le *viriel* des états $1s$, $2s$ et $2p$ de He^+ : les exposants des GTO de base sont reportés dans le tableau C.4 (page 205). Dans le tableau 5.2, nous présentons la valeur des énergies des premiers états de He^+ et He obtenus avec cette base. Les énergies des états mono-électroniques sont en bon accord avec les valeurs attendues (erreur relative d'environ 2%). En revanche, les énergies de He s'écartent davantage des valeurs tabulées avec une surestimation d'environ 0.1 u.a. soit 5 % de différence

He^+			He		
	E_{sim}	E_{exacte}		E_{sim}	E_{tab}
$1s$	-1.9513	-2.0000	$^1S\ 1s^2$	-2.7774	-2.9036
$2s$	-0.4942	-0.5000	$^3P\ 1s2s$	-2.0741	-2.1752
$2p$	-0.4908	-0.5000	$^1S\ 1s2s$	-1.9202	-2.1459
			$^3S\ 1s2p$	-2.0069	-2.1331
			$^1S\ 1s2p$	-1.9715	-2.1238

TABLE 5.2 : Énergies (en u.a.) des premiers états de He^+ et He inclus dans nos simulations, les valeurs E_{tab} sont les valeurs de référence données par Moore [72, 133].

relative, l'état $^1S\ 1s2s$ étant le moins bien décrit avec une erreur relative commise d'environ 10 %. Ces différences notables sont évidemment la conséquence du nombre très réduit de GTO utilisées pour les décrire, cette restriction étant nécessaire pour permettre la réalisation de nos calculs *close-coupling* à trois électrons actifs dans un temps compatible avec ce travail de thèse.

États tri-électroniques bi-centrés inclus dans les simulations

Avec 9 GTO centrées sur chacun des trois centres du système, les états bi-centrés $\text{H}_2^+ + \text{He}$ et $\text{H}_2 + \text{He}^+$ obtenus par diagonalisation sont au nombre de 4374. Dans l'objectif de diminuer les temps de calcul, on écarte de la résolution temporelle des équations couplées tous les états d'énergies supérieures à -2 u.a. Ce *cut-off* ramène le nombre d'états actifs inclus dans la simulation à environ 330 (ce nombre varie de quelque unités suivant la distance internucléaire considérée pour H_2^+). Parmi ces états, quatre d'entre eux sont majoritairement peuplés après la collision, outre l'état initial $\text{H}_2^+(1s\sigma_g) + ^1\text{He}(1s^2)$, il s'agit des deux états de capture $^1\text{H}_2(X) + \text{He}^+(1s)$, $^3\text{H}_2(b) + \text{He}^+(1s)$, et de l'état associé à l'excitation de la cible $\text{H}_2^+(2p\sigma_u) + ^1\text{He}(1s^2)$. Ces trois derniers représentent ainsi majoritairement les voies de simple capture, de transfert-excitation et d'excitation de la cible respectivement.

La figure 5.3 présente le spectre en énergie des états inclus dans nos simulations et dont l'énergie est inférieure à -3 u.a. : les quatre principaux états mentionnés ci-dessus y sont représentés en traits épais. Suivant la valeur de la distance internucléaire, l'état initial est toujours l'état de plus faible énergie mais la hiérarchie des trois autres états principaux varie. Ceci laisse présager d'une dynamique électronique différente selon la valeur de la distance internucléaire de H_2^+ et l'on peut donc s'attendre à des profils de sections efficaces différentielles différents selon R_m . L'ensemble des autres états, parce qu'ils ne décrivent qu'incorrectement les états

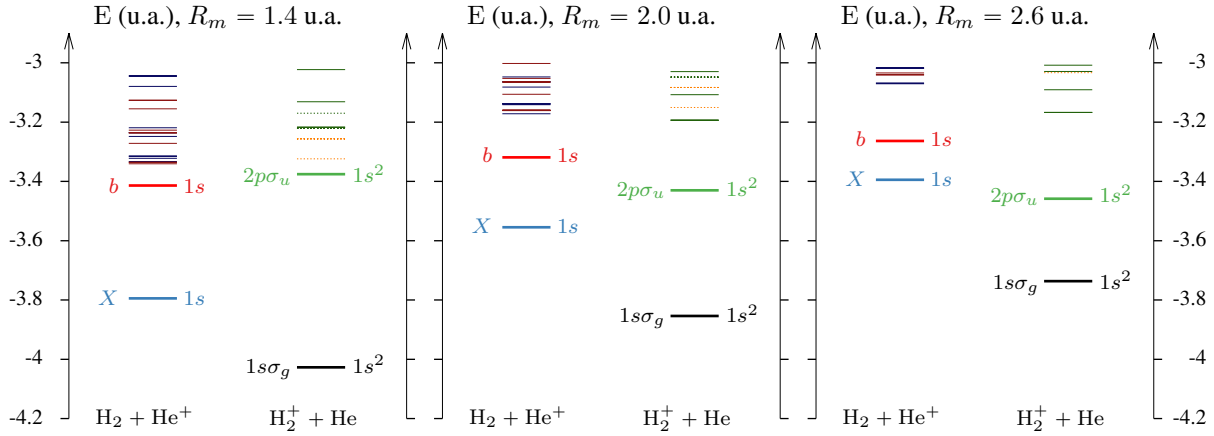


FIGURE 5.3 : Spectre en énergie des états tri-électroniques de multiplicité globale doublet inclus dans nos simulations. Les quatre états principalement peuplés sont représentés en traits épais et leur configuration électronique est précisée : — $^1\text{H}_2(X) + \text{He}^+(1s)$, — $^3\text{H}_2(b) + \text{He}^+(1s)$, — $\text{H}_2^+(1s\sigma_g) + ^1\text{He}(1s^2)$, — $\text{H}_2^+(2p\sigma_u) + ^1\text{He}(1s^2)$, les états « absorbeurs de probabilités » sont représentés en traits fins : — $^1\text{H}_2^* + \text{He}^+(1s)$, — $^3\text{H}_2^* + \text{He}^+(1s)$, — $\text{H}_2^{+*} + ^1\text{He}(1s^2)$, $\text{H}_2^+(1s\sigma_g) + ^1\text{He}^*$, $\text{H}_2^+(1s\sigma_g) + ^3\text{He}^*$

excités des différents partenaires isolés, sont considérés comme absorbeurs de probabilité. À l'exception du processus d'excitation de l'hélium pour lequel des résultats expérimentaux sont disponibles, ils ne seront pas exploités par la suite.

5.2.2 Obtention des sections efficaces totales

La détermination des sections efficaces totales se base sur les approximations habituelles [54, 57], déjà présentées dans le chapitre 1.4 (page 27), à savoir :

- La molécule est considérée à sa distance d'équilibre, $R_{eq} = 2.0$ u.a.
- L'isotropie d'orientation de la molécule par rapport au faisceau incident est prise en compte en moyennant les sections efficaces sur trois orientations caractéristiques : $(\varphi_b = 0, \varphi_m = 0)$, $(\varphi_b = 0, \varphi_m = \pi/2)$ et $(\varphi_b = \pi/2, \varphi_m = \pi/2)$.

D'après les tests effectués par Jérémie Caillat [54] sur les collisions $\text{He}^{2+} + \text{H}_2^+$ et $\text{Ar}^{2+} + \text{H}_2^+$ à des vitesses similaires, l'erreur relative commise par la seconde approximation ne dépasse pas 5 %. Au contraire, la première approximation, compte tenu des difficultés inhérentes à la préparation de H_2^+ dans son état fondamental, sera la source principale des désaccords observés avec d'éventuels futurs résultats expérimentaux ¹.

¹. A notre connaissance, il n'y a pas de sections efficaces totales expérimentales disponibles pour ce système de collision.

5.2.3 Obtention des sections efficaces différentielles

À l'instar des expériences de Schmidt *et al* [4, 5], nous nous sommes placés dans des conditions telles que l'orientation de la molécule par rapport au faisceau d'hélium Φ_m , et la distance internucléaire initiale de la molécule R_m soient connus. Dans un souci de cohérence avec la représentation choisie par les expérimentateurs, nous présenterons les sections efficaces différentielles en fonction des coordonnées de l'impulsion transverse $\vec{k}_\perp$ du noyau hélium après sa diffusion sur la molécule cible exprimé dans le référentiel du laboratoire¹. Le changement de coordonnées $(\theta_L, \varphi_L) \rightarrow (k_x, k_y)$, voir figure 5.4, est effectué par les relations

$$k_x = m_{\text{He}}v \sin(\theta_L) \cos(\varphi_L) \quad \text{et} \quad k_y = m_{\text{He}}v \sin(\theta_L) \sin(\varphi_L). \quad (5.5)$$

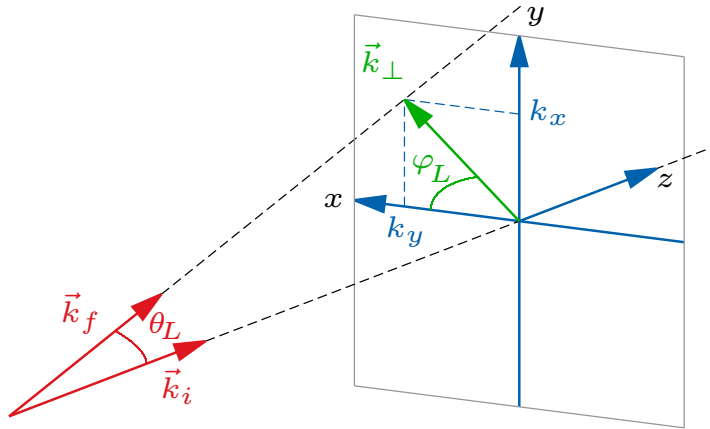


FIGURE 5.4 : Définition des coordonnées cartésiennes (k_x, k_y) du vecteur impulsion transverse $\vec{k}_\perp$ dans le référentiel du laboratoire en fonction des angles de diffusion (θ_L, φ_L) et des vecteurs impulsions initial et après collision : $\vec{k}_i, \vec{k}_f$.

Dans l'approximation des petits angles de diffusion, les sections efficaces différentielles associées au processus $I \rightarrow F$ s'expriment dans le référentiel du laboratoire

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_F(\theta, \varphi_L)|^2, \quad (5.6)$$

$$f_F(\theta, \varphi_L) = -i \frac{m_{\text{He}}v}{2\pi} \int_0^\infty b \, db \int_0^{2\pi} d\varphi_b \, e^{-i\{2m_{\text{He}}vb \sin(\theta/2) \cos(\varphi_L - \varphi_b) + \Phi_{\text{TP}}(\Phi_b)\}} a_F(b, \varphi_b), \quad (5.7)$$

1. Le référentiel du laboratoire est considéré comme celui où la molécule est initialement immobile, le centre de masse de celle-ci définissant l'origine du repère.

et se réécrivent en coordonnées cartésiennes après le changement de variable $(b, \varphi_b) \rightarrow (b_x, b_y)$,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_F(k_x, k_y)|^2, \quad (5.8)$$

$$f_F(k_x, k_y) = -i \frac{m_{\text{He}} v}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} db_x \int_{-\infty}^{+\infty} db_y e^{-i(k_x b_x + k_y b_y)} e^{-i\Phi_{\text{TP}}(b_x, b_y)} a_F(b_x, b_y) \quad (5.9)$$

avec

$$\Phi_{\text{TP}}(b_x, b_y) = -\frac{2}{v} (\ln[(b_x - \frac{1}{2} \cos \varphi_m)^2 + b_y^2] + \ln[(b_x + \frac{1}{2} \cos \varphi_m)^2 + b_y^2]). \quad (5.10)$$

Dans un premier temps, les amplitudes de probabilité a sont déterminées en coordonnées polaires (b, φ_b) sur une dizaine d'orientation comprises entre $\varphi_b = 0^\circ$ et 90° (les autres étant déduites par symétrie) et pour 80 valeurs du paramètre d'impact¹ b compris entre 0 et 8 u.a. Ces simulations demandent une à trois semaines de temps de calcul sur les stations disponibles au laboratoire (12 et 32 cœurs). Les amplitudes de diffusion (équation 5.9) sont ensuite évaluées numériquement par un programme annexe au code de collision, les amplitudes a étant interpolées sur une grille bidimensionnelle (b_x, b_y) de pas constant. Les intégrations successives sont ensuite effectuées par la méthode de Simpson.

5.3 Étude des sections efficaces totales

5.3.1 Présentation générale des processus électroniques

Nous reportons dans la figure 5.5, les sections efficaces totales des processus électroniques de transfert électronique vers les états X et b de H_2 , d'excitation de H_2^+ vers l'état $2p\sigma_u$ et d'excitation de l'hélium vers les états $\text{He}(1s2l)$. Aux énergies inférieures à 1 keV/u, le processus électronique majoritaire est l'excitation de la molécule H_2^+ (l'hélium restant dans son état fondamental), ce qui conduit à sa fragmentation en un proton et un hydrogène. Ce processus reste relativement constant dans la gamme de vitesse étudiée avec des sections efficaces s'établissant entre 0.4 et $2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Le maximum de section efficace est atteint vers 200 keV/u et décroît au delà.

Le processus de capture électronique vers $\text{H}_2(X)$ augmente avec l'énergie de la collision et atteint un maximum vers 20 keV/u en accord avec le critère du *velocity-matching* qui prédit un

1. Pour faire converger numériquement le calcul des intégrales 5.9, il est nécessaire d'avoir une grille fine en b (et une procédure d'interpolation), l'intégrant oscillant de façon significative. Cette démarche n'est pas nécessaire pour l'obtention des sections efficaces totales.

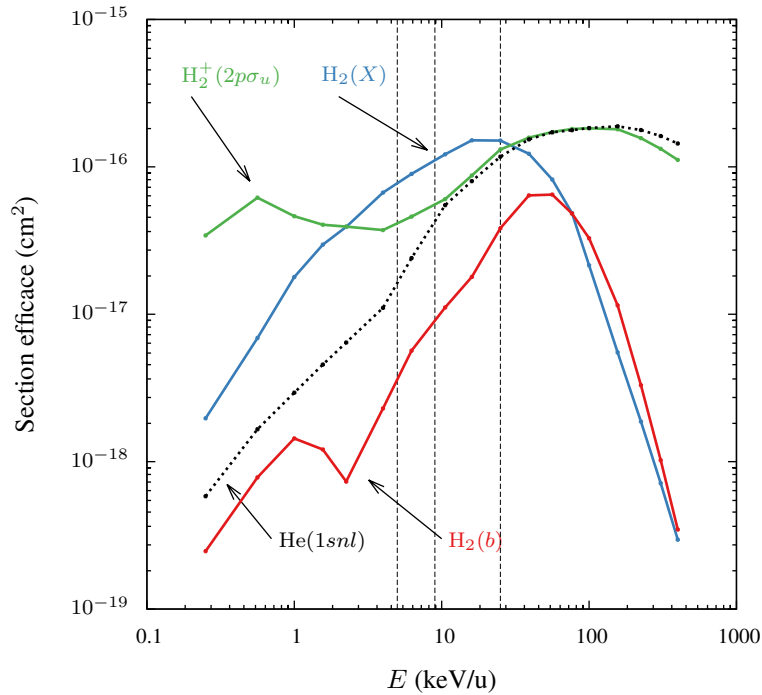


FIGURE 5.5 : Sections efficaces totales des processus électronique majoritaires : — excitation de H_2^+ vers l'état $2p\sigma_u$, — capture électronique vers $\text{H}_2(X)$, — capture électronique vers $\text{H}_2(b)$, excitation de l'hélium vers les états $\text{He}(1snl)$. Les traits pointillés verticaux repèrent les énergies pour lesquelles les sections efficaces différentielles seront étudiées.

maximum à environ 15 keV/u pour un ΔE de 0.3 u.a. Ce dernier processus est dominant pour des énergies comprises entre 2.5 et 30 keV/u.

La section efficace de capture vers l'état b de H_2 reste au moins un ordre de grandeur inférieure aux sections de capture vers X jusqu'à environ 50 keV/u où elle est alors maximum, en accord avec le critère du *velocity matching* donnant un maximum à environ 30 keV/u. On observe aux alentours de 1 keV/u un maximum local de section efficace pour la capture vers b qui n'est pas sans rappeler le comportement des sections efficaces de capture interne dans la collision proton - lithium. Par analogie au mécanisme en deux étapes développé dans le chapitre précédent, nous pouvons envisager une transition du système qui s'effectuerait dans un premier temps via l'excitation de H_2^+ vers l'état $2p\sigma_u$ (très probable à ces vitesses) puis, dans un second temps, par la capture d'un électron de l'hélium (constituant l'étape limitante). Pour ces faibles vitesses, la détermination des surfaces d'énergie potentielle de la molécule transitoire HeH_2^+ permettrait de mettre en évidence les transitions probablement effectuée par le système et ainsi de confirmer ou infirmer l'implication des voies d'excitation de H_2^+ dans les processus de capture vers $\text{H}_2(b)$.

Au delà de 100 keV/u, on observe que les deux processus de capture vers X et b sont comparables. À ces vitesses, supérieures à la vitesse classique de l'électron dans l'orbitale $H(1s)$, les processus de capture prennent place essentiellement à faibles paramètres d'impact, de telle sorte que le projectile « voit » la molécule comme deux atomes indépendants (H_A et H_B), le caractère moléculaire liant ou antiliant des états X et b devenant alors non pertinent. Dans ces conditions, il est justifié de considérer que la dynamique collisionnelle est la même dans le cas où l'on considère la capture vers l'état X ou vers l'état b , ceux-ci étant construits par CLOA avec les mêmes orbitales atomiques. Cependant, ce raisonnement ne prend pas en compte plusieurs paramètres qui demeurent importants, même aux énergies de collision considérées :

- (i) le critère énergétique (plus la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial est élevé, plus faible seront les sections efficaces associées) : $\Delta E_b - \Delta E_X \sim 0.2$ u.a. ce qui joue en la défaveur de la capture vers b .
- (ii) la propension d'un système doublet à créer d'avantage de sous-symétrie triplet : $|H_A(1s)H_B(1s)\rangle - |H_A(1s)H_B(1s)\rangle$ que singulet : $|H_A(1s)H_B(1s)\rangle + |H_A(1s)H_B(1s)\rangle$, critère jouant en la faveur de la capture vers b .

Il est difficile de commenter davantage la similitude des deux processus de capture à haute vitesse compte tenu de la complexité des différents facteurs impliqués. Dans la suite, nous concentrerons notre attention sur le régime intermédiaire, compris entre 5 et 30 keV/u où les sections des deux processus sont distinctes.

Par ailleurs, le processus d'excitation de l'hélium augmente de façon quasi monotone avec l'énergie de la collision. Alors que celui-ci est négligeable pour des énergies inférieures à 5 keV/u, il devient majoritaire, avec le processus d'excitation de H_2^+ , vers 50 keV/u. La comparaison de ces deux processus revêt un intérêt particulier car elle met en évidence la compétition entre deux paramètres qui contrôlent les processus d'excitation : la force de la perturbation et l'aspect énergétique. D'une part, la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial est plus forte (d'un facteur 2 environ) dans le cas de l'excitation de He par rapport à l'excitation de H_2^+ : ce dernier processus est donc énergiquement favorisé. D'autre part, la perturbation ressentie par la molécule : une charge de $Z = 2$ écrantée par deux électrons, est plus faible que celle ressentie par l'hélium : deux charges de $Z = 1$ écrantées par un seul électron. On observe qu'à faible énergie d'impact et jusqu'à 10 keV/u, le critère énergétique est clairement favorisé. Entre 10 et 100 keV/u, les deux processus ont des sections efficaces tout-à-fait semblables et au delà, l'excitation de l'hélium semble devenir le processus majoritaire. Le comportement observé dans la zone intermédiaire est particulièrement remarquable. Notons, qu'il n'est pas la signature d'un

processus d'excitation mutuelle des deux partenaires : $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{He}^* + \text{H}_2^{+*}$ – contribuant à l'excitation de la cible comme du projectile – qui n'est pas comptabilisé dans le calcul des sections efficaces¹. Ce phénomène de compétition, s'il s'avère être reproductible dans d'autres systèmes de collision, pourrait faire l'objet d'une étude intéressante que nous n'avons pas pu conduire ici étant données les limites de notre simulation, notamment quant à la description des états d'excitation de l'hélium.

5.3.2 Excitation de l'hélium

Nous avons choisi de présenter les résultats pour l'excitation de l'hélium malgré la faible qualité des états associés. En effet, ce processus est le seul pour lequel nous avons pu trouver des résultats expérimentaux dans la littérature. Les données que nous avons utilisées sont issues des travaux de Van den Bos *et al* [134], ces auteurs ayant déterminé les sections efficaces de simple excitation vers les états singulet et triplet de $\text{He}(1snl)$ pour $n = 3$ à 5. La technique expérimentale utilisée se basait sur la détection de la lumière visible émise lors de la désexcitation de l'hélium et n'a pas permis de déterminer les sections efficaces d'excitation de l'hélium vers les états de $n = 2$.

Pour approcher les sections efficaces d'excitation vers $\text{He}(1s2l)$, nous avons extrapolé les données expérimentales disponibles pour $n = 3, 4, 5$ au point $n = 2$. Cette méthode, empruntée des travaux de Furlan et Russek [126], est justifiée par l'existence d'une loi d'échelle, déterminée par Janev [135], dans les sections efficaces d'excitation état-à-état σ_n :

$$\sigma_n(E) = n^{-3} \Xi(E) , \quad (5.11)$$

où E est l'énergie de la collision, n le nombre quantique principal de l'état excité et Ξ une fonction indépendant de n . Cette loi d'échelle se vérifie lorsque les effets de la corrélation électronique sont faibles et que n est élevé. Dans notre cas, la loi ne semble vérifiée que pour $n = 4$ et $n = 5$ où nous avons effectivement $\sigma_4/\sigma_5 \sim (5/4)^3 \sim 2$ pour l'ensemble des énergies considérées. Dans la figure 5.6, nous reportons les résultats de l'extrapolation pour quelques points expérimentaux de Van den Bos *et al* [134]. On observe une nette déviation par rapport à la loi d'échelle attendue : les droites tracées entre les points $n = 3$ et $n = 5$ n'ont pas une pente commune pour les six valeurs d'énergies considérées, les points $n = 5$ étant systématiquement au dessus des droites de référence. Les résultats que nous déterminons avec cette technique ne

1. Du reste, les sections totales associées au processus d'excitation mutuelle sont négligeables dans nos simulations et pour ces vitesses.

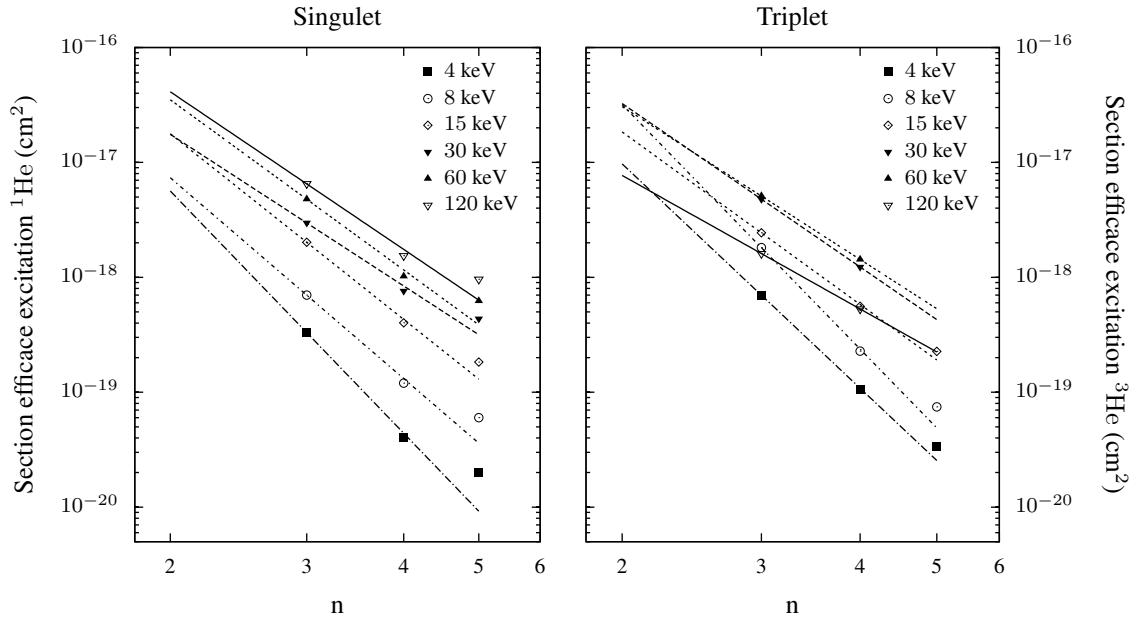


FIGURE 5.6 : Sections efficaces expérimentales d'excitation simple de l'hélium vers les états de nombre quantique principal n singulets (gauche) et triplets (droite) obtenues par Van denBos *et al* [134]. Les droites correspondent à un ajustement des points expérimentaux selon la loi $\sigma_n \propto n^a$.

peuvent donc être considérés que comme une sous-estimation de la valeur réelle des sections du processus recherché.

Dans la figure 5.7, nous reportons la comparaison des résultats expérimentaux extrapolés à nos simulations pour l'excitation de l'hélium vers les états $^1\text{He}(1snl)$ (vert) et $^3\text{He}(1snl)$ (orange). On observe un désaccord quantitatif important entre les deux séries de données. En dessous de 5 keV/u, les résultats expérimentaux sont supérieurs aux simulations alors même que l'extrapolation conduit à une sous-estimation des sections efficaces. Il est donc envisageable que nos simulations soient erronées à basse énergie, certainement en raison du nombre limité d'états inclus dans nos bases. Au dessus de 5 keV/u, nous décrivons correctement le comportement qualitatif des deux processus : la contribution singulet ne fait qu'augmenter quand la contribution triplet atteint un maximum vers 20 keV/u expérimentalement (40 keV/u théoriquement) et chute brutalement au delà.

Ce dernier constat illustre le rôle du processus d'échange de spin que nous avons déjà rencontré dans la description des processus internes lors de la collision proton-lithium. Á basse énergie, on observe que l'échange de spin, compte tenu des faibles probabilités d'excitation, ne constitue pas un « facteur limitant » malgré les étapes intermédiaires supplémentaires qu'il introduit dans les mécanismes de transition (voir 4.5.2). C'est en fait l'argument énergétique qui prévaut : les états triplet de l'hélium qui sont de plus basse énergie que les états singulet

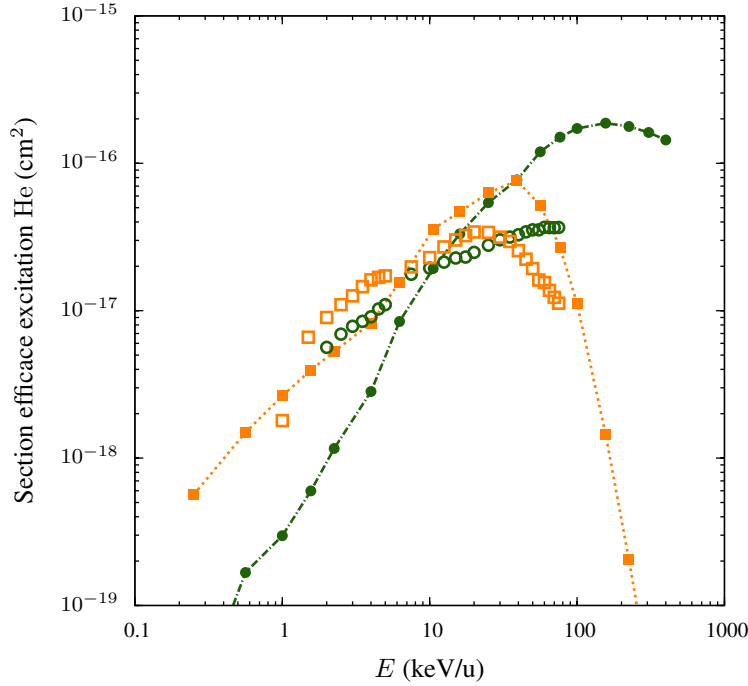


FIGURE 5.7 : Sections efficaces totales d'excitation de l'hélium vers les états $^1\text{He}^*$ singulets et $^3\text{He}^*$ triplets. Simulations : $\cdots\bullet$ états singulets, $\cdots\square$ états triplets. Les résultats expérimentaux ($\circ$ singulet, $\square$ triplet) sont déterminés par extrapolation des données de Van den Bos *et al* [134].

sont plus peuplés. À haute énergie, les transitions vers les états triplet déclinent brutalement par rapport à l'excitation vers les états singulets malgré la propension d'un système de symétrie globale doublet à peupler d'avantage les états de sous symétrie triplet par rapport aux états singulets. Ceci peut être interprété comme une conséquence de la chute des processus de transfert de charge si l'on se représente l'excitation vers ^3He comme la succession de deux processus de transfert de charge successifs



On note à juste titre que la décroissance de la contribution triplet à l'excitation (2 décades tous les 100 keV/u dans nos calculs) est deux fois plus rapide que la décroissance des processus de capture (1 décade par 100 keV/u), constituant un argument en faveur du mécanisme de l'équation 5.12 si l'on considère que les deux étapes sont tout aussi probables. Remarquons que c'est seulement dans une approche tri-électronique non perturbative comme la nôtre que l'on peut observer un processus comme celui-ci.

5.4 Analogies et différences avec l'expérience des trous de Young

Dans les deux sections suivantes, nous nous intéresserons à l'étude des sections efficaces différentielles des processus de capture électronique vers les deux premiers états, liant et anti-liant, de la molécule H_2 et c'est particulièrement sur les effets d'interférences que concentrerons notre étude. Dans un premier temps, nous rappelons quelques éléments d'optique physique qui vont nous être utiles pour l'exploitation de nos résultats. Les analogies et différences avec l'expérience des trous de Young seront discutées et finalement, nous présenterons et discuterons nos résultats à la lumière des données expérimentales présentées dans Schmidt *et al* [4].

5.4.1 Rappels d'optique ondulatoire

Dans la célèbre expérience de Young (figure 5.8), un faisceau de lumière est envoyé sur un écran percé de deux trous circulaires de rayon l séparés d'une distance d . Le profil d'intensité lumineuse, observable sur un deuxième écran, présente une alternance de franges sombres et lumineuses. Dans le cas où la source primaire et le point d'observation sont infiniment éloignés de l'objet diffractant, la description des interférences de Young s'inscrit dans le cadre général de la diffraction en champ lointain ou diffraction de Fraunhofer. L'amplitude du champ électrique dans la direction du vecteur d'onde $\vec{k}_f$, ne dépendant que de ses composantes transverses k_x et k_y (figure 5.4), est alors proportionnelle à la transformée de Fourier du facteur de transmission $t(X, Y)$ de l'objet diffractant, c'est-à-dire du profil d'opacité de l'écran troué

$$E(k_x, k_y) \propto \int dX \int dY t(X, Y) e^{-i(k_x X + k_y Y)} . \quad (5.13)$$

Dans l'approximation de champ lointain $D \gg l^2/\lambda$, λ est la longueur d'onde de la lumière utilisée, le profil d'intensité $I = |E|^2$ représenté dans l'espace conjugué (k_x, k_y) est équivalent à une représentation dans l'espace direct (x, y) , on a en effet (voir figure 5.4 et 5.8)

$$x/D \sim \sin(\theta) = k_x/k \quad \text{avec} \quad k = 2\pi/\lambda . \quad (5.14)$$

Dans la figure 5.9, on reporte le profil d'intensité lumineuse obtenu pour trois expériences de trous de Young distinctes pour lesquelles $d = 2\lambda$ et $l = 0.2\lambda, 0.5\lambda$ et λ : il y apparaît deux structures oscillantes distinctes, l'une verticale et l'autre à symétrie cylindrique. La première constitue le phénomène d'interférence à proprement parler, l'interfrange δ_k défini comme la

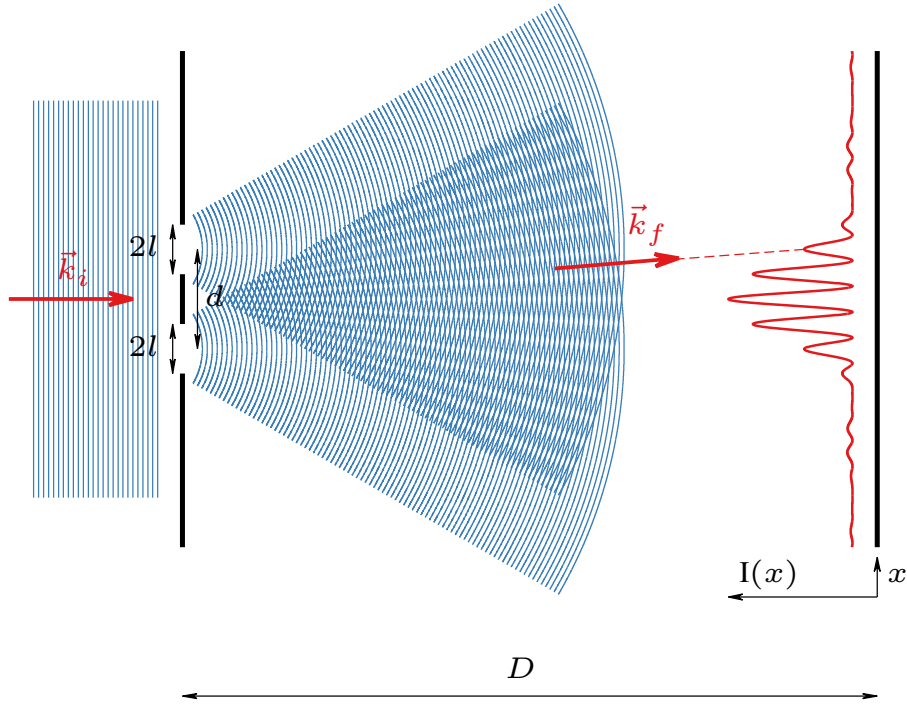


FIGURE 5.8 : Illustration de l'expérience des trous de Young, les ondes émises de façon cohérente par les deux ouvertures interfèrent entre elles. Ces interférences se manifestent sur un écran éloigné par l'alternance de franges sombres et lumineuses.

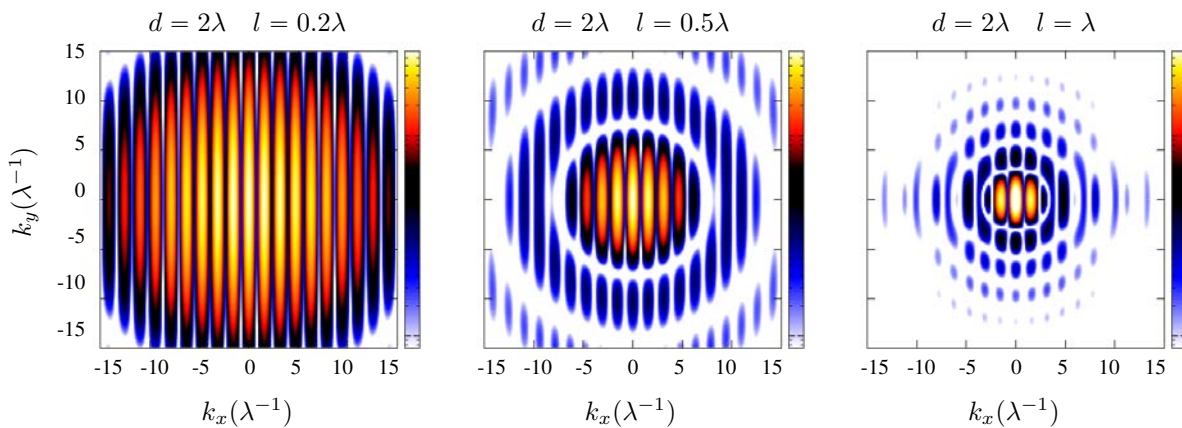


FIGURE 5.9 : Profil d'intensité lumineuse après traversée de trous de Young. La distance entre les trous d vaut $2 \times \lambda$, et de gauche à droite, la taille des trous augmente : $l = 0.2 \times \lambda$, $0.5 \times \lambda$, λ . L'intensité est représentée en échelle logarithmique, un facteur de saturation s étant appliqué de telle sorte que le maximum d'intensité corresponde à 700 unité arbitraire. De gauche à droite, s décroît (l'intensité est donc maximum sur la figure de droite).

distance séparant deux maxima ou deux minima successifs vaut dans l'espace conjugué

$$\delta_k = \frac{\pi}{d}. \quad (5.15)$$

La seconde structure apparaît suite à la diffraction de l'onde incidente sur chaque trou, formant ce que l'on appelle une tâche d'Airy. Les zéros successifs¹ de cette structure, que l'on appelle « annulations d'Airy », sont donnés approximativement par :

$$k_{\perp} = \frac{3.83}{l}, \quad \frac{7.02}{l}, \quad \frac{10.17}{l}, \quad \frac{13.32}{l}, \quad \frac{16.47}{l} \dots \quad (5.16)$$

Le rapport $d/2l$ conditionne donc la déformation de la figure d'interférences due au phénomène de diffraction. Quand le rapport vaut 1, les deux trous sont tangents, les structures d'interférences sont toujours présentes (figure 5.9 droite) mais la distorsion introduite par la diffraction est telle que certaines franges se dédoublent (à $k_x \pm 4\lambda^{-1}$), de telle sorte que là où devrait se trouver un maximum, est présent un minimum.

5.4.2 Analogie avec l'expérience des trous de Young

La situation physique qui nous intéresse correspond à la diffraction en champ lointain (analogue à l'approximation des petits angles de diffusion) de la fonction d'onde totale du système $(\text{He} + \text{H}_2)^+$ pris dans l'état électronique $\text{He}^+ + \text{H}_2(X \text{ ou } b)$ par les deux centres de la molécule cible (jouant le rôle des trous de Young). L'observable n'est alors plus l'intensité lumineuse, module carré du champ électrique, mais la section efficace différentielle d'un processus électronique donné, module au carré de l'amplitude de diffusion idoine. Ces dernières s'expriment en fonction des coordonnées transverses de l'impulsion du projectile (k_x, k_y) par les relations :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_F(k_x, k_y)|^2, \quad (5.17)$$

$$f_F(k_x, k_y) = -i \frac{m_{\text{He}} v}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} db_x \int_{-\infty}^{+\infty} db_y e^{-i(k_x b_x + k_y b_y)} e^{-i\Phi_{\text{TF}}(b_x, b_y)} a_F(b_x, b_y). \quad (5.18)$$

Fondamentalement, notre situation et l'expérience optique des trous de Young sont très différentes, mais leurs observables respectives obéissent aux mêmes équations, 5.13 et 5.18. On s'attend donc à ce que les sections efficaces différentielles des processus d'intérêt présentent des profils similaires à ceux de la figure 5.9. À toutes fins utiles, nous reportons dans le tableau 5.3 les grandeurs physiques analogues des deux expériences.

1. Les annulations d'Airy sont données par les zéros de la fonction de Bessel $J_1(x)$ et n'ont pas d'expression analytique.

Trous de Young	Processus $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{He}^+ + \text{H}_2(X/b)$
objet diffracté :	
photons	ondes de matière
longueur d'onde de la lumière λ	longueur d'onde de de Broglie $\lambda_D = 2\pi/\mu v$
objet diffractant :	
écran opaque percé (macroscopique)	molécule H_2 (microscopique)
facteur de transmission $t(X, Y)$	amplitude de probabilité $a(b_x, b_y) e^{-i\Phi_{\text{TP}}(b_x, b_y)}$
distance des trous de Young $d \sim 10^{-3}$ m	distance internucléaire $R_m \sim 10^{-10}$ m
largeur des trous de Young $l \sim 10^{-4}$ m	zone d'interaction efficace $a \sim 10^{-10}$ m
observables :	
amplitude du champ électrique E	amplitude de diffusion f
intensité lumineuse $I = E ^2$	sections efficaces différentielles $d\sigma/d\Omega = f ^2$

TABLE 5.3 : Grandeurs physiques analogues dans l'expérience des trous de Young et dans la collision $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{He}^+ + \text{H}_2$

5.4.3 Rôle de la diffraction

La diffraction est le phénomène général résultant de la diffusion d'une onde par un obstacle. En optique physique, c'est le principe d'Huygens-Fresnel ¹ qui est à l'origine de la diffusion. Pour les collisions atomiques et moléculaires, la diffusion est une conséquence – complexe – de la variation de l'ensemble des interactions coulombiennes ² au cours de la rencontre des deux partenaires.

Les phénomènes de diffraction dans les collisions ion-atome sont observés et discutés depuis les années 2000, notamment par Andersen *et al* [50, 51] qui ont étudié les sections efficaces différentielles de transfert de charge lors de la collision $\text{Li}^+ + \text{Na}$. Les auteurs ont montré que les structures circulaires observées dans les sections efficaces sont analogues à celle observées lors de la diffraction d'une onde lumineuse par une ouverture circulaire. En utilisant les relations donnant les annulations d'Airy, ils ont évalué la taille caractéristique de ces trous à quelques unités atomiques, en correspondance avec la distance caractéristique de transition des processus de capture électronique. Leur analyse justifie donc l'utilisation du profil de probabilité pour l'exploitation de la section efficace différentielle associée. Le profil $P(b_x, b_y)$, bien qu'il ne soit pas l'analogie formel du facteur de transmission $t(X, Y)$ permet une analyse bien plus simple

1. Ce principe considère qu'une onde avance de proche en proche : un front d'onde est constitué de multiples sources secondaires émettant à leur tour une onde sphérique de même amplitude et de même phase que la source primaire.

2. L'ensemble des interactions coulombiennes comprennent : les répulsions « noyau-noyau » et « électron-électron » ainsi que l'attraction « électrons-noyau ».

que le profil d'amplitude de transition $a(b_x, b_y) e^{-i\Phi_{TP}}$, celui-ci étant une grandeur complexe (au sens mathématique du terme) et présentant de forte structure oscillante.

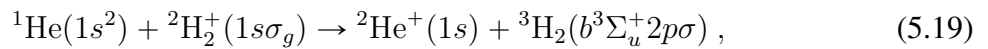
5.5 Étude des sections efficaces différentielles

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons nos résultats sous la forme de carte thermographique (*heat map*). Cette représentation permettant une analyse rapide mais aussi qualitative de résultats 3D peut poser des problèmes de versatilité, les informations affichées pouvant varier selon le code de couleur utilisé. Ces problèmes peuvent être particulièrement amplifiés par l'utilisation d'une échelle logarithmique. Pour garantir l'objectivité de nos résultats, nous avons choisi de les représenter dans les conditions expérimentales en reproduisant au mieux l'échelle de couleur utilisée par les expérimentateurs [4] et dont les résultats seront comparés aux nôtres le cas échéant. L'échelle de couleur choisie s'étend sur trois ordres de grandeur de 0.7 à 700 (unité arbitraire) et un facteur de saturation s devra donc être appliqué aux sections efficaces différentielles simulées, sa valeur étant ajustée pour optimiser la visualisation des résultats.

5.5.1 Capture vers $H_2(b)$ à $v = 0.447$ u.a., comparaison à l'expérience

Dans ce paragraphe, le même facteur de saturation est appliqué à tous nos résultats, il est obtenu de manière à ce que la zone centrale ($k_x = 0, k_y = 0$) soit saturée de façon équivalente dans nos simulations et les résultats expérimentaux ¹.

Le processus étudié est la capture électronique vers l'état dissociatif $H_2(b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma)$,



à la vitesse de $v = 0.447$ u.a. utilisée dans [4]. Les trois distances internucléaires choisies pour nos simulations sont $R_m = 1.4, 2.0$ et 2.6 u.a., ces deux dernières correspondant à la valeur moyenne de l'intervalle choisi expérimentalement et pris suffisamment large ² pour collecter, dans un temps d'acquisition raisonnable, assez d'événements pour former une image convergée. Pour les mêmes raisons d'incertitudes expérimentales, l'orientation de la molécule par rapport au faisceau projectile n'est pas connue exactement mais à 10° près : $100^\circ < \varphi_m < 80^\circ$, nos simulations étant effectuées pour $\varphi_m = 90^\circ$.

1. La conversion expérience - simulation donne : $100 \text{ coups/pixel} \equiv 2.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sr}$.

2. La largeur de l'intervalle expérimentale est de 0.6 u.a. pour $R_m = 2.6$ u.a. et 0.3 u.a. pour $R_m = 2.0$ u.a., ce qui correspond respectivement aux intervalles $1 \text{ eV} < KER < 2 \text{ eV}$ et $3 \text{ eV} < KER < 4 \text{ eV}$.

★ $R_m = 2.0$ u.a. : analyse de la figure 5.10

Les résultats expérimentaux, figure 5.10a, montrent une succession de quatre franges lumineuses (en bleu) séparées approximativement de 3.3 u.a. ce qui correspond à l'interfrange calculée (équation 5.15) avec une distance d de 1.9 u.a. soit approximativement la distance internucléaire. Par rapport à l'expérience optique, on note une inversion des positions des franges lumineuses et sombres, cet effet étant une conséquence du caractère *ungerade* de l'état de capture. En effet, comme indiqué dans [4], ce dernier s'exprime comme une combinaison linéaire de produits antisymétrisés d'orbitales moléculaires *gerade* $|g\rangle$ et *ungerade* $|u\rangle$ qui, dans une approche CLOA simple, valent respectivement $|\varphi_A\rangle \pm |\varphi_B\rangle$, φ_A et φ_B étant des orbitales atomiques centrées sur les noyaux de la molécule. Après calcul,

$$|\Phi_{\text{H}_2(b)}\rangle \propto |ug\rangle - |gu\rangle \propto |\varphi_A\varphi_B\rangle - |\varphi_B\varphi_A\rangle. \quad (5.20)$$

Si l'axe x correspond à l'axe internucléaire et $A \equiv B$ (molécule homonucléaire), on a $\varphi_A(x, y, z) = \varphi_B(-x, y, z)$, de telle sorte que de part et d'autre du plan yz , la fonction d'onde $\Phi_{\text{H}_2(b)}$ change de signe. Elle est notamment nulle en $x = 0$, ce qui résulte d'une annulation des amplitudes de probabilité de capture le long de l'axe $b_x = 0$. De plus, ce changement de signe introduit dans la différence de marche des deux ondes secondaires diffusées (figure 5.1) une phase supplémentaire de $\pi/2$ résultant en une inversion des franges sombres et brillantes.

