



HAL
open science

Réponse linéaire dynamique et auto-cohérente des atomes dans les plasmas quantiques : photo-absorption et effets collectifs dans les plasmas denses

Clément Caizergues

► **To cite this version:**

Clément Caizergues. Réponse linéaire dynamique et auto-cohérente des atomes dans les plasmas quantiques : photo-absorption et effets collectifs dans les plasmas denses. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112042 . tel-01154056

HAL Id: tel-01154056

<https://theses.hal.science/tel-01154056v1>

Submitted on 21 May 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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11

ÉCOLE DOCTORALE 288 :
ONDES ET MATIÈRE

Laboratoire Interactions, Dynamique et Lasers

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

Clément CAIZERGUES

**Réponse linéaire dynamique et auto-cohérente des
atomes dans les plasmas quantiques**

photo-absorption et effets collectifs dans les plasmas denses

Soutenue publiquement le 24/04/2015

Composition du jury :

Directeur de thèse :
Rapporteurs :

Thomas BLENSKI
Annette CALISTI
Frank ROSMEJ
Gilles MAYNARD
Robin PIRON

CEA/DSM/IRAMIS
PIIM
LULI
LPGP
CEA/DAM - Ile de France

Résumé

Dans la modélisation de la matière dense, et partiellement ionisée, une question importante concerne le traitement des électrons libres. Vis-à-vis des électrons liés, la nature délocalisée et non discrète de ces électrons est responsable d'une différence de traitement, qui est souvent effectuée dans les modélisations des propriétés radiatives des plasmas. Cependant, afin d'éviter les incohérences dans le calcul des spectres d'absorption, tous les électrons devraient, en principe, être décrits dans un même formalisme.

Nous utilisons deux modèles variationnels d'atome-moyen : un modèle semi-classique, et un modèle quantique, qui permettent cette égalité de traitement pour tous les électrons. Nous calculons la section-efficace de photo-extinction, en appliquant le cadre de la théorie de la réponse linéaire dynamique à chacun de ces modèles d'atome dans un plasma. Pour cette étude, nous développons et utilisons une approche auto-cohérente, de type random-phase-approximation (RPA), qui, en allant au-delà de la réponse des électrons indépendants, permet d'évaluer les effets collectifs, par l'introduction de la polarisation dynamique. Cette approche s'inscrit dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT), appliquée au cas d'un système atomique immergé dans un plasma.

Pour les deux modèles, semi-classique et quantique, nous dérivons, et vérifions dans nos calculs, une nouvelle règle de somme, qui permet d'évaluer le dipôle atomique à partir d'un volume fini dans le plasma. Cette règle de somme s'avère être un outil de premier ordre pour le calcul des propriétés radiatives des atomes dans les plasmas denses.

Mots clés : plasmas denses, atome-moyen, réponse linéaire, auto-cohérence RPA, photo-absorption, règle de somme, continuum électronique, effets collectifs.

Abstract

In modeling dense and partially ionized matter, the treatment of the free electrons remains an important issue. Compared to bound electrons, the delocalized and non-discrete nature of these electrons is responsible to treat them differently, which is usually adopted in the modelings of radiative properties of plasmas. However, in order to avoid inconsistencies in the calculation of absorption spectra, all the electrons should be described in the same formalism.

We use two variational average-atom models: a semi-classical and a quantum model, which allow this common treatment for all the electrons. We calculate the photo-extinction cross-section, by applying the framework of the linear dynamical response theory to each of these models of an atom in a plasma. For this study, we develop and use a self-consistent approach, of random-phase-approximation (RPA) type, which, while going beyond the independent electron response, permits to evaluate the collective effects by the introduction of the dynamical polarization. This approach uses the formalism of the time dependent density functional theory (TDDFT), applied in the case of an atomic system immersed in a plasma.

For both models, semi-classical and quantum, we derive and verify in our calculations, a new sum rule, which allows the evaluation of the atomic dipole from a finite volume in the plasma. This sum rule turns out to be a crucial device in the calculation of radiative properties of atoms in dense plasmas.

Keywords : dense plasmas, average-atom, linear response, self-consistent-field RPA, photo-absorption, sum rule, electronic continuum, collective effects.

A ma famille, et à ma mère en particulier,
pour son soutien indéfectible, devant les obstacles

«Le monde est dangereux à vivre ! Non pas tant à cause de ceux qui font le mal, mais à cause de ceux qui regardent et laissent faire»

Albert EINSTEIN

« - Aah il s'agit d'une simple formalité administrative !

- C'est ça, une formalité... administrative

[...]

- Qu'est-ce que c'est !

- Nous devons obtenir le laissez-passer A-38.

- Immatriculer une galère ! Non, on vous a mal dirigé. Vous devez vous adresser à la capitainerie, au port !

- Hein ? Naan, nous ne voulons pas immatriculer une galère, nous voulons le laissez-passez A-38.

- Le port vous le trouverez au bas de la ville ! C'est au bord de la mer, vous pouvez pas vous tromper !

[...] »

Extrait des douze travaux d'Astérix, de René Goscinny et Albert Uderzo, 1976

Remerciements

Je remercie Thomas Blenski, pour m'avoir proposé, puis confié, ce sujet de thèse, très intéressant, et, définitivement, encore très prometteur, ainsi que Robin Piron, pour le sérieux dont il a su faire preuve dans cette collaboration.

Je remercie également les autres membres du jury, le président : Gilles Maynard, et les rapporteurs : Annette Calisti et Frank Rosmej, qui ont accepté la lourde tâche d'évaluer ce copieux travail, qui plus est, en un temps assez limité.

Je remercie également les autres membres de l'équipe : Frédéric Thais, Michel Poirier, qui s'est toujours efforcé de répondre consciencieusement à chacune de mes questions, et, dernier (pour une fois), mais non des moindres, mon camarade de thèse : Madeny Belkhiri, pour avoir partagé bien plus que le bureau, pendant ces longues années.

Table des matières

Table des matières	vii
Liste des principales notations	1
1 Introduction	5
1.1 Approches théoriques en physique des plasmas denses	6
1.2 Objectif - plan	8
2 Théorie d'un plasma à l'équilibre : atome-moyen	11
2.1 Concept d'atome-moyen dans un plasma	12
2.2 L'atome-moyen de Thomas-Fermi (TFAA)	14
2.2.1 Modèle de l'atome de Thomas-Fermi	14
2.2.2 Ré-interprétation en terme d'atome-moyen	16
2.2.3 Impureté de Thomas-Fermi (TFIJ)	17
2.2.4 Impureté dans le jellium vs Atome-moyen	17
2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	19
2.3.1 Approximation de Hartree	19
2.3.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	20
2.3.3 Approximation de la densité locale (LDA)	22
2.3.4 DFT-LDA à température finie et extensions	24
2.4 Premiers modèles quantiques d'atome-moyen	25
2.4.1 Atome-moyen en cavité : INFERNO	26
2.4.2 Atome dans le jellium : AJCI	28
2.5 L'atome-moyen variationnel quantique : VAAQP	29
2.5.1 Développement en cluster	30
2.5.2 Minimisation de l'énergie libre par ion	30
2.5.3 Cohérence Thermodynamique	31
2.5.4 Lien avec l'atome de Thomas Fermi	32
2.5.5 Perspectives pour l'atome-moyen variationnel	32
3 Réponse linéaire dynamique : modèle semi-classique de Thomas-Fermi-Bloch	35
3.1 Introduction	36
3.2 Hydrodynamique de Bloch avec N-ions	37
3.3 Hydrodynamique de Bloch : application à l'atome-moyen	38
3.3.1 Développement en cluster	38
3.3.2 Réponse de l'atome-moyen	39

3.4	Equations radiales	40
3.5	Développements aux limites	41
3.5.1	Comportement pour $r \rightarrow 0$	41
3.5.2	Comportement pour $r \rightarrow \infty$	42
3.6	Méthode asymptotique	43
3.7	Calculs de photo-extinction	45
3.7.1	Photo-extinction dans un plasma	45
3.7.2	Comparaison : impureté vs atome-moyen	46
3.8	Règle de somme dans le cas semi-classique	49
3.8.1	Dérivation	49
3.8.2	Vérification numérique	51
3.9	Effets collectifs dans le modèle semi-classique	54
3.9.1	Définition	54
3.9.2	Calculs numériques : identification des contributions à la photo-absorption	55
3.9.3	Prédominance des effets collectifs	58
3.10	Principales conclusions de l'étude semi-classique	61
4	Réponse linéaire dynamique : modèle quantique	65
4.1	Introduction	66
4.2	Réponse dynamique auto-cohérente : formalisme général	67
4.2.1	Susceptibilité exacte d'un système à N-électrons	67
4.2.2	Approximation en terme de particules indépendantes	69
4.2.3	Susceptibilité dans un plasma	69
4.2.4	Traitement auto-cohérent : approche RPA	71
4.2.5	Opérateur \hat{K} pour la réponse dynamique	72
4.3	Photo-extinction dans un plasma	73
4.3.1	Susceptibilité atomique	73
4.3.2	Approximation dipolaire	74
4.3.3	Section-efficace dans le plasma	75
4.3.4	Polarisabilité dans l'approximation des électrons indépendants	76
4.4	Fonctions d'onde induites pour la réponse dynamique	77
4.4.1	Réécriture de la susceptibilité à l'aide de la fonction de Green	77
4.4.2	Fonctions d'onde induites	78
4.5	Localisation de la réponse atomique par un changement de variable	79
4.5.1	Principe	79
4.5.2	Dérivation	80
4.6	Règle de somme, cas quantique	82
4.6.1	Dérivation	82
4.6.2	Cas de la réponse des particules indépendantes	85
4.7	Equations radiales	86
4.7.1	Calcul de la densité d'équilibre	87
4.7.2	Calcul de la densité induite	87
4.7.3	Potentiels	90

5	Mise en œuvre de la réponse dynamique quantique	93
5.1	Calcul du spectre d'équilibre	94
5.1.1	Recherche de l'équilibre auto-cohérent	94
5.1.2	Equation de Schrödinger - Conditions aux limites	95
5.1.3	Résolution pour les fonctions liées	97
5.1.4	Résolution pour les fonctions libres	99
5.2	Intégration de l'équation de Schrödinger inhomogène	100
5.2.1	Développements aux limites des solutions homogènes dynamiques	102
5.3	Méthode de Sternheimer	103
5.3.1	Principe	103
5.3.2	Comportement de la solution particulière pour $r \rightarrow 0$	103
5.3.3	Résolution pour les fonctions liées	106
5.3.4	Méthode de Sternheimer pour les fonctions libres	109
5.4	Méthode de Green	112
5.4.1	Principe	112
5.4.2	Calcul des fonctions induites	113
5.4.3	Intégrales impropres et comportements asymptotiques	115
5.5	Bilan comparatif des méthodes de Green et de Sternheimer	118
5.5.1	Nouvelle condition asymptotique pour la méthode de Sternheimer	119
5.6	Calcul de la densité induite : intégration du continuum	120
5.6.1	Echantillonnage du continuum à l'équilibre	121
5.6.2	Echantillonnage en énergie pour la réponse dynamique	124
5.6.3	Améliorations : perspectives	126
5.6.4	Résonances libre→lié	128
6	Réponse dynamique quantique : résultats numériques	135
6.1	Etude préliminaire : les gaz rares	136
6.1.1	Calcul de la photo-absorption	136
6.2	Réponse auto-cohérente avec continuum	140
6.3	Test de la règle de somme dans le cas quantique	142
6.3.1	Traitement des intégrales de surface	143
6.3.2	Règle de somme partielle	146
6.4	Relation de dispersion pour les ondes électroniques	148
6.5	Calcul de section-efficace	152
6.5.1	Décomposition lié/libre	154
6.5.2	Influence du milieu de propagation	155
	Conclusion et perspectives	159
	Annexes	163
A	Méthodes numériques - Rappels mathématiques	165
A.1	Principe de causalité et conventions	165
A.2	Dérivation de la Méthode de Numerov	166
A.3	Fonction de Green et conditions aux limites	167

TABLE DES MATIÈRES

B	Développements quantiques - Rappels	171
B.1	Réponse du plasma homogène : Fonction de Lindhard et renormalisation	171
B.2	Représentation spectrale de la fonction de Green	173
C	Evaluation des Intégrales impropres pour la méthode de Green	175
C.1	Intégrales impropres pour le terme dipolaire	176
C.2	Intégrales impropres, cas du potentiel retardé	177
	Bibliographie	181

Liste des principales notations

Abréviations

DFT	Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation
TFAA	Thomas-Fermi Average-Atom
TFIJ	Thomas-Fermi Impurity in Jellium
AJCI	Atome dans le Jellium de Charge Imposée
VAAQP	Variational Average-Atom in Quantum Plasmas
SCF	Self-Consistent-Field
RPA	Random Phase Approximation
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
MHDE	Matière à Haute Densité d'Énergie
WDM	Warm Dense Matter
TFB	Thomas-Fermi-Bloch