Par ailleurs, les résultats expérimentaux montrent une chute brutale de l'intensité lumineuse quand k_x et k_y augmentent, ainsi qu'une déformation des deux franges centrales qui s'annulent suivant un anneau de rayon compris entre $k = 1.6$ et $k = 1.8$ u.a. Ces observations ne sont pas sans rappeler les distorsions observées dans les profils d'intensité lumineuse à la traversée de trous de Young (figure 5.9) et que nous avons imputées à la diffraction. Ces distorsions sont ici importantes et suggèrent, pour notre système, une taille relativement grande des zones de transition électronique et une faible répulsion coulombienne. En utilisant une analogie directe avec l'expérience optique (en supposant une forme circulaire pour l'objet diffractant), on peut déterminer la distance caractéristique des transitions électroniques à partir des relations de l'équation 5.16 : avec une première annulation située à $k_\perp \sim 1.7$ u.a., on trouve pour le rayon des « trous » $l \sim 2.2$ u.a., en accord avec la portée caractéristique des probabilités de capture électronique (voir le profil de probabilité figure 5.10b). Si l'on pousse d'avantage l'analogie, pour $l \sim 2.2$ u.a., le second anneau d'Airy se situerait vers $k_\perp \sim 3.1$ mais n'est pas visible dans les données expérimentales.

Nos simulations sont reportées dans la partie droite de la figure 5.10b et 5.10c. Les sections

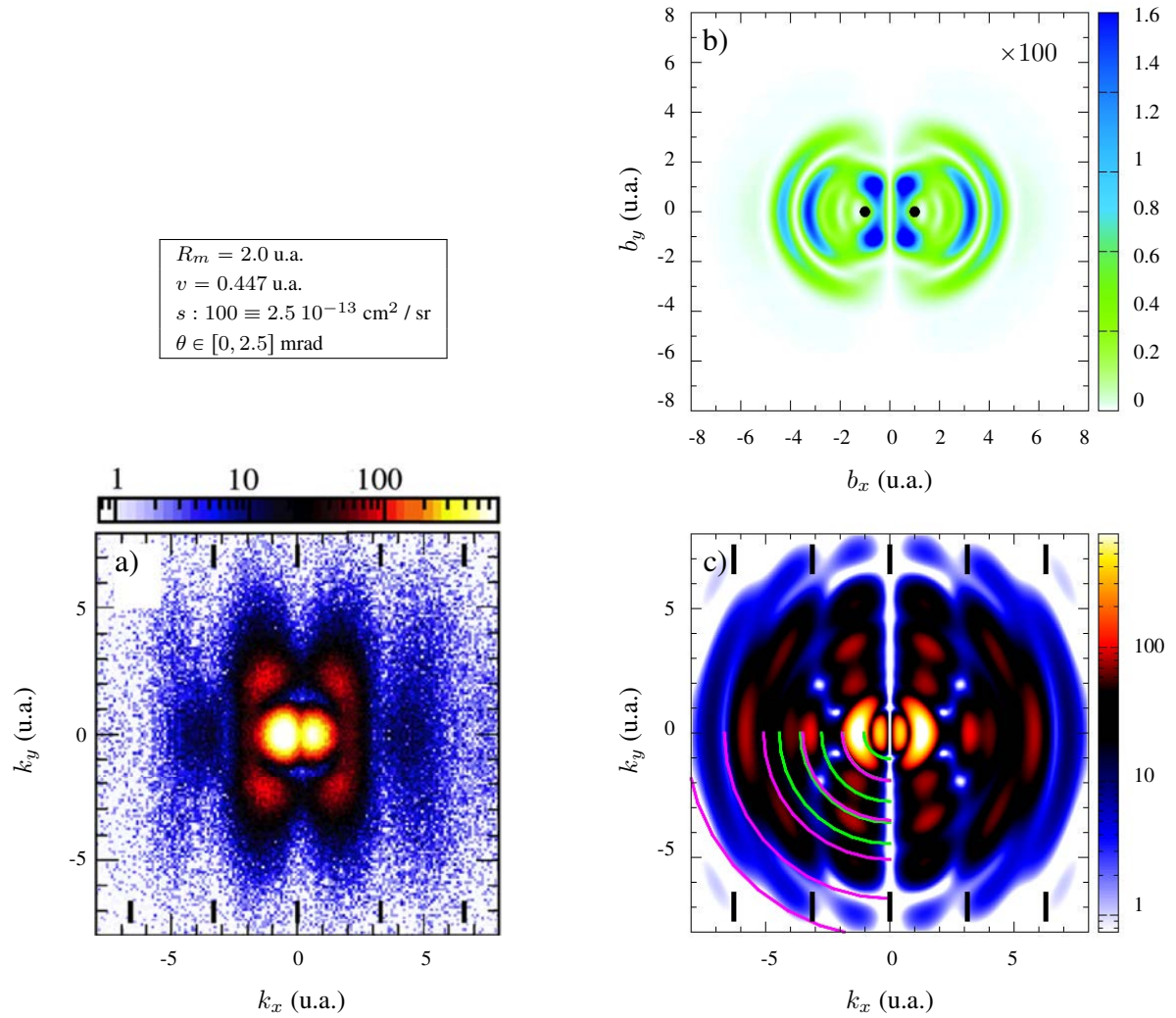


FIGURE 5.10 : Processus de capture électronique vers $H_2(b)$

a) Section efficace différentielle expérimentale tirée de Schmidt *et al* [4] en fonction des coordonnées (k_x, k_y) de l'impulsion transverse de l'ion He^+ . Les traits épais verticaux précisent les positions attendues des maxima d'interférences optique ($d = 2$ u.a.).

b) Carte de probabilité en fonction des coordonnées (b_x, b_y) du paramètre d'impact, les positions des centres de la molécule ($b_x = \pm 1$ u.a., $b_y = 0$ u.a.) sont marquées d'un point noir.

c) Section efficace différentielle simulée en fonction des coordonnées (k_x, k_y) de l'impulsion transverse de l'ion He^+ . Les traits épais verticaux précisent les positions attendues des maxima d'interférences optique ($d = 2$ u.a.), les cercles verts et magentas indiquent les minima de diffraction optique (ouverture circulaire, $l = 3.7$ u.a. et $l = 2$ u.a.).

efficaces théoriques (5.10c) présentent une allure plus complexe que les résultats expérimentaux : les franges sont peu marquées et la diffraction semble jouer un rôle très important. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde ($k < 2$ u.a.), nos simulations montrent deux structures intenses en forme de lobe alors que les expérimentateurs n'en ont qu'une. Ceci peut s'expliquer par un effet de moyenne dû à la prise en compte dans les expériences de différentes contributions de distances internucléaires et d'orientations, mais également par la saturation du détecteur aux faibles impulsions. L'anneau d'annulation entourant le second lobe possède un rayon approximatif de 2 u.a., ce qui est proche de la valeur que nous avons déterminée plus haut à partir des résultats expérimentaux ($k_{\perp} \sim 1.7$ u.a.). En considérant cette annulation comme la première tâche d'Airy, on peut évaluer le rayon du trou associé. Les anneaux d'annulation successifs sont reportés sur le profil de section efficace sous la forme de quarts de cercle de couleur magenta. On applique la même technique aux deux lobes s'annulant vers $k = 1$ u.a. et l'on représente les annulations d'Airy successives sous la forme de quarts de cercle verts, ces annulations correspondant à une taille de trou $l \sim 3.7$ u.a. Il apparaît que ces quarts de cercle correspondent bien aux différentes annulations circulaires que l'on peut observer dans les sections efficaces (5.10c) justifiant l'approximation consistant à considérer les effets de la diffusion coulombienne comme de la diffraction par une ouverture circulaire. De plus, sur la carte de probabilité (5.10b), on note la présence de deux lobes qui ont un poids similaire en terme de probabilité et qui gardent vis à vis des deux centres atomiques un rayon constant de 2.2 et 3.4 u.a. Remarquablement, ces deux dernières valeurs correspondent bien aux deux tailles de trous déterminées via les annulations d'Airy, justifiant la pertinence de l'analogie entre le facteur de transmission optique et le profil de probabilité.

★ $R_m = 2.6$ u.a. : analyse de la figure 5.11

En sélectionnant les événements qui correspondent à une distance internucléaire plus élevée (de KER plus faible), les expérimentateurs font apparaître une figure d'interférences (figure 5.11a) où le nombre de franges observables augmente, passant de 4 à 5 (voire 6). Ces franges présentent des minima qui correspondent à des maxima d'interférences optique obtenus avec $d = 2.5$ u.a., ce qui est une valeur très proche de la valeur moyenne de R_m considérés par les expérimentateurs. Les effets de la diffraction sont toujours présents avec des caractéristiques quantitatives et qualitatives similaires à celles discutées précédemment, notamment quant à l'annulation du signal pour $k \sim 1.7$ u.a. En outre, on observe également une légère incurvation des secondes franges d'interférences ($k_x \sim 3.5$ u.a.), qui est un argument supplé-

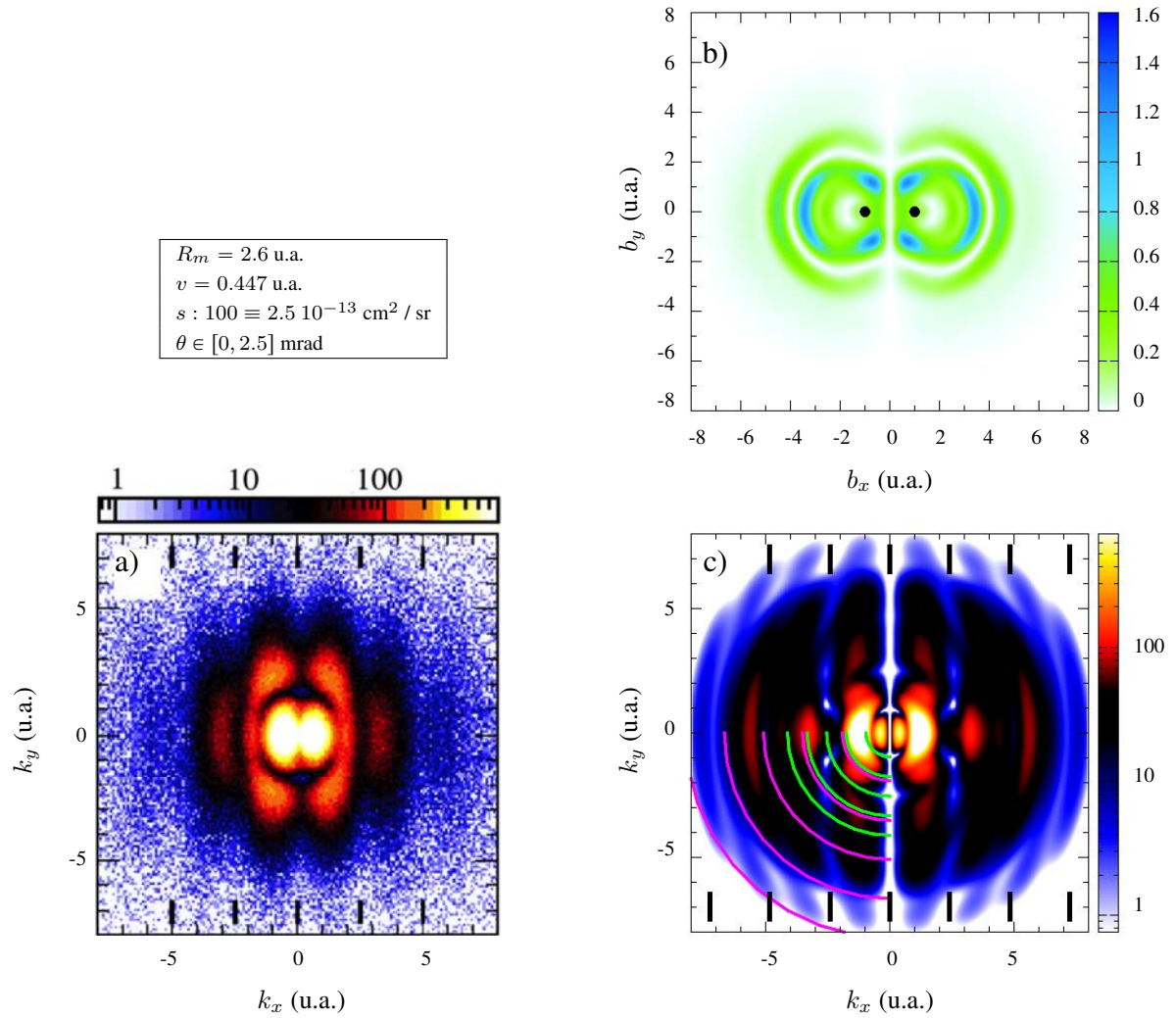


FIGURE 5.11 : Processus de capture électronique vers $H_2(b)$

a) Section efficace différentielle expérimentale tirée de Schmidt *et al* [4] en fonction des coordonnées (k_x, k_y) de l'impulsion transverse de l'ion He^+ . Les traits épais verticaux précisent les positions attendues des maxima d'interférences optique ($d = 2.6 \text{ u.a.}$).

b) Carte de probabilité en fonction des coordonnées (b_x, b_y) du paramètre d'impact, les positions des centres de la molécule ($b_x = \pm 1.3 \text{ u.a.}$, $b_y = 0 \text{ u.a.}$) sont marquées d'un point noir.

c) Section efficace différentielle simulée en fonction des coordonnées (k_x, k_y) de l'impulsion transverse de l'ion He^+ . Les traits épais verticaux précisent les positions attendues des maxima d'interférences optique ($d = 2.6 \text{ u.a.}$), les cercles verts et magentas indiquent les minima de diffraction optique (ouverture circulaire, $l = 4 \text{ u.a.}$ et $l = 2 \text{ u.a.}$).

mentaire prouvant la forte contribution du phénomène de diffraction dans la formation de la figure d'interférence.

Les sections efficaces différentielles calculées (figure 5.11c) montrent également une structure d'interférences plus marquées avec l'apparition d'une troisième frange brillante. Contrairement aux simulations précédentes, les premiers minima d'interférences ($k_x \sim \pm 2.4$ u.a.) sont visibles : contrastés et verticaux. On reproduit notamment plusieurs structures observables expérimentalement : les quatre lobes dans les premières franges d'interférences ($k_x \sim \pm 1$ u.a., $k_y \sim \pm 3$ u.a.) ainsi que les secondes franges d'interférences ($k_x = 3.5$ u.a.). En gardant à l'esprit que les résultats expérimentaux moyennent la contribution d'un intervalle de distances internucléaires et d'orientations, ces similitudes rendent bien compte de la qualité de nos simulations.

Dans le profil de section efficace différentielle (figure 5.11c), nous avons reporté à l'aide de quarts de cercle verts et magentas les différentes annulations d'Airy en supposant une ouverture diffractante circulaire de rayon respectif $l = 4$ u.a. et $l = 2$ u.a. Ces deux valeurs sont obtenues avec la même méthode que précédemment, c'est-à-dire à partir des annulations des deux lobes centraux. On note que les annulations successives que l'on obtient reproduisent les différentes structures circulaires de la figure de diffraction, avec un accord moindre comparé aux précédentes simulations. On peut souligner de nouveau que les valeurs obtenues pour l indiquent bien la position des deux structures de probabilité principales que l'on peut observer dans la carte de probabilité (figure 5.11b).

La comparaison des deux séries de données expérimentales (figure 5.10 et 5.11) montre une forte augmentation du signal, notamment au niveau de la zone centrale saturée et des deux premières franges. Si l'on considère les mêmes conditions expérimentales pour ces deux séries de mesure (même temps d'acquisition), la section efficace totale associée est alors à $R_m = 2.6$ u.a. bien plus forte qu'à $R_m = 2.0$ u.a. Nos calculs donnent des valeurs de section efficace totale, pour $R_m = 2.6$ u.a. de $5.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ et pour $R_m = 2.0$ u.a. de $4.7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ (augmentation d'environ 15 %). L'augmentation des sections efficaces totales est donc qualitativement bien reproduite par nos calculs mais les données expérimentales semblent rendre compte d'une augmentation bien plus forte. Cependant, le manque de précision sur les conditions d'acquisition ne nous permet pas de conclure sur la validité quantitative de cette comparaison. Néanmoins, cette augmentation semble logique en raison de la diminution de la séparation en énergie du niveau initial $\text{He} + \text{H}_2^+$ et des niveaux de capture $\text{He}^+ + \text{H}_2(b)$ quand la distance internucléaire augmente, voir les spectres en énergies, figure 5.3 (page 105).

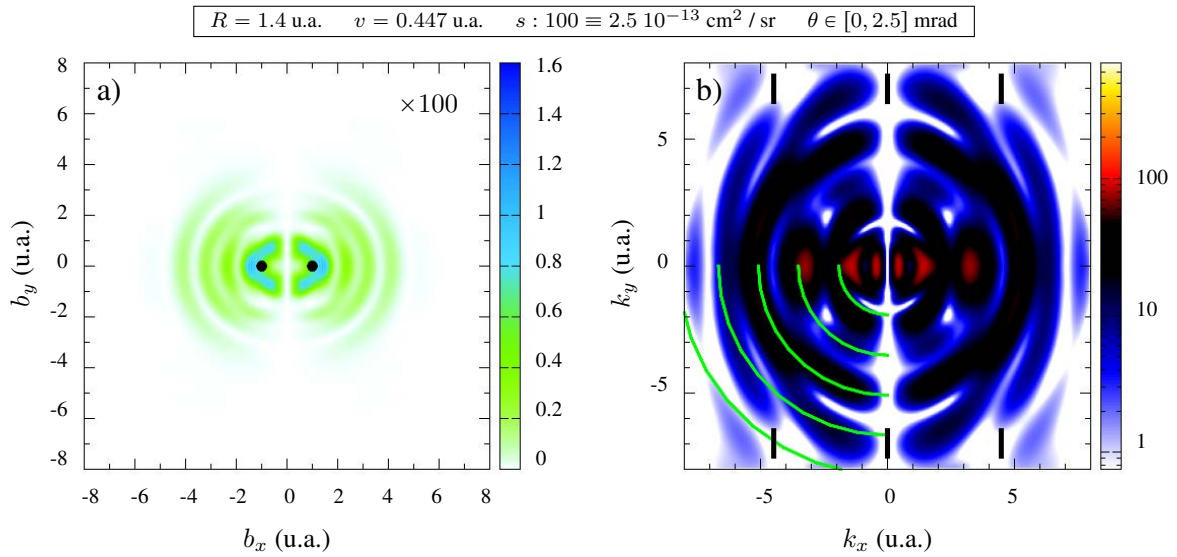


FIGURE 5.12 : Processus de capture électronique vers $\text{H}_2(b)$

a) Carte de probabilité en fonction des coordonnées (b_x, b_y) du paramètre d'impact, les positions des centres de la molécule ($b_x = \pm 0.7 \text{ u.a.}$, $b_y = 0 \text{ u.a.}$) sont marquées d'un point noir.

b) Section efficace différentielle simulée en fonction des coordonnées (k_x, k_y) de l'impulsion transverse de l'ion He^+ . Les traits épais verticaux précisent les positions attendues des maxima d'interférences optique ($d = 1.4 \text{ u.a.}$), les cercles verts indiquent les minima de diffraction optique (ouverture circulaire, $l = 3.7 \text{ u.a.}$).

★ $R_m = 1.4 \text{ u.a.}$: analyse des figures 5.12 et 5.13.

Il n'existe pas de résultats expérimentaux disponibles dans la littérature à cette distance internucléaire. Il est pertinent de commencer l'étude de ce cas par l'analyse de la carte de probabilité obtenue (figure 5.12a). En première observation, on constate que ces probabilités sont en moyenne bien plus faibles pour cette valeur de R_m que pour les autres valeurs testées : conséquence de la forte séparation en énergies des niveaux initial et de capture quand R_m diminue (voir figure 5.3). Nous observons également que les maxima de probabilité sont localisés dans une zone restreinte de paramètres d'impact autour de la position des noyaux. Les différents lobes que nous avons précédemment observés, positionnés à une distance de 2 et 4 u.a. des noyaux sont ici toujours présents mais bien plus faibles. L'essentiel des transitions ayant lieu dans une zone proche des centres diffuseurs, on attend pour les sections efficaces différentielles associées, comparées aux résultats précédents : un signal plus faible dans la zone centrale et plus étalé aux impulsions élevées, avec une structure d'interférences plus marquée et un effet moindre de la diffraction. Pour prendre en compte ces effets, nous avons représenté la section différentielle (en plus de la représentation jusqu'ici utilisée, figure 5.12b) dans une zone plus large d'angles de diffusion : figure 5.13, allant jusqu'à $k_\perp = 16 \text{ u.a.}$, et avec un facteur de

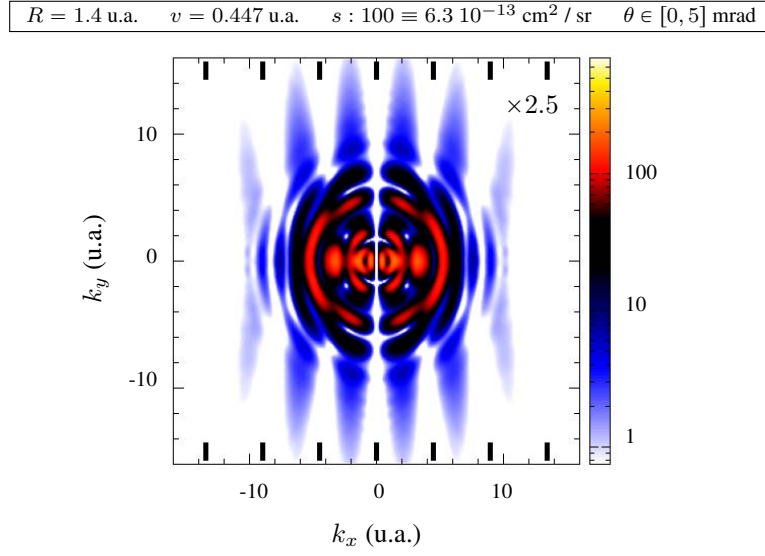


FIGURE 5.13 : Section efficace différentielle du processus de capture électronique vers $\text{H}_2(b)$ (la fenêtre de diffusion et la saturation sont augmentée par rapport aux figures 5.10 et 5.11). Les traits épais verticaux précisent les positions attendues des maxima d'interférences optique ($d = 1.4 \text{ u.a.}$).

saturation plus élevé.

Dans la figure 5.12b, on observe que la section efficace différentielle est – comme attendu – de signal plus faible aux vecteurs d'onde compris entre $\pm 8 \text{ u.a.}$ par rapport aux résultats déjà présentés. Dans cette zone, le rôle de la diffraction y est prépondérant et déforme complètement la figure d'interférences de sorte que l'on ne distingue plus les franges. Les annulations d'Airy, reproduites par des quarts de cercle verts et obtenues pour une ouverture circulaire de rayon $l = 3.7 \text{ u.a.}$ correspondent très bien aux différentes structures circulaires que l'on peut observer. Cela montre, par ailleurs, que les structures de probabilités aux paramètres d'impact $b \sim l$, bien que faibles, gardent un rôle important dans l'obtention des sections efficaces différentielles.

Dans la figure 5.13, on distingue l'apparition de franges d'interférences nettes dont les annulations correspondent bien à des interférences de type Young obtenue pour une distance internucléaire de 1.4 u.a. On observe également, qu'au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone centrale, les effets de la diffraction jouent un rôle de moins en moins important dans l'observation des franges d'interférences. Ce comportement est inversé par rapport à l'expérience optique des trous de Young où l'on observe principalement les franges d'interférences dans la zone centrale, soit avant la première annulation d'Airy (figure 5.9).

Au cours de cette section, nous avons mis en évidence la contribution majeure des effets de la diffraction dans l'obtention des profils de section efficace et montré que les effets d'interférences ne peuvent pas, à eux seuls, rendre compte de toutes les structures observables aussi bien dans les résultats théoriques qu'expérimentaux. Nous avons montré qu'à vitesse donnée, la distance internucléaire conditionne l'importance de la déformation de la figure d'interférences due au phénomène de diffraction, augmentant quand R_m diminue. Nous avons également souligné la pertinence d'utiliser les profils de probabilité pour l'analyse des sections efficaces différentielles, l'observation de structure dans les cartes de probabilité permettant d'expliquer les structures circulaires (annulations d'Airy) observées dans les sections efficaces.

5.5.2 Dépendance en vitesse de collision

Dans la section précédente, nous avons analysé la dépendance des sections efficaces différentielles en fonction de la distance internucléaire et avons notamment montré – dans une analogie directe avec l'expérience des trous de Young – que la taille et la forme des « trous » varient peu avec R_m . Dans cette section, nous allons analyser la dépendance en vitesse de collision des profils de sections efficaces différentielles.

Nous avons choisi de représenter nos résultats dans le but de faire apparaître les différences qualitatives plutôt que quantitatives entre chaque vitesse : contrairement à l'étude précédente, le facteur de normalisation appliqué aux probabilités et le facteur de saturation appliqué aux sections différentielles sont différents pour chaque vitesse considérée¹.

Dans la partie gauche de la figure 5.14, nous avons reporté les profils de probabilité de capture pour trois vitesses de collision : $v = 0.447, 0.6$ et 1 u.a. Lorsque la vitesse augmente, on observe une diminution du nombre d'oscillations (ou lobes) passant de quatre, à trois, puis à deux, avec en parallèle une augmentation de leur largeur. Cette évolution est bien connue en collision ion-atome où elle est caractéristique de la transition du système du régime moléculaire où les oscillations sont reproduites par un système à deux niveaux de la molécule di-atomique transitoire², au régime perturbatif où la probabilité présente généralement un seul maximum centré sur une distance caractéristique (qui dépend du système et de la transition considérée) approchée, par exemple, dans le modèle de Bohr-Lindhardt [136, 137] par $2Z_T/v^2$. Pour des

1. Facteurs de normalisation et de saturation sont inversement proportionnels à la section efficace totale du processus considéré.

2. Dans notre cas, la molécule transitoire $(\text{HeH}_2)^+$ est tri-atomique, les trois premières surfaces d'énergie de cette molécule sont nécessaires pour des simulations de type moléculaire, voir Furlan *et al* [125, 126].

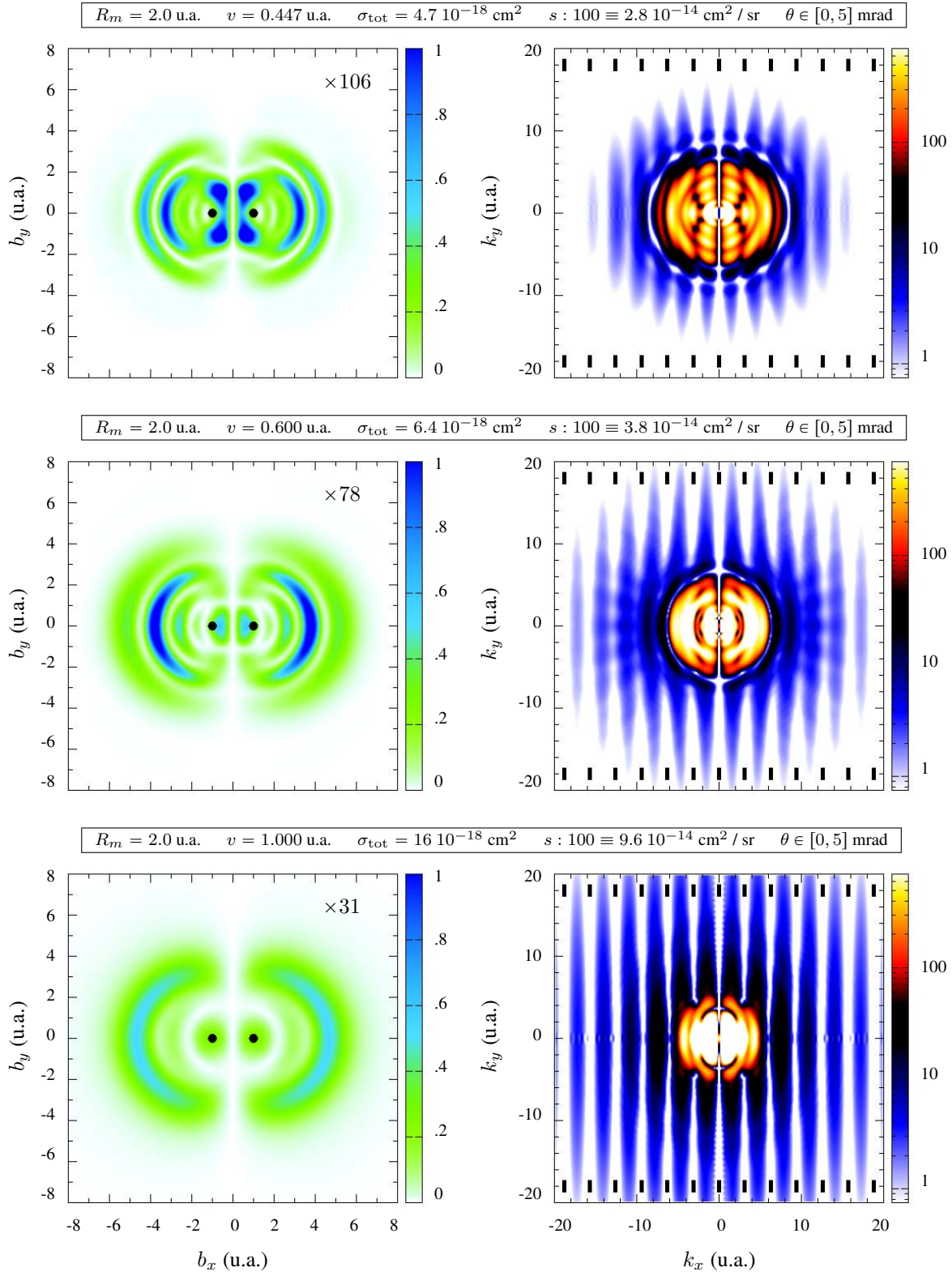


FIGURE 5.14 : Profil de probabilité (gauche) et sections efficaces différentielles théoriques (droite) du processus de capture électronique vers $\text{H}_2(b)$ pour trois vitesses différentes. Les positions des centres diffuseurs dans le profil de probabilité sont marquées d'un point noir. Les traits épais verticaux dans les profils de section efficace précisent les positions attendues des maxima d'interférences optique ($d = 2.0$ u.a.).

vitesse croissantes, on observe une augmentation de la probabilité de capture aux paramètres d'impact proches de la position des noyaux.

Les sections efficaces différentielles associées aux cartes de probabilité que nous venons d'analyser sont reportées dans la partie droite de la figure 5.14. Nous observons clairement qu'à une diminution du nombre de structures dans les cartes de probabilité correspond une simplification de la figure de diffraction (le nombre de structures dans la zone centrale diminue) ainsi qu'un effet moindre de distorsion des franges d'interférences. Ce constat vient renforcer l'idée développée dans la section précédente selon laquelle les structures en forme de lobe dans les cartes de probabilité sont à l'origine d'anneaux d'annulation dans les sections différentielles.

Par ailleurs, nous pouvons observer dans la figure 5.14 que le nombre de franges d'interférences visibles augmente fortement avec la vitesse, effet qui n'est pas dû au choix du facteur de saturation pour chacune d'entre elles. En effet, ce facteur est pris inversement proportionnel à la valeur de la section efficace totale pour chaque vitesse : cela revient expérimentalement à arrêter l'acquisition des données quand le nombre total de coups sur les détecteurs atteint une certaine valeur. L'augmentation du nombre de franges tient surtout à l'étalement du signal aux impulsions élevées, c'est-à-dire à une diffusion plus importante du projectile par la cible. Cela suggère une augmentation des probabilités de transitions pour des trajectoires du projectile passant au voisinage de la position des noyaux, ce qui est effectivement vérifié au regard des cartes de probabilités correspondantes. Pour apporter la preuve de la contribution majoritaire de ces zones d'impact dans la formation des franges d'interférence, nous avons effectué deux simulations supplémentaires à $v = 1$ u.a. pour lesquelles les amplitudes de probabilité d'un domaine de paramètres d'impact ne sont pas considérées dans l'obtention des sections efficaces différentielles, voir figure 5.15. Il y apparaît clairement que les trajectoires passant au voisinage des noyaux jouent un rôle prépondérant dans la formation des franges d'interférences, quand, à l'inverse, les lobes n'y contribuent pas de façon visible. Notons que la zone des « petits b » contribue de façon non négligeable à la zone centrale de l'espace conjugué qui, en effet, n'est pas reproduite qualitativement et dans sa totalité par les seuls lobes à $b = 4$ u.a. Précisons que la déformation des franges et la baisse d'intensité que l'on observe par rapport à la simulation complète sont des phénomènes dus à l'apodisation du signal ¹.

1. En théorie du traitement du signal, les effets d'apodisation apparaissent notamment lors du calcul de la transformé de Fourier d'un signal limité dans le temps et se manifestent sous la forme d'oscillations de fréquence inversement proportionnelle à la taille de la fenêtre d'acquisition.

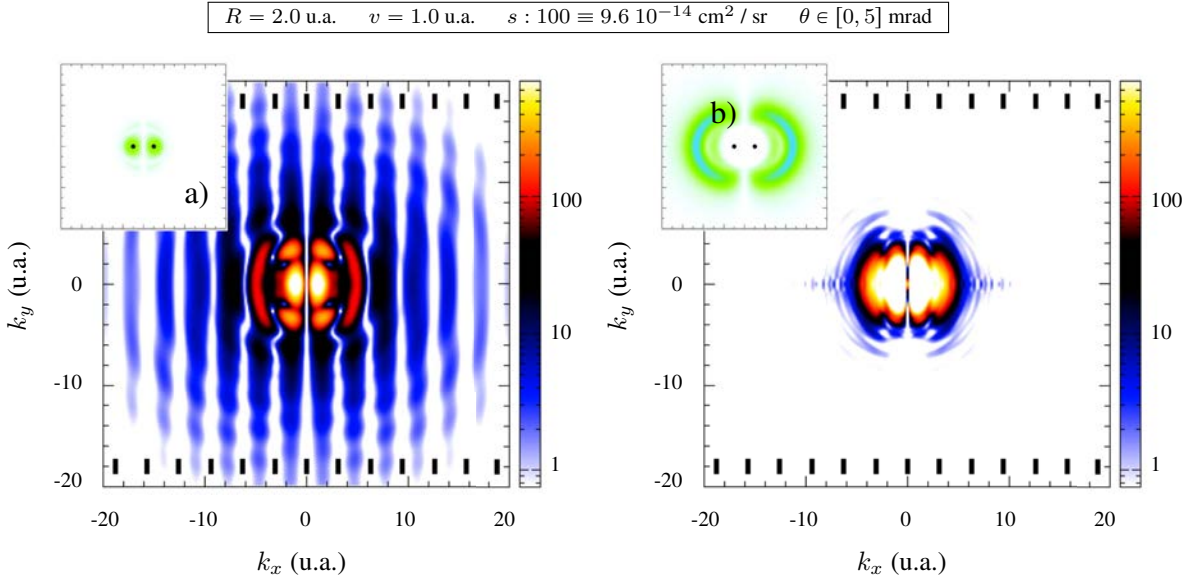
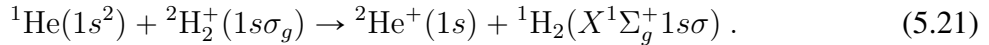


FIGURE 5.15 : Contribution à la section efficace différentielle de capture électronique vers $\text{H}_2(b)$ des zones d'impact proches (a) et éloignées (b) des noyaux de la molécule.

5.5.3 Capture vers $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma)$

Dans cette dernière partie, nous allons étudier les sections efficaces différentielles de capture vers l'état X de H_2 aux vitesses $v = 0.447, 0.6$ et $v = 1 \text{ u.a.}$ et pour une distance internucléaire $R_m = 2.0 \text{ u.a.}$



Les facteurs de normalisation des probabilités et de saturation des sections efficaces sont déterminés à partir de la même stratégie employée dans la section précédente.

Dans la partie gauche de la figure 5.16, on reporte les cartes de probabilité de capture vers le fondamental de H_2 aux trois vitesses considérées. Ces profils ont une allure très différente ceux observés pour la capture vers l'état b . En effet, contrairement à l'état triplet *ungerade*, l'état singulet est *gerade* : le maximum de densité électronique de cet état se situe donc le long de l'axe y . Cet axe est alors privilégié pour les processus de capture, ce que l'on observe bien dans les simulations : les structures en formes de lobes ne sont plus centrées sur les positions des noyaux de la molécule mais le long de l'axe $b_x = 0$. À l'instar de la capture vers l'état triplet et pour les mêmes raisons, le nombre de lobes diminue quand la vitesse augmente. Mais, à l'inverse, les probabilités dans la zone d'impact proche de la position des noyaux diminue quand la vitesse augmente.

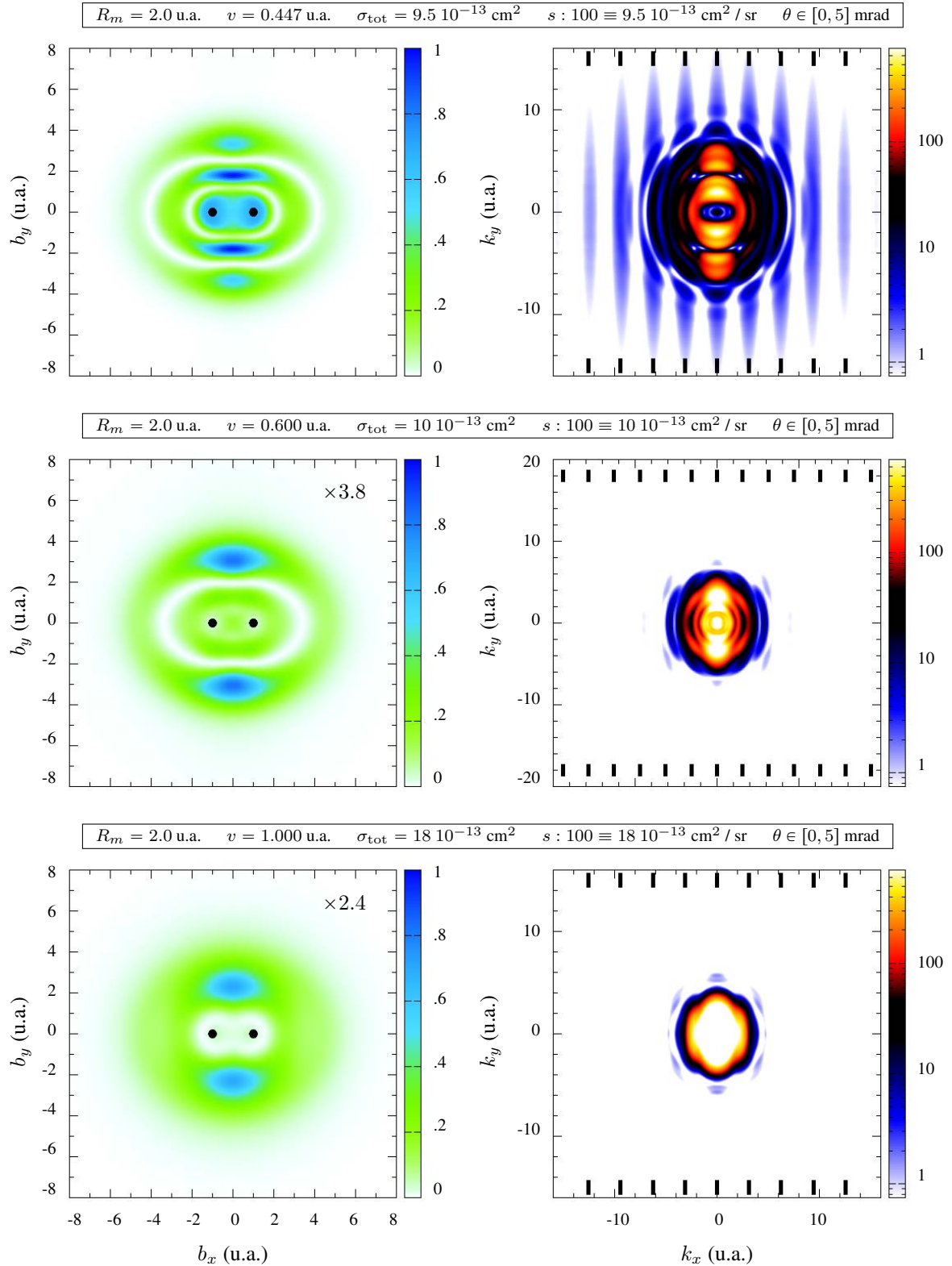


FIGURE 5.16 : Profil de probabilité (gauche) et sections efficaces différentielles théoriques (droite) du processus de capture électronique vers $\text{H}_2(X)$ pour trois vitesses différentes. Les positions des centres diffuseurs dans le profil de probabilité sont marquées d'un point noir. Les traits épais verticaux dans les profils de section efficace précisent les positions attendues des maxima d'interférences optique ($d = 2.0$ u.a.).

Dans la partie droite de la figure 5.16, les sections différentielles sont reportées en regard des cartes de probabilité correspondantes. Contrairement aux processus de capture vers l'état b , les franges d'interférences sont observées uniquement à la plus faible vitesse, et sont absentes pour les deux autres vitesses pour lesquelles la majeure partie du signal se concentre au centre de la figure ($k_x = \pm 4$ u.a. et $k_y = \pm 6$ u.a.). L'explication de ce phénomène est la même que pour la capture vers l'état b : ce sont les transitions qui prennent place dans une zone proche des centres diffuseurs qui contribuent majoritairement à la figure d'interférences. Dans cette zone, les probabilités associées à ces transitions sont faibles pour les vitesses $v = 0.6$ et 1 u.a. et expliquent la faible valeur des sections efficaces différentielles aux angles de diffusion élevés ($k_\perp > 6$ u.a.)

La plus faible vitesse, $v = 0.447$ u.a., revêt d'un intérêt particulier : les franges d'interférences sont très marquées, leur position correspondant au maxima d'interférences optique obtenus avec $d = 2$ u.a. (équation 5.15). La zone centrale n'est pas complètement saturée et présente une structure verticale relativement simple comparée à toute celle que l'on a pu observer jusqu'à maintenant. Elle se confine essentiellement dans une zone de vecteur d'onde k_x compris entre ± 1 u.a., correspondant à peu près à la largeur d'une frange. Ainsi la figure de diffraction est peu sujette aux distorsions dues aux interférences de Young (annulations verticales périodiques) comme cela peut être le cas pour la capture vers l'état b à la même vitesse. Bien que pour ce processus, les sections efficaces différentielles ne soient pas expérimentalement accessibles avec la technique utilisée par les auteurs des travaux des articles [4, 5], elles offrent une bien meilleure lisibilité des franges d'interférences, mais aussi de la figure de diffraction (qui portent, pour rappel, des informations pertinentes sur le profil de probabilités des transitions correspondantes). Des résultats expérimentaux sur ce processus pourraient ainsi permettre de confirmer ou invalider nos calculs théoriques.

5.6 Conclusion

Les processus électroniques intervenant lors de la collision d'un atome d'hélium avec l'ion moléculaire H_2^+ ont été étudiés théoriquement pour la première fois à l'aide d'une approche non-perturbative tri-électronique. Les sections efficaces totales des processus majoritaires ont été déterminées sur une large gamme de vitesses. Au cours de leur exploitation, nous avons pu notamment mettre en évidence l'effet multi-électronique intéressant qu'est l'échange de spin, et avons discuté de son évolution en fonction de la vitesse de collision. Par ailleurs, la méthode

eikonale, qui fait le lien entre un traitement purement quantique et une approche semi-classique, à permis d'obtenir des sections efficaces différentielles qui donnent accès à des informations supplémentaires sur les processus électroniques étudiés par rapport à la seule donnée des sections efficaces totales.

Pour une orientation de la molécule par rapport au faisceau incident, plusieurs distances internucléaires et vitesses de collision, nous avons montré que les profils de section efficace différentielle peuvent présenter une alternance de franges sombres et brillantes, en accord avec les prédictions et les travaux expérimentaux antérieurs. Ces structures observées expérimentalement sont attribuables à l'existence d'interférences d'ondes de matière sur les deux centres atomiques de la molécule cible. Compte tenu de la complexité du système étudié, nos simulations présentent un bon accord aux séries de mesures réalisées par Schmidt *et al* [4]. Néanmoins, nous avons mis en évidence que les effets d'interférences ne peuvent pas, à eux seuls, rendre compte de toutes les structures observables dans les sections efficaces théorique ou expérimentale. En effet, aux structures verticales clairement associées aux interférences de Young, nous avons mis en évidence des structures circulaires analogues à de la diffraction par une ouverture circulaire d'un rayon pouvant être le double de la distance internucléaire.

Nous avons montré que la diffraction peut introduire des distorsions significatives dans la figure d'interférences, mais aussi qu'elle peut permettre d'avoir accès à des informations qualitatives sur les processus électroniques mis en jeu, telles que le nombre et la position des structures présentes dans le profil probabilité associé. Par ailleurs, l'analyse des différentes simulations a permis de mettre en évidence la forte contribution des zones d'impact proches des centres diffuseurs pour l'obtention optimale d'interférences de type Young dans le profil de section efficace différentielle. Ce dernier point souligne l'importance d'une étude théorique préliminaire pour obtenir efficacement les meilleures conditions pour l'observation d'interférences d'ondes de matière dans les collisions ion-molécule, en particulier aux vitesses de collision intermédiaires.

Troisième partie

Systèmes de collision multi-électroniques et multi-centriques

Chapitre 6

Étude des interactions inter-électroniques dans les collisions $C^{q+} + \text{He}$

6.1 Introduction

En astrophysique, la recherche des marqueurs de la vie tels que l'oxygène, le carbone ou l'eau est un objectif important. On a pu observer notamment depuis quelque années la présence dans le milieu interstellaire de différents anions moléculaires tels que C_nN^- ($n = 1, 3, 5, 8$) et C_nH^- ($n = 4, 6$), dont l'abondance est similaire à leur équivalent neutre [138, 139]. Cette abondance peut avoir plusieurs origines, dont le processus de transfert d'électrons d'atomes présents dans le milieu interstellaire (hydrogène, hélium) vers les molécules neutres. L'importance de cette réaction est étudiée depuis plusieurs années par l'équipe de Karine Béroff et Marin Chabot [140–144] respectivement de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO, Université Paris Sud) et de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO, Université Paris Sud). Leurs travaux se basent sur l'étude expérimentale de la fragmentation d'agrégats de carbone C_n^+ et C_n consécutive à la capture d'un ou plusieurs électrons provenant de gaz rares¹. Pour décrire les processus de transfert de charge lors de telles collisions, Béroff et Chabot ont mis au point un modèle de type « électrons et atomes indépendants » dans lequel on considère indépendamment la collision de chaque atome (C) ou ion (C^+) de l'agrégat avec l'atome de gaz rare en interaction. C'est dans le cadre d'une collaboration avec les expérimentateurs d'Orsay que nous avons choisi d'étudier les collisions $C + \text{He}$ et $C^+ + \text{He}$. À la vitesse considérée expérimentalement ($v = 2.25$ u.a., $E = 126$ keV/u), les résultats que nous avons obtenus pour les processus de capture électronique et d'ionisation du projectile carbone ont ainsi pu servir à modéliser avec

1. Dans la suite, en cohérence avec les conditions expérimentales, les atomes de gaz rare seront considérés comme atomes cibles et les agrégats de carbone comme projectiles.

succès les processus de transfert de charge lors des collisions d'agrégats d'atomes de carbone avec des atomes d'hélium. Ces résultats sont à paraître dans une publication conjointe [145] avec le groupe de Bernard Pons du Centre Lasers Intenses et Applications (CELIA, Université de Bordeaux).

La modélisation des processus électroniques lors des collisions $C + He$ et $C^+ + He$ présente un challenge intéressant pour notre approche théorique. En effet, à l'heure actuelle, notre code de collision se limite à des systèmes possédant au maximum quatre électrons actifs, ce qui est inférieur au nombre total d'électrons de valence des systèmes considérés. Ce constat nous oblige à mettre en place des approches hybrides combinant potentiels modèles et traitement multi-électronique, constituant une première pour une approche non-perturbative. Par ailleurs, les collisions « neutre-neutre » sont complexes, relativement mal connues et ont été peu examinées théoriquement. Par conséquent, l'étude du rôle joué par les électrons passifs des couches externes des espèces He , C et C^+ dans les différentes approximations envisageables dans une approche multi-électronique hybride présente un aspect fondamentalement très intéressant.

Dans un premier temps, nous allons présenter les paramètres de simulation des différentes approches qui ont été utilisées pour l'étude des deux systèmes présentés dans cette introduction. Nous reviendrons ensuite en détail sur l'approximation des électrons indépendants, indispensable dans la modélisation des systèmes multi-électroniques. Les résultats pour les processus de capture et d'ionisation seront ensuite présentés. Pour valider nos simulations, les sections efficaces de ces processus seront d'abord comparées aux données expérimentales disponibles, puis nous confronterons nos différentes approches en étudiant les probabilités associées à la vitesse des expériences de K. Béroff et M. Chabot. Les effets de la corrélation électronique dans la modélisation des collisions étudiées seront discutés tout au long du chapitre.

6.2 Paramètres des simulations

Pour les deux systèmes $C^+ + He$ et $C + He$ étudiés entre 1 keV/u et 200 keV/u, l'ensemble des processus électroniques suivants ont été considérés :

- l'ionisation du projectile, c'est-à-dire la formation des ions C^+ et C^{2+} ,
- la capture d'un électron par le projectile, soit la formation des ions C et C^- ,
- la perte électronique de la cible, c'est-à-dire la formation des ions He^+ et He^{2+} formés par ionisation ou transfert électronique vers le projectile.

modèle	n_e	état initial	états de capture	possibilité d'ionisation	
				projectile	cible
C+He1	1	$C^+(0e) + He(1e)$	$C(1e) + He^+(0e)$	non	simple
C+He2	2	$C^+(0e) + He(2e)$	$C(1e) + He^+(1e)$	non	s. et double
C+1He1	2	$C^+(1e) + He(1e)$	$C(2e) + He^+(0e)$	simple	simple
CHe1	1	$C(0e) + He(1e)$	$C^-(1e) + He^+(0e)$	non	simple
CHe2	2	$C(0e) + He(2e)$	$C^-(1e) + He^+(1e)$	non	s. et double
C1He1	2	$C(1e) + He(1e)$	$C^-(2e) + He^+(0e)$	simple	simple
C2He1	3	$C(2e) + He(1e)$	$C^-(3e) + He^+(0e)$	s. et double	simple

TABLE 6.1 : Modèles utilisés pour la description des collisions $C^+ + He$ et $C + He$. Pour chaque état, on précise le nombre d'électrons pris en compte sur chaque partenaire.

Leur modélisation nécessite donc d'inclure dans nos bases des états liés de He, He^+ et de C^- , C , C^+ , ainsi que des pseudo-états pour modéliser l'ionisation. Les limitations intrinsèques de nos simulations vis-à-vis du nombre maximum d'électrons actifs qu'il est possible de prendre en compte, imposent l'utilisation de potentiels modèles sur le projectile (carbone) et, le cas échéant, sur la cible (hélium). L'influence des électrons gelés sur les processus cités plus haut est étudiée au travers de plusieurs modèles qui « activent » tour à tour certains des électrons de la cible et / ou du projectile, le nombre total d'électrons actifs n_e de la simulation augmentant par voie de conséquence. La nomenclature de ces modèles, présentée dans le tableau 6.1, est construite à partir du nombre d'électrons actifs initialement présents sur chacun des partenaires. L'obtention des potentiels modèles et les caractéristiques de chacune des simulations utilisées sont détaillées dans la suite.

6.2.1 Potentiels modèles

Les potentiels modèles décrivent l'interaction d'un ou plusieurs électrons dits actifs – généralement de valence – avec un noyau de charge Z accompagné d'un cortège figé de N_f électrons. Ces potentiels s'expriment sous la forme générale

$$V(r) = -\frac{Z - N_f}{r} - \frac{N_f}{r} \sum_{i=1}^{n_v} c_i r^{n_i} e^{-\beta_i r}, \quad (6.1)$$

obtenue en appliquant la loi de Poisson à une distribution totale de charges supposées sphérique en imposant les conditions limites

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow 0} V(r) = -Z/r \\ \lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = -(Z - N_f)/r \end{cases}. \quad (6.2)$$

L'utilisation de ces potentiels a été introduite dans les années 1970 notamment par Marcel Klapisch [146] sous le nom de « potentiel paramétrique ». En effet, les conditions aux limites ne suffisent pas à déterminer entièrement un potentiel modèle, les paramètres (n_v, c_i, n_i, β_i) doivent être déterminés *ad hoc* afin de reproduire le plus fidèlement possible le spectre de l'atome ou de l'ion considéré. Généralement, un seul paramètre β ($n_v = 1, c_1 = 1, n_1 = 0$) est suffisant pour reproduire l'essentiel des processus électroniques collisionnels, notamment lorsque l'atome modélisé est un alcalin ou un ion isoélectronique, voir par exemple pour Na, B^{2+} et Si^{3+} respectivement [62, 147] et [148]. L'ensemble de nos modèles nécessite d'obtenir quatre potentiels paramétriques modélisant chacun un cœur gelé différent : He^+ , C, C^+ et C^{2+} .

Dans nos simulations, nous sommes restreints à l'utilisation de potentiels modèles exprimés en terme de fonctions gaussiennes¹. Pour palier à cet inconvénient, la première approche que nous avons adoptée consiste à utiliser une notation équivalente à l'équation 6.1 (limitée au « premier ordre ») en remplaçant chaque fonction exponentielle décroissante « $e^{-\beta r}$ » par une fonction gaussienne « $e^{-\beta r^2}$ »,

$$V(r) = -\frac{1}{r} \left(Z - N_f + N_f e^{-\beta r^2} \right). \quad (6.3)$$

Remarquons que cette formulation conserve les conditions physiques (équation 6.2) que doit vérifier le potentiel mais est mal adaptée à la description d'un cœur gelé neutre ($Z = N_f$), sa décroissance vers 0 quand r est grand étant trop rapide comparée à celle d'une exponentielle. Nous avons considéré deux méthodes pour déterminer la valeur de β dans l'équation 6.3. Dans la première méthode, β et les exposants de GTO de bases $\{\alpha_i\}$ sont optimisés de façon conjointe (voir section 3.1), l'algorithme d'optimisation déterminant le meilleur jeu de variables $\{\beta, \alpha_i\}$ selon les critères habituels d'énergie et de *viriel* des états. Cependant, cette optimisation rend quelque peu aléatoire la convergence vers une solution optimale du problème, notamment dans le cas du carbone et de ses ions. Une seconde méthode consiste à retrouver exactement, via une méthode de *shooting* par exemple, la valeur du paramètre permettant d'obtenir l'énergie d'ionisation de l'espèce chimique modélisée. La valeur de β étant ainsi fixée, l'optimisation des exposants de GTO $\{\alpha_i\}$ est alors plus rapide, mais la qualité des états excités peut en être affectée car l'optimisation de β ne les a pas considérés. On regroupe dans le tableau 6.2a la valeur des coefficients obtenus pour les quatre cœurs gelés considérés : une optimisation potentiel-GTO est utilisée pour le cœur He^+ , alors que la méthode de *shooting* est préférée pour les cœurs du carbone et de ses ions.

1. L'évaluation numérique des éléments de matrice de recouvrement et de couplage consiste en partie en un développement analytique (gain de temps) nécessitant des fonctions gaussiennes [79].

	N_f	β
cœur He ⁺	6	4.926193
cœur C	6	1.813352
cœur C ⁺	5	2.250340
cœur C ²⁺	4	2.903119

(a) Potentiels gaussiens (Eq. 6.3)

	N_f	B	β_1	β_2
cœur C	6	1.964	7.136	0.840
cœur C ⁺	5	1.904	0.808	2.518
cœur C ²⁺	4	2.044	1.256	3.202

(b) Potentiels de référence (Eq. 6.4)

TABLE 6.2 : Paramètres des potentiels modèles.

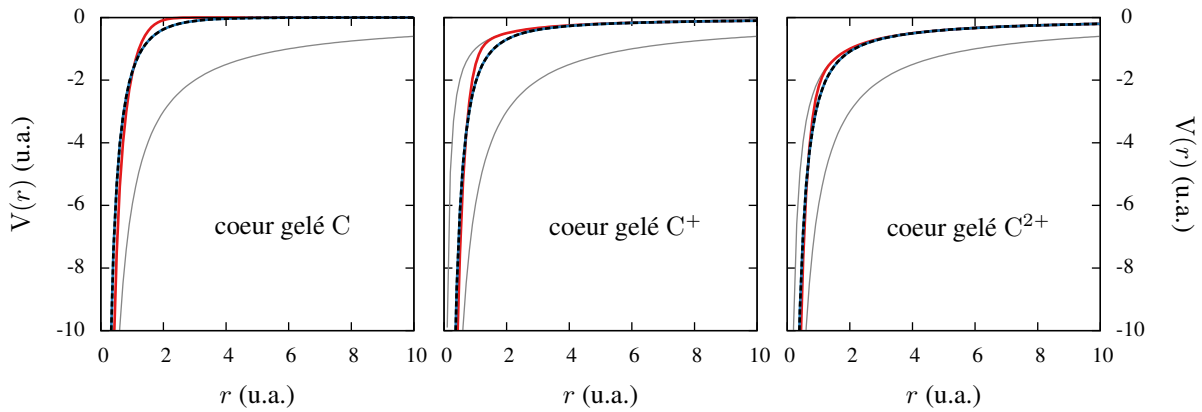


FIGURE 6.1 : Comparaison des différents potentiels modèles utilisés : — potentiel gaussien, --- potentiel de référence, — ajustement (voir texte), — limites asymptotiques.

Une deuxième approche consiste à ajuster par un jeu de fonctions gaussiennes (6 en l'occurrence) chaque fonction exponentielle présente dans l'expression de potentiels modèles de référence disponibles dans la littérature. Pour le carbone et ses ions, la forme suivante

$$V(r) = -\frac{1}{r} \left(Z - N_f + B e^{-\beta_1 r} + (N_f - B) e^{-\beta_2 r} \right) \quad (6.4)$$

a été utilisée avec les paramètres B , β_1 et β_2 fournis par Bernard Pons en utilisant une méthode détaillée dans [149]. Les valeurs de ces paramètres sont reportées dans le tableau 6.2b.

Les différents potentiels rencontrés plus haut et leur éventuel ajustement sont présentés en figure 6.1. On observe que les potentiels gaussiens tendent de façon plus rapide vers leurs limites asymptotiques respectives que les potentiels de référence. Les différences entre ces derniers sont donc d'autant plus marquées que les fonctions des limites asymptotiques $-Z/r$ et $-(Z - N_f)/r$ sont différentes, en particulier lorsque $N_f = Z$ (cœur gelé C). L'usage d'un potentiel de référence (et son ajustement gaussien, courbes quasi-confondues dans la figures 6.1) est donc le plus adapté à la description des ions du carbone, un potentiel gaussien étant satisfaisant dans le cas de l'hélium.

6.2.2 États de l'hélium

À l'exception du modèle C2He1, tous les modèles utilisent les mêmes bases pour décrire l'hélium à un ou deux électrons actifs. Le potentiel utilisé pour décrire le cœur gelé He^+ est donné dans le tableau 6.2a, et la base de GTO utilisée pour décrire $He(1e)$ est composée de 9 orbitales de symétrie s et 6×3 orbitales de symétries p permettant de décrire les états de l'hélium de configuration $He(1snl)$ jusqu'à $n = 4$ et $l = 1$. Le jeu de fonctions de base utilisé pour décrire $He(2e)$ est de dimension inférieure pour des raisons de temps de calcul et comporte 6 orbitales de symétrie s et 4×3 orbitales de symétrie p : il décrit les états de He^+ et de He de configuration nl jusqu'à $n = 3$ et $l = 1$.

L'ensemble des exposants de base est précisé en annexe C.2 (page 205) et les énergies des états fondamentaux et premier excités mono- et bi-electroniques obtenus sont reportées dans le tableau 6.3 ci-dessous. Les bases, de taille relativement réduite, ont été optimisées avec beaucoup de soin pour atteindre le niveau de convergence très satisfaisant obtenu vis-à-vis des valeurs trouvées dans la littérature.

C+He1, CHe1			C+1He1 et C1He1						C+He2 et CHe2		
He[1s](1e)			He ⁺ (1e)			He(2e)					
	E_{sim}	E_{tab}		E_{sim}	E_{exacte}		E_{sim}	E_{tab}/E_{exp}^*			
1s	-0.9006	-0.9036	1s	-1.9909	-2.0000	¹ S 1s ²	-2.8664	-2.9036			
2s	-0.1584	-0.1460	2s	-0.4989	-0.5000	¹ S 1s2s	-2.1338	-2.1460			
2p	-0.1248	-0.1238	2p	-0.4452	-0.5000	¹ P 1s2p	-2.1098	-2.1238			
3s	-0.0647	-0.0613	3s	-0.2218	-0.2222	¹ S 1s3s	-2.0443	-2.0613			
3p	-0.0555	-0.0551	2p	-0.2027	-0.2222	...	...	...			
4s	-0.0349	-0.0365				¹ S 2s ²	-0.7579	-0.778*			
4p	-0.0312	-0.0411				¹ D 2p ²	-0.6203	-0.704*			

TABLE 6.3 : Énergie (en u.a.) des états de l'ion He^+ et de l'atome He à un et deux électrons actifs des simulations C+He1, C+He2, C+1He1 et CHe1, CHe2, C1He1. Les valeurs E_{tab} ont été calculées par D. Morton *et al* [72, 150], les valeurs E_{exp} ont été mesurées par K. Iemura *et al* [151].

6.2.3 États mono-électroniques du carbone et de ses ions dans les simulations C+He1, C+He2, CHe1 et CHe2

Dans ces modèles, le projectile (C ou C⁺) est initialement dépourvu d'électron actif, les états de capture étant décrits par un électron en interaction avec un potentiel modèle (équation 6.4) dont les paramètres sont reportés dans le tableau 6.2b.

Simulations C+He1 et C+He2

Pour la collision C⁺ + He, les états de capture C[1s²2s²2p](nl) sont décrits par un jeu de 8 GTO *s* et 7 × 3 GTO *p*. La base de fonctions gaussiennes est optimisée sur les énergies du fondamental *nl* = 2*p* et des premiers états excités *nl* = 3*s*, 3*p*, 4*s* [72, 133]. En outre, nous avons choisi d'appliquer un critère d'optimisation supplémentaire : l'algorithme d'optimisation est relancé¹ jusqu'à ce que la base obtenue permette de reproduire le plus fidèlement possible la densité de probabilité radiale de C(2*p*) par rapport à une référence obtenue par un calcul de type *unrestricted Hartree Fock* (UHF) donné par le programme GAMESS [152]. Cette optimisation « manuelle » est un gage supplémentaire de la qualité de la base de GTO utilisé. Le jeu d'exposants de cette dernière est reporté en annexe C dans le tableau C.12 (page 213). La densité radiale de probabilité de l'état fondamental est comparée avec la densité de référence dans la figure 5.3b et témoigne d'un bon accord avec les calculs UHF et ainsi de la qualité de l'état fondamental obtenu. Les énergies des états optimisés sont présentées dans le tableau 6.4 : on y observe le bon accord des énergies des états C(2*p*) et C(3*p*) avec les valeurs tabulées. L'accord est moindre pour les états de symétrie *s* : C(3*s*) et C(4*s*), ce qui est sans doute dû à la méthode d'obtention du potentiel modèle, dont les paramètres sont optimisés pour reproduire uniquement les caractéristiques (densité, énergie) de l'état fondamental, de symétrie *p*.

Simulations CHe1 et CHe2

Il existe deux états liés de C⁻ de même configuration électronique, 1s²2s²2p³, mais de multiplicité de spin différente, ⁴*S* et ²*D*. Scheer *et al* [153] ont déterminé l'énergie de ces états respectivement à -0.04640 et -1.21 10⁻³ u.a. L'état ²*D* étant très faiblement lié, il n'a pas été possible de le reproduire avec notre algorithme d'optimisation. Le niveau fondamental,

1. L'algorithme d'optimisation utilise une liste de nombres aléatoires différente à chaque exécution, de telle sorte que l'on obtient un jeu de GTO optimisé différent même avec des paramètres d'entrée identiques.

seul état à être optimisé, est décrit par un jeu de 6×3 orbitales p déterminées avec la même technique d'optimisation décrite plus haut. La densité radiale obtenue est comparée à celle de l'orbitale de Dyson¹ déterminée par Oana *et al* [154], voir figure 6.2a. Les deux densités radiales présentent un accord excellent ; de même, l'énergie associée est en très bon accord avec l'expérience (tableau 6.5). Les exposants de GTO de la base sont reportés en annexe C dans le tableau C.14a (page 214).

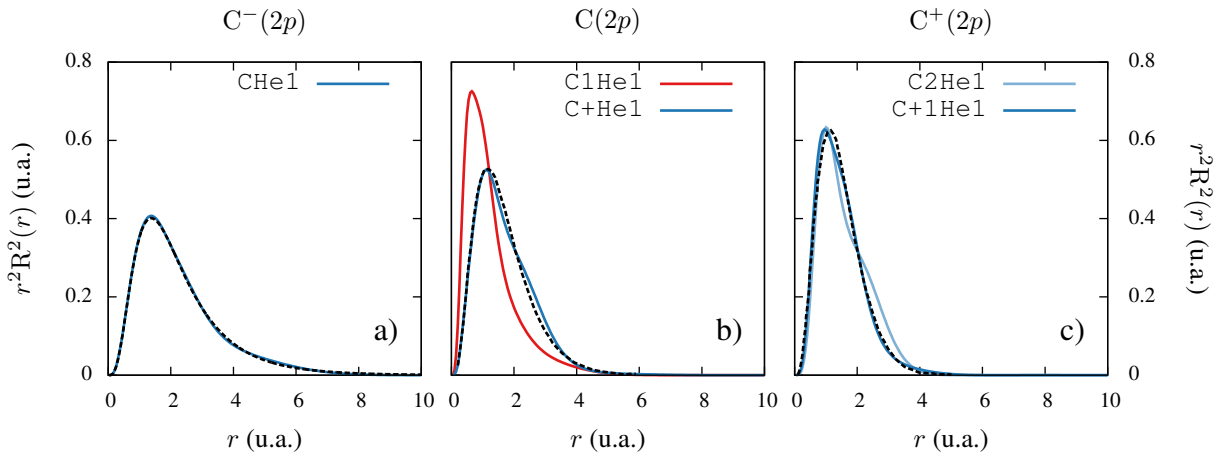


FIGURE 6.2 : Densités radiales de probabilité des états fondamentaux mono-électroniques de C^- , C et C^+ : — obtenues après optimisation avec potentiel ajusté (Eq. 6.4), — obtenues après optimisation avec potentiel gaussien (Eq. 6.3), --- références (orbitales Hartree Fock ou orbitale de Dyson [154]).

C+He1 et C+He2			C+1He1					
C[1s ² 2s ² 2p](1e)			C ⁺ [1s ² 2s ²](1e)			C[1s ² 2s ²](2e)		
	E_{sim}	E_{tab}		E_{sim}	E_{tab}		E_{sim}	E_{tab}
2p	-0.4074	-0.4138	2p	-0.8615	-0.8961	³ P 2p ²	-1.2094	-1.3099
3s	-0.1299	-0.1390	3s	-0.3070	-0.3651	¹ D 2p ²	-1.1600	-1.2634
3p	-0.0903	-0.0888	3p	-0.2846	-0.2961	¹ S 2p ²	-1.0377	-1.2112
4s	-0.0563	-0.0578	4s	-0.1583	-0.1797	³ P 2p3s	-0.9662	-1.0351
						¹ P 2p3s	-0.9558	-1.0273

TABLE 6.4 : Énergie (en u.a.) des états de l'ion C^+ et de l'atome C à un et deux électrons actifs des simulations C+He1, C+He2 et C+1He1. Les valeurs E_{tab} sont tirées de Moore [72, 133].

1. Pour C^- , nous n'avons pas utilisé la densité radiale donnée par GAMESS, l'énergie de l'état obtenu avec ce code (-0.0779 u.a.) étant trop différente de l'énergie expérimentale.

CHe1 et CHe2			C1He1					
$C^-[1s^2 2s^2 2p^2](1e)$			$C[1s^2 2s^2 2p](1e)$			$C^-[1s^2 2s^2 2p](2e)$		
	E_{sim}	E_{exp}		E_{sim}	E_{tab}		E_{sim}	E_{exp}
$2p$	-0.04580	-0.04640	$2p$	-0.4030	-0.4138	$^3P\ 2p^2$	-0.4468	-0.4602
			$3s$	-0.1247	-0.1390			
			$3p$	-0.0942	-0.0888			
			$4s$	-0.0547	-0.0578			

TABLE 6.5 : Énergie (u.a.) des états de l'ion C^- et de l'atome C à un et deux électrons actifs des simulations CHe1, CHe2 et C1He1. Les valeurs E_{tab} sont tirées de Moore [72, 133].

6.2.4 États bi-électroniques du carbone et de ses ions dans les simulations C+1He1 et C1He1

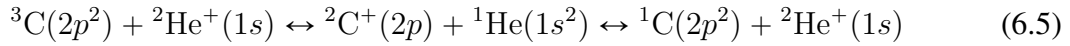
Dans ces simulations, le projectile (C ou C^+) dans son état initial est à un électron actif, les états de capture étant par conséquent bi-électroniques.

Simulation C+1He1

Le cœur gelé C^{2+} est modélisé par un potentiel de référence (équation 6.4) avec les paramètres du tableau 6.2a. L'état initial et les états d'excitation du projectile sont mono-électroniques $C^+[1s^2 2s^2](nl)$: ils sont décrits par un jeu de 4 GTO s et 4×3 GTO p obtenu par optimisation sur les énergies des états $nl = 2p, 3s, 3p$ et $4s$ (tableau C.13b (page 214)). La comparaison de la densité radiale de probabilité de $C^+[1s^2 2s^2](2p)$ optimisé avec la densité de référence donnée par GAMESS a une nouvelle fois été utilisée comme critère supplémentaire d'optimisation, voir figure 6.2c. Cette base de GTO sert également à décrire les états de capture, c'est-à-dire les états bi-électroniques $C[1s^2 2s^2](nl n' l')$. Les énergies $C^+(1e)$ et $C(2e)$ que l'on obtient avec cette méthode sont reportées dans le tableau 6.4 : l'accord aux valeurs tabulées est correct ($\sim 10\%$) compte tenu de la taille de la base utilisée. Notons que les états mono-électroniques de symétrie s de C^+ , notamment l'état $3s$, montrent un désaccord plus important avec les valeurs tabulées que les états p . À l'origine de ces désaccords, on peut mettre en cause la méthode d'obtention du potentiel modèle dont les paramètres n'ont été optimisés que pour reproduire l'énergie du fondamental (de symétrie p).

Précisons que cette simulation ne considère que deux électrons actifs (un sur chaque centre initialement), alors que le système de collision possède trois électrons de valence (si l'on ne

considère pas les électrons $2s^2$ du carbone). En toute rigueur, la symétrie globale du système est doublet (le cation C^+ est initialement doublet, et l'hélium singulet) alors que nos simulations à deux électrons actifs, ne peuvent reproduire qu'une multiplicité globale singulet ou triplet. Dans un système bi-électroniques, ces deux dernières symétries ne se couplent pas entre-elles, imposant de réaliser deux simulations : l'une de symétrie globale singulet (on obtient σ_{singulet}), l'autre de symétrie globale triplet (on obtient σ_{triplet}). En réalité, ces deux (sous)-symétries se couplent, par exemple



mais on peut montrer (démonstration équivalente à celle présentée en annexe E) qu'à haute vitesse, dans la collision $C^+ + He$, la production de carbone singulet est trois fois inférieure à la production de carbone triplet, de telle sorte que

$$\sigma_{\text{globale}} = 3/4 \sigma_{\text{triplet}} + 1/4 \sigma_{\text{singulet}}. \quad (6.6)$$

Cette « statistique » n'est vérifiée que dans l'approche mono-configurationnelle (faible participation de la corrélation électronique) et en considérant $E({}^3C(2p^2)) \simeq E({}^1C(2p^2))$.

Simulation C1He1

L'utilisation du potentiel de référence (équation 6.4) pour décrire le cœur gelé C^+ n'a pas pu permettre de reproduire convenablement à la fois les énergies de $C(1e)$ (états initial et d'excitation du projectile) et celle de $C^-(2e)$ (état de capture). Pour ce cas particulier, un potentiel gaussien a donc été choisi (tableau 6.2a) et une nouvelle base de GTO a été créée pour décrire $C(1e)$ et $C^-(2e)$. Cette dernière comporte 8 orbitales s et 6×3 orbitales p et a été optimisée sur les énergies mono-électroniques du carbone ($2p$ à $4s$) ainsi que sur l'énergie bi-électronique du fondamental de C^- . Les exposants de GTO ainsi optimisés sont reportés en annexe C dans le tableau C.15a (page 215).

Dans la figure 6.2b, on observe que la densité radiale de $C(2p)$ obtenue avec cette base et ce potentiel présente de fortes différences avec la densité de référence. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir un meilleur accord malgré plusieurs itérations de l'algorithme d'optimisation. Par rapport aux données de référence, on observe que cet état est d'avantage contracté sur le noyaux ; ceci suggère qu'il est d'avantage lié, malgré son énergie tout à fait comparable à la valeur tabulée (tableau 6.4).

Précisons que, dans un tel modèle à deux électrons, la multiplicité de $C^-(2e)$ ne peut pas correspondre à la multiplicité réelle de C^- quadruplet. Cependant une multiplicité triplet pour $C^-(2e)$ est plus adaptée qu'une multiplicité singulet. En effet, partant d'une multiplicité singulet (d'un diagramme de Young singulet), on ne peut pas atteindre une multiplicité quadruplet (un diagramme de Young quadruplet) par ajout d'un électron (d'une case).

6.2.5 Particularités de la simulation $C2He1$

Ce modèle, dont l'état de capture C^- est décrit à trois électrons actifs, possède les avantages d'une description exacte de la multiplicité de spin de l'état fondamental de C^- et une meilleure prise en compte des corrélations dynamiques avec les deux électrons $2p$ du carbone.

Pour décrire le cœur gelé C^{2+} , nous avons choisi un ajustement du potentiel de référence (équation 6.4 et tableau 6.2b). Compte tenu du temps de simulation des systèmes tri-électroniques, la base de GTO utilisée est de taille réduite : 4 orbitales s et 4×3 orbitales p (voir tableau C.16 (page 216)), le jeu d'exposants étant optimisé sur les énergies du fondamental et des premiers états excités de C^+ . La base est également choisie pour reproduire au mieux la densité de probabilité radiale de l'état fondamental $C^+(2p)$, voir figure 6.2c, mais aussi de telle sorte que l'énergie de C^- soit la plus faible possible. La qualité des états mono-, bi- et tri-électroniques est cependant limitée, l'écart aux valeurs tabulées étant de l'ordre de 15 % (tableau 6.6). La différence $E[C(1s^2 2s^2 2p^2)] - E[C^-(1s^2 2s^2 2p^3)]$ correspondant à l'énergie d'attachement électronique du carbone vaut -0.0038 u.a. dans notre base, bien inférieure à la valeur attendue de -0.046401 u.a.

Il est apparu au fil des tests successifs des différents modèles présentés précédemment que les processus de capture sont bien plus sensibles au nombre d'électrons actifs initialement présents sur le projectile qu'à la précision de la description des états de l'hélium. Dans le but de garder la différence d'énergie entre état initial ($C + He$) et final ($C^- + He^+$) à une valeur similaire à celle tabulée ($+0.855$ u.a.), nous avons décidé d'abaisser artificiellement l'énergie de liaison de l'hélium. La base créée pour l'occasion, limitée en taille également, comporte 4 GTO s et 2×3 GTO p , l'énergie de l'état fondamental est de -0.850 u.a. soit 0.05 u.a. au dessus de l'énergie tabulée. Les exposants de base et les énergies des premiers états de l'hélium sont reportés dans le tableau C.6 (page 207). Il faut remarquer que l'utilisation d'une telle méthode a le désavantage de fausser la description des processus d'excitation et d'ionisation de l'hélium. Ce modèle, quelque peu empirique, reste toutefois approprié pour confirmer l'effet important

C2He1								
$C^+[1s^2 2s^2](1e)$			$C[1s^2 2s^2](2e)$			$C^-[1s^2 2s^2](3e)$		
	E_{sim}	E_{tab}		E_{sim}	E_{tab}		E_{sim}	E_{exp}
$2p$	-0.8185	-0.8961	$^3P\ 2p^2$	-1.1560	-1.3099	$^4S\ 2p^3$	-1.1598	-1.3563
$3s$	-0.2730	-0.3651	$^3P\ 2p3s$	-0.9202	-1.0349			
$3p$	-0.2837	-0.2961	$^1P\ 2p3s$	-0.9104	-1.0274			

TABLE 6.6 : Énergie (en u.a.) des états du cation C^+ , de l'atome C et de l'anion C^- à un, deux et trois électrons actifs dans la simulation C2He1. Les valeurs E_{tab} sont tirées de Moore [72, 133], la valeur E_{exp} a été mesurée par Scheer *et al* [153].

de la corrélation électronique (que l'on observera dans le modèle C1He1) pour la description des processus de capture d'un électron de l'hélium par un carbone neutre.

6.3 Approximation des électrons indépendants

6.3.1 Présentation

Malgré une capacité à traiter un nombre accru d'électrons actifs, notre approche ne peut prendre en compte simultanément tous les électrons susceptibles de subir des transitions électroniques ou d'interagir avec ceux qui en subissent (par exemple les trois électrons de valence de C^+). Nous allons reprendre ici l'approche du modèle des électrons indépendants (AEI), développée, entre autres, par McGuire et Weaver [155]. Dans celui-ci, les électrons du système collisionnel sont regroupés par couche ou sous-couche électronique. Pour chacun de ces groupes, on détermine les probabilités mono-électroniques des différents processus en considérant les interactions avec tous les autres électrons modélisées par un potentiel modèle. Dans une couche atomique donnée possédant N électrons, si l'on note P la probabilité d'un processus mono-électronique p (calculée dans un modèle à un électron actif), il y a « n parmi N », $\binom{N}{n}$, façons possibles que se produise un processus n -électronique où

- n électrons subissent le processus p avec la probabilité P , et
- $N - n$ électrons qui ne le subissent pas avec la probabilité $(1 - P)$.

La probabilité n -électronique du processus p est alors donnée dans l'AEI par

$$\binom{N}{n} P^n (1 - P)^{(N-n)} . \quad (6.7)$$

On multiplie ensuite chaque probabilité correspondantes aux différentes couches pour obtenir la probabilité globale.

6.3.2 Exemples

Capture dans la collision $C^{q+} + \text{He}$

Dans l'approximation AEI, la probabilité de capture d'un électron de l'hélium par le projectile dans la collision $C^{q+} + \text{He}$ est

$$2 \times P_c (1 - P_c) , \quad (6.8)$$

où P_c est la probabilité de capture d'un électron de l'hélium et est déterminée en utilisant un potentiel modèle pour le cœur gelé $\text{He}[1s]$. Notons que la probabilité de l'équation 6.8 est associée à un processus « inclusif », c'est-à-dire qu'un électron est effectivement capturé par le projectile sans prendre en compte les éventuelles transitions de l'autre électron :

$$C^{q+} + \text{He} \rightarrow C^{(q-1)+} + \begin{cases} \text{He}^+(1s) \\ \text{He}^+(nl) \\ \text{He}^{2+} + e^- \end{cases} . \quad (6.9)$$

Ionisation dans la collision $C + \text{He}$

En considérant les électrons de $2s$ et $2p$ comme équivalents, les différentes probabilités d'ionisation en couche de valence ($n=2$) sont données dans l'approximation des électrons indépendants par

$$\begin{aligned} P_{2,i0} &= (1 - P_{2,i})^4 && \text{pas d'ionisation ,} \\ P_{2,i1} &= 4 \times P_{2,i} (1 - P_{2,i})^3 && \text{simple ionisation ,} \\ P_{2,i2} &= 6 \times P_{2,i}^2 (1 - P_{2,i})^2 && \text{double ionisation ,} \\ P_{2,i3} &= 4 \times P_{2,i}^3 (1 - P_{2,i}) && \text{triple ionisation ,} \\ P_{2,i4} &= P_{2,i}^4 && \text{quadruple ionisation ,} \end{aligned} \quad (6.10)$$

où $P_{2,i}$ est la probabilité d'ionisation du carbone déterminée en modélisant un électron actif dans la sous couche $2s$ (ou $2p$) en interaction avec un potentiel modèle pour le cœur gelé $C^+[1s^2 2s^2 2p]$.

Les probabilités d'ionisation en couche interne s'obtiennent de façon similaire

$$\begin{aligned} P_{1,i0} &= (1 - P_{1,i})^2 && \text{pas d'ionisation ,} \\ P_{1,i1} &= 2 \times P_{1,i} (1 - P_{1,i}) && \text{simple ionisation ,} \\ P_{1,i2} &= P_{1,i}^2 && \text{double ionisation ,} \end{aligned} \quad (6.11)$$

où $P_{1,i}$ est la probabilité d'ionisation du carbone déterminée en modélisant un électron actif dans la sous couche $1s$ en interaction avec un potentiel modèle pour le cœur gelé $C^+[1s2s^22p^2]$.

Les probabilités globales d'ionisation (simple, double, triple, etc ...) peuvent être alors déterminées

$$\begin{aligned}
 P_{i1} &= P_{2,i1} \times P_{1,i0} + P_{2,i0} \times P_{1,i0} , \\
 P_{i2} &= P_{2,i2} \times P_{1,i0} + P_{2,i1} \times P_{1,i1} + P_{2,i0} \times P_{1,i2} , \\
 P_{i3} &= P_{2,i3} \times P_{1,i0} + P_{2,i2} \times P_{1,i1} + P_{2,i1} \times P_{1,i2} , \\
 &\dots
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

Dans la gamme d'énergie considérée dans notre travail, les probabilités associées à des processus en couche interne sont généralement très faibles, nous les avons négligées dans la suite.

6.3.3 Limitations

Une des conditions favorables pour l'utilisation de l'AEI nécessite des interactions électron-électron faibles devant les interactions électron-noyaux. Les processus montrant une forte participation de la corrélation électronique (comme l'excitation interne du lithium dans la collision $H^+ + Li$) ou les systèmes de collision impliquant l'ion hydrure ou l'atome d'hélium sont donc les moins susceptibles d'être précisément décrits par ce modèle. Ce dernier point fera l'objet d'une étude particulière dans l'exploitation des résultats présentés dans la suite.

Notons également que ce modèle ne donne généralement pas de bon résultats (souvent sous-estimés) quand les processus mono- et multi-électroniques ont des probabilités associées équivalentes, par exemple dans les processus de simple et double capture dans la collision $He^{2+} + H_2$, voir Sisourat *et al* [79]. L'AEI peut aussi surestimer les processus multi-électroniques, notamment car ce modèle ne prend pas en compte le principe de Pauli et n'exclut pas, par exemple, la capture de trois électrons dans le même état.

Notons néanmoins que des modèles plus élaborés, incluant notamment le principe de Pauli mais gardant toutefois le principe de l'indépendance des électrons entre eux, ont été mis au point par, Lüdde et Dreizler [156] ou par Heber *et al* [157] et, plus récemment, par Kirchner *et al* [158].

6.4 Transfert électronique vers le projectile

Dans cette section, nous nous intéressons, pour les deux systèmes de collision $C^+ + \text{He}$ et $C + \text{He}$, aux processus de capture électronique vers le projectile que nous avons traités de façon inclusive, autrement dit en considérant les processus décrits par les équations bilans suivantes

$$C^+ + \text{He} \rightarrow C(nl) + \begin{cases} \text{He}^+(n'l') \\ \text{He}^{2+} + e^- \end{cases} \quad nl \geq 2p, \quad n'l' \geq 1s \quad (6.13)$$

et

$$C + \text{He} \rightarrow C^-(2p) + \begin{cases} \text{He}^+(n'l') \\ \text{He}^{2+} + e^- \end{cases} \quad n'l' \geq 1s. \quad (6.14)$$

6.4.1 Collision $C^+ + \text{He}$

Dans la figure 6.3a, nous reportons les sections efficaces de capture lors de la collision entre un cation C^+ et un atome d'hélium. Les résultats des trois simulations utilisées pour ce système sont comparés aux résultats expérimentaux disponibles. L'approximation des électrons indépendants a été utilisée pour rendre compte de l'équivalence des deux électrons $1s$ de l'hélium dans les simulations $C+\text{He}1$ et $C+1\text{He}1$, via la relation 6.8.

Sur l'ensemble du domaine d'énergie d'impact considéré, un accord remarquable – compte tenu de la complexité du système modélisé – peut être observé entre les résultats des trois modèles entre eux et avec les résultats expérimentaux. Ces modèles reproduisent un maximum de section efficace aux alentours de 20 keV/u en accord avec la tendance observée expérimentalement. L'accord à grande vitesse est notablement bon, les trois simulations et les résultats expérimentaux semblant converger vers la même limite asymptotique.

Les probabilités et probabilités réduites associées, à 130 keV/u, sont reportées dans les figures 6.3b et c. On observe que la capture s'effectue à faible paramètre d'impact, avec un maximum donné par les trois modèles aux alentours de $b \sim 1.5$ u.a. La majeure partie des désaccords se situent aux faibles valeurs de b , où l'utilisation de potentiels modèles, mais aussi de l'AEI, peuvent être problématiques, les électrons de cœur étant en effet susceptibles d'être significativement perturbés à ces paramètres d'impact. À l'inverse, on observe que les trois simulations convergent entre elles dès $b \sim 2$ u.a., prouvant ainsi la qualité et la cohérence de nos simulations.

On observe que les simulations $C+1\text{He}1$ (vert) et $C+\text{He}1$ (rouge) qui utilisent la même

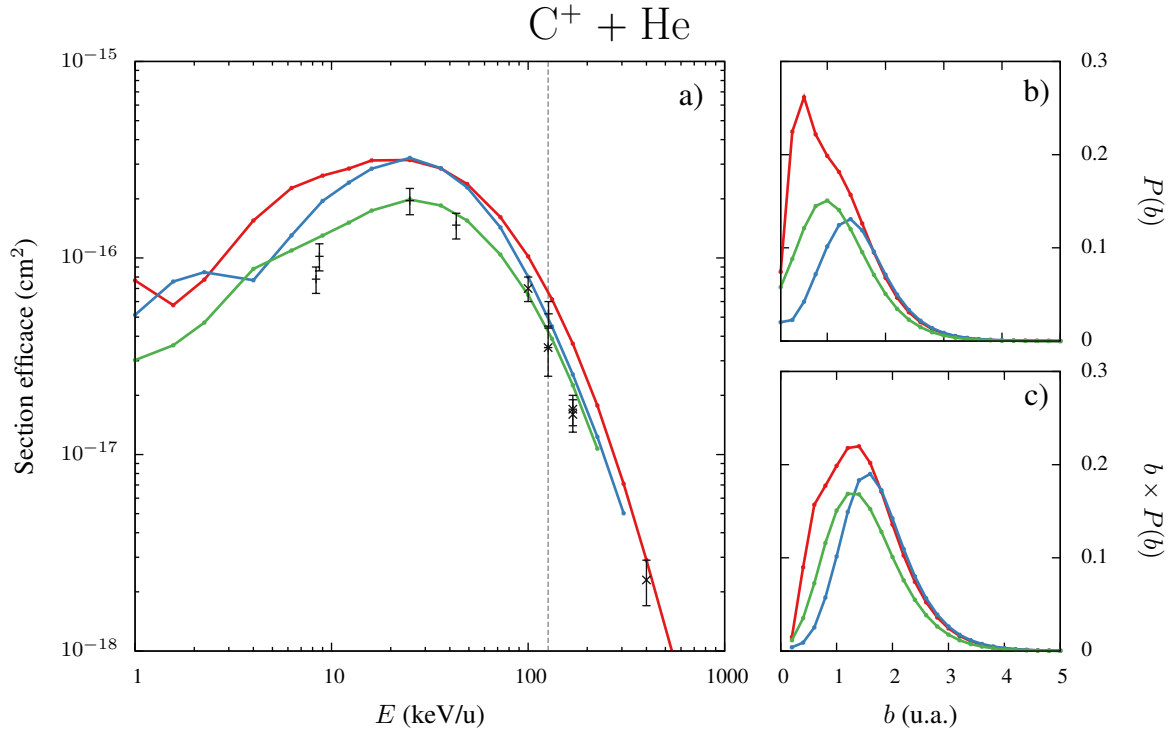


FIGURE 6.3 : Transfert électronique vers C^+ dans la collision $C^+ + He$

Modèles : — $C+He1$, — $C+He2$, — $C+1He1$.

a) Sections efficaces totales des trois modèles comparées aux données expérimentales de :

+ Rottmann *et al* [159], × Whorer-Béroff *et al* [140], * Béroff *et al* [144].

b) Probabilités et c) probabilités réduites associées à 130 keV/u ($v = 2.25$ u.a.). Cette énergie est repérée par une ligne pointillée verticale dans la figure a.

description de la cible hélium ont des résultats qualitativement comparables aussi bien pour les sections efficaces que pour les probabilités. Par ailleurs, les résultats de la simulation $C+1He1$ sont systématiquement plus faibles, particulièrement dans le régime intermédiaire et de basses vitesses, et sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Cette tendance semble indiquer que la prise en compte d'un électron sur C est essentielle pour décrire correctement le processus de capture, la répulsion électronique entre l'électron $2p$ du cation C^+ et l'électron à capturer étant sous-estimée par le potentiel modèle.

La validité de l'AEI peut être testée par la comparaison des simulations ayant la même description du projectile : $C+He1$ et $C+He2$ (courbes rouge et bleue). La différence relative entre les résultats des deux simulations ne dépassent pas les 30% sur tout le domaine de vitesse étudié mais l'AEI surestime systématiquement les processus de capture. Il est par conséquent possible que les résultats de la simulation $C+1He1$ soient également surestimés.

De nouveau, des trois simulations testées, c'est C+1He1 qui présente le meilleur accord aux données expérimentales notamment dans tout le régime intermédiaire et également à haute vitesse. Les probabilités à 130 keV/u obtenues avec cette simulation ont été retenues pour être utilisées dans la modélisation des processus de capture dans le système de collision $C_n^+ + \text{He}$ [145].

6.4.2 Collision C + He

Soulignons tout d'abord que la description des processus de transfert électronique dans les collisions neutre-neutre est un véritable challenge d'un point de vue théorique : ces processus sont généralement faibles, voire très faibles, et les effets de la répulsion inter-électronique y sont importants devant l'ensemble des attractions coulombienne mises en jeu, voir à ce propos l'étude théorique de la capture électronique dans la collision $\text{H} + \text{H}$, Wang *et al* [78]. Nous reportons dans la figure 6.4a, les sections efficaces de capture lors de la collision d'un atome C et d'un atome d'hélium. Les résultats des quatre simulations utilisées pour ce système sont comparés aux résultats expérimentaux disponibles. L'approximation des électrons indépendants, via la relation 6.8, à été appliquée à l'ensemble des simulations, sauf évidemment à CHe2.

Une première constatation s'impose : contrairement aux résultats présentés dans le paragraphe précédent, les sections efficaces d'une simulation à l'autre sont très différentes. Au delà de 10 keV/u, les simulations se scindent en deux groupes : d'un côté CHe1 (courbe rouge) et CHe2 (courbe bleue) pour lesquelles C^- est décrit à un électron actif, et de l'autre les deux simulations décrivant C^- à deux ou trois électrons actifs, respectivement C1He1 (courbe verte) et C2He1 (courbe orange). La tendance observée dans la collision $C^+ + \text{He}$, à savoir, une sur-estimation de la capture lorsque tous les électrons du projectile sont figés, est très clairement accentuée ici. Les deux groupes de simulations présentent des sections efficaces différentes d'un ordre de grandeur l'une de l'autre. À l'instar du système étudié précédemment, les résultats expérimentaux confirment – par leur accord avec les simulations C1He1 et C2He1 – la nécessité de prendre en compte de façon active au moins un électron initialement présent sur le projectile. Notons par ailleurs que les modèles CHe1 et CHe2 sont en bon accord à partir de 30 keV/u, validant l'approximation des électrons indépendants pour ce processus.