Notations générales

m	masse de l'électron
e	charge élémentaire
a_0	rayon de Bohr
c	vitesse de la lumière dans le vide
Ha	unité Hartree
ω_p	fréquence plasma
ω	fréquence du champ perturbateur
Z	numéro atomique de l'ion immergé dans le plasma
r	coordonnée radiale
r_{WS}	rayon de la sphère de Wigner-Seitz
r_∞	rayon numérique maximal
r_{TF}	rayon de Thomas-Fermi
(θ, ϕ)	coordonnées angulaires

n	densité électronique
δn	densité électronique induite dynamique
n_i	densité ionique
ρ_i	densité de charge ionique effective
V	potentiel atomique electrostatique
V_{el}	composante coulombienne de V
V_{xc}	composante de V provenant de l'échange-corrélation
μ	potentiel chimique
ϕ	potentiel électro-dynamique
φ	composante dynamique de ϕ
φ_{ex}	potentiel dynamique du champ extérieur perturbateur
φ_{ind}	potentiel induit
φ_R	potentiel retardé (composante non dipolaire de φ_{ind})
p_ω	dipole atomique
α	polarisabilité atomique
σ_{ext}	section-efficace d'extinction de photons
ϵ_0	fonction diélectrique
$X^{(0)}$	grandeur relative au plasma considéré homogène
$X^{(1)}$	grandeur relative au système 1-ion immergé dans un plasma
X_0	grandeur en l'absence de la perturbation φ_{ex}
X_1	grandeur en présence de la perturbation φ_{ex}

Notations supplémentaires pour l'approche quantique

l	nombre quantique orbital
$Y_m^l(\theta, \phi)$	harmonique sphérique
ψ	fonction d'onde mono-électronique
P	partie radiale d'une fonction d'onde $\psi = (P/r) Y_m^l(\theta, \phi)$
H_0	Hamiltonien mono-électronique
ψ_0	fonction d'onde d'équilibre, en l'absence de champ perturbateur
ψ_1	composante dynamique d'une fonction d'onde perturbée
E	énergie mono-électronique
f_E	facteur statistique
k	vecteur d'onde, fréquence spatiale, $k(E)$

χ_0	susceptibilité du système d'électrons indépendants
χ	susceptibilité tenant compte des corrélations, obtenue par auto-cohérence
G_R	fonction de Green retardée
$\kappa(\omega)$	fréquence spatiale pour les ondes électroniques collectives

Notations mathématiques

$F_{1/2}$	intégrale de Fermi-Dirac
∂	symbole de la dérivée partielle
δ	symbole de la dérivée fonctionnelle
\mathcal{W}	wronskien
j_l, y_l	fonctions de Bessel sphériques d'ordre l , de première, et de deuxième, espèce
$h_l^{(1)}, h_l^{(2)}$	fonctions de Hankel sphériques d'ordre l
i_l, k_l	fonctions de Bessel sphériques modifiées d'ordre l , de première, et de deuxième, espèce
vp	distribution valeur principale de Cauchy

Chapitre 1

Introduction

Dans l'Univers, la grande majorité de la matière ne se présente pas sous l'une des trois formes : solide, liquide ou gaz, qui composent notre environnement quotidien, mais dans un autre état, appelé plasma. Le chiffre souvent avancé, est que plus de 99% de la matière visible constituant notre Univers est dans un état de plasma. Notre système solaire n'échappe pas à cette observation, et ceci, en grande partie à cause du Soleil, qui concentre la grande majorité de la masse de notre système, et est presque intégralement dans l'état de plasma.

Les plasmas peuvent être de natures très diverses en fonction des températures, densités et rayonnements considérés. Par exemple, sur Terre, on rencontre un plasma en haute altitude, là où les rayons cosmiques et les photons les plus énergétiques du Soleil interagissent avec la haute atmosphère très peu dense. Episodiquement, mais de manière plus visible, c'est un plasma peu dense qui illumine le ciel lors des aurores boréales. A l'opposé, au cœur des étoiles, lieu de la fusion thermonucléaire, on trouve un plasma particulièrement chaud et dense. La température peut y atteindre plusieurs centaines de millions de degrés et les densités rencontrées dépasser de plusieurs ordres de grandeur la densité des solides sur Terre. A titre d'illustration, on reporte sur la figure (1.0.1) les domaines d'existence de quelques plasmas naturels et de plasmas artificiels, produits sur Terre.

Depuis quelques décennies l'étude des plasmas connaît un essor important. Le développement de cette physique est en partie tiré par le projet de domestiquer dans des plasmas produits sur Terre, la fusion thermonucléaire, source de l'énergie des étoiles. Cet enjeu majeur pour la production d'énergie à l'échelle mondiale est une des alternatives envisagées aux énergies fossiles : pétrole, gaz, ou combustible nucléaire. Le processus envisagé consiste à faire fusionner deux isotopes de l'hydrogène : le Deutérium ^2H et le Tritium ^3H , donnant un noyau d'Hélium et un neutron.



La récupération de l'énergie cinétique des produits de fusion doit alors permettre à la fois d'entretenir la réaction, et d'obtenir un gain énergétique vis-à-vis du coût de production.

Cet objectif ambitieux se construit autour de grands dispositifs expérimentaux tels que ITER, le NIF, le Laser Mégajoule, ou encore les dispositifs Z-pinch. A l'image de la variété des plasmas, plusieurs stratégies différentes sont étudiées dans ces expériences. ITER et d'autres Tokamak tentent de réaliser la fusion par confinement magnétique, dans des plasmas de faible densité et forte température. La seconde piste étudiée est la fusion par confinement inertiel (FCI). Une cible solide est fortement comprimée, par exemple, suite à l'interaction de la cible avec un train d'impulsions laser, créant un plasma de forte densité et de forte température.

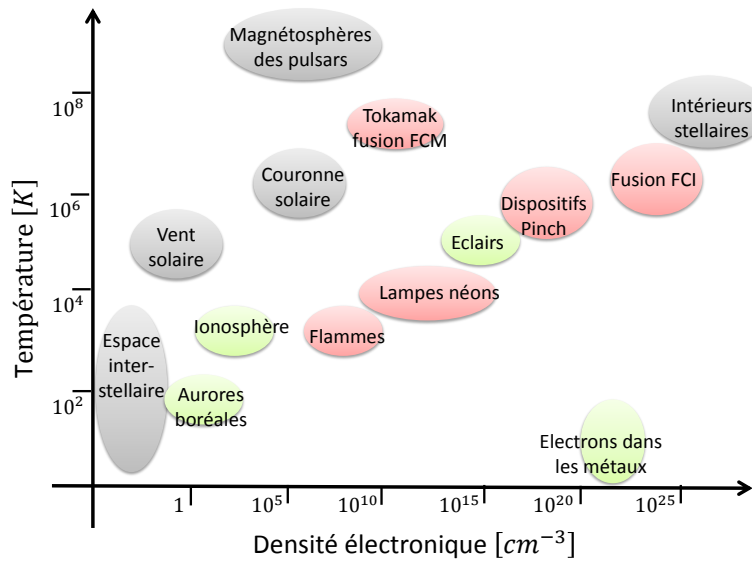


FIGURE 1.0.1 : Températures et densités caractéristiques de différents plasmas. Les régions vertes correspondent à des plasmas naturellement présents sur Terre, les rouges, à quelques plasmas artificiels, et les grises, à certains plasmas astrophysiques. On représente également le domaine pour les électrons dans les métaux. Pour plus de précision, voir par exemple [Rax 05, Delcroix 94].

Les plasmas sont également impliqués dans d'autres projets de pointe que la production d'énergie. Ils sont de plus en plus présents dans les dispositifs expérimentaux et industriels, dans des domaines aussi variés que les nanotechnologies, le traitement des surfaces, ou encore la médecine. Par exemple, dans le spatial, les propulseurs plasmas sont considérés comme la meilleure alternative pour les vols longue durée, grâce à la vitesse élevée des particules éjectées. Les plasmas sont également étudiés pour servir d'accélérateurs de particules pour la science ou la médecine. Ils sont aussi développés pour servir de source de rayonnement, dans les domaines X et UV , pour permettre de sonder la matière à de très petites échelles.

1.1 Approches théoriques en physique des plasmas denses

Afin d'interpréter au mieux les expériences impliquant les plasmas et d'en acquérir une compréhension plus approfondie, leur modélisation théorique est indispensable. Cependant, plusieurs difficultés majeures se posent dans cette étude théorique. En premier lieu, un plasma est constitué de nombreux ions et de nombreux électrons. Sa modélisation est donc typiquement un problème à N -corps.

Dans le cadre de l'étude présentée dans ce manuscrit, nous nous intéressons aux propriétés radiatives de la matière à haute densité d'énergie (MHDE), typiquement, au-delà de $10^{11} J/m^3$. Plus spécifiquement, nous considérons un plasma où la densité ionique et les conditions de température font que les ions sont seulement partiellement ionisés. En conséquence, dans l'étude de l'interaction rayonnement plasma, il existe un couplage important entre les niveaux quantiques disponibles au voisinage des ions, et les électrons libres. Il est alors indispensable d'adopter un

traitement quantique, au minimum pour les niveaux électroniques liés aux ions, voire pour les électrons libres, dits électrons du continuum.

Ce régime inclut, entre autres, celui de la matière dense et tiède WDM (Warm Dense Matter), correspondant à des densités ioniques de l'ordre de 0.1 à 10 fois celles des solides, et à des températures de quelques électron-volt à quelques dizaines d'électron-volt. La modélisation des propriétés radiatives des plasmas denses est de première importance pour le calcul des opacités, nécessaires en astrophysique, pour l'étude des équilibres stellaires, ou encore, pour la FCI.

Le plasma dense peut être vu comme une collection de nombreux centres ioniques, et un ensemble d'électrons au comportement quantique complexe. Parmi les difficultés, il s'agit d'inclure dans le modèle les électrons du continuum et leur interaction avec le rayonnement ; en effet, ces électrons sont délocalisés dans l'ensemble du plasma et ne sont donc pas directement attribuables à un unique centre ionique particulier. Dans l'étude théorique des propriétés radiatives des plasmas dans le régime MHDE, on distingue usuellement deux familles d'approches. Dans le premier cas, il s'agit des approches détaillées de la structure atomique, et dans le second, des approches de type atome-moyen.

Approches détaillées de la structure atomique

Les approches détaillées de la structure atomique, tentent de décrire les différents ions présents dans le plasma. Pour cela, ces approches visent avant tout à déterminer l'énergie et la fonction d'onde multi-électronique de chaque type d'ion du plasma. En raison de leur aspect détaillé, un grand nombre de niveaux électroniques, et donc un grand nombre d'ions possibles, peuvent intervenir dans ces approches. Dans la littérature, différents degrés de description sont alors adoptés permettant de réduire le niveau de détails : approches en terme de configuration, supra-configuration...

L'objet central des approches détaillées est la fonction d'onde des N électrons liés à un ion donné, très souvent les fonctions d'onde des électrons du continuum n'interviennent pas dans la détermination de cette fonction d'onde multi-électronique, ou alors interviennent en nombre très limité. Cette incohérence entre le traitement des électrons liés et des électrons libres, peut avoir pour conséquence, par exemple, d'introduire des discontinuités dans le calcul de l'équation d'état (cf. [Blenski 95]) et entre les spectres de photo-extinction obtenus de part et d'autre d'un seuil d'ionisation.

Approches de l'atome-moyen

La seconde famille de méthodes utilisées en physique atomique des plasmas denses rassemble les approches dites de l'atome-moyen. Ces approches visent à définir une moyenne d'atome permettant de modéliser les propriétés de l'ensemble du plasma. Ces modèles sont généralement utilisés pour déterminer les équations d'état dans la matière dense, ou comme point de départ par certains calculs détaillés de la structure atomique.

Un aspect intéressant de l'approche de l'atome-moyen est la grande cohérence qu'autorise son cadre. En effet, sur la base de quelques hypothèses initiales, un modèle de structure atomique peut être obtenue de manière auto-cohérente et variationnelle (cf. chap. 2 et [Blenski 13]). En particulier, le cadre de travail de l'atome-moyen, rend possible le traitement des électrons liés et libres dans un même formalisme quantique.

Pour les travaux présentés dans ce manuscrit, le cadre retenu est celui de l'atome-moyen, tout particulièrement adapté à la description de la matière dense et corrélée, comme dans le cas du régime WDM.

1.2 Objectif - plan

L'étude de l'interaction rayonnement-plasma, qui est l'objet central de ce manuscrit, revêt un intérêt particulier pour différentes branches de la physique. Par exemple, en astrophysique, le calcul des opacités (cf. par exemple [Armstrong 72]) permet d'évaluer la quantité d'énergie déposée dans les différentes couches d'une étoile et par suite sa structuration interne.