Les probabilités et probabilités réduites de capture électronique, calculées à 130 keV/u, sont reportées dans les figures 6.4b et c. La comparaison des probabilités pour les quatre simulations montre – outre les divergences aux $b < 1$ u.a. des simulations CHe1 et C1He1 – une allure comparable : les quatre modèles donnent un maximum de probabilité aux alentours de 1.5

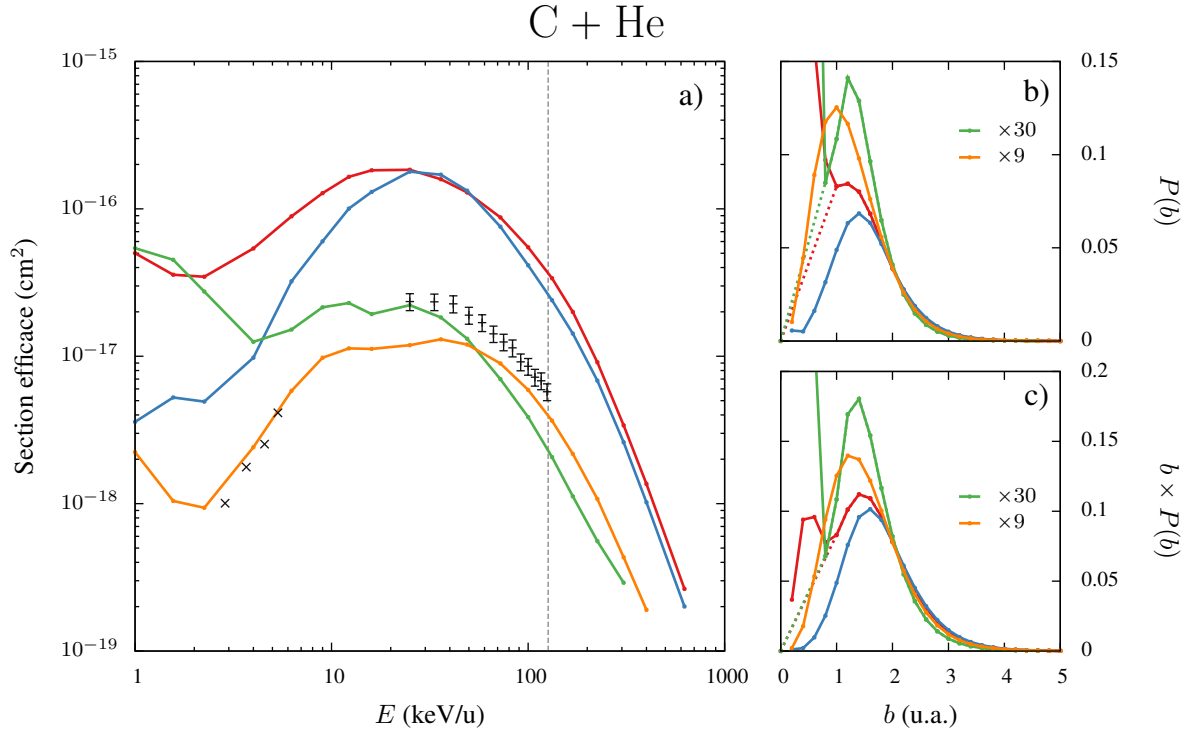


FIGURE 6.4 : Transfert électronique vers C dans la collision C + He

Modèles : — CHel, — CHel2, — C1Hel1, — C2Hel1.

a) Sections efficaces totales des quatre modèles comparées aux données expérimentales de :

+ Nakai *et al* [160], × Fogel *et al* [161].

b) Probabilités et c) probabilités réduites associées à 130 keV/u ($v = 2.25$ u.a.). Cette énergie est repérée par une ligne pointillé verticale dans la figure a.

u.a., montrent une décroissance qualitative identique au delà, les probabilités s'annulant au-delà de 4 u.a. Cependant, il n'y a pas d'accord quantitatif entre les simulations CHel, CHel2 et C1Hel1, C2Hel1, contrairement au système $C^+ + He$. Pour expliquer ces désaccord quantitatifs importants, deux explications peuvent être avancées :

- Au cours de la collision, les électrons de valence du carbone repoussent très fortement l'électron à capturer, de telle sorte que cet aspect « dynamique » de la corrélation électronique n'est pas reproductible par un potentiel modèle, qui, malgré tout, décrit fidèlement la densité radiale de C^- , figure 6.2.
- L'ionisation du carbone (non décrite dans les modèles CHel et CHel2) entre en compétition avec les processus de capture, ce qui tend à dépeupler les états associés et ainsi faire chuter les sections efficaces de transfert électronique. Nous étudierons l'importance des couplages entre voies d'ionisation et de capture dans la suite.

Notons que les sections efficaces de capture, théoriques ou expérimentales, pour les deux

systèmes $C^+ + \text{He}$ et $C + \text{He}$ ne diffèrent que par un ordre de grandeur environ. Cette observation paraît quelque peu contre intuitive car on s'attend à ce que la capture d'un électron de l'hélium dont l'énergie de liaison est relativement forte (~ 0.9 u.a.) soit bien plus « facile » avec un cation C^+ qu'avec un neutre, C . À titre de comparaison, les sections efficaces de capture dans les collisions $H^+ + H$ et $H + H$ sont respectivement d'environ 10^{-15} cm^2 et 10^{-17} cm^2 à 10 keV/u [43]. Mais contrairement à ces deux derniers systèmes, les processus de capture interviennent essentiellement à faible b . Pour ces paramètres d'impact, les nuages électroniques des deux partenaires, He et C^+/C , s'interpénètrent donc fortement lors de la collision, de telle sorte que l'écrantage de la charge des noyaux par les électrons de valence dans C ou C^+ est très similaire.

Pour simuler le processus de simple et double capture dans la collision $C_n^+ + \text{He}$ à $v = 2.25$ u.a., les résultats de la simulation à trois électrons actifs $C2\text{He}1$ ont été retenus. Ces derniers présentent en effet la meilleure comparaison aux données expérimentales qui est, par ailleurs, très satisfaisante compte tenu de la complexité du système.

6.5 Ionisation du projectile

La production des probabilités d'ionisation du projectile est importante pour déterminer de façon globale les processus de capture dans les collisions agrégat-atome. En effet, de centre à centre, c'est un processus en compétition¹ avec la capture électronique dans le modèle « électron et atome indépendant » développé par Béroff et Chabot, influençant notablement la détermination des sections efficaces. Par ailleurs, nous avons suggéré dans la section précédente que la chute observée des sections de transfert électronique pouvait avoir comme origine l'ouverture des voies d'ionisation du projectile.

En suivant le modèle de la section précédente, nous allons nous intéresser aux processus d'ionisation simple et double du projectile, décrits pour les deux systèmes par les équations bilans suivantes

$$C^+ + \text{He} \rightarrow \begin{cases} C^{2+} + e^- \\ \text{ou} \\ C^{3+} + 2e^- \end{cases} + \begin{cases} \text{He}(nl n'l') \\ \text{He}^+(nl) + e^- \\ \text{He}^{2+} + e^- \end{cases} \quad nl \geq 1s, n'l' \geq 1s, \quad (6.15)$$

1. Par exemple, pour qu'il y ait effectivement capture électronique dans la collision $C_2 + \text{He}$, un centre C de l'agrégat doit capturer un électron *et* l'autre ne doit pas être ionisé.

et

$$C + He \rightarrow \begin{cases} C^+ + e^- \\ \text{ou} \\ C^{2+} + 2 e^- \end{cases} \begin{cases} He(nln'l') \\ He^+(nl) + e^- \\ He^{2+} + e^- \end{cases} \quad nl \geq 1s, n'l' \geq 1s. \quad (6.16)$$

L'ionisation du projectile peut être décrite uniquement si un électron est initialement pris en compte de façon active sur le projectile. Dans cette section, nous présentons et discutons donc des résultats obtenus à partir des modèles $C+1He1$ d'une part et $C1He1$ et $C2He1$ d'autre part.

6.5.1 Collision $C^+ + He$

Dans la figure 6.5a, nous reportons les sections efficaces d'ionisation simple et double de C^+ données par le modèle $C+1He1$. L'approximation des électrons indépendants est utilisée pour prendre en compte (de façon équivalente) les électrons de valence de C^+ (relations 6.10).

Pour l'ionisation simple, l'accord entre nos résultats et le seul point expérimental disponible à 150 keV/u est très raisonnable. Il faut toutefois préciser que les sections efficaces d'ionisation sont probablement sous-estimés dans notre simulation compte tenu de la taille de la base utilisée. À l'inverse l'AEI tend généralement à surestimer les contributions des électrons d'une même couche (la couche $n = 2$ de C^+) pour un processus mono- ou multi-électronique donnée. L'accord obtenu découle donc sans aucun doute de ces deux tendances qui peuvent se compenser et est donc à relativiser.

L'ionisation double présente des sections efficaces un ordre de grandeur plus faible que celles de l'ionisation simple, justifiant *a posteriori* de modéliser le cœur $C^{2+}(1s^2 2s^2)$ par un potentiel paramétrique. Les probabilités et probabilités réduites associées (figure 6.5b et c) se confinent dans une zone d'impact très réduite avec un maximum atteint à $b \sim 1$ u.a.

Par comparaison aux résultats obtenus pour le processus de capture (figure 6.3), on observe que les sections efficaces des processus d'ionisation simple et de capture sont du même ordre de grandeur (10^{-16} cm^2). Ce constat ne permet donc pas *a priori* de négliger les couplages entre les voies de ces deux processus, d'autant plus que les probabilités d'ionisation à 130 keV/u sont importantes dans un domaine de paramètres d'impact similaire à celui de la capture.

6.5.2 Collision $C + He$

Dans la figure 6.6a, on présente les sections efficaces des processus d'ionisation simple et double de C dans la collision $C + He$ obtenues avec les simulations $C1He1$ (vert) et $C2He1$

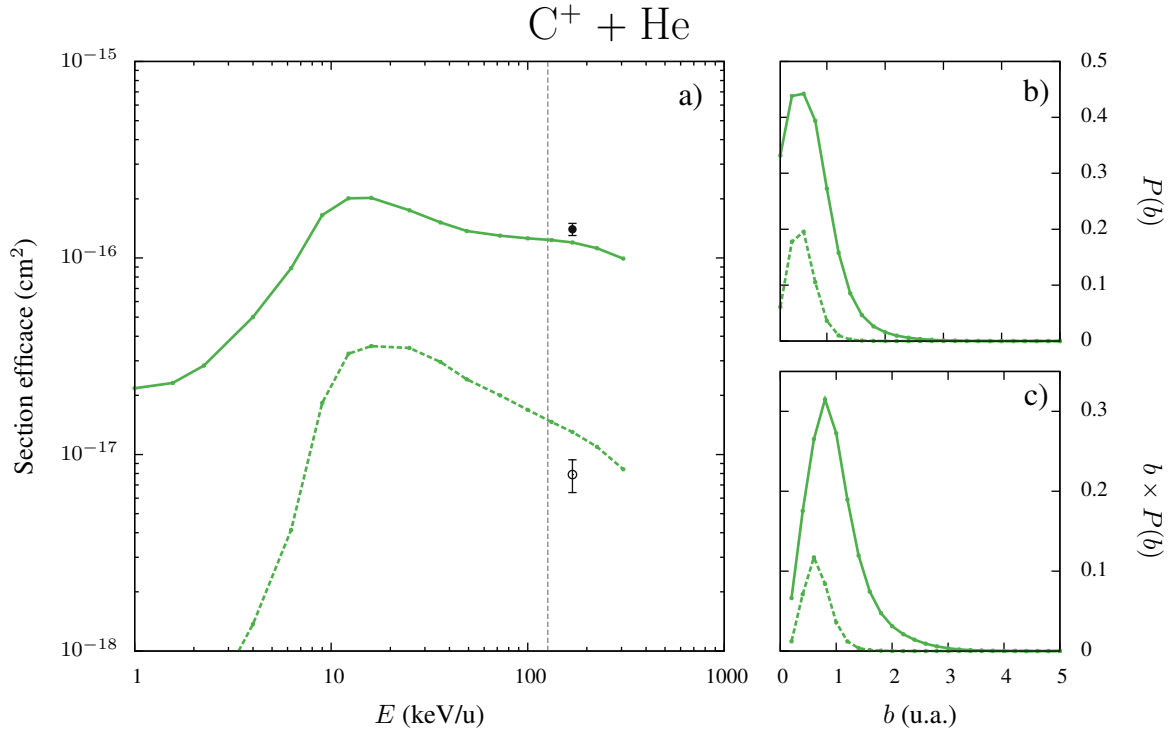


FIGURE 6.5 : Ionisation simple (trait plein) et double (trait pointillé) de C^+ dans la collision $C^+ + He$. Modèle : — $C+1He1$.

a) Sections efficaces totales d'ionisation simple et double de C^+ comparées aux résultats expérimentaux de : ●○ Mezdari *et al* [141].

b) Probabilités et c) probabilités associées à $E = 130$ keV/u ($v = 2.25$ u.a.). Cette énergie est repérée par une ligne pointillée verticale dans la figure a.

(orange). L'approximation des électrons indépendants a été appliquée sur les résultats de $C1He1$ (voir relations 6.10), alors que les résultats de $C2He1$ sont bruts : les deux électrons $2p$ du carbone, actifs dans ce modèle, pouvant être éjectés dans le *continuum*.

Les différences, qualitatives comme quantitatives, observables entre les sections efficaces d'ionisation issues des deux modèles sont importantes. Le désaccord quantitatif peut émerger de la surestimation par l'AEI de l'ionisation dans le modèle $C1He1$ et de la sous-estimation du processus global d'ionisation dans le modèle $C2He1$, l'ionisation des électrons $2s$ du carbone n'étant pas décrite dans ce dernier. Par ailleurs, le modèle tri-électronique $C2He1$ possède un *cut-off* relativement bas en comparaison du modèle $C1He1$. L'absence de pseudo-états d'énergie élevée dans $C2He1$ peut expliquer la sous-estimation des sections efficaces d'ionisation, spécialement à haute vitesse. En effet, les probabilités de transitions vers les pseudo-états d'énergie élevée augmentent avec l'énergie de collision.

Les probabilités d'ionisation (figure 6.6b et c) simple et double du modèle $C1He1$ pré-

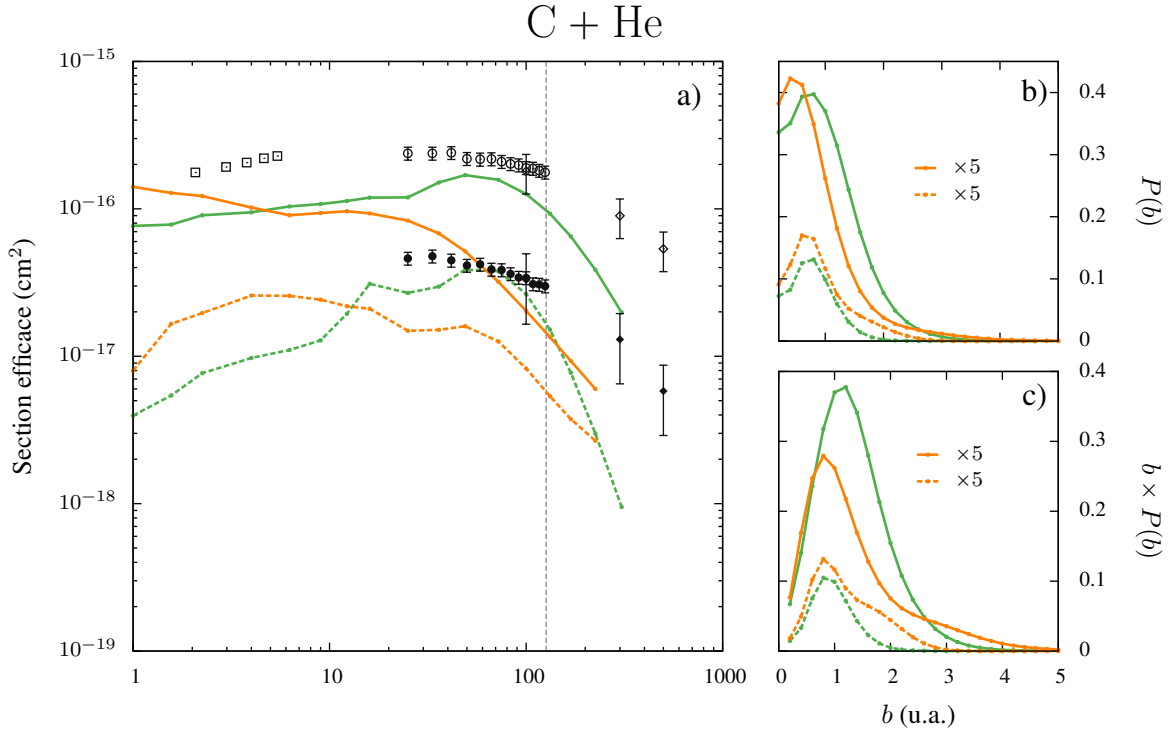


FIGURE 6.6 : Ionisation simple (trait plein) et double (trait pointillé) de C dans la collision $C^+ + He$
Modèles : — C1He1, — C2He1.

a) Sections efficaces totales d'ionisation simple et double de C^+ comparées aux résultats expérimentaux de : ●○ Nakai *et al* [160], □ Fogel *et al* [161], ◆ ◇ Sanders *et al* [162].

b) Probabilités et c) probabilités associées à $E = 130$ keV/u ($v = 2.25$ u.a.). Cette énergie est repérée par une ligne pointillée verticale dans la figure a.

sentent une allure similaire aux probabilités d'ionisation de C^+ dans sa collision avec He, elle est aussi similaire aux probabilités de capture dans $C^+ + He$ et $C + He$. Au contraire, les probabilités obtenues avec le modèle C2He1 possèdent un maximum à un paramètre d'impact plus faible et une décroissance moins rapide quand b augmente. Précisons que l'on observe le même type de différences dans les probabilités d'ionisation de He des modèles décrivant l'hélium à un et deux électrons actifs, par exemple dans CHe2 et CHe1 (résultats non reportés dans ce manuscrit). Ceci tend à prouver que la répulsion des électrons d'une même couche joue un effet important que l'AEI, conjointement à l'utilisation d'un potentiel modèle, ne reproduit pas.

La figure 6.6a montre que le modèle C1He1, bien que moins élaboré, présente un meilleur accord que le modèle C2He1 avec les résultats expérimentaux, cet accord étant particulièrement bon entre 20 et 100 keV/u. De plus, les sections efficaces d'ionisation simple de ce modèle varient peu entre 1 et 100 keV/u, s'établissant aux alentours de 10^{-16} cm² en accord qualitatif avec l'expérience. L'accord est moindre à haute vitesse où les sections efficaces théoriques d'ioni-

sation simple ou double amorcent leur décroissance plus tôt mais aussi plus rapidement que ne le laisse supposer les données expérimentales. Les causes de ce phénomène sont certainement identiques à celles présentées plus haut dans la comparaison de C2He1 à C1He1, à savoir un *cut-off* trop bas impliquant l'absence de pseudo-états d'énergies élevées. Notons que les sections efficaces d'ionisation simple dans le modèle C1He1 sont un ordre de grandeur supérieures aux sections de capture obtenues avec le même modèle. Ce dernier point est un argument en faveur de l'existence de couplages entre voies d'ionisation et de capture.

À 130 keV/u, compte du bon accord observé entre sections totales théoriques et expérimentales, nous avons retenu les probabilités données par le modèle C1He1 pour décrire les processus d'ionisation dans les collision $C_n + \text{He}$ et $C_n^+ + \text{He}$.

6.5.3 Conséquence de l'ouverture des voies d'ionisation sur les processus de capture

Nous venons d'observer, dans les deux systèmes étudiés, que les processus d'ionisation possèdent des sections efficaces similaires, voire supérieures aux processus de capture électronique. Néanmoins, cette observation ne peut pas constituer une preuve de l'implication directe des processus d'ionisation dans la chute observée des sections efficaces de capture pour le système $C + \text{He}^+$ (et dans une moindre mesure, le système $C^+ + \text{He}$).

Pour apprécier l'effet des éventuels couplages entre voies d'ionisation et de capture, nous avons effectué de nouvelles simulations avec les modèles C+1He1, C1He1 et C2He1 dans lesquelles tous les états correspondant à l'ionisation du projectile¹ ont été exclus de la résolution des équations couplées. Les probabilités de capture électronique à $v = 2.25$ u.a. issues de ces simulations sont comparées aux résultats des simulations « complètes » dans la figure 6.7. Dans cette dernière, il apparaît très clairement que la prise en compte de l'ionisation du projectile dans la description de la capture n'a pas d'effet pour le système $C^+ + \text{He}$ (fig.6.7a) et un effet très limité pour le système $C + \text{He}$ (fig.6.7b). Ces résultats mettent ainsi en évidence l'importance considérable de la répulsion entre l'électron transféré et les électrons de valence du projectile dans la modélisation des processus de capture dans les collisions $C + \text{He}$ et $C^+ + \text{He}$. L'absence de la description dynamique de cette répulsion explique la surestimation des sections efficaces de capture issues des modèles dans lesquels aucun électron n'est pris en compte sur le projectile.

1. Les états que l'on associe au processus d'ionisation du projectile sont d'énergies supérieures au seuil d'ionisation des espèces C^+ ou C .

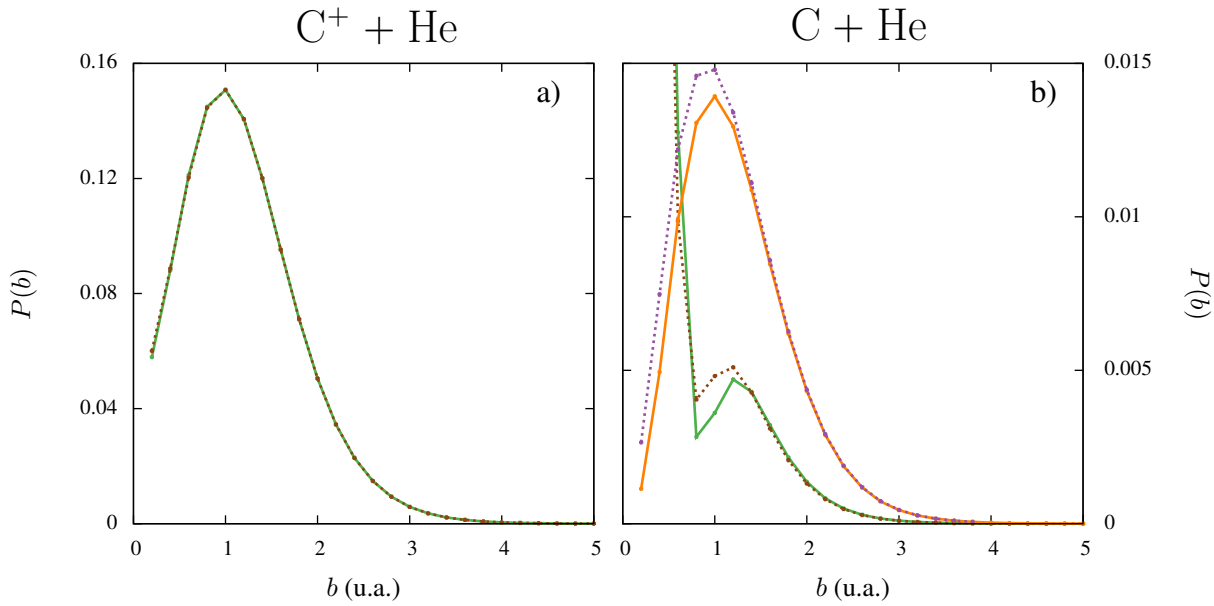


FIGURE 6.7 : Probabilités de capture électronique avec et sans voies d'ionisation dans les systèmes $C^+ + He$ (gauche) et $C + He$ (droite). Modèles avec / sans voies d'ionisation : — / - - - $C+1He1$ et $C1He1$, — / - - - $C2He1$.

6.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les processus de capture et d'ionisation du projectile dans les collisions $C^+ + He$ et $C + He$. Cette étude fut initialement conduite sous la proposition de K. Béroff et M. Chabot et trouve ses origines dans la problématique de la description des processus électroniques survenant lors des collisions agrégats-atome. Dans le but de proposer les résultats les plus précis possibles, nous avons mis au point et testé plusieurs simulations sur une large gamme de vitesses d'impact.

Ces simulations se basent sur une approche non-perturbative de type hybride combinant l'utilisation de potentiel modèle et un traitement multi-électronique. À notre connaissance, c'est la première fois que ce type d'approche est utilisée pour décrire les processus électronique survenant lors de collisions complexes mettant en jeu un nombre important d'électrons de valence. Nous avons ainsi pu reproduire les sections efficaces totales expérimentales de capture et d'ionisation du projectile lors des collisions $C^+ + He$ et $C + He$, le bon accord obtenu témoignant de la qualité de nos simulations.

La polyvalence de notre approche nous a permis de mettre à l'épreuve l'approximation des électrons indépendants et le recours aux potentiels modèles, leur utilisation s'avérant correcte pour décrire l'hélium à un électron. À l'inverse, nous avons mis en évidence que l'utilisation

d'un potentiel décrivant l'ensemble « noyau + électrons » du projectile C^+ ou C conduit à surestimer les sections efficaces expérimentales des processus de capture électronique. Les causes de cette surestimation ont clairement été attribuées à l'importance considérable des effets de la répulsion inter-électronique entre l'électron à transférer et les électrons $2p$ de C^+ et de C . Soulignons, pour conclure, la pertinence d'utiliser un modèle multi-électronique pour décrire des processus à un électron dans le cas des collisions « neutre-neutre ».

Chapitre 7

Collision proton - graphène : Principe d'un microscope à transfert de charge

7.1 Introduction

Le développement de techniques d'imagerie non destructive, permettant de fournir le maximum d'informations sur les propriétés structurelles et dynamiques des nanostructures, est d'une importance fondamentale en nanosciences. Dans ce domaine, la microscopie électronique à balayage et la microscopie en transmission électronique sont les deux techniques privilégiées. Ces dernières se basent sur la détection des électrons secondaires respectivement rétrodiffusés par, ou transmis à travers, la surface analysée lorsque celle-ci est soumise à un faisceau d'électrons. Toutefois, la résolution de la première est limitée par la taille de la zone ré-émettrice et ne peut guère descendre en dessous du nanomètre, quant à la seconde, sa résolution peut atteindre l'unité atomique ($0.5 \text{ \AA}$) mais se limite à l'étude d'échantillons de moins de 100 nm d'épaisseur. Pour pallier aux désavantages de la microscopie à balayage électronique, l'utilisation d'un faisceau d'ions hélium He^+ s'avère être une très bonne alternative [29]. La résolution de cette technique n'est plus limitée par la taille de la zone ré-émettrice mais par la section du faisceau sonde qui peut actuellement atteindre moins de trois fois le rayon ionique de l'ion He^+ ($1 \text{ \AA}$) [28, 163]. De plus, l'hélium est un élément relativement léger qui limite les dommages induits sur l'échantillon. Nous nous référerons à cette technique sous le sigle HIM pour *Helium Ion Microscopy*.

Le graphène est une mono-couche bi-dimensionnelle d'atomes de carbone aux propriétés physiques toutes aussi nombreuses que remarquables, parmi lesquelles une très grande conduction électrique [164] et une résistance mécanique hors norme [165] faisant de lui un candidat idéal pour la recherche aussi bien appliquée que fondamentale [166]. En cela, le graphène

sera sans doute reconnu retrospectivement comme « l'atome d'hydrogène » des matériaux bi-dimensionnels. Depuis sa découverte en 2004, qui a valu aux physiciens Andre Geim et Konstantin Novoselov le prix Nobel de Physique de 2010, les techniques de production et de manipulation du graphène ont beaucoup évoluées, au point qu'il est maintenant possible d'envisager des expériences avec des feuilles uniques de graphène suspendues [167].

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre est d'étudier théoriquement les processus électroniques induits lors de la collision d'ions avec un matériau 2D, en l'occurrence le graphène, en vue d'une possible utilisation en tant que technique d'imagerie de matériaux 2D. Précisons tout d'abord que des calculs théoriques [168] et des expériences [169, 170] ont montré la solidité du graphène sous l'irradiation de particules lourdes. Il a donc été envisagé très récemment [171] d'utiliser les techniques HIM pour obtenir une image de résolution atomique de feuille unique de graphène. Nous allons développer cette idée dans une direction différente : la technique envisagée ne se base pas sur la détection des électrons réémis par la surface, mais sur la détection des particules lourdes après capture d'un électron du matériau. Une telle technique d'imagerie, baptisée « Electron Capture Imaging » ou « Microscopie à transfert de charge », utilise à profit les progrès expérimentaux en matière de détection des impulsions de particules lourdes, notamment dans les expériences de type COLTRIMS.

Au cours de ce chapitre, nous allons modéliser le processus de transfert de charge d'un électron du graphène vers un proton passant au travers de ce dernier. Le but est d'obtenir le profil de probabilité de capture en fonction de la position de l'impact de l'ion sur l'échantillon mais également de sa vitesse. Nous verrons que ce profil reproduit clairement la structure du graphène permettant ainsi la détection des défauts (défauts de position, lacune). En outre, nous verrons qu'il existe un domaine étroit de vitesses pour lequel la visualisation est optimale : nous montrerons que cela résulte d'un phénomène « collectif » qu'il est possible de reproduire avec un modèle simple.

7.2 Une théorie revisitée

Pour modéliser, dans le domaine d'énergie intermédiaire, les collisions ion-graphène limitées au cas d'une incidence normale ($\vec{v} \parallel Oz$, voir figure), l'approche que nous avons développée se base sur un traitement semi-classique non-perturbatif consistant à résoudre l'équation *eikonale*

$$\left[\hat{H}_e - i\partial_t \right] \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, t) = 0 . \quad (7.1)$$

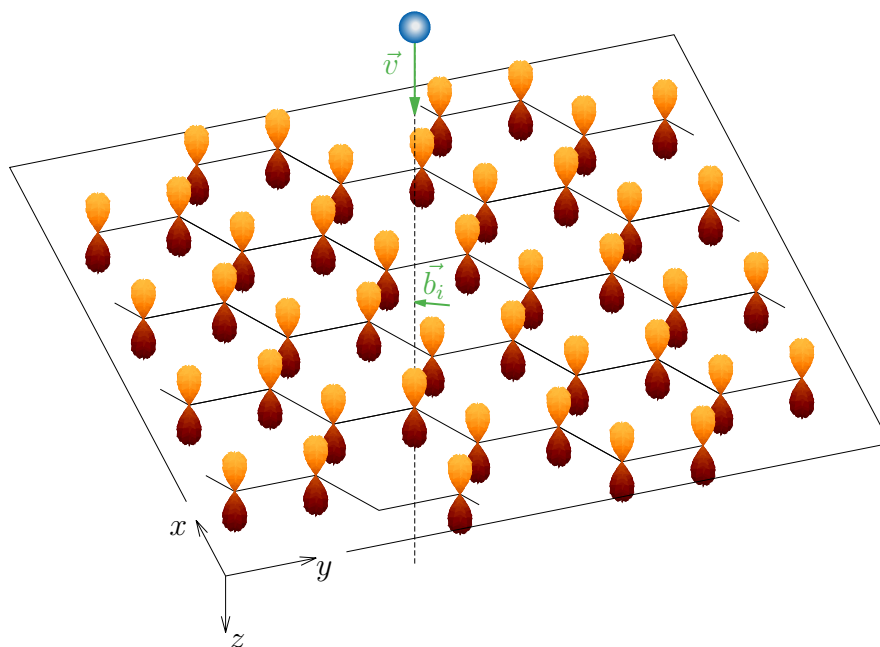


FIGURE 7.1 : Illustration d'un proton passant au travers d'une feuille de graphène. La HOMO du matériau est modélisée par un ensemble d'orbitales p_z distribuées sur chaque nœud du réseau en nid d'abeille. Nous limiterons notre étude au cas d'une incidence normale, l'intersection de la trajectoire (considérée rectiligne) du proton avec le plan du graphène définit un point d'impact $(x_i, y_i) \equiv \vec{b}_i$.

Adapter cette approche au cas d'une cible infinie – tant par le nombre de centres atomiques que par le nombre d'électrons susceptibles d'interagir – nécessite une série d'approximations supplémentaires par rapport à l'approche développée dans le premier chapitre de ce manuscrit.

7.2.1 Fonction d'onde électronique du graphène

Dans le graphène, la cohésion est assurée par une liaison covalente σ entre voisins les plus proches. Nous considérons les électrons engagés dans ces liaisons ainsi que les électrons de la couche K du carbone comme passifs vis à vis des processus étudiés. Ainsi, seule la capture des électrons π du graphène est modélisée.

En accord avec des calculs de chimie quantique [172], nous avons choisi de décrire la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) du graphène par une seule et même orbitale gau-

sienne distribuée sur l'ensemble des nœuds du réseau¹, comme illustré dans la figure 7.1. L'exposant de cette GTO est égale à 0.37 et l'énergie de l'électron considéré sur chaque centre est $\varepsilon_o = -0.22$ ua, en accord avec l'énergie d'ionisation du graphène. Pour satisfaire cette dernière condition, un potentiel modèle est utilisé sur chaque centre C

$$V_T(r) = -\frac{1}{r} - \frac{5}{r} e^{-1.20 r^2}, \quad (7.2)$$

ce dernier étant choisi de façon à posséder les bonnes conditions asymptotiques et son exposant est optimisé pour retrouver la valeur de ε_o . L'orbitale centrée sur le i^e carbone est notée dans la suite

$$\phi^{Ti}(\vec{r}) = \mathcal{N} \mathcal{G}_{l=1, m=0}(\vec{r} - \vec{q}_i), \quad (7.3)$$

où $\vec{q}_i$ est la position du site numéro i et $\mathcal{N}$ un facteur de normalisation de telle sorte que $\langle \phi^{Ti} | \phi^{Ti} \rangle = 1$. De plus, le recouvrement entre orbitales appartenant à deux centres différents, même plus proches voisins, est pris nul. Cette approximation est courante dans ce type de systèmes, par exemple dans la méthode de Hückel [173]. De façon cohérente, les effets de la répulsion inter-électronique entre électrons π du graphène sont négligés.

La fonction d'onde N -électronique du graphène Φ_0 s'exprime alors comme un produit de N orbitales p_z centrées sur chaque nœud du réseau

$$\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi^{Ti}(\vec{r}_i), \quad (7.4)$$

où, en toute rigueur, N tend vers l'infini. Dans nos simulations, N est pris assez grand pour assurer à la convergence des résultats, cf. section 7.3 (page 168). On associe à la fonction de l'équation 7.4 l'énergie $N\varepsilon_o$. Dans cette expression, soulignons que le i^e électron appartient au site numéro i , ce qui brise le principe d'indiscernabilité des électrons. Une écriture adéquate de Φ_0 devrait envisager toutes les combinaisons de numéro de centre possible, l'une d'entre elles étant par exemple

$$\phi^{T2}(\vec{r}_1) \phi^{T1}(\vec{r}_2) \prod_{i=3}^N \phi^{Ti}(\vec{r}_i) \equiv \Phi_0^{T1 \leftrightarrow T2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (7.5)$$

Suivant l'approximation $\langle \phi^{Ti} | \phi^{Tj} \rangle = \delta_{ij}$, on obtient $\langle \Phi_0^{T1 \leftrightarrow T2} | \Phi_0 \rangle = 0$ et il en va de même pour n'importe quelle autre combinaison. Ainsi, la fonction de l'équation 7.4 suffit à décrire l'état électronique du graphène qui est pris comme l'état asymptotique initial de notre système de collision.

1. Il est envisagé de modéliser un graphène présentant des défauts de substitution : le modèle devra donc être développé pour permettre d'affecter une GTO différente sur un ou plusieurs centres.

7.2.2 États de capture

Les états de capture, notés Φ_j^{Ti} décrivent l'électron k dans le j^{e} état du projectile, $|\phi_j^{\text{P}}\rangle$, d'énergie E_j laissant donc une orbitale p_z inoccupée sur le site k du graphène.

$$\Phi_j^{\text{Ti}} = \phi_j^{\text{P}}(\vec{r}_k - \vec{R}) \prod_{i=1, i \neq k}^N \phi^{\text{Ti}}(\vec{r}_i), \quad (7.6)$$

où $\vec{R}$ repère la position du projectile par rapport au centre de la feuille de graphène. Si l'on note N_{P} le nombre d'états considérés sur le projectile, il y a $N \times N_{\text{P}}$ états de capture. Nous négligerons dans notre approche les processus de double capture, peu probables dans le cas où le projectile considéré est un proton.

Notons qu'on ne considère pas la possibilité que deux électrons occupent la même orbitale : un électron i ne peut occuper que l'orbitale centrée sur le site i du graphène *ou* un état du projectile. En d'autres termes, on néglige tout effet de conduction électrique dans le graphène. Cela est en accord avec les temps caractéristiques τ associés à chaque processus :

- $\tau_{\text{capture}} \sim a/v \sim 5$ u.a soit environ 120 as, a étant la taille caractéristique de la zone où les transferts d'électrons ont efficacement lieu ($d \sim 5$ u.a.) et v la vitesse du projectile ($v \sim 1$ u.a.)
- $\tau_{\text{conduction}} \sim d/v_s \sim 20$ u.a. soit environ 500 as, d étant la distance entre deux C ($d \sim 2.683$ u.a.) et v_s est la vitesse de saturation¹ des porteurs de charge dans le graphène ($v_s \sim 0.1$ u.a.) [174].

7.2.3 Systèmes d'équations couplées

L'équation *eikonale* régit la dynamique N -électronique de notre système

$$\left[\hat{H}_e - i\partial t \right] \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = 0. \quad (7.7)$$

Suivant les approximations décrites plus haut, le Hamiltonien $\hat{H}$ s'écrit alors comme la somme de Hamiltonien mono-électronique $\hat{h}_i$

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{T}}(\vec{r}_i - \vec{q}_i) + V_{\text{P}}(|\vec{r}_i - \vec{R}(t)|) \right], \quad (7.8)$$

1. v_s correspond à la vitesse maximale que les porteurs de charge peuvent atteindre quand le graphène est soumis à un champ électrique intense.

où V_T est le potentiel décrit dans l'équation 7.2 et $V_P = -1/r$ pour le projectile H^+ . La fonction d'onde électronique Ψ_e , solution de l'équation 7.7, est développée sur la base constituée de l'état initial et des $N \times N_P$ états de capture,

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = c_0(t) \Phi_0 e^{-iN\varepsilon_0 t} + \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^{N_P} c_j^k(t) \Phi_j^{Tk} e^{i\{\vec{v} \cdot \vec{r}_k - [(N-1)\varepsilon_0 + E_j + \frac{1}{2}v^2]t\}}. \quad (7.9)$$

où l'ETF est pris en compte pour assurer l'invariance galiléenne des résultats (voir équation 1.39). En utilisant ce développement, l'équation *eikonale* se réécrit sous une forme matricielle en suivant une procédure identique à celle développée dans la section 1.3.3 (page 23). En outre, tous les éléments de matrices se simplifient comme un produit d'intégrales mono-électroniques. Il apparaît alors que les matrices de recouvrement et de couplage exhibent une même structure par bloc, différente de celle rencontrée dans les développements de la section 1.3.3. Par exemple, la matrice de couplage s'écrit

$$\mathcal{M} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |\Phi_0\rangle & \{|\Phi_j^{T1}\rangle\} & \{|\Phi_j^{T2}\rangle\} & \dots & \{|\Phi_j^{TN}\rangle\} \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle\Phi_0| \\ \{\langle\Phi^{T1}| \} \\ \{\langle\Phi^{T2}| \} \\ \vdots \\ \{\langle\Phi^{TN}| \} \end{matrix} & \begin{pmatrix} \mathcal{M}^{TT} & \mathcal{M}^{TP_1} & \mathcal{M}^{TP_2} & \dots & \mathcal{M}^{TP_N} \\ \mathcal{M}^{P_1T} & \mathcal{M}^{P_1P_1} & \mathcal{M}^{P_1P_2} & \dots & \mathcal{M}^{P_1P_N} \\ \mathcal{M}^{P_2T} & \mathcal{M}^{P_2P_1} & \mathcal{M}^{P_2P_2} & \dots & \mathcal{M}^{P_2P_N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{M}^{P_NT} & \mathcal{M}^{P_NP_1} & \mathcal{M}^{P_NP_2} & \dots & \mathcal{M}^{P_NP_N} \end{pmatrix} \end{matrix}, \quad (7.10)$$

$$\mathcal{M} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |\Phi_0\rangle & \{|\Phi_j^{T1}\rangle\} & \{|\Phi_j^{T2}\rangle\} & \dots & \{|\Phi_j^{TN}\rangle\} \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle\Phi_0| \\ \{\langle\Phi^{T1}| \} \\ \{\langle\Phi^{T2}| \} \\ \vdots \\ \{\langle\Phi^{TN}| \} \end{matrix} & \begin{pmatrix} \mathcal{M}^{TT} & \mathcal{M}^{TP_1} & \mathcal{M}^{TP_2} & \dots & \mathcal{M}^{TP_N} \\ \mathcal{M}^{P_1T} & \mathcal{M}^{P_1P_1} & \mathcal{M}^{P_1P_2} & \dots & \mathcal{M}^{P_1P_N} \\ \mathcal{M}^{P_2T} & \mathcal{M}^{P_2P_1} & \mathcal{M}^{P_2P_2} & \dots & \mathcal{M}^{P_2P_N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{M}^{P_NT} & \mathcal{M}^{P_NP_1} & \mathcal{M}^{P_NP_2} & \dots & \mathcal{M}^{P_NP_N} \end{pmatrix} \end{matrix}, \quad (7.11)$$

où ¹ :

★ $\mathcal{M}^{TT}$ et son équivalent pour la matrice de recouvrement $\mathcal{S}^{TT}$ ont composées d'un seul élément

$$m^{TT} = \langle\Phi_0|\hat{H}_e - N\varepsilon_0|\Phi_0\rangle = \sum_{i=1}^N \langle T_i|V_P|T_i\rangle, \quad (7.12)$$

$$s^{TT} = 1. \quad (7.13)$$

★ $\mathcal{M}^{TP'_k}$ et $\mathcal{S}^{TP'_k}$ sont des vecteurs lignes de N_P éléments

$$\begin{aligned} m_{j'}^{TP'_k} &= \langle\Phi_0|\hat{H}_e - N\varepsilon_0|\Phi_{j'}^{Tk'}\rangle \\ &= \left(\langle T_{k'}|V_T|P_{j'}^v\rangle + \sum_{i \neq k'}^N \langle T_i|V_P|T_i\rangle \langle T_{k'}|P_{j'}^v\rangle \right) e^{-i(E_{j'} + \frac{1}{2}v^2 - \varepsilon_0)t}, \end{aligned} \quad (7.14)$$

1. Pour plus de concision, nous avons noté : $\langle \vec{r} | T_i \rangle = \phi^{Ti}(\vec{r})$ et $\langle \vec{r} | P_j^v \rangle = \phi_j^P(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{v} \cdot \vec{r}}$

$$S_{j'}^{TP'_k} = \langle \Phi_0 | \Phi_{j'}^{Tk'} \rangle = \langle T_{k'} | P_{j'}^v \rangle e^{-i(E_{j'} + \frac{1}{2}v^2 - \varepsilon_0)t}, \quad (7.15)$$

et décrivent les couplages et les recouvrements entre état initial et états de capture.

★ De façon équivalente, $\mathcal{M}^{P_k T}$ et $\mathcal{S}^{P_k T}$ sont des vecteurs colonnes de N_P éléments

$$\begin{aligned} m_{j'}^{P_k T} &= \langle \Phi_j^{Tk} | \hat{H}_e - N\varepsilon_0 | \Phi_0 \rangle \\ &= \left(\langle P_j^v | V_P | T_k \rangle + \sum_{i \neq k}^N \langle P_j^v | T_k \rangle \langle T_i | V_P | T_i \rangle \right) e^{i(E_j + \frac{1}{2}v^2 - \varepsilon_0)t}, \end{aligned} \quad (7.16)$$

$$S_{j'}^{TP'_k} = \langle \Phi_j^{Tk} | \Phi_0 \rangle = \langle P_j^v | T_k \rangle e^{i(E_j + \frac{1}{2}v^2 - \varepsilon_0)t}. \quad (7.17)$$

★ $\mathcal{M}^{P_k P_k}$ et $\mathcal{S}^{P_k P_k}$ sont des matrices carrées de $N_P \times N_P$ éléments

$$\begin{aligned} m_{j,j'}^{P_k P_k} &= \langle \Phi_j^{Tk} | \hat{H}_e - N\varepsilon_0 | \Phi_{j'}^{Tk} \rangle \\ &= \left(\delta_{j,j'} \sum_{i \neq k} \langle T_i | V_P | T_i \rangle + \langle P_j^v | V_T | P_{j'}^v \rangle \right) e^{-i(E_{j'} - E_j)t}, \end{aligned} \quad (7.18)$$

$$S_{j,j'}^{P_k P_k} = \langle \Phi_j^{Tk} | \Phi_{j'}^{Tk} \rangle = \delta_{j,j'}, \quad (7.19)$$

et décrivent les couplages et recouvrements entre états de capture qui laisse vacante l'orbitale d'un même centre k du graphène.

★ Finalement, $\mathcal{M}^{P_k P_{k'}}$ et $\mathcal{S}^{P_k P_{k'}}$ sont des matrices carrées de $N_P \times N_P$ éléments et valent :

$$\begin{aligned} m_{j,j'}^{P_k P_{k'}} &= \langle \Phi_j^{Tk} | \hat{H}_e - N\varepsilon_0 | \Phi_{j'}^{Tk'} \rangle \\ &= \left(\sum_{i \neq k} \langle P_j^v | T_k \rangle \langle T_i | V_P | T_i \rangle \langle T_{k'} | P_{j'}^v \rangle + \langle P_j^v | T_k \rangle \langle T_{k'} | V_T | P_{j'}^v \rangle \right) e^{-i(E_{j'} - E_j)t} \end{aligned} \quad (7.20)$$

$$S_{j,j'}^{P_k P_{k'}} = \langle \Phi_j^{Tk} | \Phi_{j'}^{Tk'} \rangle = \langle P_j^v | T_k \rangle \langle T_{k'} | P_{j'}^v \rangle e^{-i(E_{j'} - E_j)t}. \quad (7.21)$$

Ils décrivent les couplages et recouvrements entre états de capture différents.