A partir du calcul de l'atome-moyen à l'équilibre thermodynamique local (ETL), il est possible d'évaluer l'opacité du plasma en calculant la réponse de l'atome-moyen à la présence d'un champ dynamique extérieure qui le perturbe. Cette étude est usuellement effectuée en supposant que chaque orbitale électronique répond directement à la présence du champ perturbateur, on parle alors de réponse des particules indépendantes. Néanmoins, cette approximation ne prend pas en compte l'aspect collectif de la réponse multi-électronique, comme par exemple, l'écrantage du champ perturbateur par certaines orbitales, c'est-à-dire, la polarisation dynamique du plasma.

Dans l'étude [Zangwill 80], une approche allant au-delà de la réponse des particules indépendantes, a été proposée pour l'étude de la photo-absorption dans les gaz rares. Cette approche de type RPA, qualifiée d'auto-cohérente, a permis d'inclure de manière relativement simple, les effets collectifs de polarisation dynamique, et s'est révélée capable de retrouver les spectres expérimentaux, dans le cas de systèmes atomiques isolés correspondant aux gaz rares.

L'objectif du travail présenté dans ce qui suit, est la généralisation de l'étude de photo-extinction de la référence [Zangwill 80], à l'étude de la réponse des plasmas quantiques. Dans ce manuscrit, nous nous proposons d'aller au-delà de l'approximation des particules indépendantes, en calculant la réponse dynamique et auto-cohérente de l'atome-moyen, ce qui inclut la réponse du continuum électronique.

Dans le cas d'un plasma, le traitement du continuum s'avère problématique, en raison entre autres de la difficulté d'attribuer les électrons libres, délocalisés dans le plasma, à un centre ionique particulier. Ce problème, à la fois théorique et technique, se pose aussi bien pour le calcul de l'atome-moyen à l'équilibre, que dans le calcul des processus radiatifs.

Dans l'état actuel de la technique, les densités d'énergie atteignables auprès des grands dispositifs expérimentaux sont insuffisantes pour permettre d'atteindre l'ETL de manière contrôlée pour des densités proches de celles des solides. En conséquence, il n'y a pratiquement pas de mesures directes, plus fiables, dans le régime correspondant à notre domaine d'étude. En l'absence d'expérience déterminante, l'accent est mis dans ce qui suit sur les aspects théoriques et sur l'implémentation numérique.

Nous commençons par rappeler brièvement, dans le chapitre 2, le cadre théorique de la fonctionnelle de la densité (DFT), et comment les différents modèles d'atome-moyen qui se sont succédé ont incorporé le formalisme DFT afin de modéliser un plasma à l'ETL. Nous présentons en particulier deux modèles d'atome-moyen que nous utiliserons dans nos calculs de photo-absorption. Ces deux modèles peuvent être dérivés d'un principe variationnel, et traitent l'ensemble des électrons du plasma dans un même formalisme [Blenski 13]. Le premier modèle, semi-classique, est l'atome-moyen de Thomas-Fermi (TFAA) [Feynman 49]. Le second modèle, quantique, est l'atome-moyen variationnel quantique (VAAQP) [Blenski 07a, Blenski 07b, Piron 11].

Dans le chapitre 3, nous présentons un premier modèle, semi-classique, de réponse dynamique et auto-cohérente d'un plasma. Ce modèle est fondé sur la réponse de l'atome de Thomas-Fermi obtenue via l'hydrodynamique classique de Bloch. Nous dérivons, et vérifions dans nos calculs,

une règle de somme [Caizergues 14], qui permet d'évaluer le dipôle atomique à partir des grandeurs induites, dans un volume restreint à proximité de l'ion central. Sur la base de cette règle de somme, également obtenue dans une approche quantique [Blenski 06], nous identifions formellement deux contributions à la photo-absorption : une de type particules indépendantes, et l'autre de type réponse collective. Nous analysons le poids relatif de ces contributions et concluons quant au rôle du traitement auto-cohérent et des effets collectifs.

Ensuite, dans le chapitre 4, nous présentons une théorie de réponse dynamique et auto-cohérente d'un atome dans un plasma quantique [Blenski 06], qui permet d'étudier la réponse du modèle VAAQP. Nous abordons le calcul des sections-efficaces de photo-absorption, pour un atome immergé dans un plasma, dans le cas de l'approximation des particules indépendantes, et dans le cas de l'approche auto-cohérente. Pour cela, nous appliquons un changement de variable qui rend possible le calcul numérique de la réponse auto-cohérente du continuum. Dans le cas quantique, nous revenons sur la règle de somme pour le dipôle atomique en présentant la dérivation originelle [Blenski 06].

Dans le chapitre 5, nous présentons les méthodes numériques qu'il a fallu mettre en œuvre pour implémenter le modèle de réponse quantique du chapitre 4. En particulier, nous discutons l'influence de la réponse auto-cohérente du continuum sur le calcul de la réponse dynamique des électrons du plasma, et la nécessité d'adapter les méthodes de la littérature, développées pour les systèmes atomiques isolés. Nous présentons également le développement spécifique à employer pour traiter le cas des transitions libre→lié, que nous qualifions de résonance.

Le dernier chapitre 6 est consacré aux premiers résultats numériques de l'implémentation de la réponse dynamique auto-cohérente d'un plasma quantique, des chapitres 4 et 5. Nous commençons par étudier le cas particulier des gaz rares, de la référence [Zangwill 80], lorsque le système atomique est isolé. Puis, dans le cas d'un atome dans un plasma, nous revenons sur l'expression de la règle de somme, et discutons son utilité dans la vérification numérique du calcul auto-cohérent. Nous terminons par présenter quelques calculs de sections-efficaces de photo-extinction, en évaluant les contributions au-delà de la réponse des particules indépendantes, c'est-à-dire, les effets collectifs.

Nous revenons ensuite sur les conclusions de ce travail et les perspectives qu'il ouvre désormais.

Chapitre 2

Théorie d'un plasma à l'équilibre : atome-moyen

Résumé

Nous rappelons le concept d'atome-moyen qui permet de modéliser la matière dense et énergétique. Ce chapitre regroupe les développements successifs qui ont permis de formuler l'approche de l'atome-moyen d'une manière plus consistante. Nous commençons par présenter le premier modèle d'atome dans la matière dense : l'atome de Thomas-Fermi, et revenons sur son interprétation en terme d'atome-moyen dans un plasma.

Puis, nous présentons brièvement le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet de décrire, en terme de densité et de potentiel électrostatique, les systèmes finis de fermions en interaction coulombienne. Nous rappelons comment cette description procure un cadre auto-cohérent et variationnel, pour ces systèmes d'extension finie.

Ensuite, nous analysons comment les différents modèles quantiques d'atomes dans la matière, ont progressivement adopté un traitement de type DFT, en tentant d'adapter ce formalisme au cas spécifique d'un atome dans un plasma, c'est-à-dire, pour un milieu d'extension infinie. Nous terminons avec l'atome-moyen VAAQP, qui propose une modélisation quantique auto-cohérente et variationnelle d'un atome dans un plasma, avec un même traitement pour les électrons liés et libres.

Les modèles d'atome-moyen présentés dans cette section sont tous développés à l'"équilibre", plus spécifiquement, à l'ETL. Dans les chapitres qui suivent, nous étudions la réponse de certains de ces modèles, lorsqu'une perturbation dynamique extérieure est présente. Nous commençons dans le prochain chapitre par la réponse de l'atome de Thomas-Fermi, afin de tirer quelques conclusions utiles pour aborder ensuite la réponse du modèle quantique VAAQP, ce qui sera l'objet du reste de ce manuscrit.

2.1 Concept d'atome-moyen dans un plasma

La résolution d'un problème à N-corps, impliquée dans la modélisation d'un plasma, est particulièrement complexe. Sans spécification, au-delà de trois corps, il devient nécessaire de recourir à des approximations. Une première direction, permettant de simplifier le problème, repose sur la différence de masse entre noyaux et électrons. Les noyaux sont composés d'au minimum un nucléon, la masse d'un nucléon correspondant environ à 2000 fois la masse d'un électron. Cette différence de masse se traduit par une différence de dynamique entre ions et électrons, les ions devant être nettement moins mobiles que les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer [Born 27] consiste alors à négliger la dynamique ionique, en première approximation. Sous cette hypothèse, à un instant donné, les ions sont considérés immobiles, créant un potentiel électrostatique $U(\mathbf{r})$, dans lequel évoluent les électrons. Dans la limite d'une description non-relativiste, l'Hamiltonien correspondant au système multi-électronique s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - eU(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1.1)$$

où m est la masse, et $-e$ la charge, de l'électron ; les deux sommations sont effectuées sur l'ensemble des électrons du système étudié, et $p = i\hbar\nabla$ est l'opérateur impulsion. Dans la formule (2.1.1), et dans tout ce manuscrit, nous convenons de définir le signe des potentiels électriques avec un signe $(-)$. De cette façon, les potentiels électrostatiques, comme U , seront de signe positif à proximité des noyaux.

En fonction de la situation physique considérée, U peut prendre différentes formes. Par exemple, en physique du solide, U est créé par le réseau cristallin, périodique dans la limite d'une température nulle. La résolution peut alors s'effectuer dans une maille du réseau en appliquant des conditions aux bords adaptées. Ce problème est généralement traité dans l'espace réciproque. Un potentiel statique extérieur peut également être inclus dans U , comme imposé par exemple dans une expérience de confinement.

En physique des plasmas, il n'y a pas de structure périodique comme en physique du solide. La première question qui se pose est la modélisation du potentiel extérieur U . Ce potentiel dépend des positions des nombreux ions, qui, de plus, peuvent être de numéro atomique différent.

La plupart des approches détaillées de la structure atomique considèrent qu'au voisinage d'un ion, le potentiel créé par les autres ions du plasma est négligeable devant le potentiel central. Cette hypothèse s'avère valable pour des plasmas de faible densité [Belkhiri 13] ou pour l'étude de la photo-absorption dans les régions du spectre dominées par les transitions entre états liés profonds, peu impactés par l'environnement plasma. Il suffit alors d'étudier chaque configuration électronique isolée présente dans le plasma, puis de pondérer par sa probabilité de présence, pour obtenir les propriétés du plasma. Cependant, lorsque la densité est plus élevée, il devient nécessaire de tenir compte de l'environnement plasma autour de chaque ion (cf. par exemple [Pain 03]).

L'inclusion exacte de l'environnement plasma dans le voisinage de chaque ion est une tâche ardue (voire impossible), d'autant plus qu'il n'y a aucune raison pour que deux ions présentant la même configuration électronique aient le même environnement. Plutôt que de décrire l'ensemble des configurations électroniques présentes dans le plasma, les approches de type atome-moyen proposent de considérer un unique ion central et le milieu l'environnant, dans une vision moyennée. Ces approches tentent de construire une structure atomique moyenne, appelée

atome-moyen, représentative des propriétés du plasma, dans son ensemble.

Dans cette description, l'influence sur l'ion central, des ions non centraux, écrantés partiellement par les électrons du plasma, est ressentie en moyenne par un potentiel effectif U_{eff} . En prenant pour origine des coordonnées l'ion central, le potentiel extérieur dans lequel évoluent les électrons s'écrit :

$$U(\mathbf{r}) = \frac{Ze}{r} + U_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2.1.2)$$

Lorsque le plasma étudié ne comporte qu'un seul type d'élément atomique Z , l'atome-moyen ainsi obtenu peut être considéré comme représentatif du plasma. En effet, chaque ion du plasma est alors assimilable, en moyenne, à l'atome-moyen, et les propriétés moyennes du plasma sont alors directement obtenues à partir de cet atome-moyen et de la densité ionique n_i .

L'évaluation de l'environnement plasma, même en moyenne, est trop complexe, il faut alors supposer une forme pour U_{eff} . Puisque dans un plasma aucune direction n'est privilégiée en moyenne, l'hypothèse de la symétrie sphérique $U_{eff}(r)$ semble s'imposer. Dans la quasi-exclusivité des modèles d'atome-moyen, une forme de cavité sphérique est supposée pour U_{eff} . La pertinence de cette modélisation peut être évaluée à l'aide du paramètre de couplage Γ , rapport de l'énergie potentielle d'interaction entre ions voisins et de leur énergie cinétique. Si $2R$ est la distance entre deux ions voisins, et Z^* leur charge effective, le rapport entre ces deux énergies peut être évalué par :

$$\Gamma = \frac{E_p}{E_c} = \frac{Z^{*2}e^2}{Rk_B T} \quad (2.1.3)$$

Dans le cas des régimes modérément couplés, pour $\Gamma \gtrsim 1$, l'hypothèse de la cavité sphérique est une bonne approximation selon l'étude de la référence [Gilles 07].

Avantages

Les approximations effectuées dans le cadre de l'atome-moyen ont l'avantage de simplifier grandement la détermination des propriétés de l'atome en comparaison des approches détaillées de la structure atomique. Il suffit de déterminer un seul atome, de plus, la complexité et le coût des calculs impliqués sont également drastiquement réduits. Du point de vue de la physique, la prise en compte de l'environnement plasma, dès la définition, permet aux méthodes d'atome-moyen d'être plus appropriées pour le calcul des équations d'état, particulièrement en milieu dense. L'autre raison qui favorise le cadre de l'atome-moyen, pour l'étude des équations d'état, est la possibilité de traiter tous les électrons liés et libres dans un même formalisme quantique (cf. les modèles AJCI et VAAQP présentés dans ce chapitre). L'application d'un formalisme cohérent entre les électrons liés et libres permet de garantir la continuité des observables, comme la pression ou le spectre de photo-absorption de part et d'autre d'un seuil d'ionisation, comme abordé dans les références [Blenski 95, Blenski 13].

En plus de permettre l'étude des plasmas denses, les modèles d'atome-moyen peuvent s'avérer très utiles pour certaines approches détaillées de la structure atomique, dans le choix des configurations électroniques. L'énergie des configurations peut être estimée à partir des orbitales de l'atome-moyen et de leurs énergies (cf. par exemple [Pain 02]). En permettant d'évaluer rapidement l'énergie d'une configuration, l'atome-moyen permet d'éliminer les configurations les plus énergétiques et ainsi de réduire considérablement le temps de calcul pour les approches détaillées.

2.2 L'atome-moyen de Thomas-Fermi (TFAA)

2.2.1 Modèle de l'atome de Thomas-Fermi

Le premier modèle d'atome dans la matière, à température non nulle, à avoir été développé est le modèle semi-classique de l'atome de Thomas-Fermi [Feynman 49]. Dans ce modèle la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est obtenue sans recourir à la notion d'orbitales électroniques individuelles. Pour déterminer la densité, on suppose que les électrons constituent localement un gaz quantique de fermions, parfait et idéal, c'est-à-dire sans interactions. Ainsi, les électrons sont supposés suivre en chaque position \mathbf{r} , la statistique quantique de Fermi-Dirac, valable normalement pour un gaz infini et homogène, mais avec un potentiel chimique local $\mu(\mathbf{r}) = \mu_0 + eV(\mathbf{r})$ variant dans l'espace. Pour un potentiel chimique donné μ_0 , la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est alors uniquement fonction de la valeur locale du potentiel électrostatique $V(\mathbf{r})$ selon :

$$n(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{d\mathbf{p}}{h^3} \frac{1}{\exp\left(\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu_0 - eV(\mathbf{r})\right)\right) + 1} \quad (2.2.1)$$

Cette approximation largement utilisée dans la littérature (en physique comme en chimie) est l'hypothèse de Thomas-Fermi [Thomas 27, Fermi 27].

Pour modéliser le milieu dense, les auteurs de la référence [Feynman 49] reprennent l'idée de la sphère de Wigner-Seitz [Slater 35], introduite en physique du solide pour approximer le réseau cristallin quasi-périodique d'un métal à température nulle (cf. figure 2.2.1). L'ion au centre de la sphère est considéré ponctuel et le rayon de la sphère r_{WS} est alors relié à la densité ionique n_i en imposant que tous les ions occupent le même volume :

$$n_i = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_{WS}^3} \quad (2.2.2)$$

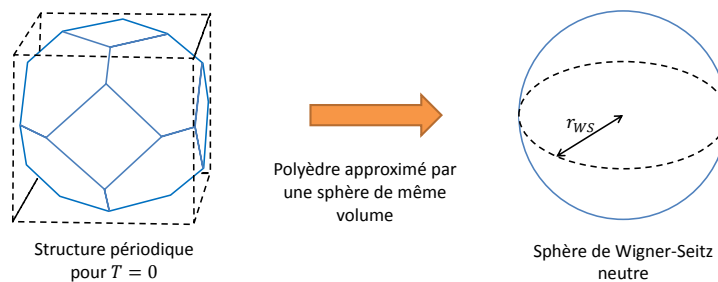


FIGURE 2.2.1 : Modélisation du milieu dense dans l'approche de l'atome de Thomas-Fermi, d'après la référence [Slater 35].

L'atome de Thomas-Fermi est restreint à l'intérieur de la sphère en imposant la neutralité à l'intérieur de celle-ci. On peut alors interpréter la matière comme étant formée d'une juxtaposition de tels atomes, et l'atome de Thomas-Fermi est alors un des nombreux atomes identiques constituant le milieu dense.

En plus de la relation du gaz de Fermi (2.2.1), la densité électronique et le potentiel électrostatique doivent également vérifier l'équation de Poisson et les conditions aux limites :

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 4\pi en(\mathbf{r}) \quad (2.2.3)$$

$$V(r \rightarrow 0) = \frac{Ze}{r}, \quad V(r_{WS}) = 0, \quad \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=R_{WS}} = 0 \quad (2.2.4)$$

où les conditions aux limites sont imposées à l'origine par la charge de l'ion central, et à la surface de la sphère par la condition de neutralité. La densité électronique $n(\mathbf{r})$ et le potentiel électrostatique $V(\mathbf{r})$ vérifient alors un système auto-cohérent. L'intégration numérique (cf. [Latter 55]) est effectuée, avec une valeur d'essai du potentiel chimique, depuis le rayon de Wigner-Seitz, vers l'origine. On recherche alors par itération le potentiel chimique permettant de vérifier la condition imposée au niveau de la limite $r \rightarrow 0$ et donc la condition de neutralité de la sphère. Dans ce modèle, le choix des trois paramètres $\{Z, T, n_i\}$ définit la situation physique étudiée de manière unique.

Equations radiales

L'atome de Thomas-Fermi a été largement utilisé, en particulier en raison de sa simplicité. La densité électronique et le potentiel électrostatique suivent la symétrie sphérique de la sphère de Wigner-Seitz. Les équations auto-cohérentes (2.2.1, 2.2.3) se ramènent ainsi à l'étude d'une équation différentielle radiale sur le potentiel électrostatique. La densité électronique, localement reliée au potentiel, est ensuite obtenue par l'équation du gaz de Fermi.

$$\frac{d^2}{dr^2} (rV(r)) = \frac{2e}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2 \beta} \right)^{3/2} r F_{1/2}(\beta(\mu_0 + eV(r))) \quad (2.2.5)$$

$$n(r) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2 \beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(\beta(\mu_0 + eV(r))) \quad (2.2.6)$$

où $F_{1/2}$ est l'intégrale de Fermi-Dirac, correspondant à l'intégrale de Fermi de paramètre $k = 1/2$:

$$F_k(z) = \int_0^\infty \frac{x^k}{e^{(x-z)} + 1} dx \quad (2.2.7)$$

avec la relation $F'_k(z) = kF_{k-1}(z)$ pour $m > 0$ (cf. [McDougall 38]) qui s'avère utile pour réexprimer les dérivées en terme d'intégrale de Fermi, implémentées dans la littérature. On pourra obtenir un aperçu des intégrales de Fermi les plus courantes en consultant la référence [Nikiforov 05], chapitre 1. Pour une représentation schématique de l'atome de Thomas-Fermi, on pourra se reporter à la figure 2.2.2.

Cas à température nulle

Le cas à température nulle a été largement abordé dans la littérature, en particulier en physique du solide. En effet, dans cette limite, l'évaluation de l'intégrale de Fermi-Dirac peut être simplifiée par la relation $F_{1/2}(z \rightarrow \infty) \approx \frac{2}{3}z^{3/2}$, ce qui a permis d'effectuer davantage d'études analytiques, au début du développement de la théorie, lorsque l'utilisation des ordinateurs n'était pas aussi répandue qu'aujourd'hui. Dans la limite d'une température nulle, l'équation (2.2.5) est connue comme étant l'équation de Thomas-Fermi :

$$\frac{d^2 (rV)}{dr^2} = \frac{4e}{3\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(rV)^{3/2}}{r^{1/2}} \quad (2.2.8)$$

On la rencontre plus souvent exprimée en unité Thomas-Fermi [ISHIKAWA 98b], le facteur pour le membre de droite est alors absent.

Les unités Thomas-Fermi sont définies d'après une propriété importante du modèle, qui peut être identifiée dans l'équation différentielle (2.2.5), ainsi que dans ses conditions aux limites. Dans ces équations, il est possible de faire intervenir la charge nucléaire Z uniquement en association avec les autres grandeurs, renormalisées selon :

$$TZ^{-4/3}, nZ^{-2}, VZ^{-4/3}, rZ^{1/3} \quad (2.2.9)$$

Grâce à cette propriété, un calcul effectué avec un Z donné permet de déduire les résultats correspondants pour tous les autres éléments, quel que soit leur numéro atomique. Cette propriété de loi d'échelle en Z est dénommée comme étant l'universalité du modèle de Thomas-Fermi. Cette facilité de généralisation à tous les éléments est une autre raison du large emploi de ce modèle. On pourra trouver une des premières études approfondies de l'atome de Thomas-Fermi dans la référence [Latter 55].

Extension : l'atome de Thomas-Fermi-Dirac

L'approximation du gaz de Fermi idéal est un peu réductrice, certains effets quantiques, comme l'interaction d'échange ou les corrélations électroniques, ne sont pas pris en compte par cette description. Dirac a alors proposé, dans la référence [Dirac 30], d'inclure les effets de l'interaction d'échange dans la même approche que l'hypothèse de Thomas-Fermi [Thomas 27, Fermi 27]. La contribution de l'interaction d'échange est alors évaluée à partir de la valeur locale de la densité $n(\mathbf{r})$ selon la description d'un gaz homogène de densité $n(\mathbf{r})$ (cf. (2.3.25)). Il faut alors distinguer les contributions coulombiennes V_{el} et les contributions de l'échange V_x dans les équations (2.2.1, 2.2.3) :

$$\nabla^2 V_{el}(\mathbf{r}) = 4\pi en(\mathbf{r}) \quad (2.2.10)$$

$$n(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{d\mathbf{p}}{h^3} \frac{1}{\exp\left(\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu_0 - eV_{el}(\mathbf{r}) + V_x(n(\mathbf{r}))\right)\right) + 1} \quad (2.2.11)$$

Cette approche locale des effets de l'interaction d'échange préfigure la méthode LDA, plus aboutie, que nous présentons dans ce chapitre (cf. sec. 2.3.3). En comparaison de l'atome de Thomas-Fermi, on peut remarquer que la prise en compte de l'effet quantique de l'interaction d'échange cause la perte de la propriété en loi d'échelle (2.2.9) pour le modèle de Thomas-Fermi-Dirac.

2.2.2 Ré-interprétation en terme d'atome-moyen

L'atome de Thomas Fermi a été précurseur pour les modèles d'atome-moyen qui ont suivi. Par exemple, la forme de la sphère de Wigner-Seitz a été reprise par tous les autres modèles d'atome-moyen que nous rencontrerons dans la suite. Néanmoins, une réinterprétation préalable a dû être effectuée pour rendre cette sphère et le modèle de Thomas-Fermi, pertinents pour l'étude des plasmas.

Le point de départ de cette réinterprétation est le constat qu'au bord de la sphère de Wigner-Seitz la densité électronique est non nulle. Pour définir un milieu continu, l'auteur de la référence [Lieberman 79] propose donc de considérer qu'en dehors de la sphère se trouve un jellium de densité constante $n_j = n(r_{WS})$, nécessairement alors neutralisé par une densité de charge constante et opposée en dehors de la sphère de Wigner-Seitz $\rho_i(r) = n_j e \Theta(r - r_{WS})$. Cette densité de

charge positive ρ_i doit logiquement représenter l'influence effective, l'influence moyenne, des ions non-centraux, écrantés en partie par les électrons du milieu continu. Par cette interprétation, l'atome de Thomas-Fermi n'est plus seulement un atome isolé, dont la juxtaposition d'atomes semblables constitue le milieu modélisé. Il s'agit d'un atome immergé dans la matière, avec une modélisation de l'influence des autres centres ioniques, effectuée en moyenne par la densité de charge positive ρ_i . Cette interprétation permet de considérer l'atome de Thomas-Fermi comme le premier modèle d'atome-moyen dans un plasma apparu dans la littérature, même si ce terme n'était pas encore employé lors de sa première apparition. Dans la suite de ce manuscrit, nous désignerons ce modèle par l'abréviation TFAA (Thomas-Fermi Average-Atom).

2.2.3 Impureté de Thomas-Fermi (TFIJ)

Dans le chapitre 3, nous présentons une théorie semi-classique permettant d'aborder la réponse linéaire de l'atome de Thomas-Fermi à une perturbation par un champ diélectrique. A cette occasion, nous serons amenés à utiliser également un autre modèle, très similaire au modèle TFAA, pour lequel cette étude de réponse a déjà été effectuée [ISHIKAWA 98b].