Dans le cas où $N = 1$, on se ramène exactement à la situation d'une collision ion-atome. Par rapport à ce cas particulier, on remarque dans les équations ci-dessus plusieurs termes supplémentaires tels que $\sum_{i \neq k}^N \langle P_j^v | T_k \rangle \langle T_i | V_P | T_i \rangle$ représentant des termes « collectifs » qui proviennent de la nature multi-centrique du graphène.

Une fois les matrices de recouvrement et de couplage évaluées, la propagation temporelle de l'équation *eikonale* matricielle se fait de façon identique à celle présentée dans la section 3.4 (page 58). La probabilité que le proton ait capturé dans l'état j de l'hydrogène un électron du graphène à un impact (x_i, y_i) et à une vitesse v donnés, est définie par

$$P_{capt}^k(x_i, y_i, v) = \sum_{k=1}^N \lim_{t \rightarrow +\infty} |c_j^k(t)|^2. \quad (7.22)$$

7.2.4 Programme informatique et paramètres de simulation

Un nouveau programme de « collision » a été créé spécifiquement pour ce modèle. Il utilise les mêmes *subroutines* que le programme général, notamment pour les calculs des intégrales qui servent à évaluer les éléments de matrice des équations 7.12 à 7.21 mais également pour la propagation temporelle de l'équation *eikonale* matricielle.

Outre les paramètres des GTO et des potentiels associés à chaque centre carbone déjà explicités plus haut, la base utilisée pour décrire les états du projectile est reportée dans le tableau 5.3, section C.3a (page 204). Cette dernière est composée de 8 GTO s et 3×6 GTO p et est optimisée de telle sorte à reproduire les énergies des états $H(1s)$ à $H(3p)$. Cette limitation de la base sur le projectile est adaptée compte tenu des résultats des tests préliminaires indiquant une très forte contribution (plus de 99% de la capture totale) de la capture vers les états $1s$, $2s$ et $2p$ de l'hydrogène.

7.3 Convergence des simulations

Les premiers tests sur notre modèle ont porté sur la convergence des probabilités de capture en fonction du nombre de sites N du graphène inclus dans les simulations. Celle-ci doit être atteinte – au minimum – pour les points d'impact situés dans l'hexagone central. Il suffit alors d'appliquer des conditions aux limites périodiques pour reformer un pavage infini.

Nous avons réalisé une série de simulations avec $N = 6, 12, 24$ et 54 sites correspondant respectivement au nombre de carbones sur l'hexagone central, aux premiers, aux seconds et aux troisièmes plus proches voisins de ceux-ci, voir figure 7.2b. Nous avons choisi une vitesse du projectile de $v = 0.55$ u.a. soit $E = 7.5$ keV, qui correspond à la vitesse d'impact des ions hélium dans la microscopie HIM (le faisceau possède une énergie de 30 keV [171]). Le profil de probabilité de capture totale dans le plan $x_i y_i$ est reportée dans la figure 7.3 : on observe un effet de bord important pour $N = 6$, mais les probabilités à l'intérieur de l'hexagone central semblent converger de façon satisfaisante dès $N = 12$. Cette tendance est confirmée dans la figure 7.2a où une coupe de ces profils de probabilité selon l'axe $y_i = 0$ est montrée pour une comparaison plus quantitative. On observe qu'à l'intérieur du premier hexagone (matérialisé par les traits gris verticaux aux positions $x_i = \pm 2.683$), les probabilités de capture ont convergé à plus de 90% à partir de $N = 12$.

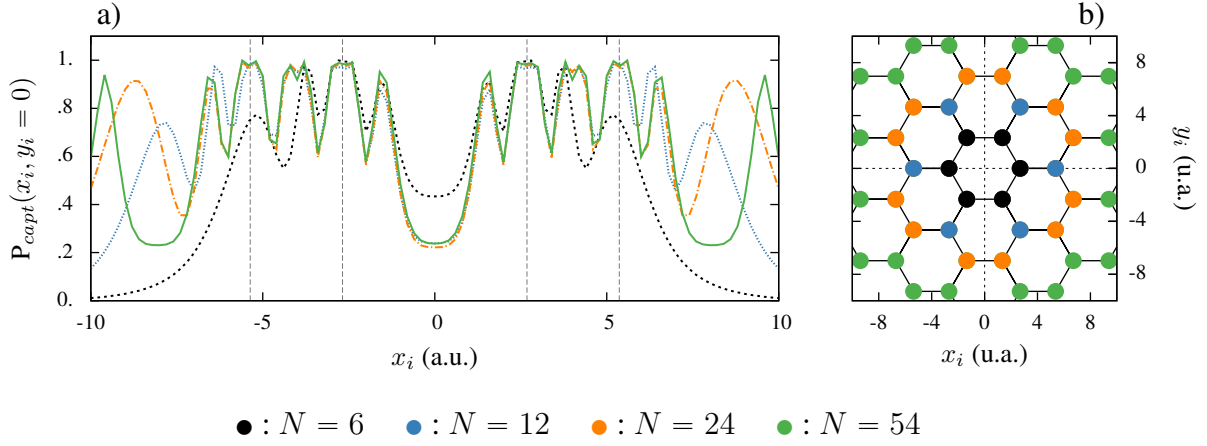


FIGURE 7.2 : a) Probabilités de capture totale à $E = 7.5$ keV selon l'axe $y_i = 0$ pour, de gauche à droite, $N = 6, 12, 24, 54$.
b) Positions des différents sites du graphène dans le plan d'impact.

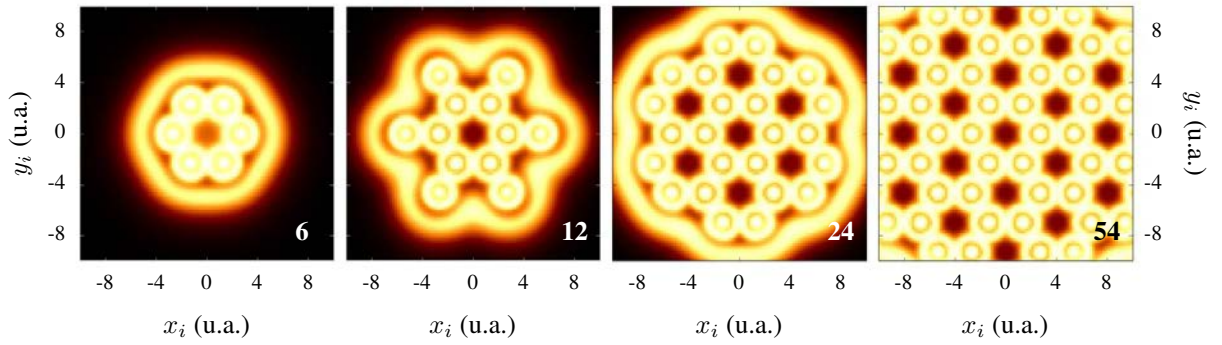


FIGURE 7.3 : Profils de probabilité de capture totale à $E = 7.5$ keV en fonction des points d'impact x_i et y_i : $P_{capt}^{tot}(x_i, y_i)$ pour $N = 6, 12, 24, 54$.

Par la suite, lorsque la structure ne présentera pas de défaut (absence d'un centre carbone), nous nous limiterons donc au modèle à $N = 12$ atomes de carbone : $H^+ + C_{12}$. Ce dernier suffit pour produire des probabilités de capture convergées à l'intérieur de l'hexagone central et permet par extension de reproduire les probabilités partout ailleurs.

7.4 Observation d'un défaut structurel

Les profils que l'on peut observer dans la figure 7.3 montrent une très forte probabilité de capture quand le proton passe au voisinage d'un atome de carbone ou entre deux nœuds du réseau. Au contraire, à la vitesse considérée, la probabilité de capture chute à un minimum au centre des hexagones. Ces caractéristiques du processus de capture reflètent ainsi la densité électronique du graphène, voir par exemple [171]. La forte sensibilité du signal au point d'im-

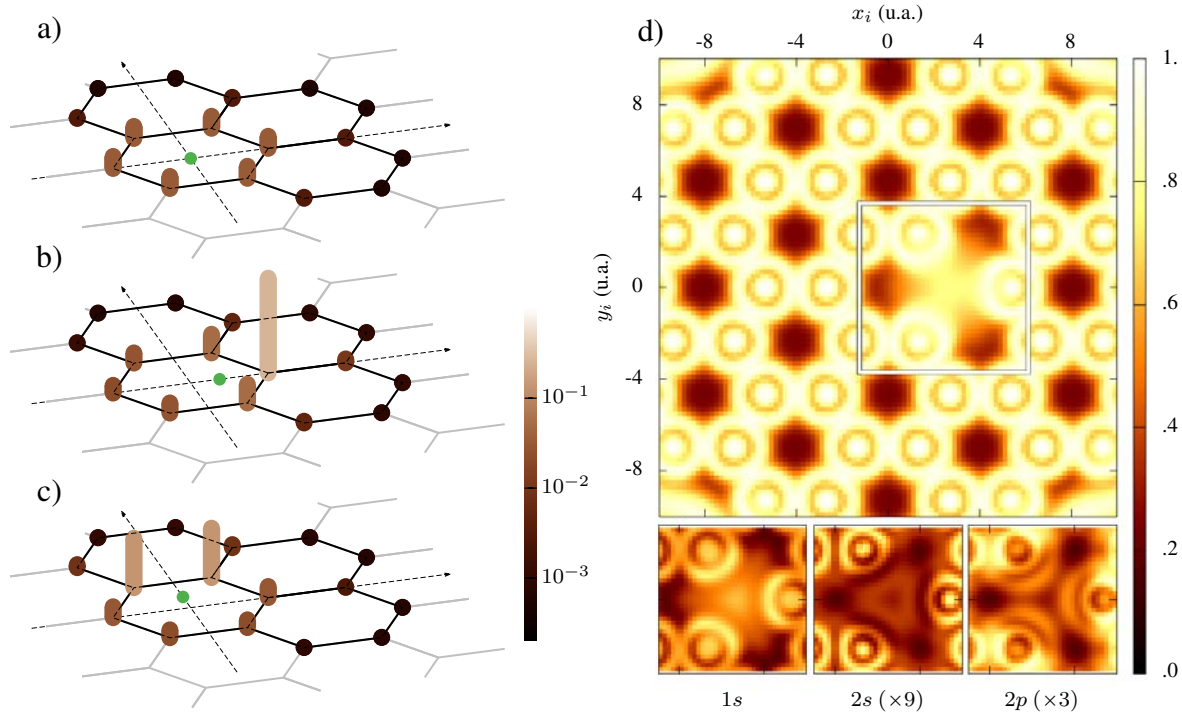


FIGURE 7.4 : a,b,c) Contribution de chaque centre carbone au processus de capture totale, $P_{capt}^{tot k}$, à 7.5 keV et pour trois différents impacts (en vert), de haut en bas : $x_i, y_i = (0, 0)$, $(0, 1)$ et $(1, 0)$. b) Probabilité de capture totale en fonction des points d'impact x_i et y_i à 7.5 keV où un atome de carbone est manquant en $x_i, y_i = (2.68, 0)$. Dans les trois cadres du bas, un agrandissement est effectué dans la zone d'intérêt où la capture globale est décomposée en ses trois composantes majoritaire : vers H(1s), H(2s) et H(2p). Un facteur multiplicatif est éventuellement appliqué pour améliorer la visualisation.

Le fait que le faisceau est une condition *sine qua non* à la mise au point d'une technique d'imagerie. Cependant pour que cette technique puisse mettre en évidence la présence de défauts, il faut également que le signal ait une extension limitée dans l'espace.

Dans la figure 7.4a, on présente la contribution de chaque centre carbone k au processus de capture totale ($P_{capt}^{tot k}$) pour trois impacts différents du proton : $x_i, y_i = (0, 0)$, $(0, 1)$ et $(1, 0)$. Pour des raisons de symétrie évidentes, quand le proton passe au centre d'un hexagone (figure 7.4a), chaque site d'un même voisinage contribue de façon équivalente au processus de capture totale. Pour des impacts excentrés (figure 7.4b et c), la contribution du ou des centres directement les plus proches devient rapidement majoritaire par rapport à celle des autres nœuds du réseau, même pour ceux appartenant au même hexagone. Cette figure met en évidence le caractère localisé du processus de capture électronique à la vitesse d'impact $v = 0.55$ u.a. Cette caractéristique semble indiquer la possibilité d'observer dans le profil de probabilité de capture totale l'absence d'un carbone du réseau ou d'autre type de défaut, comme par exemple la

présence d'un atome dopant.

Pour démontrer cette sélectivité, nous avons effectué une simulation avec $N = 53$ atomes dans laquelle un centre carbone est absent en $x_i, y_i = (2.68, 0)$ par rapport à la simulation à $N = 54$ centres. Le profil de probabilité correspondant est reporté dans la figure 7.4d. Sur cette figure, le défaut lacunaire est clairement identifiable avec une probabilité de capture totale qui chute à l'endroit où le carbone est manquant. Cependant, on observe que les profils de probabilité de capture état-à-état (cadres en bas de la figure) ont des comportements différents : la capture vers $H(1s)$ présente un maximum local à l'endroit de la lacune quand la capture vers $H(2s)$ ou $H(2p)$ y présente un minimum. De telles caractéristiques peuvent être mises à profit pour différencier un type de défaut d'un autre. En effet, s'il est envisageable qu'un défaut de substitution¹ ou la présence d'un dopant reproduise le même effet sur la carte de probabilité de capture globale qu'un défaut lacunaire, il n'en va pas nécessairement de même des probabilités état-à-état.

7.5 Dépendance en vitesse

Définition d'une section efficace totale

La définition des sections efficaces totale nécessite une intégration de probabilité dans un plan dont les bornes sont infinies. Cette définition ne peut s'appliquer au cas d'une collision avec un graphène car elle donnerait pour tout processus non nul une section infini. Nous pouvons cependant définir $P_{moy}(\mathcal{A}, v)$ comme la probabilité moyennée sur une section $\mathcal{A}$ du faisceau incident, uniforme et de vitesse v . Cette quantité est reliée à la section efficace totale par la relation

$$\sigma(v) = \iint d^2\vec{b} P(\vec{b}, v) = \lim_{\mathcal{A} \rightarrow \infty} \mathcal{A} P_{moy}(\mathcal{A}, v) . \quad (7.23)$$

Dans le cas du graphène où la probabilité présente une périodicité spatiale, il existe une aire $\mathcal{A}_1$, voir figure 7.5, telle que les symétries du problème permettent de dériver la relation

$$\sigma(v) = N \mathcal{A}_1 P_{moy}(\mathcal{A}_1, v) , \quad (7.24)$$

où N est le nombre de centres touchés par le faisceau incident. La section $\sigma^1(v) = \mathcal{A}_1 P_{moy}(\mathcal{A}_1, v)$ représente alors la contribution d'un centre à la section efficace totale.

1. La présence d'une impureté en lieu et place d'un centre C dans la structure du graphène constitue un défaut de substitution.

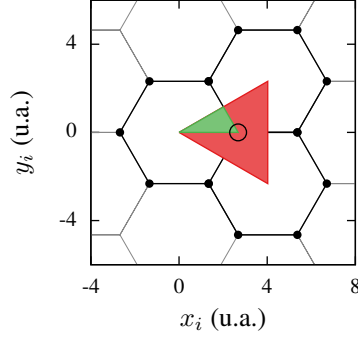


FIGURE 7.5 : Définition des aires d'intégration, en rouge l'aire $\mathcal{A}_1$ contient la contribution à la section totale de l'atome placé en son centre (cercle noir). Les symétries sont telles que $P_{moy}(\mathcal{A}_0, v) = P_{moy}(\mathcal{A}_1, v)$ où $\mathcal{A}_0 = 6\mathcal{A}_1$ est l'aire en vert.

À haute vitesse, l'extension spatiale des probabilités de capture est très faible et par conséquent les effets collectifs sont négligeables. On peut alors considérer que le profil de probabilité de capture est donné par un calcul à $N = 1$ centre, $H^+ + C_1$, reproduit sur chaque noeud du réseau. Si l'on note σ_a la section efficace totale d'un processus donné déterminé par ce modèle, on a donc la relation $\lim_{v \rightarrow \infty} \sigma^1(v) = \sigma_a(v)$, justifiant de la pertinence d'utiliser la quantité $\sigma^1(v)$ pour représenter l'importance quantitative du processus considéré en fonction de la vitesse de collision.

Compte tenu des symétries de notre problème, la probabilité moyennée sur l'aire $\mathcal{A}_0$, définie dans la figure 7.5, est égale à celle moyennée sur l'aire $\mathcal{A}_1$, de telle sorte que $\sigma^1(v) = 6\mathcal{A}_0 P_{moy}(\mathcal{A}_0, v)$. Pour déterminer les sections efficaces de capture, $\sigma^1(v)$, lors de la collision d'un proton avec une feuille de graphène, nous avons considéré une distribution d'environ 200 points d'impact répartis uniformément dans l'aire $\mathcal{A}_0$. Les probabilités de capture en ces points ont été calculées avec $N = 12$ sur une large gamme d'énergie. Par ailleurs, les sections efficaces pour la collision $H^+ + C_1$, σ_a , sont obtenues de manière habituelle, c'est-à-dire par une intégration des probabilités sur tout l'espace, voir section 1.4.1 (page 28).

Étude des sections efficaces totales / probabilités moyennées

Dans la figure 7.6a est présentée la comparaison des sections efficaces de capture état-à-état pour les modèles à $N = 12$ et $N = 1$ centres. Nous observons un comportement qualitatif similaire pour les processus de capture analysé sur l'état final : la capture vers les états de $n = 2$ de l'hydrogène domine jusqu'à environ 2 keV, la capture vers $H(1s)$ étant majoritaire au

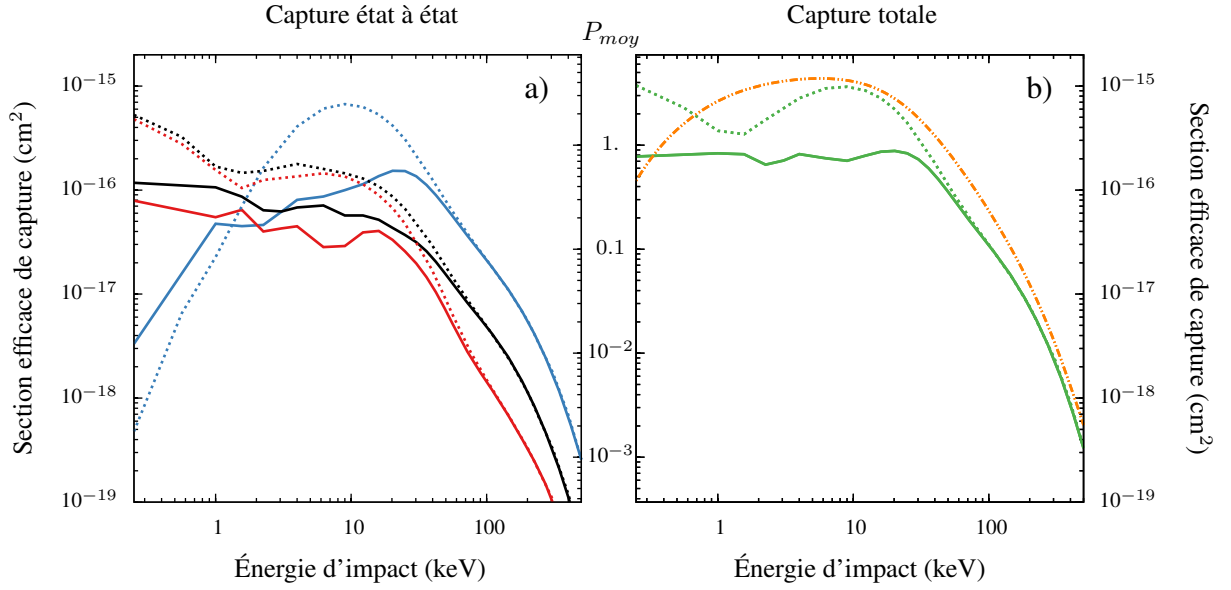


FIGURE 7.6 : a) Sections efficaces de capture état-à-état pour les collisions $H^+ + C_{12}$: — 1s, — 2s, — 2p, et $H^+ + C_1$: 1s, 2s, 2p. b) Sections efficaces de capture totale pour les collisions $H^+ + C_{12}$ (—), $H^+ + C_1$ (.....) et $H^+ + C$ (— · —) tirés de Stancil *et al* [175].

delà. Comme attendu, les deux simulations donnent des sections identiques à partir de 80 keV. Notons cependant que la décroissance à haute énergie des sections efficaces pour la collision $H^+ + C_{12}$ survient à une vitesse plus élevée ($E \sim 25$ keV) que celle observée pour la collision $H^+ + C_1$ (~ 10 keV). Ce déplacement vers les grandes vitesses semble être un effet imputable à l'augmentation du nombre de centres dans nos simulations.

Nous reportons, dans la figure 7.6b, les sections efficaces de capture totale des deux systèmes $H^+ + C_{12}$ et $H^+ + C_1$ ainsi qu'un ajustement analytique des points expérimentaux pour la collision $H^+ + C$, tirés de Stancil *et al* [175]. Les résultats du modèle à $N = 1$ et les données expérimentales présentent un maximum approximativement atteint pour la même énergie, environ 8 keV, et un accord raisonnable au delà de cette dernière, des différences plus marquées aux faibles énergies de collision étant observées. L'accord obtenu à haute énergie entre le modèle $N = 12$ et les résultats expérimentaux est tout à fait remarquable car il montre la capacité de notre approche à reproduire le comportement individuel de chaque centre C du graphène malgré la simplicité de la description des états du carbone.

Étude des profils de probabilités

La donnée des sections efficaces totales nous renseigne sur l'importance des processus de capture en fonction de la vitesse du projectile, permettant ainsi de déterminer des vitesses de collision pour lesquelles le « signal de capture » est suffisamment fort pour permettre une utilisation en imagerie. Néanmoins, ces dernières ne donnent aucune information qualitative sur l'allure du profil de probabilité associé et ne permettent donc pas de prédire la vitesse de collision optimale pour reproduire efficacement la structure du graphène et révéler les défauts lacunaire ou la présence d'impuretés ou de dopants.

Dans la figure 7.7 sont reportés les profils de probabilités de capture totale pour 6 énergies différentes allant de 1 keV à 50 keV. Une coupe de ces profils selon l'axe $y_i = 0$ est également présentée pour une analyse quantitative. Pour obtenir un signal utilisable en imagerie, il est indispensable de pouvoir différencier dans le signal, le centre d'un hexagone de ses sommets. Pour remplir cette condition, il est nécessaire¹ que les probabilités dans une zone d'impact proche du centre soient différentes de celles des nœuds de la structure du graphène. Les profils a) et e) présentent un signal trop saturé inutilisable en imagerie. Les profils b) et c) sont plus contrastés, mais ne permettent pas de distinguer sans ambiguïté le centre des sommets de l'hexagone. Le profil f) permet de distinguer les nœuds de la structure du graphène, cependant le signal est faible et le contraste associé également : la probabilité centrale est approximativement de 0.4 alors que la probabilité proche des nœuds est de 0.15. Le profil d), obtenu pour une énergie de 7.5 keV, apparaît présenter un allure optimale pour une utilisation en imagerie : la probabilité centrale est faible (0.2), alors que la probabilité sur et entre les nœuds est élevée (pratiquement 1).

Un signal faible au centre des hexagones (quand toutefois le signal moyen reste élevé) est donc un critère pertinent pour la détermination d'une vitesse de fonctionnement optimale de la technique ECI. Dans la figure 7.8, on reporte, en fonction de l'énergie d'impact, les probabilités de capture totale et état-à-état calculées pour un impact central $(x_i, y_i) = (0, 0)$. On observe que ces dernières présentent un comportement oscillant en fonction de la vitesse de collision, les oscillations pour chaque état de capture étant quasiment en phase et minimales pour une énergie de collision d'environ 6 keV. Il en résulte alors une chute de la probabilité totale au centre de l'hexagone et l'existence d'une bande étroite d'énergie [4, 8] keV ($v \in [0.4, 0.6]$ u.a.) permettant une visualisation optimale de la structure du graphène.

1. Il s'agit bien d'une condition nécessaire mais pas suffisante : les profils de probabilité ne correspondent pas directement aux observables expérimentales.

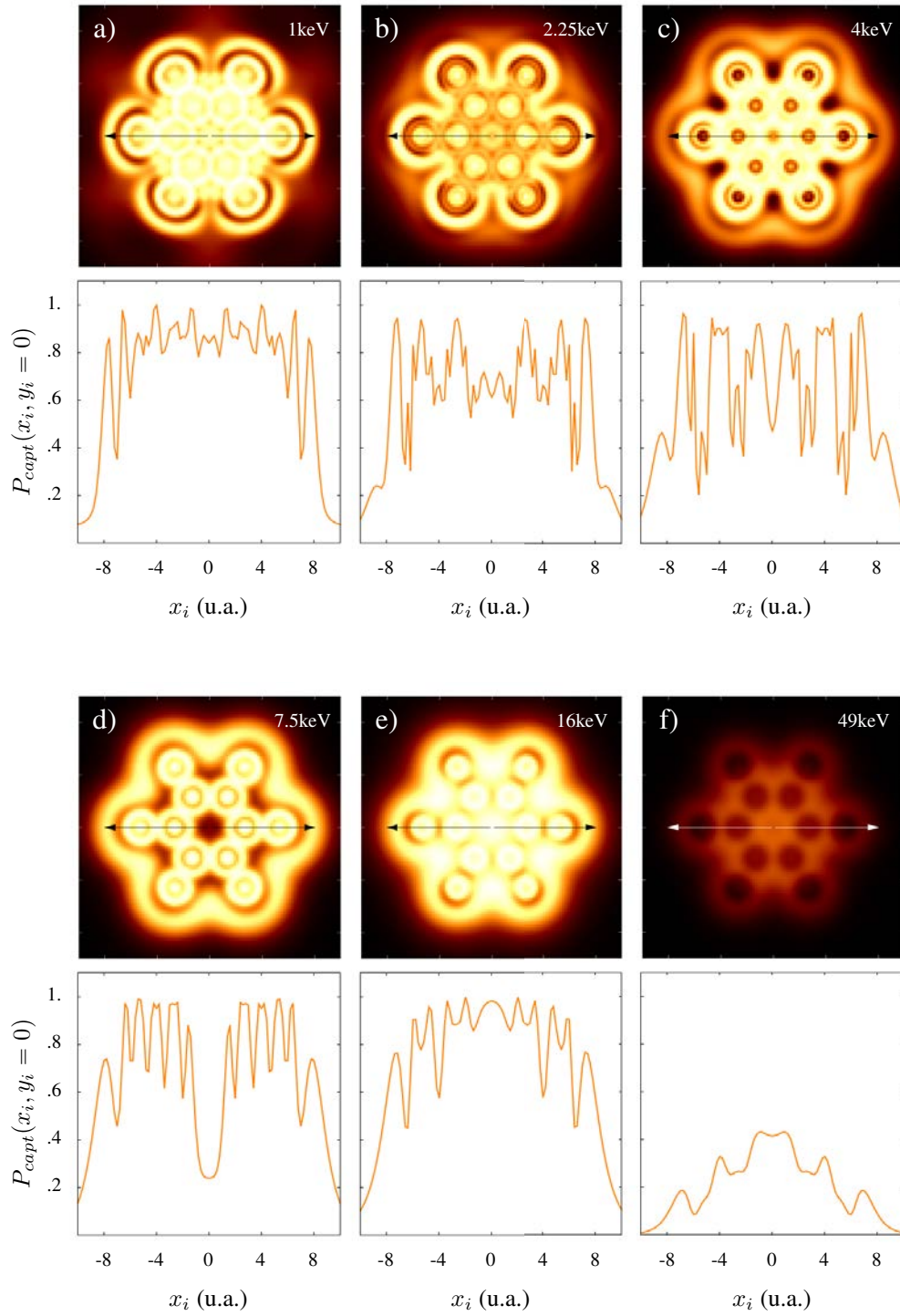


FIGURE 7.7 : Profils de probabilité de capture totale en fonction des points d'impact x_i et y_i pour 6 énergies différentes et $N = 12$. Une coupe de ce profil selon l'axe $y_i = 0$ est également présentée.

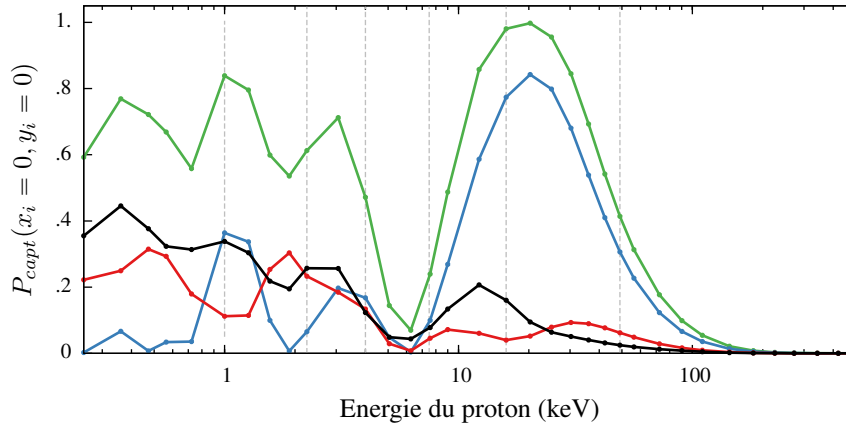


FIGURE 7.8 : Probabilités de capture au centre des cellules hexagonales en fonction de l'énergie du proton pour $N = 12$: — capture totale, — vers $H(1s)$, — vers $H(2s)$, — vers $H(2p)$. Les énergies correspondantes aux profils reportés dans la figure 7.7 sont indiquées par des traits verticaux gris.

7.6 Étude des effets collectifs sur le contraste

Dans cette section, nous allons proposer un modèle permettant de reproduire la chute de probabilité de capture observée au centre des cellules hexagonales dans la gamme de vitesse isolée plus haut. Un modèle simple qui expliquerait un tel phénomène pourrait être transposable à d'autres matériaux 2D et, en permettant de prédire la vitesse de fonctionnement optimale, consisterait en un atout évident pour la technique ECI. Ci-dessous, nous présentons les deux approximations simplificatrices sur lesquelles se base notre modèle en nous appuyant sur l'exploitation des résultats présentés précédemment et dans la figure 7.9 :

1. Dans la figure 7.8, nous avons montré que toutes les voies de capture présentent un minimum de probabilité au centre des hexagones pour $E \simeq 6$ keV. De plus, nous avons vérifié en limitant nos calculs à un seul de ces états de capture : $H(1s)$, $H(2s)$ et $H(2p)$, que ce phénomène est encore observé, de telle sorte qu'il ne peut pas s'expliquer par des interférences entre ces voies. Nous nous limiterons donc ici à modéliser la chute de probabilité centrale pour la capture, majoritaire, vers l'état $H(1s)$ et négligerons les autres voies.
2. Dans la figure 7.4a, nous avons mis en évidence que l'essentiel de la contribution au processus de capture provient du voisin immédiatement le plus proche, à l'inverse de la zone centrale où chaque nœud de l'hexagone contribue de façon identique. Ce constat est appuyé par l'observation de la figure 7.9 où l'on montre l'évolution du profil de probabilité de capture vers $H(1s)$ pour une structure à $N = 1, 2 \dots 6$ atomes de carbone.

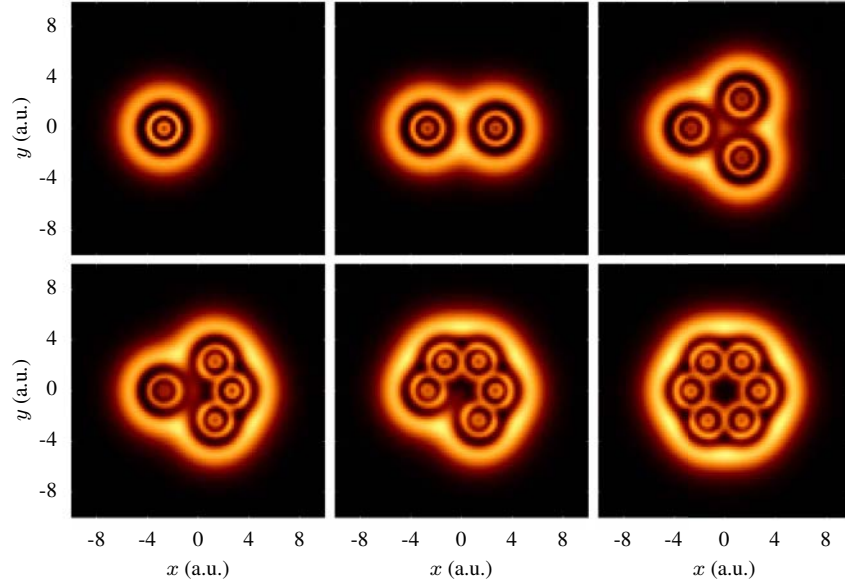


FIGURE 7.9 : Profils de probabilité de capture vers $H(1s)$ à 7.5 keV en fonction des points d'impact x_i et y_i pour $N = 1$ à 6 atomes de carbone placés successivement sur les sommets d'un hexagone.

Près d'un nœud, on observe que le profil de probabilité est essentiellement celui d'un atome isolé et varie peu, alors que dans la zone centrale la probabilité diminue de façon monotone, d'une valeur appréciable pour $N = 1$ (~ 0.5) à une valeur proche de zéro pour $N = 6$. Nous nous limiterons donc à reproduire cette décroissance de la probabilité en $(0, 0)$ quand N augmente de 1 à 6.

7.6.1 Modèle

Nous nous plaçons en $(x_i, y_i) = (0, 0)$ et considérons N centres placés de façon équidistante de ce point. Le développement de la fonction d'onde électronique (équation 7.9) pour $N_p = 1$ s'écrit

$$\Psi = c_0(t) \Phi_0 e^{-iN\varepsilon_0 t} + \sum_{k=1}^N c_{1s}^k(t) \Phi_{1s}^{Tk} e^{i\{\vec{v} \cdot \vec{r}_k - [(N-1)\varepsilon_0 + E_{1s} + \frac{1}{2}v^2]t\}}. \quad (7.25)$$

Les orbitales p_z centrées sur les sommets d'un hexagone étant à symétrie cylindrique, elles apparaissent toutes identiques en $(0, 0)$, on les représentera par le ket $|T\rangle$ dans les développements des équations. Ne considérant que la capture vers l'état $H(1s)$, les états de capture sont également à symétrie cylindrique, on représentera l'orbitale associée à l'état $H(1s)$ par le ket $|P_{1s}^v\rangle$, l'indice v indiquant la prise en compte de l'ETF. Chaque centre contribuant au processus de capture de façon identique, on a alors l'égalité de tous les coefficients $c_{1s}^k(t)$ quel que soit

$k = 1$ à 6. L'équation précédente se réécrit

$$\Psi = c_0(t) \Phi_0 e^{-iN\varepsilon_0 t} + c_{1s}(t) \Phi_{1s}^N e^{i[(N-1)\varepsilon_0 + E_{1s} + \frac{1}{2}v^2]t} \quad (7.26)$$

avec

$$\Phi_{1s}^N = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N \Phi_{1s}^{Tk} e^{i\vec{v} \cdot \vec{r}_k} \quad (7.27)$$

et $c_{1s}(t) \equiv \sqrt{N}c_{1s}^k(t)$, le facteur $\sqrt{N}$ étant introduit pour garantir la normalisation de Φ_{1s}^N . Avec un tel développement de la fonction d'onde, le modèle se résume à un système de deux équations couplées pour les coefficients $c_0(t)$ et $c_{1s}(t)$

$$i\mathcal{S} \partial_t \begin{pmatrix} c_0 \\ c_{1s} \end{pmatrix} = \mathcal{M} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_{1s} \end{pmatrix}, \quad (7.28)$$

où $\mathcal{S}$ et $\mathcal{M}$ sont des matrices 2×2 obtenues par un changement de base adéquat à partir des matrices de recouvrement et de couplages d'origine (équation 7.11)

$$\mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{N}\langle T|P_{1s}^v \rangle e^{-i(E_{1s} + \frac{1}{2}v^2 - \varepsilon_0)t} \\ \sqrt{N}\langle P_{1s}^v|T \rangle e^{i(E_{1s} + \frac{1}{2}v^2 - \varepsilon_0)t} & 1 \end{pmatrix} \quad (7.29)$$

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} N\langle T|V^P|T \rangle & \sqrt{N}\langle T|V^T|P_{1s}^v \rangle e^{-i(E_{1s} + \frac{1}{2}v^2 - \varepsilon_0)t} \\ \sqrt{N}\langle P_{1s}^v|V^P|T \rangle e^{i(E_{1s} + \frac{1}{2}v^2 - \varepsilon_0)t} & \langle P_{1s}^v|V^T|P_{1s}^v \rangle + (N-1)\langle T|V^P|T \rangle \end{pmatrix} \quad (7.30)$$

À partir de ces équations et dans le but de parvenir à un modèle le plus simple possible, nous négligeons dans $\mathcal{S}$, les termes de recouvrement à deux centres $\langle T|P_{1s}^v \rangle$ devant 1, la matrice de recouvrement devenant ainsi égale à la matrice unité. Compte tenu de la relation¹ $\mathcal{M} - \mathcal{M}^* = i\partial_t \mathcal{S}$ et des simplifications précédentes, la matrice de couplage devient hermitienne et seul le terme faisant intervenir le potentiel du projectile reste présent, à juste titre, car vecteur principal du processus de capture. Finalement, en appliquant les transformations de phases suivantes

$$\bar{c}_0(t) = c_0(t) e^{i\varphi_0 t} \quad \text{et} \quad \bar{c}_{1s}(t) = c_{1s}(t) e^{i\varphi_{1s} t}, \quad (7.31)$$

1. Il s'agit de la relation générale de non-hermité et s'applique aux systèmes quantiques décrits sur une base d'états qui ne sont pas états propres du même hamiltonien et pour lesquels la matrice de recouvrement n'est pas unitaire [70, 176]

l'équation 7.28 se réécrit sous la forme

$$i\partial_t \begin{pmatrix} \bar{c}_0 \\ \bar{c}_{1s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{NV} \\ \sqrt{NV}^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{c}_0 \\ \bar{c}_{1s} \end{pmatrix}, \quad (7.32)$$

avec $V \sim \langle P_{1s}^v | V^P | T \rangle e^{i(E_{1s} + \frac{1}{2}v^2 - \varepsilon_0)t}$.

7.6.2 Lois d'échelle

D'après l'équation 7.32, un système de N centres atomiques identiques traversé par un projectile de charge 1 est équivalent à considérer un système atomique ($N = 1$) traversé par un projectile de charge $\alpha = \sqrt{N}$. Le modèle de Bohr-Lindhard nous fournit une approche simplificatrice supplémentaire pour modéliser les probabilités de capture. Ce modèle simple, expliqué en détail dans [38, 136, 137], se base sur la suppression de la barrière de potentiel entre partenaire quand ceux ci s'approchent, pour évaluer de façon approchée les sections efficaces de capture. Il prédit des sections constantes à basse vitesse et décroissante en v^7 à haute vitesse, similaire à l'évolution des sections efficaces présentée dans la figure 7.6. Dans le régime d'énergie dans lequel les sections efficaces sont constantes, le modèle de Bohr-Lindhard donne la loi d'échelle suivante

$$\sigma(\alpha = 1, q) = \frac{1}{\alpha} \sigma(\alpha, q), \quad (7.33)$$

où α et q sont les charges respectives du projectile et de la cible. Cette loi d'échelle sur les sections efficaces se traduit par une loi d'échelle sur les probabilités des processus associés ; en effet, l'équation précédente peut s'écrire

$$\iint d^2b P(b, \alpha = 1, q) = \iint d^2b \frac{1}{\alpha} P(b, \alpha, q) \quad (7.34)$$

$$= \iint d^2b' P(\sqrt{\alpha} b', \alpha, q) \quad \text{avec} \quad b' = \frac{b}{\sqrt{\alpha}} \quad (7.35)$$

de telle sorte que, par linéarité de l'application intégrale, on obtient alors

$$P(b, \alpha = 1, q) = P(b \sqrt{\alpha}, \alpha, q) \quad (7.36)$$

ou de façon équivalente

$$P(b, \alpha, q) = P(b/\sqrt{\alpha}, \alpha = 1, q). \quad (7.37)$$

En d'autres termes, la probabilité, $P^N(b)$, qu'un proton capture un électron en passant au travers d'un système de N atomes identiques placés à une même distance b du point d'impact, se déduit de la probabilité de capture d'un électron par un système atomique ($N = 1$) évalué à un

paramètre d'impact plus faible d'un facteur $\sqrt{\alpha}$, soit $N^{\frac{1}{4}}$ suivant le *scaling* introduit en début de paragraphe

$$P^N(b) = P^1(b/N^{\frac{1}{4}}) . \quad (7.38)$$

Pour discuter de la validité et des limites de cette loi d'échelle, nous avons reporté dans la figure 7.10a, la carte de probabilité de capture vers $H(1s)$ en fonction de l'énergie et du paramètre d'impact pour la collision $H^+ + C_1$. Cette carte montre, entre 2 et 30 keV, la présence d'un îlot de probabilité dans une zone de $b \in [2, 4]$ qui est la signature caractéristique d'un processus direct. Nous observons également une structure oscillante à plus petits b , dont l'importance décroît quand la vitesse augmente. Ces structures témoignent des différents couplages dans la dynamique électronique et de mécanisme d'origine moléculaire, leur évolution en fonction de E est caractéristique de la transition du système du régime moléculaire au régime perturbatif. La loi d'échelle 7.38 permet, à partir de la carte « E, b » de la collision $H^+ + C_1$, de reproduire l'évolution des profils de probabilité au centre de l'hexagone (voir figure 7.9) pour les collisions $H^+ + C_N$. Pour $N = 1$, l'intersection des lignes noires à $E = 7.5$ keV et $b = 2.68$ donne exactement la probabilité de capture en $(x_i, y_i) = (0, 0)$. Quand N augmente de 1 à 6, l'évolution de la probabilité centrale est reproduite dans le paysage « E, b » par une évolution verticale (i.e. à E constante) de $b = 2.68$ à $b = 1.71 = 2.68 \times 6^{-1/4}$. Cette évolution reproduit bien une diminution monotone de la probabilité centrale depuis un maximum (îlot) vers un minimum (vallée).

Dans la figure 7.10b, on reporte les probabilités de capture au centre de l'hexagone $(x_i, y_i = (0, 0))$ en fonction de l'énergie du projectile pour les collisions $H^+ + C_N$ avec $N = 1$ à 6 (de bas en haut). Force est de constater que l'évolution de la probabilité de capture pour le système $H^+ + C_6$ correspond bien à celle « lue » à $b = 1.71$ dans la carte « E, b » : outre le minimum de probabilité vers 6 keV, on reproduit bien deux maxima vers 20 et 3 keV (entourés en vert). Néanmoins, l'accord n'est que qualitatif : par exemple pour $N = 6$ à 20 keV la probabilité de capture est très proche de 1 quand le modèle en donne une valeur de l'ordre de 0.4. Cet effet peut s'expliquer par l'absence des termes « collectifs » (identifiés dans la section 7.2 de ce chapitre) qui font intervenir des recouvrements à deux centres, négligés dans l'élaboration de notre modèle simple. Remarquons, par ailleurs, que les structures à petites vitesses ne correspondent pas entre le modèle et la simulation à $N = 6$. Ce dernier point peut s'expliquer par l'absence de couplage entre voies de capture dans notre modèle simple, d'autant plus approximatif à basse vitesse que la capture vers l'état $H(1s)$ n'est pas la contribution dominante.

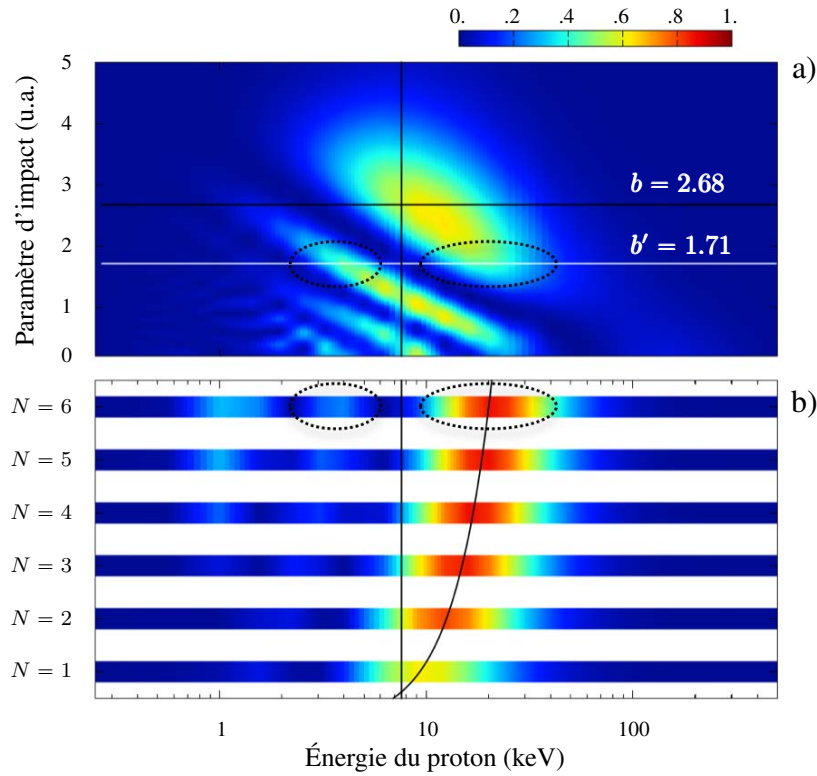


FIGURE 7.10 : a) Probabilité de capture vers $H(1s)$ en fonction de l'énergie et du paramètre d'impact dans la collision $H^+ + C_1$. Les lignes horizontales noire et blanche correspondent respectivement à la distance des nœuds au centre de l'hexagone (2.68 u.a.) et à sa valeur ajustée après *scaling* pour $N = 6$: $b' = b \times 6^{-1/4}$. b) Probabilités de capture vers $H(1s)$ en $x_i, y_i = (0, 0)$ (voir figure 7.9) en fonction de l'énergie du projectile dans les collisions $H^+ + C_N$. La courbe noire connecte les maxima de probabilité via la loi $E \propto N^{0.42}$. La ligne verticale marque l'énergie $E = 7.5$ keV.

Notons également que nous avons déterminé et présenté dans la figure 7.10b une loi d'échelle empirique de la forme

$$P^N(b, E) = P^1(b, E \times N^{-\beta}) \quad \text{avec} \quad \beta \simeq 0.42, \quad (7.39)$$

qui permet de relier, pour un paramètre d'impact b et une énergie E donnés, les probabilités de capture pour un système à N centres aux probabilités pour le système $H^+ + C_1$ à une énergie $E' = E \times N^{-\beta}$, plus faible. La validité de cette loi est mise en évidence dans la figure 7.10b où l'on observe que la courbe $E \propto N^{0.42}$ relie bien les maxima des $P(b, E)$ quand N augmente. Il est intéressant de faire remarquer que le modèle de Bohr-Lindhard [38, 136, 137] donne la loi d'échelle suivante, dans le régime des hautes vitesses

$$\sigma(\alpha = 1, v) = \sigma(\alpha, \alpha^{-3/7} v) \quad (7.40)$$

qui, avec $\alpha = \sqrt{N}$ et $E \propto v^2$, permet de trouver $\beta = 3/7 \sim 0.43$ remarquablement proche de la valeur empirique.

En ayant donc recours uniquement à la carte de $P(b, E)$ pour le système $H^+ + C_1$, on peut approximativement déterminer les vitesses ou énergies susceptibles de donner un contraste suffisant pour une technique d'imagerie EIC. *A priori*, ce modèle avec ses lois d'échelle en paramètre et énergie d'impact est applicable à n'importe quel matériau 2D. Précisons toutefois que l'existence d'un contraste optimal nécessite que l'ensemble des voies de capture majoritaire s'annulent approximativement en une même vitesse. En d'autres termes, il est nécessaire que la carte « (E, b) » de capture totale présente les mêmes oscillations caractéristiques que la figure 7.9a, notamment la vallée de minimum séparant les structures perturbatives (grands b) des structures non-perturbatives (petits b).

7.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons posé les principes d'une possible technique d'imagerie basée sur la capture d'un électron d'un matériau 2D par un proton utilisé comme sonde. Pour modéliser un tel processus, nous avons étendu l'approche semi-classique non perturbative – moyennant des approximations incontournables pour le traitement de la structure électronique du matériau – dans le but de traiter la capture des électrons de conduction d'une cible par un projectile mono-chargé. Nous avons montré que les profils de probabilité obtenus peuvent reproduire la structure du graphène pour certaines vitesses de collision. Il existe notamment une zone étroite de vitesse où le contraste du signal est optimal, la localisation de cette zone ayant été prédite par un modèle simple applicable, *a priori*, à des matériaux du même type.

Jusqu'ici la théorie développée ne permet de produire que des profils de probabilité de capture électronique. C'est une première étape pour modéliser le profil en impulsion du projectile neutralisé, ce qui nécessitera le développement d'un modèle basé sur la méthode *eikonale* (section 1.4) pour prendre en compte la diffusion du projectile par une cible infinie. Une telle théorie sera très certainement mise au point prochainement en parallèle d'autres développements du modèle, notamment par la prise en compte des électrons des liaisons σ_{C-C} , des effets de la présence d'impuretés ou de dopants.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le professeur Jan Petter Hansen dans le cadre du projet d'échange AURORA entre la France et la Norvège, et a fait l'objet d'un article paru dans le journal *Physical Review B* [177].

Conclusions et perspectives

Tout au long de ce travail de thèse, nous avons développé une approche semi-classique multi-électronique non-perturbative pour la modélisation des processus électroniques induits lors de collisions entre espèces atomiques ou moléculaires, neutres ou chargées. Un travail important a été effectué dans l'extension, l'optimisation et la parallélisation du code de collision développé dans le groupe depuis plusieurs années. Ce programme a permis avec succès l'étude de la dynamique multi-électronique de systèmes de collision variés, tout aussi bien par leur nature que leur champ d'applications.

La collision proton-lithium, système de grand intérêt en physique des plasmas de fusion nous a permis, au regard des nombreux résultats expérimentaux existants, de valider l'implémentation du nouveau code de collision et de fournir des résultats d'une précision jamais atteinte sur une gamme d'énergie aussi large. Pour la première fois étudié avec trois électrons actifs, ce système a été l'occasion de sortir des standards pragmatiques de la seule production de sections efficaces fiables en mettant concrètement en évidence l'existence de couplages entre processus internes et processus de valence.

C'est avec cette envie d'explorer de nouveaux paradigmes que nous nous sommes intéressés à un système d'intérêt plus fondamental : la modélisation d'interférences d'ondes de matière dans la collision $\text{He} + \text{H}_2^+$, système également à trois électrons mais tri-centrique. Si des efforts restent à entreprendre pour atteindre la convergence ultime des résultats, nous avons pu mettre en évidence le rôle très particulier de la diffraction – qui en optique physique permet de caractériser l'objet diffractant – pour remonter à des informations pertinentes sur la dynamique collisionnelle et notamment sur les profils de probabilité de transition électronique.

La polyvalence du code de collision ne se limite pas au choix de la nature moléculaire ou atomique de la cible. En effet, l'utilisation de potentiels modèles avec un traitement multi-électronique permet maintenant d'envisager la simulation de systèmes de collisions plus complexes avec des partenaires de numéro atomique plus élevé que ceux considérés dans la thèse.

Ainsi, dans l'étude de la capture dans les systèmes d'intérêt astrophysique $C^{q+} + He$, nous avons montré les défaillances de l'approximation quasi-mono-électronique et mis en évidence le rôle primordial de la répulsion inter-électronique entre l'électron à transférer et les électrons de valence du partenaire où s'effectue la capture.

Au cours de ces trois années, en collaboration avec le professeur J.P. Hansen de l'Université de Bergen en Norvège, nous avons également élaboré une nouvelle théorie non-perturbative et développé le code de collision idoine, pour simuler de façon approchée mais réaliste les collisions entre un ion et un édifice pluri-atomique. Les développements théoriques en sont pour l'instant à leur début, notre approche étant confinée à l'étude des interactions d'un ion avec les électrons de conduction d'une cible plane, perpendiculaire au faisceau incident et sans défaut. Nous avons posé les principes d'une nouvelle méthode d'imagerie basée sur les processus de transfert de charge concernant les électrons de conduction du graphène et des protons utilisés comme sondes. Nos résultats devront être validés par l'expérience mais sont prometteurs et ouvrent la voie à de très nombreuses perspectives de développement : prise en compte des électrons σ , de défauts de substitution, de planéité, etc ... La théorie mise au point pourrait également être transposable à l'étude de collisions entre ions/atomes et clusters.

Les perspectives envisageables à l'issue de cette thèse sont nombreuses. En effet, dans l'état actuel de son développement, le code de collision permet de traiter une très grande variété de systèmes. Ainsi, l'étude des couplages entre processus internes et de valence pourrait être poursuivi avec le lithium ou des ions isoélectroniques en collision avec des projectiles fortement chargés. Dans ces systèmes, les processus internes et leurs couplages avec les processus de valence sont plus importants et donc susceptibles d'être observables expérimentalement. L'étude des processus bi-électroniques peut également se révéler intéressante lorsque ceux-ci impliquent des électrons initialement présents sur deux couches différentes. Dans ce cas là, l'approximation habituellement utilisée, consistant à considérer indépendamment le départ successif de l'électron externe puis interne [178], pourrait être analysée plus en détail. Il serait également intéressant d'approfondir l'étude menée sur les effets de la corrélation électronique sur la couche active L en utilisant une approche hybride utilisant un potentiel modèle pour le cœur gelé $1s^2$. Dans cette optique, les systèmes atome-atome, par exemple $Li + H$, $B + H$ ou leurs équivalents ion-atome, $C^{3+} + H$, $N^{4+} + H$, sont de bons candidats.

Les perspectives de développements informatiques du code sont également nombreuses. Celui-ci est effectivement en constante évolution depuis sa version originelle, son architecture actuelle modelée par les contributions successives des équipes de Bergen et du LCPMR, se

prête particulièrement bien à de nouvelles implémentations. Ainsi, l'extension du code à plus de quatre électrons actifs ne devrait pas être une tâche délicate mais son exécution reste tributaire des limitations en ressources informatiques. En effet, avec l'implémentation actuelle, le nombre de fonctions de base n -électroniques augmente à la puissance n alors que le poids d'un nombre important d'entre elles est négligeable dans la construction des états pertinents pour la description des processus collisionnels. Les efforts de développement devront donc s'orienter prioritairement vers l'élaboration d'une stratégie d'optimisation des bases adaptées à un traitement multi-électronique. Une autre perspective de développement est l'extension du code aux collisions avec une cible moléculaire multi-centrique, la molécule d'eau faisant évidemment figure de candidate idéale.

Annexe A

Système d'unités atomiques

Le système d'unités atomiques, en allégeant et en simplifiant l'écriture des équations et expressions caractéristiques de la mécanique quantique, est particulièrement adapté aux développements théoriques des collisions atomiques et moléculaires. Par définition, dans le système atomique, la valeur numérique des constantes physiques suivantes est fixée à l'unité :

- la masse de l'électron m_e ,
- la valeur absolue de la charge de l'électron e ,
- la constante de Planck réduite $\hbar$,
- $4\pi\epsilon_0$, où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

À partir de ces dernières sont construites des grandeurs caractéristiques (temps, distance, énergie, ...) dont la valeur numérique vaut 1. L'ensemble ainsi formé, reporté dans le tableau A.1, constitue le système d'unités atomiques. Les constantes importantes de la physique atomique et quelques grandeurs caractéristiques sont indiquées en unités atomiques (u.a.) et dans le système international (SI) dans le tableau A.2.

Les processus électroniques dépendent de la vitesse relative v des partenaires de la collision. Cependant, on exprime préférentiellement les sections efficaces en fonction de l'énergie de collision E définie comme l'énergie cinétique du système dans le centre de masse divisée par sa masse réduite. L'unité associée à E est le keV/u : « kilo-électron-volt par unité de masse atomique », elle est reliée à v par la relation

$$E = 24.98 v^2 . \quad (\text{A.1})$$

Dans le référentiel du laboratoire où l'un des partenaire dit « cible » est initialement au repos, l'énergie cinétique du « projectile » est déterminé en multipliant E par sa masse atomique.

L'unité usuelle pour les sections efficaces est 10^{-16} cm^2 , soit 1 Å^2 ,

$$10^{-16} \text{ cm}^2 \equiv 3.57 \text{ u.a. de surface.} \quad (\text{A.2})$$

$$1 \text{ u.a. de surface.} \equiv 0.28 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (\text{A.3})$$

grandeur	nom et expression		valeur en SI
masse	masse de l'électron	m_e	$9.10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
charge	charge de l'électron (val. abs.)	$ e $	$1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
moment cinétique	constante de Planck réduite	$\hbar$	$1.05459 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
permittivité	permittivité du vide $\times 4\pi$	$4\pi\epsilon_0$	111.265 F m^{-1}
longueur	rayon de Bohr	$a_0 = \hbar/(m_e\alpha c)$	$5.29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
vitesse	vitesse de Bohr	$v_e = \alpha c$	$2.18769 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$
temps	temps d'orbite de Bohr $/2\pi$	a_0/v_e	$2.41889 \cdot 10^{-17} \text{ s}$
énergie	Hartree	$E^H = m_e v_e^2$	$4.35981 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

TABLE A.1 : Système d'unités atomiques (non exhaustif). α est la constante de structure finie : $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0 \sim 1/137$.

nom et symbole		valeur en u.a.	valeur en SI
constante de Planck	h	2π	$6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
vitesse de la lumière	c	137.036	$2.99792 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
masse du proton	u	1836.15	$1.67265 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
énergie fondamentale de H	$\epsilon_0(H)$	-0.5	$-2.17991 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
1 femtoseconde	fs	41.3413	$1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$
1 Ångstrom	Å	1.8897	10^{-10} m
1 electron-Volt	eV	0.036749	$1.60219 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

TABLE A.2 : Constantes atomiques et grandeurs caractéristiques exprimées dans le système d'unités atomiques (u.a.) et dans le système international (SI).

Annexe B

Groupes de travail des fonctions adaptées en spin

Nous avons vu dans la section 2 que l'adaptation en spin des fonctions n -électroniques se résume à la construction de sous-groupes ou groupes *matrices* du groupe primitif $\mathcal{G}^n$. Ce dernier est défini comme l'ensemble de tous les produits possibles de n fonctions mono-électroniques centrées sur la cible (au nombre de N_T) ou sur le projectile (N_P) :

$$\mathcal{G}^n = \{ |ijk\dots\rangle, i = i^T \in \llbracket 1, N_T \rrbracket \text{ ou } i = i^P \in \llbracket 1, N_P \rrbracket, \text{ etc } \dots \} . \quad (\text{B.1})$$

Dans cette section, on présente la méthode d'obtention de chacun des groupes *matrices* associés aux différents états asymptotiques et appartenant à une multiplicité globale donnée pour des systèmes de trois et quatre électrons.

B.0.1 Propriétés remarquables des opérateurs $\hat{P}$, $\hat{S}$ et $\hat{A}$

Les opérateurs de transposition $\hat{P}$, de symétrisation $\hat{S}$ et d'antisymétrisation $\hat{A}$ ont des propriétés remarquables qui ont été mises à profit dans les développements qui vont suivre. Celles-ci sont résumées ci dessous :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{n1\,n2} \cdot \hat{P}_{n1\,n2} &= \hat{1} & \hat{P}_{n1\,n2} \cdot \hat{S}_{n1\,n2} &= \hat{S}_{n1\,n2} \cdot \hat{P}_{n1\,n2} = \hat{S}_{n1\,n2} \\ \hat{S}_{n1\,n2} &= \hat{1} + \hat{P}_{n1\,n2} & \hat{P}_{n1\,n2} \cdot \hat{A}_{n1\,n2} &= \hat{P}_{n1\,n2} \cdot \hat{A}_{n1\,n2} = -\hat{A}_{n1\,n2} \\ \hat{A}_{n1\,n2} &= \hat{1} - \hat{P}_{n1\,n2} & \hat{S}_{n1\,n2} \cdot \hat{S}_{n1\,n2} &= 2\hat{S}_{n1\,n2} \\ \hat{S}_{n1\,n2} \cdot \hat{A}_{n1\,n2} &= \hat{A}_{n1\,n2} \cdot \hat{S}_{n1\,n2} = \hat{0} & \hat{A}_{n1\,n2} \cdot \hat{A}_{n1\,n2} &= 2\hat{A}_{n1\,n2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{O}_{n1\,n2} \cdot \hat{O}'_{n3\,n4} &= \hat{O}'_{n3\,n4} \cdot \hat{O}_{n1\,n2} \quad \forall \quad \hat{O}, \hat{O}' \\
\hat{O}_{n1\,n2} \cdot \hat{P}_{n1\,n3} &= \begin{cases} \hat{P}_{n1\,n3} \cdot \hat{O}_{n2\,n3} \\ \hat{P}_{n2\,n3} \cdot \hat{O}_{n1\,n2} \end{cases} \quad \forall \quad \hat{O} \\
\hat{O}_{n1\,n2\,n3} &= \hat{O}_{n1\,n2} \cdot (\hat{1} + \hat{O}_{n2\,n3} + \hat{O}_{n1\,n3}) \quad \hat{O} = \hat{S} \quad \text{ou} \quad \hat{O} = \hat{A}
\end{aligned}$$

B.0.2 Détermination de la dimension d'un groupe *matrix*

Partant du groupe primitif initial, défini en B.1 et de dimension $(N_T + N_P)^{n_e}$, il est utile de connaître la dimension des différents groupes *matrices* utilisés. Celle-ci se détermine à l'aide des tableaux standards associés aux groupes concernés. Dans le cas où le groupe est bi-centré, et donc défini par la donnée de deux sous-tableaux, sa dimension est le produit des dimensions des deux sous-tableaux. Dans la méthode utilisée, basée sur les travaux de Coleman [179], on considère un tableau de n cases dont les entrées sont les indices i, j, k , etc ... compris entre 1 et N et soumis aux règles d'agencement standard. La dimension d'un tableau D est le rapport de deux entiers A et B

$$D = \frac{A}{B} \quad (\text{B.2})$$

- ★ Pour obtenir A , chaque entrée du tableau vide est étiquetée selon les règles suivantes :
 - La première case (en haut à gauche) est étiquetée N .
 - Dans une ligne, l'étiquette d'une case est déduite de celle de sa voisine de gauche en lui additionnant 1.
 - Dans une colonne, l'étiquette d'une case est déduite de celle qui la surplombe en lui soustrayant 1.

A est le produit de toutes les étiquettes.

- ★ Pour obtenir B l'étiquetage est différent : pour une case donnée, l'étiquette est le nombre de case en dessous plus le nombre de case à sa droite plus 1. B est le produit de toutes les étiquettes.

Exemple à trois particules :

- ★ Groupe de permutations symétriques :

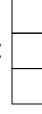
--	--	--

 - | | | |
|-----|-------|-------|
| N | $N+1$ | $N+2$ |
|-----|-------|-------|

 $\Rightarrow A = N(N+1)(N+2)$
 - | | | |
|---|---|---|
| 3 | 2 | 1 |
|---|---|---|

 $\Rightarrow B = 3 \times 2 \times 1 = 6$
 - $D_S = \frac{N(N+1)(N+2)}{6}$

★ Groupe de permutations quadruplet :



$$- \begin{array}{|c|} \hline N \\ \hline N-1 \\ \hline N-2 \\ \hline \end{array} \Rightarrow A = N(N-1)(N-2)$$

$$- \begin{array}{|c|} \hline 3 \\ \hline 2 \\ \hline 1 \\ \hline \end{array} \Rightarrow B = 3 \times 2 \times 1 = 6$$

$$- D_A = \frac{N(N-1)(N-2)}{6}$$

★ Groupe de permutations doublet :



$$- \begin{array}{|c|c|} \hline N & N+1 \\ \hline N-1 & \\ \hline \end{array} \Rightarrow A = N(N+1)(N-1)$$

$$- \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 1 \\ \hline 1 & \\ \hline \end{array} \Rightarrow B = 3$$

$$- D_D = \frac{N(N^2-1)}{3}$$

On s'assure que la somme des dimensions des groupes de permutations redonne bien la dimension du groupe primitif :

$$\begin{aligned} D_A + D_S + 2 \times D_D &= \frac{N(N+1)(N+2)}{6} + \frac{N(N-1)(N-2)}{6} + 2 \times \frac{N(N^2-1)}{3} \\ &= \frac{N}{6} (N^2 + 3N + 2 + N^2 - 3N + 2 + 4N^2 - 4) \\ &= N^3 \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Précisons qu'il y a deux groupes doublet à trois particules, voir chapitre 2. De façon générale, il y a autant de groupes *matrices* dans un groupe de permutation donné que d'opérateurs de base engendrant ces groupes *matrices* [179].

B.1 Fonctions tri-électroniques

À trois électrons, deux multiplicités sont permises :

$$\begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline & \\ \hline \end{array} \text{ doublet} \quad \text{et} \quad \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \text{ quadruplet} \quad (\text{B.4})$$

B.1.1 Doublet

Pour décrire les états de multiplicité doublet, nous avons choisi le tableau normal $\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{smallmatrix}$ que l'on associe à l'opérateur $\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}$. Le second opérateur complétant la description du groupe *matrix* correspondant est $\hat{A}_{13}\hat{S}_{23}$. La table de multiplication à droite de ces opérateurs est reportée ci dessous

$$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{smallmatrix} \quad \begin{cases} \hat{O}_1 = \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} \\ \hat{O}_2 = \hat{A}_{13}\hat{S}_{23} \end{cases} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline \hat{O}_1 & \hat{O}_2 & \otimes \\ \hline \hat{O}_1 & \hat{O}_1 - \hat{O}_2 & \hat{P}_{12} \\ -\hat{O}_2 & -\hat{O}_1 & \hat{P}_{13} \\ \hat{O}_2 - \hat{O}_1 & \hat{O}_2 & \hat{P}_{23} \\ \hline \end{array}$$

Dans le tableau B.1, on reporte l'ensemble des groupes de travail des fonctions tri-électroniques doublet mono- et bi-centrées, projecteurs et CIL correspondants.

tab. normal	projecteur	tab. standard	CIL	dim.
Doublet				
$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{smallmatrix}^T \cdot P$	$\hat{A}_{13}\hat{S}_{12}$	$\begin{smallmatrix} i & j \\ k \end{smallmatrix}^T \cdot P$	$i \leq j$ $i < k$	$\frac{N_T(N_T^2 - 1)}{3}$
$\mathcal{G}_{T3} = \left\{ \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} i^T j^T k^T \rangle, (i^T, j^T, k^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^3, i^T \leq j^T, i^T < k^T \right\}$				
Singulet - doublet				
$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{smallmatrix}^T \begin{smallmatrix} 3 \end{smallmatrix}^P$	$\hat{A}_{13}\hat{S}_{12} \diamond$	$\begin{smallmatrix} i & j \\ k \end{smallmatrix}^T \begin{smallmatrix} k \end{smallmatrix}^P$	$i \leq j$	$\frac{N_T(N_T + 1)}{2} N_P$
$\mathcal{G}_{T2P} = \left\{ \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} i^T j^T k^P \rangle, (i^T, j^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^2, k^P \in \llbracket 1, N_P \rrbracket, i^T \leq j^T \right\}$				
Triplet - doublet				
$\begin{smallmatrix} 1 \\ 3 \end{smallmatrix}^T \begin{smallmatrix} 2 \end{smallmatrix}^P$	$\hat{A}_{13}\hat{S}_{12} + \hat{A}_{13}\hat{S}_{23} \spadesuit$	$\begin{smallmatrix} i \\ k \end{smallmatrix}^T \begin{smallmatrix} j \end{smallmatrix}^P$	$i < k$	$\frac{N_T(N_T - 1)}{2} N_P$
$\mathcal{G}'_{T2P} = \left\{ \left(\hat{A}_{13}\hat{S}_{12} + \hat{A}_{13}\hat{S}_{23} \right) i^T j^P k^T \rangle, (i^T, k^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^2, j^P \in \llbracket 1, N_P \rrbracket, i^T < k^T \right\}$				

TABLE B.1 : Groupes de travail des fonctions tri-électroniques doublet. Les groupes $\mathcal{G}_{P3}$, $\mathcal{G}_{TP2}$ et $\mathcal{G}'_{TP2}$ se déduisent de façon triviale des groupes ci-dessus en substituant les indices T et P.

$$\diamond : \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} \cdot \hat{S}_{12} = 2 \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} ,$$

$$\spadesuit : \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} \cdot \hat{A}_{13} = \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} + \hat{A}_{13}\hat{S}_{23} .$$

B.1.2 Quadruplet

Pour décrire les états de multiplicité quadruplet, nous avons choisi le tableau normal $\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ associé à l'opérateur $\hat{A}_{123}$ qui est le seul opérateur de base du groupe *matrix* correspondant. La table de multiplication à droite de cet opérateur est reportée ci dessous

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} \quad \left\{ \hat{O}_1 = \hat{A}_{123} \right. \quad \begin{array}{|c|c|} \hline \hat{O}_1 & \otimes \\ \hline -\hat{O}_1 & \hat{P}_{12} \\ -\hat{O}_1 & \hat{P}_{13} \\ -\hat{O}_1 & \hat{P}_{23} \\ \hline \end{array}$$

Dans le tableau B.2, on reporte l'ensemble des groupes de travail des fonctions tri-électroniques quadruplet mono- et bi-centrées, projecteurs et CIL correspondants.

tab. normal	projecteur	tab. standard	CIL	dim.
Quadruplet				
$\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}^T \cdot P$	$\hat{A}_{123}$	$\begin{bmatrix} i \\ j \\ k \end{bmatrix}^T \cdot P$	$i < j < k$	$\frac{N_T(N_T - 1)(N_T - 2)}{6}$
$\mathcal{G}_{T3} = \left\{ \hat{A}_{123} i^T j^T k^T \rangle, (i^T, j^T, k^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^3, i^T < j^T < k^T \right\}$				
Triplet - doublet				
$\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} 3 \end{bmatrix}^P$	$\hat{A}_{123} \spadesuit$	$\begin{bmatrix} i \\ j \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} k \end{bmatrix}^P$	$i < j$	$\frac{N_T(N_T - 1)}{2} N_P$
$\mathcal{G}'_{T2P} = \left\{ \hat{A}_{123} i^T j^T k^P \rangle, (i^T, j^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^2, k^P \in \llbracket 1, N_P \rrbracket, i^T < j^T \right\}$				

TABLE B.2 : Groupes de travail des fonctions tri-électroniques quadruplet. Les groupes $\mathcal{G}_{P3}$ et $\mathcal{G}_{TP2}$ se déduisent de façon triviale des groupes ci-dessus en substituant les indices T et P.

$\spadesuit$: $\hat{A}_{123} \cdot \hat{A}_{12} = 2 \hat{A}_{123}$.

B.2 Fonctions quadri-électroniques

À quatre électrons, trois multiplicités sont permises :

$$\begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline & \\ \hline & \\ \hline \end{array} \quad \text{singulet,} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline & \\ \hline & \\ \hline \end{array} \quad \text{triplet} \quad \text{et} \quad \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} \quad \text{quintuplet} \quad (\text{B.5})$$

B.2.1 Singulet

Pour décrire les états de multiplicité singulet à quatre électrons, nous avons choisi le tableau normal $\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{smallmatrix}$ associé à l'opérateur $\hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34}$. Le second opérateur complétant la description du groupe *matric* correspond est $\hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{14}\hat{S}_{23}$. La table de multiplication à droite de ces opérateurs est reportée ci dessous

$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{smallmatrix}$	$\begin{cases} \hat{O}_1 = \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} \\ \hat{O}_2 = \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{14}\hat{S}_{23} \end{cases}$	<table> <tr> <th>$\hat{O}_1$</th><th>$\hat{O}_2$</th><th>$\otimes$</th></tr> <tr> <td>$\hat{O}_1$</td><td>$\hat{O}_1 - \hat{O}_2$</td><td>$\hat{P}_{12}$</td></tr> <tr> <td>$-\hat{O}_2$</td><td>$-\hat{O}_1$</td><td>$\hat{P}_{13}$</td></tr> <tr> <td>$\hat{O}_2 - \hat{O}_1$</td><td>$\hat{O}_2$</td><td>$\hat{P}_{14}$</td></tr> <tr> <td>$\hat{O}_2 - \hat{O}_1$</td><td>$\hat{O}_2$</td><td>$\hat{P}_{23}$</td></tr> <tr> <td>$-\hat{O}_2$</td><td>$-\hat{O}_1$</td><td>$\hat{P}_{24}$</td></tr> <tr> <td>$\hat{O}_1$</td><td>$\hat{O}_1 - \hat{O}_2$</td><td>$\hat{P}_{34}$</td></tr> </table>	$\hat{O}_1$	$\hat{O}_2$	$\otimes$	$\hat{O}_1$	$\hat{O}_1 - \hat{O}_2$	$\hat{P}_{12}$	$-\hat{O}_2$	$-\hat{O}_1$	$\hat{P}_{13}$	$\hat{O}_2 - \hat{O}_1$	$\hat{O}_2$	$\hat{P}_{14}$	$\hat{O}_2 - \hat{O}_1$	$\hat{O}_2$	$\hat{P}_{23}$	$-\hat{O}_2$	$-\hat{O}_1$	$\hat{P}_{24}$	$\hat{O}_1$	$\hat{O}_1 - \hat{O}_2$	$\hat{P}_{34}$
$\hat{O}_1$	$\hat{O}_2$	$\otimes$																					
$\hat{O}_1$	$\hat{O}_1 - \hat{O}_2$	$\hat{P}_{12}$																					
$-\hat{O}_2$	$-\hat{O}_1$	$\hat{P}_{13}$																					
$\hat{O}_2 - \hat{O}_1$	$\hat{O}_2$	$\hat{P}_{14}$																					
$\hat{O}_2 - \hat{O}_1$	$\hat{O}_2$	$\hat{P}_{23}$																					
$-\hat{O}_2$	$-\hat{O}_1$	$\hat{P}_{24}$																					
$\hat{O}_1$	$\hat{O}_1 - \hat{O}_2$	$\hat{P}_{34}$																					

Dans le tableau B.3, on reporte l'ensemble des groupes de travail des fonctions quadri-électroniques singulet mono- et bi-centrées, projecteurs et CIL correspondants.

tab. normal	projecteur	tab. standard	CIL	dim.
Singulet				
$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{smallmatrix}_{T \cdot P}$	$\hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34}$	$\begin{smallmatrix} i & j \\ k & l \end{smallmatrix}_{T \cdot P}$	$\begin{matrix} i \leq j & k \leq l \\ i < k & j < l \end{matrix}$	$\frac{N_T^2(N_T^2 - 1)}{12}$
$\mathcal{G}_{T4} = \{ \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} i^T j^T k^T l^T \rangle,$ $(i^T, j^T, k^T, l^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^4, i^T \leq j^T, k^T \leq l^T, i^T < k^T, j^T < l^T \}$				
Doublet - doublet				
$\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{smallmatrix}_T \begin{smallmatrix} 4 \end{smallmatrix}_P$	$\hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} \diamond$	$\begin{smallmatrix} i & j \\ k \end{smallmatrix}_T \begin{smallmatrix} l \end{smallmatrix}_P$	$\begin{matrix} i \leq j \\ i < k \end{matrix}$	$\frac{N_T(N_T^2 - 1)}{3} N_P$
$\mathcal{G}_{T3P} = \{ \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} i^T j^T k^T l^P \rangle,$ $(i^T, j^T, k^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^3, l^P \in \llbracket 1, N_P \rrbracket, i^T \leq j^T, i^T < k^T \}$				

Singulet - singulet

$$\begin{array}{c|c|c|c|c}
\boxed{1\ 2}^T \boxed{3\ 4}^P & \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} \spadesuit & \boxed{i\ j}^T \boxed{k\ l}^P & \begin{array}{l} i \leq j \\ k \leq l \end{array} & \begin{array}{l} \frac{1}{9}N_T(N_T + 1) \\ \times N_P(N_P + 1) \end{array}
\end{array}$$

$$\mathcal{G}_{T^2P^2} = \left\{ \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} | i^T j^T k^P l^P \rangle, \right.$$

$$\left. (i^T, j^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^2, (k^P, l^P) \in \llbracket 1, N_P \rrbracket^2, i^T \leq j^T, k^P \leq l^P \right\}$$

Triplet - triplet

$$\begin{array}{c|c|c|c|c}
\boxed{1\ 2}^T \boxed{3\ 4}^P & \begin{array}{l} \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} \\ + \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{14}\hat{S}_{23} \clubsuit \end{array} & \boxed{i\ j}^T \boxed{k\ l}^P & \begin{array}{l} i < k \\ j < l \end{array} & \begin{array}{l} \frac{1}{9}N_T(N_T - 1) \\ \times N_P(N_P - 1) \end{array}
\end{array}$$

$$\mathcal{G}_{T^2P^2} = \left\{ \left(\hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} + \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{14}\hat{S}_{23} \right) | i^T j^T k^P l^P \rangle, \right.$$

$$\left. (i^T, k^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^2, (j^P, l^P) \in \llbracket 1, N_P \rrbracket^2, i^T < k^T, j^P < l^P \right\}$$

TABLE B.3 : Groupes de travail des fonctions quadri-électroniques singulet. Les groupes $\mathcal{G}_{P^4}$, $\mathcal{G}_{TP^3}$ se déduisent de façon triviale des groupes ci-dessus en substituant les indices T et P.

$$\begin{aligned}
\Diamond &: \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} \cdot \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} = 3 \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34}, \\
\spadesuit &: \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} \cdot \hat{S}_{12}\hat{S}_{34} = 4 \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34}, \\
\clubsuit &: \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} \cdot \hat{A}_{13}\hat{A}_{24} = 2 \left(\hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{12}\hat{S}_{34} + \hat{A}_{13}\hat{A}_{24}\hat{S}_{14}\hat{S}_{23} \right).
\end{aligned}$$

B.2.2 Triplet

Pour décrire les états de multiplicité triplet à quatre électrons, nous avons choisi le tableau normal $\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array}$ associé à l'opérateur $\hat{A}_{134}\hat{S}_{12}$. Deux autres opérateurs sont nécessaires pour compléter la description du groupe *matric* correspondant : $\hat{A}_{134}\hat{S}_{23}$ et $\hat{A}_{134}\hat{S}_{24}$. La table de multiplication à droite de ces opérateurs est reportée ci dessous

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{cases} \hat{O}_1 = \hat{A}_{134}\hat{S}_{12} \\ \hat{O}_2 = \hat{A}_{134}\hat{S}_{23} \\ \hat{O}_3 = \hat{A}_{134}\hat{S}_{24} \end{cases}$$

$\hat{O}_1$	$\hat{O}_2$	$\hat{O}_3$	$\otimes$
$\hat{O}_1$	$\hat{O}_1 - \hat{O}_2$	$\hat{O}_1 - \hat{O}_3$	$\hat{P}_{12}$
$-\hat{O}_2$	$-\hat{O}_1$	$-\hat{O}_3$	$\hat{P}_{13}$
$-\hat{O}_3$	$-\hat{O}_2$	$-\hat{O}_1$	$\hat{P}_{14}$
$\hat{O}_2 - \hat{O}_1$	$\hat{O}_2$	$\hat{O}_2 - \hat{O}_3$	$\hat{P}_{23}$
$\hat{O}_3 - \hat{O}_1$	$\hat{O}_3 - \hat{O}_2$	$-\hat{O}_3$	$\hat{P}_{24}$
$-\hat{O}_1$	$-\hat{O}_3$	$-\hat{O}_2$	$\hat{P}_{34}$

Dans le tableau B.4, on reporte l'ensemble des groupes de travail des fonctions quadri-

électroniques singulet mono- et bi-centrées, projecteurs et CIL correspondants.

tab. normal	projecteur	tab. standard	CIL	dim.
Triplet				
$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array}^T \cdot P$	$\hat{A}_{134}\hat{S}_{12}$	$\begin{array}{ c c } \hline i & j \\ \hline k & \\ \hline l & \\ \hline \end{array}^T \cdot P$	$i \leq j$ $i < k < l$	$\frac{1}{8}N_T(N_T^2 - 1)$ $\times (N_T - 2)$
$\mathcal{G}_{T4} = \left\{ \hat{A}_{134}\hat{S}_{12} i^T j^T k^T l^T \rangle, (i^T, j^T, k^T, l^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^4, i^T \leq j^T, i^T < k^T < l^T \right\}$				
Doublet - doublet				
$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline 4 \\ \hline \end{array}^P$	$\hat{A}_{134}\hat{S}_{12} \diamond$	$\begin{array}{ c c } \hline i & j \\ \hline k & \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline l \\ \hline \end{array}^P$	$i \leq j$ $i < k$	$\frac{1}{3}N_T(N_T^2 - 1)$ $\times N_P$
$\mathcal{G}_{T3P} = \left\{ \hat{A}_{134}\hat{S}_{12} i^T j^T k^T l^P \rangle, (i^T, j^T, k^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^3, l^P \in \llbracket 1, N_P \rrbracket, i^T \leq j^T, i^T < k^T \right\}$				
Quadruplet - doublet				
$\begin{array}{ c } \hline 1 \\ \hline 3 \\ \hline 4 \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline 2 \\ \hline \end{array}^P$	$\hat{A}_{134}\hat{S}_{12} + \hat{A}_{134}\hat{S}_{23} + \hat{A}_{134}\hat{S}_{24} \spadesuit$	$\begin{array}{ c } \hline i \\ \hline k \\ \hline l \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline j \\ \hline \end{array}^P$	$i < k < l$	$\frac{1}{6}N_T(N_T - 1)$ $\times (N_T - 2)N_P$
$\mathcal{G}'_{T3P} = \left\{ \left(\hat{A}_{134}\hat{S}_{12} + \hat{A}_{134}\hat{S}_{23} + \hat{A}_{134}\hat{S}_{24} \right) i^T j^P k^T l^T \rangle, (i^T, k^T, l^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^3, j^P \in \llbracket 1, N_P \rrbracket, i^T < k^T < l^T \right\}$				
Singulet - triplet				
$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline 3 \\ \hline 4 \\ \hline \end{array}^P$	$\hat{A}_{134}\hat{S}_{12} \clubsuit$	$\begin{array}{ c c } \hline i & j \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline k \\ \hline l \\ \hline \end{array}^P$	$i \leq j$ $k < l$	$\frac{1}{4}N_T(N_T + 1)$ $\times N_P(N_P - 1)$
$\mathcal{G}_{T2P2} = \left\{ \hat{A}_{134}\hat{S}_{12} i^T j^T k^P l^P \rangle, (i^T, j^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^2, (k^P, l^P) \in \llbracket 1, N_P \rrbracket^2, i^T \leq j^T, k^P < l^P \right\}$				

TABLE B.4 : Groupes de travail des fonctions quadri-électroniques triplet. Les groupes $\mathcal{G}_{P4}$, $\mathcal{G}_{TP3}$ et $\mathcal{G}'_{TP3}$ se déduisent de façon triviale des groupes ci-dessus en substituant les indices T et P.

- $\diamond : \hat{A}_{134}\hat{S}_{12} \cdot \hat{A}_{13}\hat{S}_{12} = 3 \hat{A}_{134}\hat{S}_{12} ,$
 $\spadesuit : \hat{A}_{134}\hat{S}_{12} \cdot \hat{A}_{134} = 2 \left(\hat{A}_{134}\hat{S}_{12} + \hat{A}_{134}\hat{S}_{23} + \hat{A}_{134}\hat{S}_{24} \right) ,$
 $\clubsuit : \hat{A}_{134}\hat{S}_{12} \cdot \hat{A}_{34}\hat{S}_{12} = 4 \hat{A}_{134}\hat{S}_{12} .$

B.2.3 Quintuplet

Pour décrire les états de multiplicité quintuplet, nous avons choisi le tableau normal

1
2
3
4

associé à l'opérateur $\hat{A}_{1234}$ qui est le seul opérateur de base du groupe *matric* correspondant, en effet : $\hat{P}_{ij} = -\hat{A}_{1234}$ quels que soient i et j . Dans le tableau B.5, on reporte l'ensemble des groupes de travail des fonctions quadri-électroniques singulet mono- et bi-centrées, projecteurs et CIL correspondants.

tab. normal	projecteur	tab. standard	CIL	dim.
Quintuplet				
$\begin{array}{ c } \hline 1 \\ \hline 2 \\ \hline 3 \\ \hline 4 \\ \hline \end{array}^T \cdot P$	$\hat{A}_{1234}$	$\begin{array}{ c } \hline i \\ \hline j \\ \hline k \\ \hline l \\ \hline \end{array}^T \cdot P$	$i < j < k < l$	$\frac{1}{24} N_T(N_T - 1) \times (N_T - 2)(N_T - 3)$
$\mathcal{G}_{T4} = \left\{ \hat{A}_{1234} i^T j^T k^T l^T \rangle, (i^T, j^T, k^T, l^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^4, i^T < j^T < k^T < l^T \right\}$				
Quadruplet - doublet				
$\begin{array}{ c } \hline 1 \\ \hline 2 \\ \hline 3 \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline 4 \\ \hline \end{array}^P$	$\hat{A}_{1234} \diamond$	$\begin{array}{ c } \hline i \\ \hline j \\ \hline k \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline l \\ \hline \end{array}^P$	$i < j < k$	$\frac{1}{6} N_T(N_T - 1) \times (N_T - 2) N_P$
$\mathcal{G}'_{T3P} = \left\{ \hat{A}_{1234} i^T j^T k^T l^P \rangle, (i^T, j^T, k^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^3, l^P \in \llbracket 1, N_P \rrbracket, i^T < j^T < k^T \right\}$				
Triplet - triplet				
$\begin{array}{ c } \hline 1 \\ \hline 2 \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline 3 \\ \hline 4 \\ \hline \end{array}^P$	$\hat{A}_{1234} \spadesuit$	$\begin{array}{ c } \hline i \\ \hline j \\ \hline \end{array}^T \begin{array}{ c } \hline k \\ \hline l \\ \hline \end{array}^P$	$i < j$ $k < l$	$\frac{1}{4} N_T(N_T - 1) \times N_P(N_P - 1)$
$\mathcal{G}_{T2P2} = \left\{ \hat{A}_{1234} i^T j^T k^P l^P \rangle, (i^T, j^T) \in \llbracket 1, N_T \rrbracket^2, (k^P, l^P) \in \llbracket 1, N_P \rrbracket^2, i^T < j^T, k^P < l^P \right\}$				

TABLE B.5 : Groupes de travail des fonctions quadri-électroniques quintuplet. Les groupes $\mathcal{G}_{P4}$, $\mathcal{G}_{TP3}$ et $\mathcal{G}'_{TP3}$ se déduisent de façon triviale des groupes ci-dessus en substituant les indices T et P.

$\diamond : \hat{A}_{1234} \cdot \hat{A}_{123} = 6 \hat{A}_{1234}$, $\spadesuit : \hat{A}_{1234} \cdot \hat{A}_{12} \hat{A}_{34} = 4 \hat{A}_{1234}$.

Annexe C

Bases de fonctions gaussiennes

Les états asymptotiques que nous avons utilisés, qu'ils soient atomiques ou moléculaires, mono- ou bi- centrés, sont obtenus par diagonalisation du Hamiltonien électronique exprimé dans une base adaptée en spin de produits d'orbitales gaussiennes, qui sont définies par

$$\mathcal{G}_{\alpha_i,l,m}(\vec{r}) = Y_{l,m}(\theta, \phi) r^l e^{-\alpha_i r^2},$$

où $Y_{l,m}$ est une harmonique sphérique. Les temps de simulation étant étroitement liés à la taille de la base des produits de gaussiennes¹, leur nombre doit être limité. Le jeu d'exposants $\{\alpha_i\}$ doit donc être optimisé dans le but de garantir une bonne description, à la fois, des états fondamental et premiers excités de chaque partenaire de la collision. Celle-ci est effectuée sur la base de deux critères : l'accord des énergies des états mono-électroniques obtenus vis à vis des valeurs tabulées ainsi que l'accord de ceux-ci au théorème du Viriel, cf section 3.1 (page 50). Outre ces critères, une base peut être rejetée

- si les énergies des états multi-électroniques obtenus sont trop éloignés des valeurs théoriques,
- si la densité radiale de probabilité mono-électronique d'un ou plusieurs états tests diverge par rapport au calcul exacte (ion hydrogénoïde) ou à des valeurs prises pour références (orbitale Hartree-Fock [63], orbitale de Dyson [154]).

Chaque simulation nécessitant une description plus ou moins précise des états de chaque partenaire de la collision, une base spécifique est, sauf mention contraire, utilisée pour chacun des systèmes de collision étudiés au cours de la thèse.

1. Les temps de simulations sont proportionnels à $N_G^n \times N_s$ où N_G est le nombre de GTO, n le nombre d'électrons actifs et N_s le nombre d'états asymptotiques.

C.1 États de H et H⁻

Les énergies de l'atome d'hydrogène sont connues exactement et données par la relation $-1/2n^2$, dans la limite de la masse nucléaire infinie et où seule l'attraction coulombienne noyau-electron est prise en compte. La valeur de l'énergie du seul état lié de l'ion hydrure est tirée des travaux expérimentaux de Lykke *et al* [113] : $E(\text{H}^-) = -0.5277$ u.a.

C.1.1 Collision H⁺ + Li : états de H(1e) et H⁻(2e) (sim. 3-elec.)

La prise en compte des trois électrons du système H⁺ + Li impose l'utilisation de bases de taille réduite. L'inclusion d'orbitales p est rendue nécessaire par l'importance des processus d'excitation vers les états $1s^2 2p$ du lithium. La base utilisée pour décrire les processus de simple capture vers les états de l'hydrogène et, de façon anecdotique, les processus de double capture vers l'état de l'ion hydrure comporte 8 fonctions s et 4×3 fonctions p . Cette base est optimisée de façon à reproduire fidèlement les états de l'hydrogène de $1s$ à $3p$ sans se soucier de l'état lié de l'ion hydrure. Les exposants ainsi que les caractéristiques des états obtenus sont reportés dans les tableaux C.1a et C.1b. Relativement à la taille de la base utilisée, on observe que l'énergie et le *viriel* (dont la valeur idéal est 1) des états de capture sont bien reproduits.

i	l	α_i
1	0	0.5758173537214955 E-01
2	0	0.6364594100411146 E+00
3	0	0.2415922899414860 E-02
4	0	0.1254802747462727 E-01
5	0	0.6602344376541159 E-02
6	0	0.1328424760543171 E+00
7	0	0.6705887246560771 E-01
8	0	0.2781141406297314 E+01
9	1	0.8598546732795035 E-02
10	1	0.4089699659220759 E-01
11	1	0.1597046358991634 E+00
12	1	0.1936043953995731 E-02

(a) Exposants de base

H (1e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{exacte}
1s	-0.4957	1.0097	-0.5000
2s	-0.1241	1.0068	-0.1250
2p	-0.1237	1.0024	-0.1250
3s	-0.0552	1.0105	-0.0556
3p	-0.0550	0.9889	-0.0556

H ⁻ (2e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{exp}
¹ S 1s ²	-0.5196	1.0186	-0.5277

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.1 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire H(1e) et H⁻(2e) dans la collision H⁺ + Li (simulation à trois électrons).

C.1.2 Collision H⁺ + Li : états de H(1e) (sim. 1-elec.)

Contrairement au cas précédent, les tailles des bases utilisées ne nécessitent pas une attention particulière. Pour la simulation de la collision H⁺ + Li, le choix d'une base volontairement grande (8 GTO *s*, 6 × 3 GTO *p* et 4 × 5 GTO *d*) est retenu pour observer d'éventuelles contributions des états liés de grand *n* et des pseudo-états. Les caractéristiques de cette base sont reportées dans le tableau C.2 où l'on rend compte, à la vue des valeurs du *viriel* et des énergies comparées, d'une très bonne description des états de simple capture.