Dans ce second modèle, une impureté neutre, composée d'un ion central et de ses Z électrons, est immergée dans un jellium régi par l'hypothèse de Thomas-Fermi; nous désignerons donc ce modèle par l'abréviation TFIJ (Thomas-Fermi Impurity in Jellium). Le jellium homogène et neutre présente, loin de l'ion central, une densité électronique $n_j = n(r \rightarrow \infty)$, et une charge ionique effective $\rho_i = n_j e$, constante. Dans ce modèle, la neutralisation de la charge nucléaire centrale Ze n'est plus assurée à l'intérieur de la sphère de Wigner-Seitz, comme pour le modèle TFAA, mais dans tout l'espace. Pour obtenir uniquement le potentiel électrostatique correspondant à l'ion central et aux électrons qui lui sont liés, il faut soustraire la composante homogène infinie du jellium. L'équation différentielle s'écrit donc dans ce cas :

$$\frac{d^2}{dr^2}(rV) = \frac{2e}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2 \beta} \right)^{3/2} r \left(F_{1/2}(\beta(\mu_0 + eV)) - F_{1/2}(\beta\mu_0) \right) \quad (2.2.12)$$

Dans le modèle TFIJ, la neutralité étant assurée dans tout l'espace, les conditions aux limites (2.2.4) sur le potentiel électrostatique deviennent :

$$V(r \rightarrow 0) = \frac{Ze}{r}, V(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.2.13)$$

Loin de l'ion central, V décroît exponentiellement; la distance caractéristique de cette décroissance est le rayon de Thomas-Fermi r_{TF} :

$$V(r \rightarrow \infty) \propto e^{-r/r_{TF}} \quad (2.2.14)$$

$$\frac{1}{r_{TF}^2} = \frac{2e^2}{\pi\sqrt{\beta}} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} F'_{1/2}(\beta\mu_0) \quad (2.2.15)$$

On utilise alors cette condition initiale exponentielle pour V à partir d'un point suffisamment éloigné $r = r_\infty$, puis on applique le même schéma [Latter 55], et la même procédure numérique sur μ_0 , que pour le modèle TFAA pour parvenir à la convergence numérique.

2.2.4 Impureté dans le jellium vs Atome-moyen

Contrairement au modèle TFAA, dans le modèle TFIJ la densité ionique n_i n'est pas un paramètre de base (cf. fig. 2.2.2), son rôle est remplacé par la densité imposée du jellium n_j . Le

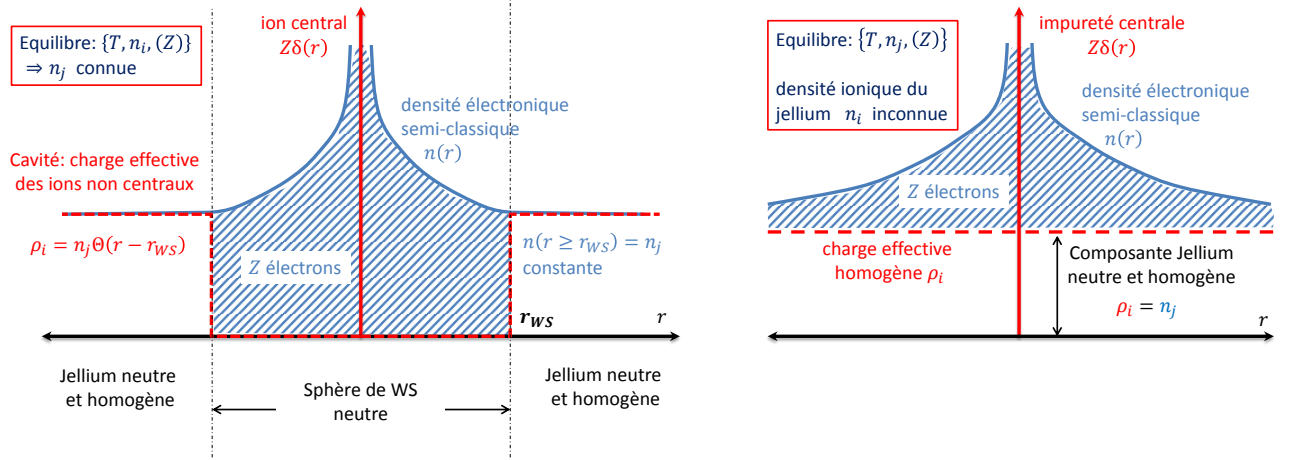


FIGURE 2.2.2 : Schémas respectifs de l'atome-moyen de Thomas Fermi (TFAA), à gauche, et de l'impureté de Thomas-Fermi dans un jellium (TFIJ), à droite.

choix des trois paramètres $\{Z, T, n_j\}$ définit alors la situation physique étudiée, et l'utilisation de la loi d'échelle en Z permet de nouveau de réduire le nombre de cas atomiques à considérer.

Il est néanmoins possible de définir une densité ionique n_i pour le modèle TFIJ, à la condition de choisir un critère arbitraire pour différencier les électrons liés et libres dans la densité électronique totale, et de relier la densité du jellium et la densité ionique par la définition d'un degré d'ionisation Z^* . Par exemple, on peut utiliser la valeur du potentiel chimique local pour distinguer, localement, une densité correspondant aux électrons liés $n_b(r)$ et une densité correspondant aux électrons libres $n_f(r)$ (cf. [ISHIKAWA 98b]) :

$$n_b(r) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2 \beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(\beta(\mu_0 + eV(r)), \beta eV(r)) \quad (2.2.16)$$

$$Z^* = \frac{n_j}{n_i} = \int dr 4\pi r^2 (n(r) - n_b(r) - n_j) \quad (2.2.17)$$

où $F_k(z, y)$ est l'intégrale de Fermi-Dirac incomplète d'ordre $k = 1/2$:

$$F_k(z, y) = \int_0^y \frac{x^k}{e^{(x-z)} + 1} dx \quad (2.2.18)$$

Sans cette distinction entre électrons liés et électrons libres, non justifiée et sujette à des inconsistances, le modèle TFIJ ne peut pas être considéré comme un modèle d'atome dans la matière.

En revanche pour le modèle TFAA, la densité ionique fait partie des paramètres de base, et la densité du jellium est obtenue à l'issue de la résolution numérique. La charge apparente des ions non-centraux $Z^* = n_j/n_i$ est alors obtenue sans effectuer de distinction entre les électrons liés et libres. Ce traitement cohérent entre électrons liés et libres est partagé avec le modèle d'atome-moyen quantique VAAQP, que nous présentons à la fin de ce chapitre (cf. sec. 2.5).

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Avant de présenter les modèles d'atome-moyen quantiques, nous revenons sur le cadre général dans lequel ces modèles s'inscrivent, à savoir, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT est une théorie largement répandue en physique et en chimie. Cette théorie vise à décrire les systèmes quantiques coulombiens à l'aide de la seule densité électronique n plutôt que par la fonction d'onde du système à N-corps Ψ . La grande simplification qui s'ensuit explique l'utilisation massive de cette théorie. Outre les articles fondateurs [Hohenberg 64, Kohn 65], il existe une littérature très vaste sur le sujet. Dans ce qui suit, on se contentera donc de résumer les principaux aspects en rapport avec notre étude de physique des plasmas. Plus de précisions sur le formalisme de la DFT et sur ses applications diverses pourront être obtenues en consultant, par exemple, les références [Dreizler 90, Lundqvist 83, Parr 89].

Dans cette section, suivant l'approximation de Born-Oppenheimer, un ensemble d'électrons Ψ est supposé évoluer dans un potentiel extérieur $U(\mathbf{r})$, d'extension finie, créé par les ions considérés statiques à l'instant d'étude. On considère un ensemble complet d'orbitales individuelles $\{\psi_i\}$, la densité électronique du système multi-électronique est alors :

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.3.1)$$

où $\hat{\psi}$ et $\hat{\psi}^\dagger$ sont les opérateurs de champ [Fetter 03] :

$$\hat{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r}) a_i \quad (2.3.2)$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) a_i^\dagger \quad (2.3.3)$$

et les a_i et les a_i^\dagger sont les opérateurs de destruction et de création, respectivement.

2.3.1 Approximation de Hartree

On peut relier l'origine de la DFT à l'approximation de Hartree [Hartree 28] et aux tentatives d'améliorations qui ont suivi. Si on considère un Hamiltonien multi-électronique, comme l'équation (2.1.1), il est toujours intéressant de chercher à se ramener à un Hamiltonien mono-électronique, nettement moins complexe. Ceci est réalisé dans l'approximation de Hartree en approchant l'interaction d'un électron avec les autres électrons par l'interaction de cet électron avec la densité électronique totale :

$$-eV_H(\mathbf{r}) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.3.4)$$

Ainsi, dans cette approximation, chaque fonction d'onde électronique individuelle vérifie l'équation :

$$\left[\frac{p^2}{2m} - eU(\mathbf{r}) - eV_H(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3.5)$$

et en l'absence d'interaction la densité électronique est donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3.6)$$

où un facteur 2 doit être ajouté lorsque la sommation sur les états i ne prend pas en compte la valeur du spin. L'avantage de l'approche de Hartree est double, d'une part, il suffit de déterminer les orbitales mono-électroniques, et d'autre part, on peut ensuite déterminer la densité, puis le potentiel de Hartree V_H , avec ces orbitales individuelles, le tout dans un schéma auto-cohérent.

L'hypothèse de Hartree effectue néanmoins plusieurs approximations importantes. Tout d'abord, puisque la densité électronique totale est obtenue via la contribution de tous les électrons, le calcul de l'interaction d'un électron avec cette densité $V_H\psi_i$ comprend alors une énergie d'interaction entre cet électron et lui-même, ce problème est appelé auto-interaction. Autre problème souligné par Fock [Fock 30], le potentiel V_H ne prend pas en compte l'interaction d'échange autorisée entre électrons présentant des spins de même direction. En retirant l'énergie d'auto-interaction, et en prenant en compte l'interaction d'échange, on effectue l'approximation dite de Hartree-Fock, les orbitales électroniques individuelles vérifient alors :

$$\left[\frac{p^2}{2m} - eU(\mathbf{r}) - eV_H(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) + [\hat{V}_{x,i}\psi_i](\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3.7)$$

$$[\hat{V}_{x,i}\psi_i](\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{j/\sigma_j=\sigma_i} \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \quad (2.3.8)$$

où l'indice $j/\sigma_j = \sigma_i$ signifie que la sommation est effectuée sur les états j qui ont la même direction de spin, que l'état i .

Par rapport à l'hypothèse de Hartree, l'approximation de Hartree-Fock complexifie énormément la résolution. Il s'agit désormais de résoudre un ensemble d'équations intégrées-différentielles couplées. Malgré cette complexité, l'approximation de Hartree-Fock ne prend pas en compte toutes les interactions correspondant au dernier terme de l'Hamiltonien (2.1.1), il manque encore les corrélations entre électrons de spins opposés.

Plusieurs développements qui ont suivi ont tenté de conserver la simplicité de l'approche de Hartree en terme de densité électronique et d'électrons indépendants, tout en incorporant les effets d'échange ou de corrélations. Parmi ces développements, on signalera les méthodes dites $X\alpha$ introduites par Slater [Slater 51] qui incorporent les effets d'échange par l'ajout d'un potentiel :

$$V_x = -\alpha e^2 (3n(\mathbf{r})/\pi)^{1/3} \quad (2.3.9)$$

Les méthodes $X\alpha$ incorporent l'effet de l'échange par un traitement local (la valeur de l'échange en \mathbf{r} dépend seulement de la densité en ce point), ces méthodes préfigurent donc l'approche LDA (sec. 2.3.3). Néanmoins, ces développements étaient assez ad hoc, et il n'était alors pas encore démontré si l'équilibre pouvait être formulé à partir de la seule densité électronique. La publication de Hohenberg et Kohn [Hohenberg 64] montre que cette formulation est possible et l'article de Kohn et Sham [Kohn 65] propose une méthode pour y parvenir.

2.3.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le point de départ de la DFT sont les deux théorèmes démontrés par Hohenberg et Kohn [Hohenberg 64], pour un système fini de fermions à température nulle.

Ces théorèmes établissent que l'énergie E_G de l'état fondamental d'un système de fermions, en interaction dans un potentiel extérieur $U(\mathbf{r})$, est une unique fonctionnelle de la densité d'équilibre $n(\mathbf{r})$. Le principe variationnel de minimisation de l'énergie, revient alors à minimiser $E[n]$,

par rapport aux variations de la densité.

Le premier théorème montre que le potentiel extérieur U , défini à une constante additive près, et la densité n sont bi-univoquement reliés comme étant fonctionnelle l'un de l'autre. Ce théorème est démontré en deux étapes. Tout d'abord, un potentiel extérieur U , défini à une constante additive près, détermine entièrement l'état fondamental Ψ et la densité correspondante, n est donc bien une fonctionnelle de U .

La réciproque est établie en effectuant un raisonnement par l'absurde. Supposons que deux potentiels extérieurs U et U' , correspondant respectivement à deux états fondamentaux Ψ et Ψ' , différent de plus d'une constante, tout en étant fonctionnelle de la même densité n . Les Hamiltoniens (2.1.1) \mathcal{H} et \mathcal{H}' , correspondant respectivement à Ψ et Ψ' , diffèrent par le terme d'interaction avec le champ extérieur, respectivement $-e\hat{V}$ et $-e\hat{V}'$. D'après le principe de minimisation de l'énergie, l'état fondamental à N-corps Ψ' vérifie :

$$E' = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle = E + \langle \Psi | -e(\hat{V}' - \hat{V}) | \Psi \rangle \quad (2.3.10)$$

où l'on a admis, de plus, que l'état fondamental est non dégénéré en énergie, c'est-à-dire, qu'il n'y a pas plusieurs fonctions d'onde correspondant à l'énergie de l'état fondamental. D'après l'expression de la densité (2.3.1), on déduit :

$$E' < E - e^2 \int dr n(r) (U'(r) - U(r)) \quad (2.3.11)$$

Dans la mesure où la même densité n est supposée partagée par les deux états fondamentaux, on peut effectuer le même raisonnement en inversant le rôle de Ψ et de Ψ' , et obtenir ainsi :

$$E < E' - e^2 \int dr n(r) (U(r) - U'(r)) \quad (2.3.12)$$

On aboutit alors à la contradiction $E + E' < E + E'$, absurde, d'où l'on conclut que deux potentiels ne peuvent être fonctionnels de la même densité qu'à la condition de différer au plus d'une constante. U , défini à une constante près, est donc bien une unique fonctionnelle de n . De plus, puisque le potentiel extérieur $U[n]$ définit l'Hamiltonien du système à N-corps, la valeur de toute observable dans l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité, dont l'énergie E du système de fermions.

La relation bi-univoque, entre la densité du système dans son état fondamental et le potentiel extérieur, ne permet pas à elle seule d'obtenir la densité correspondant au potentiel extérieur. Le second théorème de Hohenberg et Kohn (cf. [Hohenberg 64]) établit que l'énergie du système dans son état fondamental, E_G , correspond au minimum de $E[n]$ lorsque les variations de la densité d'essai n sont effectuées pour un nombre constant de particules. La contrainte sur la conservation du nombre de fermions introduit donc un multiplicateur de Lagrange μ , qui correspond au potentiel chimique, il s'agit alors de résoudre l'équation :

$$\frac{\delta}{\delta n} \left(E[n] - \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = 0 \quad (2.3.13)$$

Dans l'expression de la fonctionnelle énergie à minimiser Hohenberg et Kohn identifient : l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie correspondant au terme de Hartree,

et une fonctionnelle G , qui regroupe toutes les autres contributions de l'Hamiltonien (2.1.1) non prises en compte par les deux termes précédents, soit respectivement :

$$E[n] = -e \int U(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n] \quad (2.3.14)$$

$$G[n] = \{T_s + E_{xc}\}[n] \quad (2.3.15)$$

En particulier, la fonctionnelle G comprend l'énergie cinétique des orbitales individuelles T_s et le reste de l'énergie correspondant à l'échange-corrélation E_{xc} . Puisque E et les deux premiers termes du membre de droite de l'équation (2.3.14) sont des fonctionnelles uniques de l'énergie, G doit l'être également, mais T_s et E_{xc} pris séparément ne sont a priori pas des fonctionnelles de l'énergie. $G[n]$ ne fait pas intervenir le potentiel extérieur, ni le nombre de particules, Hohenberg et Kohn qualifient donc cette fonctionnelle d'universelle. Néanmoins, on peut s'attendre à ce que l'expression de cette fonctionnelle universelle soit particulièrement complexe, d'ailleurs, à ce jour, sa détermination exacte n'a toujours pas été obtenue.

Pour que la théorie de Hohenberg et Kohn soit applicable, il était nécessaire de proposer une approximation permettant d'évaluer $G[n]$, ce qui a été réalisé par Kohn et Sham [Kohn 65] avec l'approximation de la densité locale présentée dans la section qui suit. Par ailleurs pour que l'utilisation des théorèmes de Hohenberg et Kohn ne soit pas trop restreinte, il était également nécessaire de les étendre à la description des états fondamentaux dégénérés en énergie, ce qui a été effectué par la suite (cf. par exemple [Dreizler 90]).

2.3.3 Approximation de la densité locale (LDA)

Pour appliquer la théorie de Hohenberg et Kohn il est nécessaire de pouvoir calculer la dérivée fonctionnelle de l'énergie $E[n]$ pour une densité d'essai n . Cependant la fonctionnelle universelle $G[n]$ intervenant dans l'expression de l'énergie (2.3.14) obtenue par Hohenberg et Kohn n'a pas d'expression analytique connue. Pour contourner ce problème, l'approximation développée par Kohn et Sham [Kohn 65] suppose que la densité $n(\mathbf{r})$ du système inhomogène varie suffisamment lentement pour être localement équivalente au gaz homogène de même densité. Cette approximation est dénommée comme étant l'approximation de la densité locale (Local density approximation LDA). Dans l'esprit, il s'agit d'une approximation similaire à celle effectuée par Thomas et Fermi [Thomas 27, Fermi 27] (cf. précédemment sec. 2.2), mais qui, en plus, inclut formellement les effets des interactions quantiques d'échange et de corrélation. Ainsi, si $\epsilon_{xc}(n_j)$ est l'énergie d'échange-corrélation moyenne par fermion du gaz homogène de densité n_j , l'énergie d'échange-corrélation du système inhomogène est donnée dans la description LDA par :

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.3.16)$$

On peut alors définir un potentiel d'échange-corrélation par la dérivée fonctionnelle :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.3.17)$$

A l'exception du terme d'énergie cinétique, tous les termes intervenant dans l'expression de l'énergie E du système à N-corps sont alors des fonctionnelles simples de la densité, on peut donc effectuer directement la dérivation fonctionnelle vis-à-vis de la densité pour ces termes :

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta}{\delta n} \left\{ -e \int U(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] \right\} + \frac{\delta T_s}{\delta n} \quad (2.3.18)$$

$$= -eU(\mathbf{r}) - eV_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s}{\delta n} \quad (2.3.19)$$

$$\equiv -eV(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s}{\delta n} \quad (2.3.20)$$

Ainsi, l'étude du système de fermions dans l'approche LDA, revient à étudier, dans l'approche de Hohenberg et Kohn, un système comprenant le même nombre de fermions N , mais évoluant dans le potentiel extérieur $-eV = -eU - eV_H + V_{xc}$. La densité de l'état fondamental est alors donnée à partir des N orbitales, individuelles et indépendantes, de plus basse énergie :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3.21)$$

Pour obtenir l'équation vérifiée par ces orbitales indépendantes, $\{\psi_i\}$, on réécrit la condition variationnelle (2.3.13) en ajoutant le paramètre de Lagrange pour la normalisation de chaque orbitale servant à construire la densité :

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left(E[n] - \mu N - \sum_i \lambda_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = 0 \quad (2.3.22)$$

En rappelant l'expression du terme cinétique :

$$T_s = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r} \sum_i \nabla \psi_i^* \nabla \psi_i \quad (2.3.23)$$

on conclut alors que les orbitales indépendantes vérifient une équation de Schrödinger avec le potentiel effectif V :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - eV(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \lambda_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3.24)$$

où le paramètre de Lagrange peut être assimilé à l'énergie de la fonction d'onde $E_i \equiv \lambda_i$. Les équations (2.3.24, 2.3.21, 2.3.18) constituent un système auto-cohérent qui est généralement résolu par itérations successives.

Les fonctions d'ondes individuelles indépendantes ψ_i intervenant dans l'équation de Schrödinger précédente sont appelées fonctions d'onde de Kohn-Sham. Elles ne représentent pas de véritables orbitales électroniques dans la mesure où le système à N-corps est un système de fermions corrélés. Les orbitales Kohn-Sham sont avant tout des fonctions mathématiques permettant d'obtenir les vrais paramètres physiques : la densité n et l'énergie du système à N-corps dans son état fondamental. Néanmoins ces fonctions Kohn-Sham ne sont pas toujours très éloignées des véritables orbitales, ce qui souligne que les orbitales Kohn-Sham ne sont pas dépourvues de tout sens physique.

Bien que l'approche LDA soit dérivée dans une formulation variationnelle, elle est sujette à plusieurs limitations ; la plus importante concernant l'expression du potentiel d'échange-corrélation.

Un premier moyen de s'en rendre compte est de considérer l'expression du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} dans la littérature. En fait, il existe de nombreuses prescriptions pour V_{xc} , correspondant à différentes dérivations basées, soit sur des calculs numériques directs, soit sur des dérivations analytiques, pour le gaz homogène (cf. [Mahan 90] pour une courte revue). Ces diverses valeurs proposées pour V_{xc} rappellent que cet élément crucial de l'approximation LDA n'a pas d'expression analytique exacte à l'heure actuelle.

Une limitation importante, qui est une conséquence de l'observation précédente, concerne le traitement de l'énergie d'auto-interaction. Formellement, celle-ci devrait être exactement compensée grâce au potentiel d'échange-corrélation. En pratique, l'auto-interaction dépend fortement de la situation étudiée et ne peut donc pas être évaluée par la forme trop simple de V_{xc} , obtenue à partir du gaz homogène.

En conséquence, le terme de Hartree V_H introduit une énergie excédentaire qui n'est pas compensée. A cause de l'auto-interaction les seuils de photo-ionisation modélisés avec la LDA seront alors inférieurs aux seuils expérimentaux, comme on le verra pour les atomes à couche pleine dans le chapitre 6.

Dans la référence initiale [Kohn 65], Kohn et Sham dérivent l'expression dans V_{xc} des contributions liées à l'interaction d'échange, sans les corrélations. Dans leur formalisme, l'échange doit correspondre au gaz d'électrons homogène. Or, pour un gaz de Fermi à température nulle, l'énergie d'échange moyenne par électron est exactement déterminable : $\epsilon_x(n_0) = -3e^2(3n_0/\pi)^{1/3}$, on peut alors en déduire :

$$V_x(n(\mathbf{r})) = -e^2(3n(\mathbf{r})/\pi)^{1/3} \quad (2.3.25)$$

Par rapport aux méthodes $X\alpha$, évoquées précédemment, l'approche variationnelle de Kohn-Sham montre que le bon choix de paramètre à effectuer est $\alpha = 1$. Cependant dans une étude qualitative, il peut être important de tenir compte des corrélations. Par exemple, dans le chapitre 6, nous serons amenés à utiliser le terme d'échange-corrélation développé dans la référence [Gunnarsson 76]. Pour un aperçu de quelques autres termes d'échange-corrélation développés dans la littérature, on pourra consulter [Mahan 90].

2.3.4 DFT-LDA à température finie et extensions

La théorie développée par Hohenberg-Kohn-Sham était destinée à un système à température nulle. Dans la référence [Mermin 65] Mermin a proposé une extension de ces théories dans l'ensemble grand canonique, c'est-à-dire pour une température non nulle et pour un système, d'extension finie, à l'équilibre thermodynamique. La variable qui prend le rôle de l'énergie $E[n]$ dans cette description est le grand potentiel $\Omega[n]$ relié à l'énergie libre du système. En suivant un développement semblable à Hohenberg et Kohn, mais appliqué à $\Omega[n]$, Mermin généralise leur résultat sur la relation bi-univoque $n \leftrightarrow v$ à température non nulle. L'équivalent des équations (2.3.14, 2.3.15) s'écrit :

$$\Omega[n] = \int (-eU(\mathbf{r}) - \mu_0) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n] \quad (2.3.26)$$

$$G[n] = T_s[n] - TS_s[n] + E_{xc}[n] \quad (2.3.27)$$

où μ_0 est le potentiel chimique, et l'entropie du système d'électrons individuels et indépendants est donnée par :

$$S_s = -k_B \sum_i [f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln (1 - f_i)] \quad (2.3.28)$$

Le raisonnement de Hohenberg-Kohn-Sham, appliqué à température finie au grand potentiel, aboutit au même système de Kohn-Sham mais avec des occupations fractionnaires intervenant dans la détermination de la densité. Pour cela, on forme d'abord la fonctionnelle :

$$J[\psi_i, f_i] = \Omega [n] - \sum_i \lambda_i |\psi_i|^2 \quad (2.3.29)$$

où la conservation du nombre d'électrons est assurée par le paramètre μ_0 contenu dans Ω .