<i>i</i>	<i>l</i>	α_i
1	0	0.1983308437418463 E+00
2	0	0.6567830204747693 E-02
3	0	0.1807492909735295 E+02
4	0	0.1577901087454180 E-01
5	0	0.2919810471117146 E-01
6	0	0.3113018494066492 E+01
7	0	0.1825253177232833 E-02
8	0	0.7610179888565036 E+00
9	1	0.1513496205959525 E-01
10	1	0.5329603507531536 E-01
11	1	0.1973994915100942 E+00
12	1	0.9765070669067377 E+00
13	1	0.8384135448335243 E-02
14	1	0.2576937246503587 E-02
15	2	0.5562930656342511 E-02
16	2	0.1589846813166570 E-01
17	2	0.5258708859265408 E-01
18	2	0.2744625037897615 E-02

(a) Exposants de base

H (1e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{exacte}
1s	-0.49938	0.99821	-0.50000
2s	-0.12492	0.99699	-0.12500
2p	-0.12487	0.99982	-0.12500
3s	-0.05549	0.99244	-0.05556
3p	-0.05549	0.99893	-0.05556
3d	-0.05542	1.00561	-0.05556
4s	-0.03122	1.02015	-0.03125
4p	-0.03121	0.99516	-0.03125
4d	-0.03116	1.00845	-0.03125

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.2 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire H(1e) dans la collision H⁺ + Li (simulation à un électron).

C.1.3 Collision proton-graphène : états de H(1e)

L'étude état-à-état de la simple capture d'un électron d'une feuille de graphène par un proton passant au travers de celle ci montre, dans nos simulations, une très forte contribution (allant jusqu'à plus de 99% de la capture totale) des états $1s$, $2s$ et $2p$. La base est donc choisie de telle sorte à reproduire au mieux ces états tout en étant de taille modeste ¹ : elle ne comporte donc pas d'orbitale d . Ses caractéristiques sont reportées dans les tableaux C.3, les énergies et *viriel* des états $1s$, $2s$ et $2p$ sont en parfait accord avec les valeurs attendues.

i	l	α_i
1	0	0.1709325208646170E+01
2	0	0.2486406338864046E-01
3	0	0.2010316835921130E-02
4	0	0.1057424378203613E+02
5	0	0.7336598930669004E-02
6	0	0.5194012910319964E-02
7	0	0.1461035998283107E+00
8	0	0.4358359673670980E+00
9	1	0.2552998154731944E-02
10	1	0.1751298625437542E+00
11	1	0.5281722894661770E-01
12	1	0.1676078088429677E-01
13	1	0.8312076305562174E-02
14	1	0.7588791321691388E+00

(a) Exposants de base

H (1e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{exacte}
1s	-0.49928	1.00050	-0.50000
2s	-0.12491	1.00372	-0.12500
2p	-0.12492	1.00003	-0.12500
3s	-0.05552	1.00518	-0.05556
3p	-0.05551	0.99732	-0.05556

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associésTABLE C.3 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire H(1e) dans la collision $H^+ + C_N$.

1. Les temps de calcul dépendent du nombre de centre carbone multiplié par le nombre de gaussiennes utilisées sur le projectile.

C.2 États de He et He⁺

Outre les énergies de l'ion He⁺ données analytiquement, dans la limite de nos approximations, par la formule $-2/n^2$, les énergies tabulées E_{tab} des états stables de l'atome d'hélium ont été calculées par Morton *et al* [72, 150], les valeurs E_{exp} de certains états doublement excités de l'hélium ont été mesurées par K. Iemura *et al* [151] et sont marquées d'un astérisque.

C.2.1 Collision He + H₂⁺ : états de He⁺(1e) et He(2e)

Le système He + H₂⁺ de par la nature moléculaire de la cible et de son nombre total d'électrons, nécessite, plus que tout autre système étudié lors de cette thèse, une vigilance particulière quant au choix de la base utilisée. Cette dernière comporte 3 orbitales *s* et 2×3 orbitales *p*, ce qui en fait la base la plus petite utilisée lors de la thèse, et sa qualité est telle que seuls les deux premiers niveaux de He⁺ peuvent être décrits. L'observation des caractéristiques de celle-ci, présentées dans le tableau C.4, montre malgré tout une description correcte des états de He⁺ et du fondamental de He. Les états excités de l'hélium décrits avec cette base présente un *viriel* trop éloigné pour qu'une description convenable des processus d'excitation de l'hélium soit possible dans nos calculs dynamiques.

i	l	α_i
1	0	0.9455311323791106 E+00
2	0	0.8110535755092332 E-01
3	0	0.6314384449762882 E+01
6	1	0.1562182191309527 E+00
7	1	0.7909311933870822 E+00

(a) Exposants de base

He ⁺ (1e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{exacte}
1s	-1.9513	0.9975	-2.0000
2s	-0.4942	0.9974	-0.5000
2p	-0.4908	0.9679	-0.5000

He (2e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}
¹ S 1s ²	-2.7774	0.9772	-2.9036
³ P 1s2s	-2.0741	0.9255	-2.1752
¹ S 1s2s	-1.9202	0.8267	-2.1459
³ S 1s2p	-2.0069	0.9321	-2.1331
¹ P 1s2p	-1.9715	0.9164	-2.1238

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.4 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire He⁺(1e) et He(2e) dans la collision He+H₂⁺

C.2.2 Collision $C^{q+} + \text{He}$: états de $\text{He}[1s](1e)$

Le potentiel utilisé pour décrire le coeur gelé $\text{He}^+[1s]$, commun à toutes les simulations utilisant une description à un électron actif de l'atome d'hélium, est exprimé par

$$V(r) = -\frac{1}{r} \left(1 + e^{-\beta r^2} \right),$$

avec $\beta = 4.926193$. La méthode de détermination de cet exposant est décrite au paragraphe 6.2. Deux bases distinctes ont été créées pour satisfaire aux besoins spécifiques des différentes simulations.

La première, utilisée pour tous les modèles à un et deux électrons actifs (C+He1, C+1He1, CHe1 et C1He1) possède 9 orbitales s et 6×3 orbitales p , dont les exposants sont présentés dans le tableau C.5a. Elle a été optimisée pour reproduire les états $1snl$ de l'hélium avec nl allant de $1s$ jusqu'à $3p$, permettant cependant de décrire avec une bonne précision les énergies des états jusqu'à $nl = 4p$ tout en possédant un *viriel* proche de la valeur optimale (tableau C.5b).

i	l	α_i
1	0	0.8757918103767101 E-01
2	0	0.1764084425689486 E+02
3	0	0.2871970748002067 E+01
4	0	0.3288897342663534 E-01
5	0	0.3010243926543943 E-02
6	0	0.1048143175043693 E-02
7	0	0.8382548327126125 E-02
8	0	0.1969602131428102 E-02
9	0	0.6402644670025003 E+00
10	1	0.3534053023656679 E+01
11	1	0.3758942577978917 E-02
12	1	0.4798575102814984 E-01
13	1	0.3372785220287146 E-02
14	1	0.1049473886301389 E-01
15	1	0.1982118592835224 E+00

(a) Exposants de base

He [1s](1e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}
1s	-0.9006	1.0004	-0.9036
2s	-0.1584	0.9963	-0.1460
2p	-0.1248	1.0004	-0.1238
3s	-0.0647	1.0004	-0.0613
3p	-0.0555	0.9994	-0.0551
4s	-0.0349	1.0003	-0.0365
4p	-0.0312	0.9997	-0.0411

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.5 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire $\text{He}(1s)$ dans la collision $C^{q+} + \text{He}$ (simulations C+He1, C+1He1, CHe1 et C1He1).

La seconde base, conçue spécifiquement pour le modèle C2He1 est de taille limitée : 4 fonctions s et 2×3 fonctions p . Elle possède la particularité d'avoir été optimisée sur des énergies biaisées de telle sorte que la différence d'énergie entre l'état initial $E[C(2p^2) + He(1s)]$ et l'énergie de l'état de capture $E[C^-(2p^3) + He^+]$ soit proche de la valeur attendue de +0.855 u.a. Cependant, abaisser artificiellement l'énergie de liaison de l'hélium a le désavantage de fausser la description des processus d'excitation et d'ionisation de l'hélium. Les caractéristiques de cette base sont reportées dans le tableau C.6.

i	l	α_i
1	0	0.7580379432244845 E+00
2	0	0.9210949120726315 E-01
3	0	0.1308704638451429 E-01
4	0	0.8418860689363386 E+01
5	1	0.2096579528593207 E+00
6	1	0.3720442089724806 E-01

(a) Exposants de base

He [1s](1e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}
1s	-0.8504	1.0147	-0.9036
2s	-0.1426	1.0132	-0.1460
2p	-0.1228	0.9894	-0.1238

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.6 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire He(1e) dans la collision $C^{q+} + He$ (simulation C2He1).

C.2.3 Collision $C^{q+} + He$: états de He⁺(1e) et He(2e)

La base utilisée pour décrire les états de He à deux électrons et de He⁺ à un électron dans le système $C^{q+} + He$ est commune aux simulations C+He2 et CHe2. Ces dernières ont été réalisées dans le but de tester l'influence de la corrélation électronique sur le centre hélium. Une bonne description aussi bien des états de He⁺ que de He doit donc être atteinte. La base utilisée à cet effet est composée de 6 orbitales s et de 4 orbitales p , les exposants de celle-ci ainsi que les énergies et *viriel* obtenus sont reportés dans le tableau C.7. Les états de notre base possèdent une énergie et un *viriel* en très bon accord avec les valeurs attendues, exceptés pour les états de He⁺ de $n = 3$, ce qui est sans incidence en raison des très faibles probabilités associées aux processus de transfert-excitation.

i	l	α_i
1	0	0.8651818884666828 E+00
2	0	0.6180669338752846 E-01
3	0	0.4309617181270304 E+01
4	0	0.1949998871779564 E-01
5	0	0.3188415870388888 E+02
6	0	0.1033285710824232 E+00
7	1	0.5376659114451540 E+00
8	1	0.5323466409068402 E-01
9	1	0.2816523068636721 E-01
10	1	0.7464664477959322 E-02

(a) Exposants de base

He ⁺ (1e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{exacte}
1s	-1.9909	0.9999	-2.0000
2s	-0.4989	1.0000	-0.5000
2p	-0.4452	1.0068	-0.5000
3s	-0.2218	0.9999	-0.2222
3p	-0.2027	0.9999	-0.2222

He (2e)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}/E_{exp}^*
¹ S 1s ²	-2.8664	0.9982	-2.9036
¹ S 1s2s	-2.1338	0.9990	-2.1460
¹ S 1s2p	-2.1098	1.0017	-2.1238
¹ S 1s3s	-2.0443	0.9990	-2.0613
...	...	...	...
¹ S 2s ²	-0.7579	1.0166	-0.778*
¹ D 2p ²	-0.6203	1.0086	-0.704*

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés**TABLE C.7** : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire He⁺(1e) et He(2e) dans la collision C^{q+} + He.

C.3 États de H₂⁺ et H₂

Les énergies utilisées comme références pour la molécule H₂ et l'ion moléculaire H₂⁺ sont tirés des travaux de Sharp [132]. La base utilisée dans nos simulations pour décrire les états de H₂⁺ et H₂ est optimisée de façon à reproduire les énergies des deux premiers états σ et du premier état π de l'ion moléculaire H₂⁺ à sa distance d'équilibre de 2 u.a. Elle possède sur chaque centre un jeu identique de 3 orbitales s et 2×3 orbitales p présenté dans le tableau C.8a, sa faible taille étant justifiée par des temps de calcul importants des simulations du systèmes He + H₂⁺. Dans le tableau C.8b sont présentées les premières énergies des états mono-électroniques de H₂⁺ ainsi que les énergies du fondamental (singulet) et du premier état excité (triplet) de H₂. On observe un très bon accord, relativement à la taille de la base utilisée, des énergies obtenues par rapport aux valeurs de référence et cela aux trois valeurs de distance internucléaire considérées.

i	l	α_i	i	l	α_i
1	0	0.2039349713518471 E-01	6	1	0.2007050430743009 E+00
2	0	0.2324202392261679 E+00	7	1	0.3833593380213734 E-01
3	0	0.1535915438697444 E+01			

(a) Exposants de base (identiques sur chaque centre de la molécule)

		$\text{H}_2^+ (1e)$		$\text{H}_2 (2e)$	
		E_{sim}	E_{tab}	E_{sim}	E_{tab}
$R_m = 1.4 \text{ u.a.}$	$1s\sigma_g$	-1.2497	-1.2749	$X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma$	-1.8433
	$2p\sigma_u$	-0.5983	-0.6135	$b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma$	-1.4627
	$2p\pi_u$	-0.4397	-0.3972		
	$2s\sigma_g$	-0.3540	-0.2490		
$R_m = 2.0 \text{ u.a.}$	$1s\sigma_g$	-1.0764	-1.1026	$X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma$	-1.6034
	$2p\sigma_u$	-0.6529	-0.6675	$b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma$	-1.3674
	$2p\pi_u$	-0.4158	-0.4290		
	$2s\sigma_g$	-0.3303	-0.3609		
$R_m = 2.6 \text{ u.a.}$	$1s\sigma_g$	-0.9590	-0.9746	$X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma$	-1.4430
	$2p\sigma_u$	-0.6810	-0.6946	$b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma$	-1.3123
	$2p\pi_u$	-0.3900	-0.3916		
	$2s\sigma_g$	-0.3134	-0.3226		

(b) Énergies (u.a.) associées en fonction de la distance internucleaire R_m TABLE C.8 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire $\text{H}_2^+(1e)$ et $\text{H}_2(2e)$ dans la collision $\text{He} + \text{H}_2^+$.

C.4 États de Li^{2+} , Li^+ et Li

Les énergies de l'ion Li^{2+} sont données en u.a. par la formule analytique $-4.5/n^2$, les énergies prises comme références pour les états mono-excités de l'ion Li^+ et du lithium sont tirées des travaux de référencement de Kelly [72, 111], celles de deux des états métastables du lithium doublet ont été calculées par Zhang *et al* [112] et son marquées d'un astérisque.

C.4.1 Collision $\text{H}^+ + \text{Li}$: états de $\text{Li}^{2+}(1e)$, $\text{Li}^+(2e)$ et $\text{Li}(3e)$

À l'instar de la base décrivant les états de l'hydrogène et de l'ion hydrure (annexe C.1.1), la base utilisée pour décrire les états du lithium et de ses ions se doit d'inclure des orbitales p tout

en restant de taille la plus faible possible. Cette dernière comporte 8 fonctions s et 4×3 fonctions p , dont les exposants sont reportés dans le tableau C.9a. Ces derniers sont optimisés de façon à reproduire au mieux les énergies des états $1s$ à $3s$ de l'ion Li^{2+} , ces énergies ainsi que celles de l'ion Li^+ singulet et triplet et de l'atome Li doublet sont présentées dans le tableau C.9b. On observe que l'accord de ces valeurs aux références est très satisfaisant compte tenu de la taille de la base qu'il s'agisse d'états de symétrie S ou P .

i	l	α_i	i	l	α_i
1	0	0.3443559120498123 E+01	7	0	0.1955605207900461 E-01
2	0	0.8347615565138426 E-01	8	0	0.7476961378554235 E+01
3	0	0.1067948556829678 E+00	9	1	0.2816844628939749 E+00
4	0	0.1430896144980494 E+01	10	1	0.7597620624648657 E-01
5	0	0.4866952585595850 E+00	11	1	0.2361041814874497 E-01
6	0	0.2418568977511900 E+02	12	1	0.1071162443502954 E+01

(a) Exposants de base

$\text{Li}^{2+} (1e)$							
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{exacte}				
$1s$	-4.4656	1.0107	-4.5000				
$2s$	-1.1168	1.0051	-1.1250				
$2p$	-1.1109	1.0265	-1.1250				
$3s$	-0.4968	1.0029	-0.5000				
$3p$	-0.4937	1.0293	-0.5000				
				$\text{Li} (3e)$			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}		E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}/E_{exp}^*
$^1S 1s^2$	-7.2055	1.0124	-7.2797	$^2S 1s^2 2s$	-7.4021	1.0122	-7.4778
$^3S 1s 2s$	-5.0724	1.0105	-5.1107	$^2P 1s^2 2p$	-7.3346	1.0122	-7.4010
$^1S 1s 2s$	-5.0018	1.0105	-5.0409	$^2S 1s^2 3s$	-7.2618	1.0038	-7.3539
$^3P 1s 2p$	-4.9867	1.0108	-5.0277	...	...	...	...
$^1P 1s 2p$	-4.9533	1.0098	-4.9933	$^2S 1s 2s^2$	-5.3626	1.0078	-5.4002*
$^3S 1s 3s$	-4.7163	1.0109	-4.7521	$^2P 1s(^3P 2s 2p)$	-5.2656	1.0089	-5.2936*
$^1S 1s 3s$	-4.6980	1.0108	-4.7337	$^2P 1s(^1P 2s 2p)$	-5.1885	1.0060	

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.9 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire $\text{Li}^{2+}(1e)$, $\text{Li}^+(2e)$ et $\text{Li}(3e)$ dans la collision $\text{H}^+ + \text{Li}$ (simulation à trois électrons).

C.4.2 Collision $\text{H}^+ + \text{Li}$: états de $\text{Li}(1e)$ (sim. 1-elec.)

Le potentiel utilisé pour décrire les états de valence $1s^2nl$ du lithium a été obtenu par optimisation conjointe avec la base de fonction gaussienne de façon à reproduire les énergies des états $nl = 2s$ à $4d$:

$$V(r) = -\frac{1}{r} \left(1 + e^{-\beta r^2} \right),$$

avec $\beta = 1.5864$. Le nombre de fonctions de base sur le centre lithium (8 GTO s , 6×3 GTO p et 4×5 GTO d) est identique à celui sur le centre hydrogène. Précisons que la diagonalisation du Hamiltonien exprimé dans cette base fait apparaître un état de basse énergie qui de par sa dégénérescence et le nombre de nœud de sa fonction d'onde est attribué sans aucune ambiguïté à un état $1s$. L'énergie de cet état est comparable au potentiel d'ionisation en couche interne du lithium $E_{ii} = E[\text{Li}(1s^22s)] - E[\text{Li}^+(1s2s)]$. Pour modéliser la capture de valence ou la capture en couche interne l'état $2s$, respectivement $1s$, sera pris comme état initial dans nos simulations.

i	l	α_i
1	0	0.4425321466226093 E-01
2	0	0.2443655855561921 E-01
3	0	0.4198864204058707 E+03
4	0	0.1651658400178560 E+01
5	0	0.2177572823882358 E-02
6	0	0.1293836598796766 E-01
7	0	0.2194794211093793 E-01
8	0	0.2956964402746989 E-02
9	1	0.3264311653612492 E-01
10	1	0.2117725882399221 E-02
11	1	0.1208113973633043 E+00
12	1	0.4541770031321147 E-02
13	1	0.4105804026278439 E-02
14	1	0.1241585599185926 E-01
15	2	0.2660865901626220 E-01
16	2	0.8697125045702536 E-02
17	2	0.8137445544767054 E-01
18	2	0.3418753000827797 E-02

(a) Exposants de base

Li $[1s^2](1e)$			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}/E_{ii}^*
1s	-2.36694	0.99301	-2.36712*
2s	-0.19922	0.99929	-0.19814
2p	-0.12711	0.99495	-0.13024
3s	-0.07446	0.99972	-0.07418
3p	-0.05621	0.99961	-0.05754
3d	-0.05544	1.00242	-0.05561
4s	-0.03872	1.00005	-0.03386
4p	-0.03153	0.99993	-0.03197
4d	-0.03109	1.00002	-0.03127

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.10 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire $\text{Li}(1e)$ dans la collision $\text{H}^+ + \text{Li}$ (simulation à un électron).

C.5 États de C^+ , C et C^-

L'étude des collisions $C^+ + \text{He}$ et $C + \text{He}$ nécessite de préparer plusieurs bases de fonctions gaussiennes pour chaque modèle utilisé, chacun d'entre eux se différenciant par le nombre d'électrons actifs sur le projectile après capture d'un électron de l'hélium : $C^-(1e)$, $C^-(2e)$, $C^-(3e)$, $C(1e)$ et $C(2e)$. Les énergies de l'ion C^+ et de l'atome de carbone sont tirées des tables de Moore [72, 133]. L'énergie du niveau fondamental de l'ion C^- $^4S\ 2p^3$ est tiré des travaux expérimentaux réalisés par Scheer *et al* [153]. Notons que cet ion possède un second état $^2D\ 2p^3$ très faiblement lié à $1.2 \cdot 10^{-3} u.a.$ mais qu'il a été impossible de reproduire compte tenu de l'imprécision inhérente à nos optimisations. Les potentiels modèles utilisés pour décrire les cœurs gelés C , C^+ et C^{2+} sont obtenus par un ajustement gaussien de potentiels de référence de la forme

$$V(r) = -\frac{1}{r} \left(Z - N_f - B e^{-\beta_1 r} + (N_f - B) e^{-\beta_2 r} \right), \quad (\text{C.1})$$

où les valeurs des paramètres sont précisés dans le tableau C.11 et leur méthode d'obtention décrite au chapitre 6.2 (page 136). Notons que la méthode d'optimisation des bases présentes dans cette section inclut une comparaison de la distribution radiale de probabilité de l'état fondamental par rapport au calcul Hartree-Fock pour C et C^+ , et par rapport à l'orbitale de Dyson de C^- calculée par Oana *et al* [154]. Ces différentes comparaisons sont reportées dans la figure 5.3.

	N_f	B	β_1	β_2
cœur C	6	1.964	7.136	0.840
cœur C^+	5	1.904	0.808	2.518
cœur C^{2+}	4	2.044	1.256	3.202

TABLE C.11 : Paramètres des potentiels modèles pour décrire les cœurs gelés C , C^+ et C^{2+}

C.5.1 Collision $C^{q+} + \text{He}$: états mono- et bi-électroniques de C et C^-

Décrire l'état initial du projectile (C et C^+) avec un électron actif permet l'étude de son ionisation ainsi que des couplages éventuels de ce processus avec les processus de capture d'un électron de l'hélium. Initialement, deux bases ont été développées par système pour décrire le projectile avec un cœur gelé ou un électron actif, impliquant une description des états de capture avec un et respectivement deux électrons actifs. Ces bases possèdent une proportion d'orbitales

p plus importante que les bases présentées jusqu'ici, de sorte qu'à taille équivalente, les états de symétrie P (symétrie des états initiaux et de capture) sont mieux décrits.

États de $C(1e)$ et $C(2e)$

Les caractéristiques de la base utilisée pour décrire $C(1e)$ sont reportées dans le tableau C.12 et celles pour décrire $C(2e)$ sont reportées dans le tableau C.13. Il est à noter ici la difficulté d'optimiser une base de taille réduite (imposée par le nombre d'électrons de la simulation) pour décrire les états mono- et bi-électroniques du carbone : l'accord de l'énergie du niveau fondamental du carbone avec la valeur tabulée n'est que de 6%, ce qui est correcte compte tenu de la complexité du système modélisé.

i	l	α_i
1	0	0.5116938699634923 E+03
2	0	0.2503467340386599 E+02
3	0	0.2345367475874388 E+01
4	0	0.2493629059775238 E-02
5	0	0.3462667019474486 E-01
6	0	0.3297549953418420 E-02
7	0	0.2099179081255639 E+00
8	0	0.4575132726135364 E+01
9	1	0.5236207429980858 E-01
10	1	0.3494286714415521 E-01
11	1	0.4732972346637236 E+01
12	1	0.5865642300354714 E-01
13	1	0.1179281120500221 E+01
14	1	0.2433898907806872 E+00
15	1	0.1195183357922571 E+02

(a) Exposants de base

C [$1s^2 2s^2 2p$]($1e$)			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}
$2p$	-0.4074	1.0018	-0.4138
$3s$	-0.1299	0.9942	-0.1390
$3p$	-0.0903	0.9438	-0.0888
$4s$	-0.0563	1.0032	-0.0578

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.12 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire $C(1e)$ dans la collision $C + He$ (simulations $C+He1$ et $C+He2$).

i	l	α_i
1	0	0.1319755832573976 E+00
2	0	0.1058884398937844 E+00
3	0	0.1520599281017958 E+02
4	0	0.8611317365594673 E-02
5	1	0.2221236790949212 E+01
6	1	0.1240189522718236 E+00
7	1	0.4988586821737759 E+00
8	1	0.2898157883555558 E-01

(a) Exposants de base

$C^+ [1s^2 2s^2](1e)$			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}
$2p$	-0.8615	1.0315	-0.8961
$3s$	-0.3070	0.8566	-0.3651
$3p$	-0.2846	1.0294	-0.2961
$4s$	-0.1583	0.8504	-0.1797

$C [1s^2 2s^2](2e)$			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}
$^3P\ 2p^2$	-1.2094	1.0293	-1.3100
$^1D\ 2p^2$	-1.1600	1.0298	-1.2634
$^1S\ 2p^2$	-1.0377	0.9665	-1.2112
$^3P\ 2p3s$	-0.9662	1.0219	-1.0351
$^1P\ 2p3s$	-0.9558	1.0030	-1.0273

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés**TABLE C.13 :** Caractéristiques de la base utilisée pour décrire $C(2e)$ dans la collision $C + He$ (simulation $C+He1$).*États de $C^-(1e)$ et $C^-(2e)$*

La base utilisée pour décrire le fondamental de l'ion C^- est composée uniquement d'orbitales p (6×3). Après diagonalisation du Hamiltonien exprimé dans cette base, on obtient un état $2p$ de bon *viriel* et dont l'énergie est tout à fait comparable à la valeur expérimentale.

i	l	α_i
1	1	0.2502170720901481 E+01
2	1	0.2497982695152573 E+00
3	1	0.7686690825853945 E-01
4	1	0.1791563932755834 E-01
5	1	0.7625115963213216 E+00
6	1	0.1116008689224695 E+02

(a) Exposants de base

$C^- [1s^2 2s^2 2p^2](1e)$			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{exp}
$2p$	-0.04580	0.99869	-0.04640

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés**TABLE C.14 :** Caractéristiques de la base utilisée pour décrire $C^-(1e)$ dans la collision $C + He$ (simulations $CHe1$ et $CHe2$).

La description de C^- à deux électrons actifs est un cas à part du fait que la multiplicité de spin de l'état recherché, qui ne peut être que singulet ou triplet, est différente de la multiplicité réelle, quadruplet. Nous avons choisi de forcer la multiplicité triplet de l'ion modèle $C^-(2e)$. Il

n'a cependant pas été possible d'obtenir une base utilisant un potentiel de la forme de l'équation C.1 et décrivant correctement l'énergie attendue pour le fondamental, un substitut gaussien a donc été utilisé

$$V(r) = -\frac{1}{r} \left(1 + e^{-\beta r^2}\right),$$

avec $\beta = 1.813352$. En utilisant ce potentiel, on obtient après optimisation de la base sur les énergies tabulées du fondamental et des premiers états excités de C (1e), le jeu d'exposants reportés dans le tableau C.15a, ainsi que les énergies des états mono-électroniques de C et bi-électroniques de C⁻. L'accord de ces énergies aux valeurs attendues est relativement bon au vu de la rusticité du modèle utilisé, la valeur du *viriel* de ces états est cependant tout juste correcte.

i	l	α_i
1	0	0.6347052413374200 E+00
2	0	0.1244745234054686 E+03
3	0	0.1732699309317879 E-01
4	0	0.4581215270419435 E-02
5	0	0.4074448994796150 E+00
6	0	0.4619275825070652 E-01
7	0	0.5708948419715439 E+00
8	0	0.1243844882860066 E+02
9	1	0.1655780078960657 E+00
10	1	0.2647312067268080 E-01
11	1	0.6439210305538857 E+00
12	1	0.1730905279861750 E+01
13	1	0.1181910996906080 E+02
14	1	0.2620922796925845 E+01

(a) Exposants de base

C [1s ² 2s ² 2p](1e)			
	E _{sim}	V _{iriel}	E _{tab}
2p	-0.4030	1.0051	-0.4138
3s	-0.1247	0.9798	-0.1390
3p	-0.0942	0.9760	-0.0888
4s	-0.0547	1.0175	-0.0578

C ⁻ [1s ² 2s ² 2p](2e)			
	E _{sim}	V _{iriel}	E _{exp}
³ P 2p ²	-0.4468	0.9651	-0.4602

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.15 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire C(1e) et C⁻(2e) dans la collision C + He (simulation C1He1).

C.5.2 Collision C + He : états de C⁻(3e)

Un dernier modèle pour l'étude de la capture dans la collision C + He a été étudié : C2He1, celui ci décrit l'état de capture C⁻ à trois électrons actifs et présente donc l'avantage de posséder une multiplicité de spin correcte par rapport au modèle utilisant une description à deux électrons. La base utilisée est de faible taille et comporte 4 orbitales *s* et 4 × 3 orbitales *p*, la qualité des états mono-, bi- et tri-électroniques s'en ressent : l'accord aux valeurs tabulées est faible

au vu des données du tableau C.16. La différence $E[C(1s^2 2s^2 2p^2)] - E[C^-(1s^2 2s^2 2p^3)]$ correspondant à l'énergie d'attachement électronique du carbone vaut pour notre base $+0.0038 \text{ ua}$, ce qui est faible comparée à la valeur attendue de $+0.046401 \text{ ua}$. Un biais a donc été introduit dans la description des états de la cible He de telle sorte que la différence d'énergie entre l'état initial du système avant collision $E[C(2p^2) + \text{He}(1s)]$ et l'énergie de l'état de capture $E[C^-(2p^3) + \text{He}^+]$ soit proche de la valeur attendue, voir section 6.2 (page 136).

i	l	α_i
1	0	0.7305222874568862 E-02
2	0	0.2556990010530331 E+01
3	0	0.1293173850935343 E+00
4	0	0.1159756803885033 E+00
5	1	0.2441006281930601 E+00
6	1	0.2875943040086343 E-01
7	1	0.7721051690344806 E-01
8	1	0.1386090801144077 E+01

(a) Exposants de base

$C^+ [1s^2 2s^2](1e)$			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}
$2p$	-0.8185	1.0581	-0.8961
$3s$	-0.2730	1.0280	-0.3651
$3p$	-0.2837	1.0463	-0.2961

$C [1s^2 2s^2](2e)$			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{tab}
$^3P \ 2p^2$	-1.1560	1.0510	-1.3099

$C^- [1s^2 2s^2](3e)$			
	E_{sim}	V_{iriel}	E_{exp}
$^4S \ 2p^3$	-1.1598	1.0462	-1.3563

(b) Énergies (u.a.) et *viriel* associés

TABLE C.16 : Caractéristiques de la base utilisée pour décrire $C^+(1e)$, $C(2e)$ et $C^-(3e)$ dans la collision $C + \text{He}$ (simulation C2He1).

Annexe D

Optimisation du code de collision

L'évaluation des matrices de recouvrement et de couplage, équations 1.54 et 1.55 (page 25), constitue l'étape la plus lourde de l'algorithme de collision, représentant près de 90% du temps total de simulation pour une collision multi-électronique. Des efforts considérables d'optimisation ont donc été réalisés pour accélérer ces calculs sans introduire d'approximation supplémentaire au modèle ou perdre en précision numérique. Nous présentons dans cette partie les optimisations principales apportées à la version la plus récente du code de collision au commencement de ce travail de thèse, dont le dernier développeur fut Nicolas Sisourat [43].

D.1 Calcul par bloc des matrices

Nous avons précédemment vu (section 3.3 (page 56)) que les éléments de matrice sont évalués dans la base de calcul b_0 constituée de tous les produits simples de GTO

$$|j_1 j_2 \dots j_{n_e}\rangle = \prod_{p=1}^{n_e} |j_p\rangle \quad \text{où} \quad \forall p \quad 1 < j_p < N_G = N_T + N_P, \quad (\text{D.1})$$

où $\langle \vec{r} | j_p \rangle \equiv \mathcal{G}_{j_p}(\vec{r})$ et n_e le nombre d'électrons. Cette base a pour dimension $(N_G)^{n_e}$ et par conséquent la taille des matrices à évaluer dans b_0 est $(N_G)^{2n_e}$. Les calculs sont effectués en double précision, un élément de matrice – nombre complexe – occupe donc 16 octets de mémoire vive. Pour une simulation à quatre électrons où $N_G \sim 20$, les matrices occuperaient chacune 200 gigaoctets de mémoire vive pour un seul point de la grille temporelle ! Dans ces conditions, la machine la plus puissante du laboratoire (200 gigaoctets de mémoire vive) suffiraient à peine¹.

1. Lorsque la demande en mémoire vive d'un programme dépasse les capacités de l'ordinateur, les données sont stockées temporairement en mémoire dure (swapping), ce qui en plus de ralentir énormément la simulation risque d'endommager la station de travail.

Pour remédier à ce problème, la procédure retenue tire partie de la nature diagonale par bloc de la matrice de changement de base :

$$\mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_s} = \begin{pmatrix} \mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_s}^{(n_e, 0)} & & & 0 \\ & \mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_s}^{(n_e-1, 1)} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_s}^{(0, n_e)} \end{pmatrix}. \quad (\text{D.2})$$

Chaque bloc des matrices de recouvrement et de couplage (équations 1.54 et 1.55 (page 25)) exprimé dans la base b_s vaut alors

$$\mathcal{S}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = {}^t\mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_s}^{(n'_T, n'_P)} \mathcal{S}_{b_0}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} \mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_s}^{(n_T, n_P)}, \quad (\text{D.3})$$

$$\mathcal{H}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = {}^t\mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_s}^{(n'_T, n'_P)} \mathcal{H}_{b_0}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} \mathcal{B}_{b_0 \rightarrow b_s}^{(n_T, n_P)}, \quad (\text{D.4})$$

avec

$$\mathcal{S}_{b_0}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = \left(\langle i_1 i_2 \dots i_{n_e} | j_1 j_2 \dots j_{n_e} \rangle \right)_{\substack{i_1 i_2 \dots i_{n_e} \in ijk^{(n'_T, n'_P)} \\ j_1 j_2 \dots j_{n_e} \in ijk^{(n_T, n_P)}}}, \quad (\text{D.5})$$

et

$$\mathcal{H}_{b_0}^{(n'_T, n'_P)(n_T, n_P)} = \left(\langle i_1 i_2 \dots i_{n_e} | \hat{H}_e | j_1 j_2 \dots j_{n_e} \rangle \right)_{\substack{i_1 i_2 \dots i_{n_e} \in ijk^{(n'_T, n'_P)} \\ j_1 j_2 \dots j_{n_e} \in ijk^{(n_T, n_P)}}}, \quad (\text{D.6})$$

où $ijk^{(n_T, n_P)}$ définie une classe de produit de GTO (équation 3.9), telle que n_T orbitales sont centrées sur la cible et n_P sur le projectile. La taille des blocs de matrice $\mathcal{H}$ et $\mathcal{S}$ dans b_0 n'est plus que de $\left(\binom{n_T}{n_e} (N_T)^{n_T} (N_P)^{n_P} \right)^2$ représentant, pour $n_e = 4$ et $N_T = N_P \sim 10$, une occupation mémoire maximum de 29 gigaoctets. Les meilleures performances sont néanmoins obtenues si les éléments de matrice sont calculés pour chaque point de la grille temporelle sans interruption, le stockage des matrices nécessiterait donc $\sim 100 \times 29$ gigaoctets, ce qui est toujours bien trop élevé.

Pour aller plus loin dans la réduction de l'espace mémoire requis par nos calculs, nous utilisons les propriétés de la multiplication matricielle : si $\mathcal{A}_I$ est la I^e colonne de la matrice $\mathcal{A}$, et $\mathcal{B}_I$ celle de $\mathcal{B}$, alors la I^e colonne de la matrice ${}^t\mathcal{B}\mathcal{A}$ vaut

$$({}^t\mathcal{B}\mathcal{A})_I = \begin{pmatrix} {}^t\mathcal{B}_1 \cdot \mathcal{A}_I \\ {}^t\mathcal{B}_2 \cdot \mathcal{A}_I \\ {}^t\mathcal{B}_3 \cdot \mathcal{A}_I \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (\text{D.7})$$

Déterminer « par colonne » les matrices ${}^t\mathcal{B}\mathcal{S}$ et ${}^t\mathcal{B}\mathcal{H}$ ne nécessite donc le stockage que d'une ligne à la fois des matrices $\mathcal{S}$ et $\mathcal{H}$ dans b_0 . Ce sont alors les matrices ${}^t\mathcal{B}\mathcal{S}$ et ${}^t\mathcal{B}\mathcal{H}$ qui occupent

le plus de mémoire, leur taille valant approximativement $\left(\binom{n_T}{n_e}(N_T)^{n_T}(N_P)^{n_P}\right) \times N_s^{n_T, n_P}$ avec $N_s^{n_T, n_P} < 300$, le nombre d'états asymptotiques où n_T électrons sont sur la cible et n_P le projectile. Ces dernières occupent alors approximativement 150 mégaoctets par point de grille, ce qui est suffisamment faible pour déterminer les blocs des matrices de recouvrement et de couplage avec les meilleurs performances.

D.2 Mise en mémoire des calculs redondants

Intéressons nous maintenant à la procédure de calcul des matrices de recouvrement et de couplage, voir section 1.3.3 (page 23). Pour référer aux éléments de ces matrices, nous utilisons les notations suivantes

$$S((i_1, i_2, \dots, i_{n_e}), (j_1, j_2, \dots, j_{n_e})) \equiv S_{n_e}(\ddot{u}, \ddot{j}), \quad (\text{D.8})$$

$$h((i_1, i_2, \dots, i_{n_e}), (j_1, j_2, \dots, j_{n_e})) \equiv h_{n_e}(\ddot{u}, \ddot{j}). \quad (\text{D.9})$$

D'après les équations 3.18 et 3.19 (page 57), on a

$$S_{n_e}(\ddot{u}, \ddot{j}) = \prod_{p=1}^{n_e} \langle i_p | j_p \rangle, \quad (\text{D.10})$$

$$h_{n_e}(\ddot{u}, \ddot{j}) = \sum_{p=1}^{n_e} \left(\langle i_p | \hat{h}_p | j_p \rangle \prod_{q \neq p} \langle i_q | j_q \rangle + \sum_{p' > p} \langle i_p i_{p'} | \frac{1}{r_{pp'}} | j_p j_{p'} \rangle \prod_{q \neq p, p'} \langle i_q | j_q \rangle \right). \quad (\text{D.11})$$

Il apparaît au fil des calculs que des intégrales mono- et bi-électroniques vont être évaluées plusieurs fois. Cependant, si l'on pose,

$$s_1(i, j) \equiv \langle i | j \rangle, \quad (\text{D.12})$$

$$h_1(i, j) \equiv \langle i | \hat{h} | j \rangle, \quad (\text{D.13})$$

$$r_2(i, i', j, j') \equiv \langle ii' | \frac{1}{r_{12}} | jj' \rangle, \quad (\text{D.14})$$

les équations D.10 et D.11 se réécrivent

$$S_{n_e}(\ddot{u}, \ddot{j}) = \prod_{p=1}^{n_e} s_1(i_p, j_p), \quad (\text{D.15})$$

$$h_{n_e}(\ddot{u}, \ddot{j}) = \sum_{p=1}^{n_e} \left(h_1(i_p, j_p) \prod_{q \neq p} s_1(i_q, j_q) + \sum_{p' > p} r_2(i_p, i_{p'}, j_p, j_{p'}) \prod_{q \neq p, p'} s_1(i_q, j_q) \right), \quad (\text{D.16})$$

et la détermination des éléments de matrice n_e -électroniques ne nécessite plus que le calcul préalable et leur sauvegarde en mémoire vive des matrices mono-électroniques

$$S_1 = (s_1(i, j))_{1 \leq i \leq N_G, 1 \leq j \leq N_G} \quad \text{et} \quad H_1 = (h_1(i, j))_{1 \leq i \leq N_G, 1 \leq j \leq N_G}, \quad (\text{D.17})$$

et de la matrice bi-électronique

$$R_2 = (r_2(i, i', j, j'))_{\substack{1 \leq i \leq N_G, 1 \leq i' \leq N_G \\ 1 \leq j \leq N_G, 1 \leq j' \leq N_G}}. \quad (\text{D.18})$$

D.3 Sauvegarde et ré-utilisation des calculs analytiques

L'évaluation des éléments des matrices S_1 , H_1 et R_2 passe par le calcul numérique d'intégrales mono- et bi-électroniques précédemment définies dans les équations 3.22 et 3.23 (page 57). La méthode de détermination de ces intégrales est détaillée dans les articles de Wang *et al* [78] et Sisourat *et al* [79], et se basent sur une procédure originale de dérivations symboliques successives de fonctions analytiques élémentaires. Les intégrales bi-électroniques font intervenir bien plus de dérivées que leur homologue à un électron et sont donc bien plus longues à évaluer. Il est cependant possible d'accélérer leur calcul en contournant la procédure de dérivation et nous allons expliciter ici la méthode utilisée.

En utilisant une décomposition en coordonnées cartésiennes des orbitales gaussiennes

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\alpha, l, m}(x, y, z) &= \sum_{u_n, v_n, w_n} c_{u_n, v_n, w_n} x^{u_n} y^{v_n} z^{w_n} e^{-\alpha r^2}, \\ &= \sum_{u_n, v_n, w_n} c_{u_n, v_n, w_n} g_{\alpha, u_n, v_n, w_n}(x, y, z), \quad c \in \mathbb{Z}, \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

on peut montrer que les intégrales bi-électroniques (3.23), qu'elles soient bi- ou tri-centriques se réécrivent comme une combinaison linéaire de termes du même type parmi les quatre formes générales différentes d'intégrales

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 g_{\alpha_a, u_a, v_a, w_a}(\vec{r}_1) g_{\alpha_b, u_b, v_b, w_b}(\vec{r}_2^P) \frac{e^{i\vec{v} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} g_{\alpha_d, u_c, v_c, w_c}(\vec{r}_1^P) g_{\alpha_c, u_d, v_d, w_d}(\vec{r}_2) \\ \tilde{D} &= \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 g_{\alpha_a, u_a, v_a, w_a}(\vec{r}_1) g_{\alpha_b, u_b, v_b, w_b}(\vec{r}_2^P) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} g_{\alpha_d, u_c, v_c, w_c}(\vec{r}_1) g_{\alpha_c, u_d, v_d, w_d}(\vec{r}_2^P) \\ \tilde{E}' &= \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 g_{\alpha_a, u_a, v_a, w_a}(\vec{r}_1) g_{\alpha_b, u_b, v_b, w_b}(\vec{r}_2^P) \frac{e^{-i\vec{v} \cdot \vec{r}_2}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} g_{\alpha_d, u_c, v_c, w_c}(\vec{r}_1) g_{\alpha_c, u_d, v_d, w_d}(\vec{r}_2) \\ \tilde{E}'' &= \iint d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 g_{\alpha_a, u_a, v_a, w_a}(\vec{r}_1) g_{\alpha_b, u_b, v_b, w_b}(\vec{r}_2) \frac{e^{i\vec{v} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} g_{\alpha_d, u_c, v_c, w_c}(\vec{r}_1^P) g_{\alpha_c, u_d, v_d, w_d}(\vec{r}_2^P) \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

où $\vec{r}_i^P = \vec{r}_i - \vec{R}$ et le vecteur position de l'électron i par rapport au projectile (noté $\vec{r}^i$ par la suite). Ces intégrales peuvent être calculées par dérivations successives d'intégrale élémentaire I, par exemple pour $\tilde{E}$, on a

$$I_E(\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_d, \vec{R}) = \int \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 e^{-\alpha_a r_1^2 - \alpha_b r_2'^2 - \alpha_c r_1'^2 - \alpha_d r_2^2} \frac{e^{i\vec{v} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} e^{i(\vec{a} \cdot \vec{r}_1 + \vec{b} \cdot \vec{r}_2 + \vec{c} \cdot \vec{r}_1 + \vec{d} \cdot \vec{r}_2)} \quad (D.21)$$

et

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \lim_{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \vec{d} \rightarrow \vec{0}} & \left(-i \frac{\partial}{\partial a_x} \right)^{u_a} \left(-i \frac{\partial}{\partial a_y} \right)^{v_a} \left(-i \frac{\partial}{\partial a_z} \right)^{w_a} \left(-i \frac{\partial}{\partial b_x} \right)^{u_b} \dots \\ & \dots \left(-i \frac{\partial}{\partial d_x} \right)^{u_d} \left(-i \frac{\partial}{\partial d_y} \right)^{v_d} \left(-i \frac{\partial}{\partial d_z} \right)^{w_d} I_E(\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_d) \end{aligned} \quad (D.22)$$

Toutes les intégrales élémentaires, dont I_E , possèdent une expression analytique [79], de sorte que $\tilde{E}$, $\tilde{D}$, $\tilde{E}'$ et $\tilde{E}''$ s'écrivent elles aussi sous une forme analytique après calcul symbolique des dérivations successives

$$\tilde{E} = \mathcal{F}_{\substack{u_a, v_a, w_a \\ u_b, v_b, w_b \\ u_c, v_c, w_c \\ u_d, v_d, w_d}}(\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_d, \vec{R}). \quad (D.23)$$

Si les temps d'évaluation des intégrales bi-électroniques sont relativement importants, c'est en très grande partie dû au temps passé à effectuer les dérivations symboliques. Nous avons donc choisi une méthode consistant à sauvegarder dans des fichiers les paramètres nécessaires (ou données de dérivations) pour reconstituer la fonction $\mathcal{F}$. Ainsi le programme s'abstient d'effectuer une dérivation s'il est en mesure de retrouver en mémoire dure le fichier correspondant. À l'inverse si le fichier est introuvable, il le crée pour une future utilisation. Notons cependant qu'un fichier donné est susceptible d'être recherché, ouvert, lu et fermé plusieurs centaines de milliers de fois au cours d'une simulation. Pour de meilleures performances, il est donc nécessaire de charger en mémoire vive les données de dérivation, et cela préalablement à tous calculs numériques. L'ensemble des fichiers est regroupé en quatre répertoires (un pour chaque type d'intégrale) représentant au total environ 25 000 fichiers, pour un espace mémoire d'environ 500 mégaoctets.

D.4 Parallélisation

Depuis les années 2000, la performance des processeurs atteignant leur limite, les architectures parallèles sont devenues le paradigme dominant pour tous les ordinateurs. Les stations de calcul actuelles peuvent sans problème gérer elles-mêmes la répartition de plusieurs tâches en

cours d'exécution (processus) sur un processeur physique, mais ne sont pas capable de gérer la répartition d'un seul processus sur plusieurs processeurs. Comme nous l'avons vu précédemment les ressources en mémoire vive que demande une simulation sont élevées. Une parallélisation « manuelle », consistant à exécuter en même temps autant de simulations qu'il y a de processeurs, n'est donc pas adaptée car elle sature rapidement¹ la mémoire vive disponible. C'est par conséquent le code lui même qu'il faut paralléliser, c'est-à-dire y implémenter les instructions adéquates permettant le partage de la charge de calcul. Pour se faire le protocole Open MP² pour la parallélisation de l'étape d'évaluation des blocs de matrice de $\mathcal{S}$ et $\mathcal{H}$ s'est imposé comme le meilleur choix, celle ci s'effectue en deux phases :

- Chaque processeur se voit affecter le calcul de plusieurs colonnes des blocs ${}^t\mathcal{BS}$ et ${}^t\mathcal{BH}$ (équation D.7). Lorsque le processeur finit cette tâche, on lui affecte de nouvelles colonnes (mais un nombre moindre à chaque itération) jusqu'à ce que les matrices soient déterminées complètement.
- De la même manière on parallélise « par colonne » les multiplications de matrices $({}^t\mathcal{BS})\mathcal{B}'$ et $({}^t\mathcal{BH})\mathcal{B}'$.

Contrairement au protocole MPI précédemment utilisé, Open MP gère de façon transparente pour l'utilisateur les synchronisations de données entre processeurs et la gestion optimale du partage du travail. La parallélisation de cette portion du code permet approximativement de diviser les temps de simulation par le nombre de processeur de la station de calcul.

L'ensemble des optimisations apportées au code (dont une grande majorité n'est pas présentées ici) ont permis, pour le système d'essai $H^+ + H^-$ et la même station de calcul, de gagner un facteur 50 approximativement sur les temps de simulations par rapport à l'ancienne version du code. Aujourd'hui, une simulation typique de collision (~ 20 paramètres d'impact, ~ 20 vitesses) lancée sur une station de 32 processeurs dure approximativement : une heure pour un système à un électron, un ou deux jours pour un système de deux électrons et une semaine pour un système de trois électrons.

1. Pour une parallélisation « manuelle », la saturation en mémoire vive est atteinte au bout de 5 tâches alors que les stations de calcul du laboratoire compte entre 8 et 32 processeurs.

2. Le protocole Open MP est particulièrement adapté à la parallélisation des algorithmes destinés à une exécution sur une station à mémoire partagée, comme c'est le cas des ordinateurs du laboratoire.

Annexe E

Contributions triplet et singulet des processus internes dans $H^+ + Li$

Dans l'étude de la collision proton-lithium présentée dans le chapitre 4, nous avons observé, à haute vitesse ($E > 100$ keV/u), que la contribution triplet des processus de capture interne tend à être trois fois plus importante que la contribution singulet, voir figure 4.4 (page 72).

Ce rapport 3 peut paraître naturel car il correspond au poids statistique des états triplets par rapport aux états singulets construits à partir des mêmes spin-orbitales :

$$\left. \begin{array}{l} (\alpha\beta - \beta\alpha) \times (|ij\rangle + |ji\rangle) \quad (\text{singulet}) \\ \alpha\alpha \\ \alpha\beta + \beta\alpha \\ \beta\beta \end{array} \right\} \times (|ij\rangle - |ji\rangle) \quad (\text{triplet}) . \quad (\text{E.1})$$

Quand un système peut posséder une multiplicité globale triplet ou singulet, par exemple dans la collision $H + H$ (Wang *et al* [78]), il est nécessaire de reproduire cette statistique dans nos simulations : 3/4 des événements correspondent à une multiplicité globale triplet et 1/4 correspondent à une multiplicité globale singulet, les calculs pour l'obtention des sections étant indépendants. La situation que nous souhaitons décrire ici est différente car il n'y a pas d'indétermination sur la multiplicité initiale du système. Aucun facteur multiplicatif n'est donc ajouté aux sections de capture interne triplet ou singulet. Le rapport 3 observé à haute vitesse émerge spontanément de nos simulations et n'est pas reproduit aux vitesses intermédiaires. Ce dernier constat suggère qu'il est nécessaire de négliger les couplages entre symétrie singulet et triplet pour reproduire le facteur statistique 3. Lorsque ces symétries sont orthogonales, par exemple dans la collision $H + H$, le rapport 3 est valide quelle que soit la vitesse (en négligeant les couplages spin-orbite). Lorsque les transitions entre ces (sous)-symétries sont permises, comme c'est le cas dans la collision $H^+ + Li$, il est nécessaire de placer l'étude dans l'approximation perturbative.

Dans la suite, nous allons utiliser l'approximation OBK (Oppenheimer-Brinkman-Kramers) [38] qui est une approche perturbative du premier ordre, simple à mettre en œuvre. L'amplitude de transition depuis un état initial I d'énergie E_I vers un état final F d'énergie E_F est alors donnée par la relation

$$a_{I \rightarrow F}(b, v) = \int dt V_{IF}(t) e^{-i(E_F - E_I)t}, \quad (\text{E.2})$$

où

$$V_{IF}(t) = \langle \tilde{\phi}_F | V_{\text{per}}(t) | \tilde{\phi}_I \rangle. \quad (\text{E.3})$$

$V_{\text{per}}(t)$ est le potentiel perturbateur et dépendant du processus considéré. $\tilde{\phi}_I$ et $\tilde{\phi}_F$ sont les états initial et final, incluant si nécessaire l'ETF. Pour le processus que nous souhaitons modéliser :

- La perturbation est induite par le proton : $V_{\text{per}}(t) = \sum_i -1/|\vec{r}_i - \vec{R}(t)| = \sum_i V^{\text{P}}(\vec{r}_i, t)$.
- L'état initial, mono-centré, correspond à l'état fondamental du lithium.
- L'état final, bi-centré, correspond à un état de capture : deux électrons sont présents sur le centre Li et un sur le centre H.

Contrairement au traitement présenté dans le premier chapitre de cette thèse, nous allons choisir une approche « mono-configurationnelle » pour décrire les états initial et final. Dans cette approche, les états sont construits par une combinaison linéaire adaptée en spin de produits d'orbitales qui appartiennent à la configuration électronique de l'état considéré. Soient $|1s\rangle$ et $|2s\rangle$ les orbitales du lithium et $|h\rangle$ une orbitale quelconque du projectile contenant l'ETF, l'état initial $|i\rangle$ s'écrit alors

$$|i\rangle = \frac{1}{\sqrt{8}} \hat{A}_{13} \hat{S}_{12} |1s1s2s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{A}_{13} |1s1s2s\rangle, \quad (\text{E.4})$$

l'état de capture interne vers l'état h de H, laissant Li^+ singulet, que l'on note $|s\rangle$, s'écrit

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}} \hat{A}_{13} \hat{S}_{12} |1s2sh\rangle. \quad (\text{E.5})$$

De même, l'état de capture interne vers l'état h de H, laissant Li^+ triplet, que l'on note $|t\rangle$, s'écrit

$$|t\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \left(\hat{A}_{13} \hat{S}_{12} + \hat{A}_{13} \hat{S}_{23} \right) |1sh2s\rangle. \quad (\text{E.6})$$

Le terme de couplage « initial - singulet » vaut alors

$$V_{is} = \frac{1}{\sqrt{8}} \langle h2s1s | \hat{S}_{12} \hat{A}_{13} | V^{\text{P}} | \hat{A}_{13} | 1s1s2s \rangle. \quad (\text{E.7})$$

En utilisant les propriétés de commutation des opérateurs $\hat{S}$ et $\hat{A}$ avec V^P , et les relations

$$\hat{A}_{13}\hat{A}_{13} = 2\hat{A}_{13}, \quad (\text{E.8})$$

$$\hat{S}_{12}\hat{A}_{13} = \hat{A}_{13} + \hat{A}_{23}\hat{P}_{12}, \quad (\text{E.9})$$

$$\hat{P}_{12}|1s1s2s\rangle = |1s1s2s\rangle, \quad (\text{E.10})$$

$$\hat{A}_{13} + \hat{A}_{23} = 2 - \hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} \quad (\text{E.11})$$

V_{is} se réécrit

$$V_{is} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{2\langle h2s1s|V^P|1s1s2s\rangle - \langle 1s2sh|V^P|1s1s2s\rangle - \langle 2sh1s|V^P|1s1s2s\rangle\}, \quad (\text{E.12})$$

de telle sorte qu'après séparation des coordonnées électroniques, on obtient

$$V_{is} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle 1s|V^P|h\rangle + \langle h|1s\rangle\langle 1s|V^P|1s\rangle + \langle h|1s\rangle\langle 2s|V^P|2s\rangle - 2\langle h|2s\rangle\langle 2s|V^P|1s\rangle \}. \quad (\text{E.13})$$

Le terme de couplage « initial - triplet » vaut quant à lui

$$V_{it} = -\frac{1}{\sqrt{24}} \langle 1sh2s|(\hat{S}_{12} + \hat{S}_{23})\hat{A}_{13}|V^P|\hat{A}_{13}|1s1s2s\rangle. \quad (\text{E.14})$$

Après un développement analogue au calcul précédent, on trouve

$$V_{it} = \frac{1}{\sqrt{6}} \{4\langle 1sh2s|V^P|1s1s2s\rangle - 3\langle 2sh1s|V^P|1s1s2s\rangle - \langle h1s2s|V^P|1s1s2s\rangle\}, \quad (\text{E.15})$$

de telle sorte qu'après séparation des coordonnées électroniques, on obtient

$$V_{it} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \{ \langle h|V^P|1s\rangle + \langle h|1s\rangle\langle 1s|V^P|1s\rangle + \langle h|1s\rangle\langle 2s|V^P|2s\rangle - \frac{1}{3}\langle h|2s\rangle\langle 2s|V^P|1s\rangle \}. \quad (\text{E.16})$$

Dans le régime perturbatif où les processus de capture sont faibles, les trois derniers termes des équations E.13 et E.16 sont négligeables par rapport au premier. Au « premier ordre », on a donc

$$V_{it} \sim -\sqrt{\frac{3}{2}}\langle 1s|V^P|h\rangle \quad \text{et} \quad V_{it} \sim -\sqrt{\frac{1}{2}}\langle 1s|V^P|h\rangle \quad \text{soit} \quad V_{it} \sim -\sqrt{3}V_{is}. \quad (\text{E.17})$$

Par ailleurs, dans l'équation E.2, le terme « $E_F - E_I$ » vaut pour la contribution singulet -1.90 u.a. contre -1.83 u.a. pour la contribution triplet. Ces valeurs sont suffisamment proches et les temps d'interaction à ces vitesses suffisamment courts, pour pouvoir écrire

$$|a_{i \rightarrow t}(b, v)|^2 \sim 3|a_{i \rightarrow s}(b, v)|^2. \quad (\text{E.18})$$

Cette dernière relation explique le facteur 3 observé dans les contributions singulet et triplet des sections efficaces des processus de capture interne dans le régime perturbatif.

Les développements ci-dessus ne sont pas différents lorsque l'orbitale $|h\rangle$ est remplacée par une orbitale appartenant à la cible¹. Par conséquent, dans l'approche mono-configurationnelle et dans le régime perturbatif, on attend également un facteur 3 dans les contributions triplet et singulet des sections efficaces d'excitation interne. Néanmoins, l'approche mono-configurationnelle constitue l'approximation la plus importante de cette démonstration car elle néglige une part importante des effets de la corrélation prise en compte par des méthodes du type « interaction de configuration ». Par exemple, la contribution du produit $|1s2p_{-1}2p_{+1}\rangle$ à la construction de l'état $\text{Li}(1s2s2p_0)$ n'est pas nulle car

$$\langle 2p_{-1}2p_{+1} | \frac{1}{r_{12}} | 2s2p_0 \rangle \neq 0 . \quad (\text{E.19})$$

L'interaction de configuration peut avoir un rôle important dans la construction des états multi-électroniques et le traitement développé dans le premier chapitre la prend effectivement en compte. En effet, à haute énergie, les sections efficaces d'excitation interne vers les états $\text{Li}(1s(^3 2s2p))$ et $\text{Li}(1s(^1 P 2s2p))$ (figure 4.9b) sont dans un rapport ~ 50 au lieu de 3 et sont quantitativement en bon accord avec les simulations multi-configurationnelles de Nagy et Fritzsche [106].

1. Les propriétés d'orthogonalité des orbitales sur un même centre changent néanmoins les relations E.17 et E.18 en des égalités strictes.

Références bibliographiques

- [1] D. Wutte, R. K. Janev, F. Aumayr, M. Schneider, J. Schweinzer, J. J. Smith et H. P. Winter, *Cross sections for collision processes of Li atoms interacting with electrons, protons, multiply charged ions, and hydrogen molecules*.
Atom. Data Nucl. Data **65**, 155 (1997)
- [2] E. Rutherford, H. Geiger et J. Harling, *The charge and nature of the α -particle*.
Proc. Roy. Soc. Lond. A **81**, 162 (1908)
- [3] H. Geiger et E. Marsden, *On a diffuse reflection of the α -particles*.
Proc. Roy. Soc. Lond. A **82**, 495 (1909)
- [4] L. P. H. Schmidt, S. Schössler, F. Afaneh, M. Schöffler, K. E. Stiebing,
H. Schmidt-Böcking et R. Dörner, *Young-Type interference in collisions between hydrogen molecular ions and helium*.
Phys. Rev. Lett. **101**, 173202 (2008)
- [5] L. P. H. Schmidt, J. Lower, T. Jahnke, S. Schöblier, M. S. Schöffler, A. Menssen,
C. Lévesque, N. Sisourat, R. Taïeb, H. Schmidt-Böcking et R. Dörner, *Momentum transfer to a free floating double slit : realization of a thought experiment from the Einstein-Bohr debates*.
Phys. Rev. Lett. **111**, 103201 (2013)
- [6] P. Schilpp, *Albert Einstein : Philosopher-Scientist*.
Cambridge University press. 1949.
- [7] W. Stacey, *Fusion Plasma Physics*.
Physics textbook. Wiley, 2008.
- [8] E. Wolfrum, F. Aumayr, D. Wutte, H. Winter, E. Hintz, D. Rusbüldt et R. P. Schorn,
Fast lithium-beam spectroscopy of tokamak edge plasmas.
Rev. Sci. Instrum. **64**, 2285 (1993)

- [9] R. P. Schorn, E. Hintz, D. Rusbüldt, F. Aumayr, M. Schneider, E. Unterreiter et H. Winter, *Absolute concentrations of light impurity ions in tokamak discharges measured with lithium-beam-activated charge-exchange spectroscopy*. Appl. Phys. B-Lasers O. **52**, 71 (1991)
- [10] J. Schweinzer, E. Wolfrum, F. Aumayr, M. Pockl, H. Winter, R. P. Schorn, E. Hintz et A. Unterreiter, *Reconstruction of plasma edge density profiles from LiI ($2s - 2p$) emission profiles*. Plasma Phys. Contr. F. **34**, 1173 (1992)
- [11] F. Aumayr, R. P. Schorn, M. Pöckl, J. Schweinzer, E. Wolfrum, K. McCormick, E. Hintz et H. Winter, *Tokamak edge plasma densities measured by means of active lithium beam diagnostics*. J. Nucl. Mater. **196**, 928 (1992)
- [12] R. P. Schorn, E. Wolfrum, F. Aumayr, E. Hintz, D. Rusbuldt et H. Winter, *Radial temperature distributions of C^{6+} ions in the TEXTOR edge plasma measured with lithium beam activated charge exchange spectroscopy*. Nucl. Fusion **32**, 351 (1992)
- [13] M. Trassinelli, C. Prigent, E. Lamour, F. Mezdari, J. Mérot, R. Reuschl, J.-P. Rozet, S. Steydli et D. Vernhet, *Investigation of slow collisions for (quasi) symmetric heavy systems : what can be extracted from high resolution x-ray spectra*. J. Phys. B-At. Mol. Opt. **45**, 085202 (2012)
- [14] P. S. Krstić, P. C. Stancil et D. R. Schultz, *Theoretical treatment of charge transfer processes of relevance to astrophysics*. NASA STI/Recon Tech. Rep. N **99**, 28789 (1997)
- [15] P. C. Stancil, P. S. Krstić et D. R. Schultz, *Heavy particle atomic collisions in astrophysics : Beyond H and He targets*. AIP Conf. Proc. **443**, 185 (1998)
- [16] I. N. Draganić, D. G. Seely, D. McCammon et C. C. Havener, *Solar wind charge exchange studies of highly charged ions on atomic Hydrogen*. AIP Conf. Proc. **1336**, 106 (2011)
- [17] R. R. Wilson, *Radiological use of fast protons*. Radiology **47**, 487 (1946)

- [18] Advanced Resource Center for HADrontherapy in Europe
<http://archade.fr/>
- [19] Centre Etoile, premier centre de carbonothérapie en France
<http://centre-etoile.org/>
- [20] G. Kraft, *Tumor therapy with heavy charged particles*.
Prog. Part. Nucl. Phys. **45**, S473 (2000)
- [21] F. Alvarado, S. Bari, R. Hoekstra et T. Schlathölter, *Interactions of neutral and singly charged keV atomic particles with gas-phase adenine molecules*.
J. Chem. Phys. **127**, 034301 (2007)
- [22] P. Moretto-Capelle et A. Le Padellec, *Electron spectroscopy in proton collisions with dry gas-phase uracil base*.
Phys. Rev. A **74**, 062705 (2006)
- [23] M. C. Bacchus-Montabonel et Y. S. Tergiman, *Anisotropic effect in the charge transfer of C^{q+} ions with uracil*.
Phys. Rev. A **74**, 054702 (2006)
- [24] C. Champion, O. Boudrioua et C. D. Cappello, *Water molecule ionization by charged particles : a short review*.
J. Phys. Conf. Ser. **101**, 012010 (2008)
- [25] C. Dal Cappello, P. A. Hervieux, I. Charpentier et F. Ruiz-Lopez, *Ionization of the cytosine molecule by protons : Ab initio calculation of differential and total cross sections*.
Phys. Rev. A **78**, 042702 (2008)
- [26] M. E. Galassi, C. Champion, P. F. Weck, R. D. Rivarola, O. Fojón et J. Hanssen, *Quantum-mechanical predictions of DNA and RNA ionization by energetic proton beams*.
Phys. Med. Biol. **57**, 2081 (2012)
- [27] C. Champion, P. F. Weck, H. Lekadir, M. E. Galassi, O. A. Fojón, P. Abufager, R. D. Rivarola et J. Hanssen, *Proton-induced single electron capture on DNA/RNA bases*.
Phys. Med. Biol. **57**, 3039 (2012)
- [28] B. W. Ward, J. A. Notte et N. P. Economou, *Helium ion microscope : a new tool for nanoscale microscopy and metrology*.
J. Vac. Sci. Tech. B **24**, 2871 (2006)

- [29] National Institute of Standards and Technology, *How new helium ion microscope measures up*.
ScienceDaily, 6 September 2008
- [30] R. Geller, *Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and ECR plasmas*.
Taylor & Francis, 1996.
- [31] Grand Accélérateur d'Ions Lourds
<http://www.ganil-spiral2.eu/>
- [32] « Gesellschaft für Schwerionenforschung » : centre de recherche sur les ions lourds.
<https://www.gsi.de/en>
- [33] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshammer et H. Schmidt-Böcking, *Cold target recoil ion momentum spectroscopy : a “momentum microscope” to view atomic collision dynamics*.
Phys. Rep. **330**, 95 (2000)
- [34] « Reaction Microscopes » : microscopie réactionnelle
<http://www.mpi-hd.mpg.de/ullrich>
- [35] P. Roncin, C. Adjouri, N. Andersen, M. Barat, A. Dubois, M. N. Gaboriaud, J. P. Hansen, S. E. Nielsen et S. Z. Szilagyi, *Differential cross sections and orientation propensities for electron capture in $0.75 - 12 \text{ keV B}^{3+} - \text{He}$ collisions : experiment and atomic basis theory*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **27**, 3079 (1994)
- [36] H. S. W. Massey et R. A. Smith, *The passage of positive ions through gases*.
Proc. Roy. Soc. Lond. A **142**, 142 (1933)
- [37] C. Zener, *Non-adiabatic crossing of energy levels*.
Proc. Roy. Soc. Lond. A **137**, 696 (1932)
- [38] B. H. Bransden et M. R. C. McDowell, *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions*.
Oxford University Press, 1992.
- [39] I. M. Cheshire, *Continuum distorted wave approximation ; resonant charge transfer by fast protons in atomic hydrogen*.
Proc. Phys. Soc. **84**, 89 (1964)

- [40] R. Abrines et I. C. Percival, *Classical theory of charge transfer and ionization of hydrogen atoms by protons*.
Proc. Phys. Soc. **88**, 861 (1966)
- [41] V. Maruhn-Rezwani, N. Grün et W. Scheid, *Numerical solution of the time-dependent schrödinger equation and application to $H^+ - H$* .
Phys. Rev. Lett. **43**, 512 (1979)
- [42] C. Bottcher, *Accurate Quantal Studies of Ion-Atom Collisions Using Finite-Element Techniques*.
Phys. Rev. Lett. **48**, 85 (1982)
- [43] Nicolas Sisourat, *Étude théorique de phénomènes d'interférences au cours de collisions atomiques et moléculaires*.
Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 06, 2008.
- [44] D. R. Bates et R. McCarroll, *Electron capture in slow collisions*.
Proc. Roy. Soc. Lond. A **245**, 175 (1958)
- [45] G. Mourou et T. Tajima, *More intense, shorter pulses*.
Science **331**, 41 (2011)
- [46] R. McCarroll, *Charge exchange and ionization in ion-atom collisions*.
Atomic and Molecular Collision Theory, 165 (1982)
- [47] C. Joachain, *Quantum collision theory*.
North-Holland, 1975.
- [48] J. Briggs et J. Rost, *Time dependence in quantum mechanics*.
Eur. Phys. J. D **10**, 311 (2000)
- [49] B. H. Bransden et C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*.
Longman, 1996.
- [50] M. Van der Poel, C. V. Nielsen, M.-A. Gearba et N. Andersen, *Fraunhofer diffraction of atomic matter waves : electron transfer studies with a laser cooled target*.
Phys. Rev. Lett. **87**, 123201 (2001)
- [51] M. Van der Poel, C. V. Nielsen, M. Rybaltov, S. E. Nielsen, M. Machholm et N. Andersen, *Atomic scattering in the diffraction limit : electron transfer in keV $Li^+ - Na(3s, 3p)$ collisions*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **35**, 4491 (2002)

- [52] W. Fritsch et C. D. Lin, *The semiclassical close-coupling description of atomic collisions : recent developments and results.*
Phys. Rep. **202**, 1 (1991)
- [53] J. Caillat, A. Dubois et J. Hansen, *Semiclassical close-coupling description of electron transfer in multicharged ion-atom collisions.*
Prog. T. Chem. **7**, 121 (2002)
- [54] Jérémie Caillat, *Étude théorique des processus électroniques au cours de collisions ion-atome et ion-molécule.*
Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris 06, 2003.
- [55] J. P. Hansen et A. Dubois, *Excitation in $H(1s) - H(1s)$ collisions.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **31**, L861 (1998)
- [56] J. B. Wang, J. P. Hansen et A. Dubois, *Spin anisotropy for excitation in collisions between two one-electron atoms.*
Phys. Rev. Lett. **85**, 1638 (2000)
- [57] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, A. Macías, L. Méndez et A. Riera, *Implementation of the sudden approximation eikonal method in ion - diatom collisions.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **30**, 3855 (1997)
- [58] H. Stapelfeldt et T. Seideman, *Colloquium : Aligning molecules with strong laser pulses.*
Rev. Mod. Phys. **75**, 543 (2003)
- [59] I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, P. W. Dooley, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve et P. B. Corkum, *Alignment-dependent strong field ionization of molecules.*
Phys. Rev. Lett. **90**, 233003 (2003)
- [60] I. Reiser, C. L. Cocke et H. Bräuning, *Alignment effects in electron capture from $d2+$ molecular ions by Ar^{2+} , N^{2+} , and He^{2+} .*
Phys. Rev. A **67**, 062718 (2003)
- [61] M. R. Flannery et K. J. McCann, *Differential cross sections in the multistate impact-parameter description of heavy-particle collisions.*
Phys. Rev. A **8**, 2915 (1973)
- [62] A. Dubois, S. E. Nielsen et J. P. Hansen, *State selectivity in $H^+ - Na(3s/3p)$ collisions : differential cross sections, alignment and orientation effects for electron capture.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **26**, 705 (1993)

- [63] C. Fischer, *Hartree–Fock method for atoms. A numerical approach*. Wiley-Interscience, 1977.
- [64] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2007.
- [65] F. A. Matsen, *Spin-free Quantum Chemistry*. Adv. Quantum Chem. **1**, 59 (1964)
- [66] F. Matsen, *Spin-free Quantum Chemistry. II. Three-electron systems*. J. Phys. Chem. **68**, 3282 (1964)
- [67] F. Matsen, A. Cantu et R. Poshusta, *Spin-free Quantum Chemistry. III. Bond functions and the pauling rules*. J. Phys. Chem. **70**, 1558 (1966)
- [68] W. Greiner et B. Müller, *Quantum Mechanics : With 128 Worked Examples and Problems*. Classical theoretical physics. Springer, 1994.
- [69] Environmental Molecular Science Laboratory : Basis Set Exchange
<https://bse.pnl.gov/bse/portal>
- [70] S. E. Nielsen, J. P. Hansen et A. Dubois, *Propensity rules for orientation in singly-charged ion-atom collisions*. J. Phys. B-At. Mol. Opt. **23**, 2595 (1990)
- [71] J. H. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. University of Michigan Press, 1975.
- [72] National Institute of Standard and Technology – Atomic Spectra Database
http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd
- [73] Linear Algebra PACKage
<http://www.netlib.org/lapack/>
- [74] N. Toshima, *Convergence and completeness of the pseudostate expansion for proton-hydrogen collisions in two-center close-coupling calculations*. Phys. Rev. A **59**, 1981 (1999)
- [75] C. A. Nicolaides et D. R. Beck, *Comment on the lifetime of the Li $1s^2p^2\ ^2p$ state : How probable is radiative autoionization ?*. Phys. Rev. A **17**, 2116–2118 (1978)

- [76] J.P. Hansen, *General subroutines for the calculation of atomic and molecular two-centre integrals*.
Comp. Phys. Com. **58**, 217 (1990)
- [77] J. P. Hansen et A. Dubois, *Procedures for analytical and numerical calculation of Coulombic one- and two-centre integrals*.
Comp. Phys. Com. **67**, 456 (1992)
- [78] J. Wang, J. P. Hansen et A. Dubois, *Neutralization and charge transfer in $H^+ -$ and $H - H$ collisions*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **33**, 241 (2000)
- [79] N. Sisourat, I. Pilskog et A. Dubois, *Nonperturbative treatment of multielectron processes in ion-molecule scattering : Application to $He^{2+} - H_2$ collisions*.
Phys. Rev. A **84**, 052722 (2011)
- [80] L. Shampine et K. Gordon, *Solving Systems of Nonlinear Equations*.
Sandia Laboratories, 1975.
- [81] S. L. Varghese, W. Waggoner et C. L. Cocke, *Electron capture from lithium by protons and helium ions*.
Phys. Rev. A **29**, 2453 (1984)
- [82] F. Aumayr, M. Fehringer et H. Winter, *Inelastic $H^+ + Li(2s)$ collisions (2 – 20 keV). I. Experimental methods and $Li(2p)$ excitation*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **17**, 4185 (1984)
- [83] F. Aumayr, M. Fehringer et H. Winter, *Inelastic $H^+ + Li(2s)$ collisions (2 – 20 keV). II. electron capture into $H(2p)$ and $H(3l)$ subshells*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **17**, 4201 (1984)
- [84] F. Aumayr et H. Winter, *Total single-electron-capture cross sections for impact of H^+ , H_2^+ , He^+ , and Ne^+ (2 – 20 keV) on Li*.
Phys. Rev. A **31**, 67 (1985)
- [85] F. Aumayr, G. Lakits, W. Husinsky et H. Winter, *Inelastic $H^+ + Li(2s)$ collisions (2 – 20 keV). III. Electron capture into the $H(2s)$ subshell*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **18**, 2493 (1985)
- [86] R. D. DuBois et L. H. Toburen, *Electron capture by protons and helium ions from lithium, sodium, and magnesium*.
Phys. Rev. A **31**, 3603 (1985)

- [87] M. B. Shah, D. S. Elliott et H. B. Gilbody, *Ionisation and charge transfer in collisions of H^+ and He^{2+} with lithium*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **18**, 4245 (1985)
- [88] R. D. DuBois, *Charge transfer and ionization of lithium by protons and helium ions*.
Phys. Rev. A **32**, 3319 (1985)
- [89] G. Pan, D. Yu, Z. Lei, F. Yang, J. Liu et X. Sun, *H_α emission and target excitations in collisions of H_m^+ ($m = 1, 2, 3$) with Li and Na at 20 – 150 keV*.
Nucl. Instrum. Meth. B **51**, 237 (1990)
- [90] V. S. Nikolaev, *Calculation of the effective cross sections for proton charge exchange in collisions with multi-electron atoms*.
Sov. Phys. JETP **24**, 847 (1967)
- [91] G. Ferrante, E. Fiordilino et M. Zarcone, *Valence and core electron capture in proton-alkali atom collisions*.
Nuovo Cimento B Serie **52**, 151 (1979)
- [92] K. E. Banyard et G. W. Shirtcliffe, *Electron capture from lithium and its ions by high-energy protons*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **12**, 3247 (1979)
- [93] G. Ferrante et E. Fiordilino, *Proton-alkali atom charge exchange in the eikonal approximation*.
Nuovo Cimento B Serie **57**, 1 (1980)
- [94] R. E. Olson, *Electron capture and ionisation in H^+ , $He^{2+} + Li$ collisions*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **15**, 163 (1982)
- [95] R. J. Allan, A. S. Dickinson et R. McCarroll, *Molecular treatment of charge exchange in $H^+ + Li$ collisions*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **16**, 467 (1983)
- [96] W. Fritsch et C. D. Lin, *Atomic orbital expansion study of electron capture in $H^+ + Li$ and $He^{2+} + Li$ collisions*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **16**, 1595 (1983)
- [97] H. Sato et M. Kimura, *Molecular state calculations of charge transfer in $H^+ + Li$ and $He^{2+} + Li$ collisions*.
Phys. Lett. A **96**, 286 (1983)

- [98] A. M. Ermolaev, *Charge transfer in collisions between protons and lithium atoms*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **17**, 1069 (1984)
- [99] T. Tatsuo, I. Rinsuke, Y. Nakai, T. Shirai, M. Sataka et T. Sugiura, *Analytic cross sections for charge transfer of hydrogen atoms and ions colliding with metal vapors*.
Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **31**, 375 (1988)
- [100] G. V. Avakov, L. D. Blokhintsev, A. S. Kadyrov et A. M. Mukhamedzhanov, *Electron capture in proton collisions with alkali atoms as a three-body problem*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **25**, 213 (1992)
- [101] J. Schweinzer, D. Wutte et H. P. Winter, *A study of electron capture and excitation processes in collisions of multiply charged ions with lithium atoms*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **27**, 137 (1994)
- [102] M. F. V. Lundsgaard, S. E. Nielsen, H. Rudolph et J. P. Hansen, *Multicrossing Landau-Zener and close-coupling calculations of electron transfer in $H^+ + Li(2s, 2p)$ collisions*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **31**, 3215 (1998)
- [103] R. Brandenburg, J. Schweinzer, F. Aumayr et H. P. Winter, *$Li(2p \leftarrow 2s)$ excitation by impact of slow ions*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **31**, 2585 (1998)
- [104] K. Runge, *Electronic energy and charge transfer in ion atom collisions from a first principles dynamics : $He^+ + D$ and $H^+ + Li$* .
Chem. Phys. Lett. **303**, 15 (1999)
- [105] M. S. Pindzola, *Excitation and charge transfer in proton-lithium collisions at 5-15 keV*.
Phys. Rev. A **60**, 3764 (1999)
- [106] L. Nagy et S. Fritzsche, *Inner-shell excitation of lithium by fast charged projectiles*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **33**, L495 (2000)
- [107] P. J. Salas, *Electron capture and excitation processes in the $Li(2s, 2p\sigma, 2p\pi) + H^+$ collision (0.1-10 keV)*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **33**, 3201 (2000)
- [108] L. F. Errea, F. Guzmán, L. Méndez, B. Pons et A. Riera, *Ab initio calculation of charge-transfer and excitation cross sections in $Li^+ + H(1s)$ collisions*.
Phys. Rev. A **77**, 012706 (2008)

- [109] R. Cabrera-Trujillo, J. R. Sabin, E. Deumens et Y. Öhrn, *Cross sections for H^+ and H atoms colliding with Li in the low-keV-energy region.*
Phys. Rev. A **78**, 012707 (2008)
- [110] A. Lühr et A. Saenz, *Antiproton and proton collisions with the alkali-metal atoms Li, Na, and K.*
Phys. Rev. A **77**, 052713 (2008)
- [111] R. L. Kelly, *Atomic and ionic spectrum lines below 2000 Angstroms. hydrogen through krypton.*
J. Phys. Chem. Ref. Data **16**, (1987)
- [112] S. B. Zhang et D. L. Yeager, *A complex scaled multi-reference configuration interaction method to study Li and Li-like cations (Be, B, C, N, O) Auger resonances $1s2s^2\ 2S$ and $1s(2s2p3P_0)\ 2P_0$.*
J. Mol. Struct. **1023**, 96 (2012)
- [113] K. R. Lykke, K. K. Murray et W. C. Lineberger, *Threshold photodetachment of H^- .*
Phys. Rev. A **43**, 6104 (1991)
- [114] E. Y. Sidky et H.-J. T. Simonsen, *Velocity-matching model for electron capture in keV atomic collisions.*
Phys. Rev. A **54**, 1417 (1996)
- [115] J. Schweinzer, R. Brandenburg, I. Bray, R. Hoekstra, F. Aumayr, R. K. Janev et H. P. Winter, *Database for inelastic collisions of lithium atoms with electrons protons, and multiply charged ions.*
Atom. Data Nucl. Data **72**, 239 (1999)
- [116] F. A. Matsen et A. A. Cantu, *Spin-free quantum chemistry. V. Spin density.*
J. Phys. Chem. **72**, 21 (1968)
- [117] J. P. Hansen, L. Kocbach, S. A. Synnes, J. B. Wang et A. Dubois, *Origin of the structures in the excitation cross sections in ion-atom collisions.*
Phys. Rev. A **57**, R4086 (1998)
- [118] A. Dubois et J. Hansen, *Interpretation of the structures observed for excitation cross-sections in C^{2+} / He^{2+} -Li collisions.*
Eur. Phys. J. D **13**, 207 (2001)

- [119] M. Gargaud et R. McCarroll, *Charge transfer in low-energy collisions of N^{3+} , C^{4+} and N^{5+} with H and H_2* .
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **18**, 463 (1985)
- [120] R. Shingal et 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 (1989)
- [121] R. Moccia, *One-Å center basis set scf mo's. i. HF, CH_4 , and SiH_4* .
J. Chem. Phys. **40**, 2164–2176 (1964)
- [122] C. Champion, J. Hanssen et P.-A. Hervieux, *Differential and total ($e,2e$) cross sections of simple polyatomic molecules*.
J. Chem. Phys. **121**, 9423 (2004)
- [123] C. A. Tachino, J. M. Monti, O. A. Fojón, C. Champion et R. D. Rivarola, *Double differential cross sections for ionization of water molecules by ion impact*.
Phys. Scripta **2013**, 014040 (2013)
- [124] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, E. S. Kryachko, A. Macías, L. Mendéz et A. Riera, *Ab initio potential energy surfaces and nonadiabatic couplings involved in $Be^{4+} + H_2$ electron rearrangement*.
J. Chem. Phys. **106**, 172 (1997)
- [125] R. J. Furlan, G. Bent et A. Russek, *Ab initio $(HeH_2)^+$ energy surfaces and nonadiabatic couplings between them*.
J. Chem. Phys. **93**, 6676 (1990)
- [126] R. J. Furlan et A. Russek, *Electronic excitation in collisions of H_2^+ on He*.
Phys. Rev. A **42**, 6436 (1990)
- [127] T. F. Tuan et E. Gerjuoy, *Charge transfer in molecular hydrogen*.
Phys. Rev. **117**, 756 (1960)
- [128] Y. D. Wang, J. H. McGuire et R. D. Rivarola, *Impact-parameter treatment of high-velocity electron capture from diatomic molecules at fixed orientation*.
Phys. Rev. A **40**, 3673 (1989)
- [129] N. C. Deb, A. Jain et J. H. McGuire, *Electron capture from a hydrogen molecule at a fixed orientation of the molecular axis*.
Phys. Rev. A **38**, 3769 (1988)

- [130] S. E. Corchs, R. D. Rivarola, J. H. McGuire et Y. D. Wang, *Distorted-wave models for single-electron capture from molecular targets by the impact of bare ions*.
Phys. Rev. A **47**, 201 (1993)
- [131] Y. Suzuki, T. Kaneko, M. Tomita et M. Sakisaka, *Dissociation and electron capture of H_2^+ ions in collisions with He, Ne and Ar atoms*.
J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 3037 (1986)
- [132] T. E. Sharp, *Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions*.
Atom. Data Nucl. Data **2**, 119 (1971)
- [133] C. E. Moore, *Tables of spectra of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen atoms and ions*. in CRC Series in Evaluated Data in Atomic Physics, p 339.
CRC Press, 1993.
- [134] J. Van den Bos, G. Winter et F. J. De Heer, *Excitation of helium by H_2^+ and H_3^+ (1-150 keV)*.
Physica **44**, 143 (1969)
- [135] R. K. Janev, *Approximate charge and transition energy cross-section scaling for excitation of atoms colliding with multicharged ions*.
Phys. Rev. A **53**, 219 (1996)
- [136] N. Bohr et J. Lindhard, *Electron capture and loss by heavy ions penetrating through matter*.
K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **28**, 7 (1954)
- [137] H. Knudsen, H. K. Haugen et P. Hvelplund, *Single-electron-capture cross section for medium- and high-velocity, highly charged ions colliding with atoms*.
Phys. Rev. A **23**, 597 (1981)
- [138] M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, H. Gupta et P. Thaddeus, *Laboratory and astronomical identification of the negative molecular ion C_6H^-* .
Astrophys. J. Lett. **652**, L141 (2006)
- [139] E. Herbst et E. Roueff, *Dissociative recombination and electron attachment in regions of star formation*.
J. Phys. Conf. Ser. **300**, 012026 (2011)

- [140] K. Wohrer, R. Fossé, M. Chabot, D. Gardès et C. Champion, *Dissociative and non-dissociative electron capture in medium-velocity cluster-atom collisions ; evidence of contributions due to multi-electron processes.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **33**, 4469 (2000)
- [141] F. Mezdari, K. Wohrer-Béroff, M. Chabot, G. Martinet, S. D. Negrâ, P. Désesquelles, H. Hamrita et A. LePadellec, *Ionization cross sections of small cationic carbon clusters in high-energy collisions with helium atoms and stability of multiply charged species.*
Phys. Rev. A **72**, 032707 (2005)
- [142] M. Chabot, G. Martinet, F. Mezdari, S. Diaz-Tendero, K. Béroff-Wohrer, P. Désesquelles, S. Della-Negra, H. Hamrita, A. LePadellec, T. Tuna, L. Montagnon, M. Barat, M. Simon et I. Ismaïl, *Charge transfer in high velocity $C_n^+ + He$ collisions.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **39**, 2593 (2006)
- [143] K. Béroff, M. Chabot, F. Mezdari, G. Martinet, T. Tuna, P. Désesquelles, A. LePadellec et M. Barat, *Fragmentation of small carbon clusters, a review.*
Nucl. Instrum. Meth. B **267**, 866 (2009)
- [144] K. Béroff, M. Chabot, G. Martinet, T. Pino, S. Bouneau, A. Le Padellec, G. Féraud, N. Do Thi, F. Calvo, C. Bordas et F. Lépine, *Anion production in high-velocity cluster-atom collisions ; the electron capture process revisited.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **46**, 015201 (2013)
- [145] G. Labaigt, A. Jorge, C. Illescas, A. Dubois, B. Pons, M. Chabot et K. Béroff, *Single and double electron capture, ionisation in high velocity C_n^+ , $C_n^- - Ar, He$ collisions.*
En préparation (2014)
- [146] Marcel Klapisch, *Le potentiel paramétrique : Une nouvelle méthode pour le calcul des fonctions d'onde atomiques.*
Thèse de doctorat, Faculté des Sciences d'Orsay Université de Paris, 1969.
- [147] J. P. Hansen, A. Dubois et S. E. Nielsen, *Partial cross sections and correlation effects in B^{3+} -He collisions.*
Phys. Rev. A **45**, 184–189 (1992)
- [148] D. Rabli, M. Gargaud et R. McCarroll, *Electron capture in low-energy collisions of Si^{3+} with He.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **34**, 1395 (2001)

- [149] A. Leredde, A. Cassimi, X. Fléchar, D. Hennecart, H. Jouin et B. Pons, *Atomic-matter-wave diffraction evidenced in low-energy $\text{Na}^+ + \text{Rb}$ charge-exchange collisions*.
Phys. Rev. A **85**, 032710 (2012)
- [150] D. C. Morton, Q. Wu et G. W. Drake, *Energy levels for the stable isotopes of atomic helium (^4HeI and ^3HeI)*.
Can. J. Phys. **84**, 83 (2006)
- [151] 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 et 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)
- [152] « General Atomic et Molecular Electronic Structure System »
<http://www.msg.ameslab.gov/games/gamess.html>
- [153] M. Scheer, R. C. Bilodeau, C. A. Brodie et H. K. Haugen, *Systematic study of the stable states of C^- , Si^- , Ge^- , and Sn^- via infrared laser spectroscopy*.
Phys. Rev. A **58**, 2844 (1998)
- [154] C. M. Oana et A. I. Krylov, *Cross sections and photoelectron angular distributions in photodetachment from negative ions using equation-of-motion coupled-cluster dyson orbitals*.
J. Chem. Phys. **131**, 124114 (2009)
- [155] J. H. McGuire et L. Weaver, *Independent electron approximation for atomic scattering by heavy particles*.
Phys. Rev. A **16**, 41 (1977)
- [156] H. J. Ludde et R. M. Dreizler, *Comment on inclusive cross sections*.
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **18**, 107 (1985)
- [157] O. Heber, R. L. Watson, G. Sampoll et B. B. Bandong, *Three-shell model for independent-electron processes in heavy-ion-atom collisions*.
Phys. Rev. A **42**, 6466 (1990)
- [158] T. Kirchner, N. Khazai et L. Gulyás, *Role of two-electron excitation-ionization processes in the ionization of lithium atoms by fast ion impact*.
Phys. Rev. A **89**, 062702 (2014)

- [159] L. M. Rottmann, R. Bruch, P. Neill, C. Drexler, R. D. Dubois et L. H. Toburen, *Single-electron capture by 100-1500-keV C^+ ions in several atomic and molecular targets.*
Phys. Rev. A **46**, 3883 (1992)
- [160] Y. Nakai et M. Sataka, *Electron capture and loss cross sections in collisions of C atoms with He.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **24**, L89 (1991)
- [161] I. Fogel, V. ankudinow et D. Pilipenko, *Electron capture and loss in collisions of fast carbon and oxygen atoms with gas molecules.*
Sov. Phys. JETP-USSR **8**, 601 (1959)
- [162] J. M. Sanders, R. D. Dubois, S. T. Manson, S. Datz, E. F. Deveney, H. F. Krause, J. L. Shinpaugh et C. R. Vane, *Ionization in fast atom-atom collisions : The influence and scaling behavior of electron-electron and electron-nucleus interactions.*
Phys. Rev. A **76**, 062710 (2007)
- [163] M. Rezeq, J. Pitters et R. Wolkow, *Tungsten nanotip fabrication by spatially controlled field-assisted reaction with nitrogen.*
J. Chem. Phys. **124**, 204716 (2006)
- [164] A. K. Geim et K. S. Novoselov, *The rise of graphene.*
Nat. Mat. **6**, 183 (2007)
- [165] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.*
Science **321**, 385 (2008)
- [166] M. S. Fuhrer, C. N. Lau et A. H. MacDonald, *Graphene : Materially better carbon.*
MRS Bull. **35**, 289 (2010)
- [167] K. Yu, P. Wang, G. Lu, K.-H. Chen, Z. Bo et J. Chen, *Patterning vertically oriented graphene sheets for nanodevice applications.*
J. Phys. Chem. Lett. **2**, 537 (2011)
- [168] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov et J. Keinonen, *Cutting and controlled modification of graphene with ion beams.*
Nanotechnology **22**, 175306 (2011)

- [169] S. Mathew, T. Chan, D. Zhan, K. Gopinadhan, A.-R. Barman, M. Breese, S. Dhar, Z. Shen, T. Venkatesan et J. T. Thong, *The effect of layer number and substrate on the stability of graphene under mev proton beam irradiation.*
Carbon **49**, 1720 (2011)
- [170] G. Compagnini, F. Giannazzo, S. Sonde, V. Raineri et E. Rimini, *Ion irradiation and defect formation in single layer graphene.*
Carbon **47**, 3201 (2009)
- [171] H. Zhang, Y. Miyamoto et A. Rubio, *Ab initio Simulation of Helium-Ion Microscopy Images : The Case of Suspended Graphene.*
Phys. Rev. Lett. **109**, 265505 (2012)
- [172] S. I. Simonsen, S. Sørngard, M. Førre et J. P. Hansen, *High-order harmonic generation in graphene flakes exposed to circularly polarized femtosecond pulses.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **47**, 065401 (2014)
- [173] D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry.*
Oxford University Press, 1992.
- [174] J. Chauhan et J. Guo, *High-field transport and velocity saturation in graphene.*
Appl Phys. Lett. **95**, 023120 (2009)
- [175] P. C. Stancil, J.-P. Gu, C. C. Havener, P. S. Krstić, D. R. Schultz, M. Kimura, B. Zygelman, G. Hirsch, R. J. Buenker et M. E. Bannister, *Electron capture in collisions C^+ with H and H^+ with C .*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **31**, 3647 (1998)
- [176] T. A. Green, *A proof of detailed balancing for the impact parameter method.*
Proc. Phys. Soc. **86**, 1017–1029 (1965)
- [177] G. Labaigt, A. Dubois et J. P. Hansen, *Electron capture imaging of two-dimensional materials.*
Phys. Rev. B **89**, 245438 (2014)
- [178] M. Ghosh, C. R. Mandal et S. C. Mukherjee, *Single and double electron capture from lithium by fast α particles.*
J. Phys. B-At. Mol. Opt. **18**, 3797 (1985)
- [179] A. Coleman, *The symmetric group made easy.*
Adv. Quantum Chem. **4**, 83 (1968)