Les minimisations vis-à-vis des différentes fonctions d'onde $\delta J / \delta \psi_i^* = 0$, et la conservation du nombre de particules aboutissent à :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - eU(\mathbf{r}) - eV_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \frac{\lambda_i}{f_i} \psi_i \quad (2.3.30)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3.31)$$

où l'énergie correspondant à l'orbitale ψ_i est $E_i \equiv \lambda_i / f_i$, et le terme d'échange-corrélation V_{xc} correspond désormais aux effets des interactions d'échange et de corrélation dans le gaz homogène à température finie. La minimisation vis-à-vis du taux d'occupation $\delta J / \delta f_i = 0$ aboutit à la distribution de Fermi-Dirac :

$$f_i \equiv f(E_i) = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu_0)} + 1} \quad (2.3.32)$$

La distribution de Fermi-Dirac, intervenant dans l'approche de Mermin, est reliée à l'équilibre thermodynamique imposé au gaz de fermions, indépendants suite au traitement LDA. La théorie de Hohenberg-Kohn-Sham est néanmoins suffisamment générale pour se prêter à des développements plus larges. Par exemple avec des populations fractionnaires quelconques [Janak 78]. On pourrait par exemple envisager de traiter avec ce même formalisme un gaz de fermions en équilibre avec un rayonnement non thermique. Le cas de l'extension à des systèmes relativistes a également été considéré dans les références [Rajagopal 78, MacDonald 79]. Dans la situation la plus simple, où l'on néglige les énergies négatives correspondant aux antiparticules, et les termes de retard pour le rayonnement, il suffit de remplacer l'équation de Schrödinger (2.3.30) par l'équation de Dirac (cf. par exemple [Dirac 28, Schiff 68, Johnson 07]).

2.4 Premiers modèles quantiques d'atome-moyen

Le formalisme variationnel de la DFT, tel que développé par Hohenberg-Kohn-Sham-Mermin pour des systèmes d'extension finie, n'a pas été repris immédiatement par les modèles d'atome-moyen. Dans les premiers modèles, les fonctions d'ondes individuelles de type Kohn-Sham, correspondant au potentiel extérieur effectif V , n'étaient pas toutes évaluées correctement selon le formalisme DFT-LDA.

La principale difficulté pour la généralisation de l'approche DFT-LDA, à l'atome-moyen, vient de la compréhension de l'influence de l'environnement plasma infini et son inclusion correcte dans le formalisme variationnel de la DFT, développé au départ pour des systèmes d'extension finie. Les différents modèles qui se sont succédé ont progressivement permis d'améliorer cette compréhension, ainsi que la cohérence dans le traitement du continuum. Tout d'abord, le modèle

INFERNO [Lieberman 79] a montré comment traiter tous les états électroniques, permis dans le potentiel extérieur V , de manière quantique. Puis, le modèle AJCI [Perrot] a ensuite souligné la nécessité de corriger certaines approximations du modèle INFERNO, donnant lieu à des incohérences, pour arriver à la description d'un atome immergé dans un jellium. Dernier en date, le modèle VAAQP [Blenski 07a, Blenski 07b, Piron 11] a montré comment définir variationnellement les propriétés de ce jellium, de manière à obtenir un modèle cohérent d'atome quantique dans la matière.

Atome de Rozsnyai

Le tout premier modèle d'atome-moyen a avoir inclus un traitement quantique pour une partie des électrons est l'atome-moyen de Rozsnyai [Rozsnyai 72]. En quelque sorte, il s'agit d'un modèle hybride, marquant une transition entre la physique du solide et la physique des plasmas. Dans ce modèle, l'idée de la sphère de Wigner-Seitz neutre, de l'atome de Thomas-Fermi, est reprise, mais, comme pour un réseau cristallin en physique du solide, le modèle de Rozsnyai considère que des conditions périodiques doivent être appliquées à sa surface. Pour les états liés, qui sont les seuls à être traités d'un point de vue quantique, la condition de périodicité se traduit par deux conditions à vérifier par les fonctions d'onde ψ_i à la surface de la sphère :

$$\psi_i(r_{WS}) = 0, \text{ et } \left. \frac{d\psi(r)}{dr} \right|_{r_{WS}} = 0 \quad (2.4.1)$$

Néanmoins, ces deux conditions ne peuvent pas être satisfaites simultanément, dans la mesure où même les orbitales liées n'ont pas rigoureusement un support de taille finie. En conséquence, la vérification séparée de chacune des deux conditions précédentes correspond nécessairement à deux valeurs distinctes de l'énergie. Dans le modèle de Rozsnyai, ces deux valeurs d'énergie définissent alors les bornes d'une bande énergétique, assimilée à un état lié, auquel ne correspond donc pas une valeur discrète de l'énergie. Les bandes énergétiques sont ensuite supposées peuplées selon la description du gaz de Fermi. Dans le même temps, les états libres sont eux décrits selon le modèle semi-classique de Thomas-Fermi, dans la version relativiste de Thomas-Fermi-Dirac.

Le modèle de l'atome-moyen de Rozsnyai est encore très éloigné de la formulation variationnelle DFT-LDA. En particulier, parce qu'il n'y a pas de cohérence entre le traitement des électrons liés et celui des électrons libres. Seuls les électrons liés sont décrits dans une vision quantique, et de plus, le traitement qui leur est appliqué, en terme de bande d'énergie, ne possède pas de solides justifications.

2.4.1 Atome-moyen en cavité : INFERNO

Le premier modèle d'atome-moyen dans la matière traitant les électrons liés et libres de manière quantique est le modèle INFERNO [Lieberman 79] de Lieberman. Dans ce modèle, l'idée de la sphère neutre de Wigner-Seitz est encore conservée, mais son interprétation est étendue pour définir une cavité neutre dans un jellium. La neutralité est alors assurée, d'une part, à l'intérieur de la cavité, par le choix du potentiel chimique, et d'autre part, à l'extérieur de la cavité, en considérant que la densité électronique est exactement compensée par une densité de charge effective ρ_i correspondant aux ions non centraux.

De cette façon, l'atome INFERNO définit bien un modèle d'atome dans la matière, dont le concept peut aussi être appliqué à l'atome de Thomas-Fermi (cf. sec. 2.2.2). A l'extérieur de la cavité, la densité électronique est considérée constante, $n(r > r_{WS}) = n_j$, égale à la moyenne

sur les électrons présents dans le volume extérieur à la cavité. La densité de charge pour les ions est alors $\rho_i(r) = n_j e \Theta(r - r_{WS})$ (cf. schéma 2.4.1).

Les fonctions d'ondes liées et libres sont calculées dans un potentiel effectif $V(r)$, obtenu selon la description de Kohn-Sham comme fonctionnelle de la densité. Le modèle INFERNO visait à décrire la matière dans des conditions extrêmes de pression et de température, pour des applications à l'astrophysique. Pour tenir compte des effets relativistes, inhérents à ces conditions extrêmes, l'équation de Schrödinger était donc remplacée par l'équation de Dirac (cf. par exemple [Johnson 07]) dans l'expression de l'énergie cinétique. Dans le cas de la restriction à une étude non relativiste, les fonctions d'ondes Kohn-Sham, individuelles et indépendantes, vérifient l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - eV(r) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.4.2)$$

La densité électronique est construite à partir de ces fonctions d'onde, respectivement à l'intérieur, et à l'extérieur de la cavité, selon :

$$n(r \leq r_{WS}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4.3)$$

$$n(r > r_{WS}) = \frac{\int_{r > r_{WS}} d\mathbf{r}' \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{\int_{r > r_{WS}} d\mathbf{r}'} = n_j \quad (2.4.4)$$

où la sommation est effectuée sur les états liés, et sur les états libres du continuum, et le facteur statistique est donné par la distribution de Fermi-Dirac (2.3.32).

Pour le calcul du potentiel effectif $-eV = -eU - eV_H + V_{xc}$, la composante constante du milieu infini est retirée, de manière à identifier un système d'extension finie, abordable dans l'approche DFT-LDA présentée précédemment :

$$-eV[n](\mathbf{r}) = -eU(\mathbf{r}) - eV_H[n(\mathbf{r}) - n_j \Theta(r - r_{WS})] + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.4.5)$$

La condition de neutralité de la sphère de Wigner-Seitz est assurée par le choix du potentiel chimique, qui en retour détermine la densité à l'extérieur de la cavité, et donc la charge apparente des ions non centraux $Z^* = n_j/n_i$.

Bien que l'atome INFERNO constitue une amélioration importante vis-à-vis du modèle de Rozsnyai, il souffre encore d'inconsistances majeures liées à la difficulté d'inclure l'environnement plasma, infini. Par exemple, au-delà du rayon de la sphère de Wigner-Seitz, les fonctions d'ondes liées et libres ne sont pas nulles, la densité électronique calculée à partir de ces fonctions d'onde n'est alors pas forcément constante, égale à n_j , pour $r \geq r_{WS}$. Ainsi, la densité électronique obtenue avec le modèle INFERNO est discontinue au niveau de la sphère de Wigner-Seitz, et incohérente au regard du traitement DFT-LDA. De plus, toutes les variations de la densité à l'extérieur de la sphère, telles que les oscillations de Friedel [Friedel 52], sont négligées dans le modèle INFERNO.

Cette difficulté à inclure l'environnement infini autour de l'atome central était bien identifiée et soulignée dans l'article de Liberman. Symptôme visible de l'incohérence de l'approche INFERNO, deux modèles différents étaient déjà proposés dans la référence initiale [Liberman 79] pour le calcul des propriétés thermodynamiques du plasma modélisé par l'atome-moyen INFERNO.

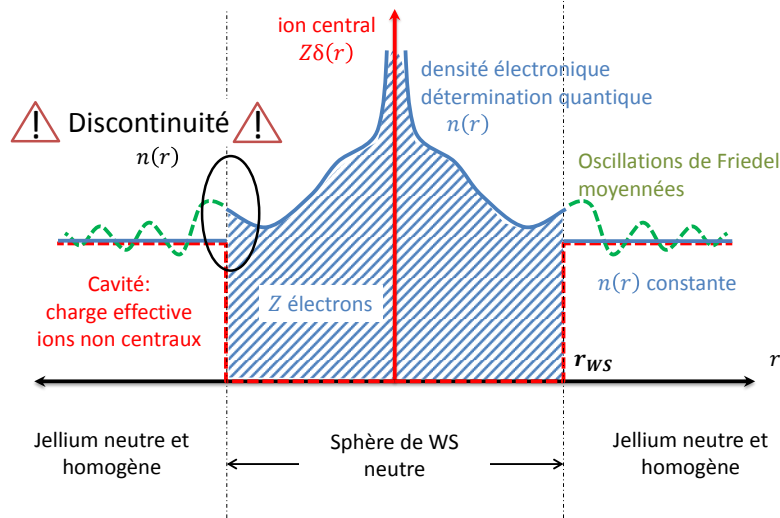


FIGURE 2.4.1 : Schéma de l'atome-moyen INFERNO. La condition de neutralité de la sphère permet de déterminer μ_0 , et donc n_j , mais la densité est discontinue pour $r = r_{WS}$. Il s'agit donc d'un modèle d'atome dans la matière, mais non cohérent du point de vue de la DFT.

2.4.2 Atome dans le jellium : AJCI

Le modèle AJCI (Atome dans le Jellium de Charge Imposée) a été proposé par Perrot [Perrot]. Par rapport au modèle INFERNO, il reprend le profil de la cavité de Wigner-Seitz, pour la charge effective des ions non centraux $\rho_i(r) = n_j e \Theta(r - r_{WS})$, et la résolution quantique pour les fonctions liées et libres. Le modèle AJCI introduit néanmoins une modification importante par rapport à ce dernier : la neutralité n'est plus exigée à l'intérieur de la cavité, mais uniquement dans l'espace tout entier, ceci impose que la densité électronique vérifie :

$$Z = \int \mathbf{dr} (n(r) - n_j \Theta(r - r_{WS})) \quad (2.4.6)$$

La condition de neutralité dans tout l'espace permet de ne plus tronquer la densité électronique, comme dans le cas du modèle INFERNO. Le comportement lentement décroissant des oscillations de Friedel peut alors être observé même à l'extérieur de la cavité.

Cependant, en n'imposant pas la neutralité dans le volume fini de la cavité, le modèle AJCI relâche une contrainte par rapport à INFERNO. Loin de l'atome central, la charge effective des ions et la densité électronique se compensent et finissent par prendre la même valeur $n(r \rightarrow \infty) = \rho_i(r > r_{WS}) = en_j$, néanmoins, aucune contrainte n'impose cette valeur asymptotique. Ainsi, quel que soit le potentiel chimique μ_0 choisi, ou de manière équivalente, la densité asymptotique n_j , la résolution auto-cohérente du modèle AJCI peut être effectuée. Il est alors possible de spécifier totalement arbitrairement la valeur du potentiel chimique.

A cause de la nécessité d'imposer la densité du jellium, le modèle AJCI ne peut pas servir pour modéliser l'équation d'état de la matière dense. Comme pour le modèle TFIJ, le modèle AJCI décrit un atome immergé dans un jellium quelconque, et donc sans lien constitutif avec

cet atome. Il ne s'agit pas d'un modèle cohérent d'atome-moyen dans la matière, en particulier, le degré moyen d'ionisation Z^* n'est pas donné par la description AJCI.

Pour que ce modèle puisse avoir une utilité, la densité n_j ne doit pas être totalement fixée au hasard. Il est préférable de choisir cette valeur en accord avec un autre modèle, possédant une équation d'état, par exemple, en accord avec le modèle semi-classique TFAA. Même si la liberté sur n_j constitue un inconvénient majeur, le concept de neutralité dans tout l'espace est un apport important du modèle AJCI. Ce modèle préfigure l'atome variationnel VAAQP qui résout le problème de la détermination cohérente de la charge apparente des ions non centraux.

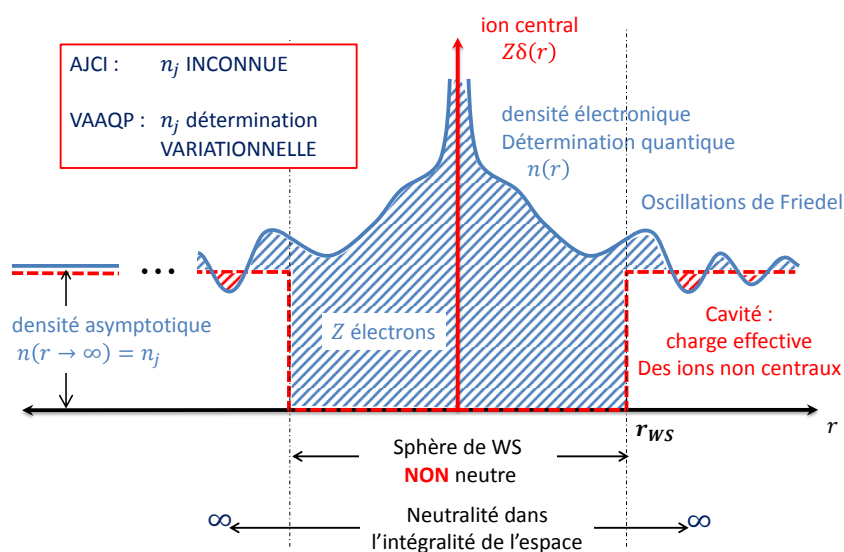


FIGURE 2.4.2 : Schémas de l'atome dans un jellium AJCI et de l'atome-moyen VAAQP. Le potentiel chimique μ_0 doit être imposé dans le modèle AJCI, il s'agit d'un modèle d'impureté dans la matière. Dans le modèle VAAQP, μ_0 est déterminé variationnellement, il s'agit d'un modèle d'atome-moyen.

2.5 L'atome-moyen variationnel quantique : VAAQP

Le modèle d'atome dans le jellium AJCI résout le problème de la discontinuité de la charge, présent dans le modèle INFERNO. Néanmoins, cette résolution introduit une inconnue : la densité du jellium n_j . L'approche théorique permettant de déterminer cette densité de manière variationnelle a été développée dans les références [Blenski 07a, Blenski 07b]. La mise en œuvre numérique a abouti au code d'atome-moyen variationnel quantique VAAQP (Variational Average Atom in Quantum Plasma) [Piron 11]. En cours de résolution, le modèle VAAQP est équivalent à un calcul AJCI effectué avec une densité n_j imposée. Cependant, au fil des itérations sur n_j , le degré d'ionisation $Z^* = n_j/n_i$ est progressivement déterminé de manière à respecter les conditions variationnelles.

La fonctionnelle à minimiser est similaire à celle de Mermin (2.3.26) mais spécifiée au cas d'un atome-moyen, c'est-à-dire, pour un milieu d'extension non finie. Il ne s'agit plus ici de

déterminer l'énergie libre de l'ensemble du système, qui est infinie, mais de chercher à obtenir l'énergie libre par ion du plasma $F \{n_j, n(\mathbf{r})\}$, c'est-à-dire, à distinguer l'énergie directement attribuable à l'atome central, de l'énergie du jellium.

2.5.1 Développement en cluster

Un cadre mathématique permettant de distinguer les effets locaux, reliés à la présence de l'ion central, et la composante infinie correspondant au jellium, est celui du développement en cluster exposé en détail dans la référence [Felderhof 82]. Ce développement permet d'aborder progressivement le problème à N-corps, en incorporant dans la description un nombre de corps M , des ions dans notre cas, croissant au fil des ordres. L'effet des $(N - M)$ corps ne participant pas directement au système à l'ordre (M) est pris en compte en moyenne, en considérant l'ensemble des configurations de positions envisageables pour ces $(N - M)$ corps et en pondérant par la probabilité de ces configurations. Pour appliquer ce développement à un plasma (cf. [Felderhof 95b, Felderhof 95a]), avec un nombre infini d'ions, il suffit de considérer pour chaque ordre le passage à la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$, $\mathcal{V} \rightarrow \infty$, en imposant une densité ionique n_i constante dans le passage à la limite.

Dans ce développement en cluster, à l'ordre (0) , la moyenne est effectuée sur les positions de tous les ions du plasma. Le plasma est alors homogène, assimilable à un jellium de densité constante $n_j \equiv n^{(0)}$ avec une densité de charge effective pour les ions $\rho_i^{(0)} = en^{(0)}$. A l'ordre (1) du développement, un seul centre ionique est sélectionné, ce centre est pris comme origine des coordonnées, et la moyenne est effectuée pour les positions possibles des autres ions.

Dans le cadre de ce développement en cluster, on considère une quantité X , propre au système formé par l'ion central et les électrons qui lui sont attribuables, par exemple, le nombre total d'électrons Z , ou encore l'énergie libre du système F . On considère également la grandeur volumique locale $x(\mathbf{r})$ correspondant à X , soit en suivant l'exemple précédent, respectivement la densité électronique $n(\mathbf{r})$ ou l'énergie libre volumique $f(\mathbf{r})$. Alors, dans l'approche du développement en cluster, la quantité X peut être obtenue à partir de la densité ionique et des deux grandeurs volumiques $x^{(0)}$ et $x^{(1)}$, correspondant respectivement au système à l'ordre (0) et (1) du développement :

$$X = \frac{x^{(0)}}{n_i} + \int \mathbf{dr} (x^{(1)}(\mathbf{r}) - x^{(0)}) \quad (2.5.1)$$

2.5.2 Minimisation de l'énergie libre par ion

En suivant le développement en cluster précédent, une première composante à l'énergie libre par ion est donc donnée par l'énergie libre par unité de volume du jellium homogène f_0 , multipliée par le volume de l'ion. La seconde composante est ensuite obtenue en considérant l'énergie libre volumique du système formé par l'ion immergé dans le jellium f_1 auquel on retire la composante constante du jellium. L'énergie libre par ion, F , s'écrit donc :

$$F = \frac{f_0}{n_i} + \int \mathbf{dr} (f_1(r) - f_0) \quad (2.5.2)$$

Pour minimiser l'énergie libre du milieu dense il suffit alors de minimiser l'énergie libre par ion. Afin d'alléger l'écriture, on ne reporte pas les paramètres de Lagrange aboutissant au sys-

tème d'électrons indépendants peuplés selon la distribution de Fermi-Dirac (cf. sec. 2.3.4). La fonctionnelle à minimiser doit respecter la conservation de la charge soit :

$$J\{n_j, n(r)\} = F\{n_j, n(\mathbf{r})\} - \gamma \left[Z - \int \mathbf{dr} (n(r) - n_j \Theta(r - r_{WS})) \right] \quad (2.5.3)$$

La minimisation sur la densité électronique $n(r)$ aboutit à la relation entre les potentiels, total V , de Hartree V_{el} et d'échange-corrélation V_{xc} :

$$-eV(r) + eV_{el}(r) + V_{xc}(n(r)) = -\gamma - \mu_0 \quad (2.5.4)$$

A partir de la précédente relation et de la minimisation sur la densité du jellium n_j , on obtient une relation supplémentaire par rapport au modèle AJCI. Dans la référence [Piron 11], cette condition cruciale qui permet de déterminer la densité du jellium est nommée condition variationnelle :

$$\int \mathbf{dr} V_{el}(r) \Theta(r - r_{WS}) = 0 \quad (2.5.5)$$

Ainsi, si la densité électronique $n(r)$ et le potentiel $V_{el}(r)$ ne sont pas nécessairement nuls en dehors de la sphère de Wigner-Seitz, l'intégrale de V_{el} en dehors de la sphère doit être nulle pour obtenir la solution variationnelle. Il reste ensuite à trouver la bonne densité n_j , permettant de vérifier cette condition variationnelle, en procédant par itération (cf. [Piron 11]).

2.5.3 Cohérence Thermodynamique

Le modèle VAAQP constitue un apport important vis-à-vis du modèle AJCI. Il rend possible l'étude de l'équation d'état dans la matière dense par un traitement quantique et cohérent des électrons liés et libres. Cette étude peut se faire sans ambiguïté : contrairement au modèle INFERNO, il n'y a pas d'incohérences menant à plusieurs modèles distincts dans leur évaluation de la pression. Dans le modèle VAAQP, les différentes possibilités pour le calcul de la pression aboutissent toutes au même résultat, cohérent, cette propriété est qualifiée de cohérence thermodynamique (cf. par exemple [Blenski 13]). Ainsi, dans ce modèle, trois manières équivalentes de calculer la pression, sont possibles (on pourra consulter les références [Blenski 13, Piron 09, Piron 11] pour le détail des dérivations).

Tout d'abord, la pression peut être exprimée comme étant la dérivée de l'énergie libre par rapport à la densité ionique :

$$P = n_i^2 \left. \frac{\delta J}{\delta n_i} \right|_{eq} = -f_0 + n_j (\mu_0 + V_{xc}(n_j) - eV_{el}(r_{WS})) \quad (2.5.6)$$

Ensuite, il est possible d'obtenir la pression en utilisant le théorème du viriel (cf. par exemple [Landau 59a]). Ce théorème, vérifié pour un système exact, en interaction coulombienne et dans une description statistique, n'est pas forcément vérifié lorsque le système est approximé, dans le cadre d'une modélisation. Dans le cas du traitement VAAQP, ce théorème est vérifié, et permet donc d'obtenir la pression à partir de l'énergie cinétique et de l'énergie d'interaction :

$$3 \frac{P}{n_i} = 2E_{cin} + E_{int} \quad (2.5.7)$$

Enfin, il est possible d'estimer la pression par dérivation numérique des énergies libres obtenues entre deux situations physiques d'équilibre ayant des densités ioniques proches et partageant la

même température, c'est-à-dire, en pratiquant une dérivation par différence finie le long d'une isotherme :

$$P = \frac{\partial F^{eq}}{\partial V_{WS}} \quad (2.5.8)$$

où V_{WS} est le volume de la cavité de Wigner-Seitz.

2.5.4 Lien avec l'atome de Thomas Fermi

Un point important pour notre étude est le cas spécial, où le modèle VAAQP est considéré dans l'approximation semi-classique. Dans cette limite, on néglige les effets non locaux introduits par la description quantique ; la densité électronique est alors obtenue selon la description de Thomas-Fermi (2.2.1), en incluant un potentiel d'échange-corrélation :

$$n(r) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2 \beta} \right)^{3/2} F_{1/2}(\beta(\mu_0 - V_{xc}(n(r)) + eV_{el}(r))) \quad (2.5.9)$$

$$\frac{d^2}{dr^2}(rV_{el}) = \frac{2e}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2 \beta} \right)^{3/2} r \left[F_{1/2}(\beta(\mu_0 - V_{xc}(n_j) + eV_{el})) - \Theta(r - r_{WS}) F_{1/2}(\beta(\mu_0 - V_{xc}(n_j))) \right] \quad (2.5.10)$$

Une analyse des deux équations (2.5.9, 2.5.10) montre alors que les variations du potentiel et la densité doivent être confinées à l'intérieur de la cavité de Wigner-Seitz pour permettre de résoudre ce système (cf [Piron 09] pour une dérivation complète). Ainsi, le modèle VAAQP, considéré dans l'approximation semi-classique, redonne exactement, et sans autre alternative, l'atome-moyen de Thomas-Fermi TFAA (cf. [Blenski 07b, Blenski 13]). L'atome-moyen de Thomas-Fermi peut donc être interprété comme la limite du modèle VAAQP dans l'approximation semi-classique. Cette conclusion est également renforcée par l'observation que, parmi tous les modèles d'atome dans la matière présentés dans ce chapitre, seuls les modèles TFAA et VAAQP vérifient le théorème du viriel et sont cohérents du point de vue de la thermodynamique (cf. par exemple [Feynman 49, Blenski 13]).

Puisque l'atome-moyen de Thomas-Fermi est la limite semi-classique de l'atome variationnel quantique, on peut espérer obtenir certains résultats qualitatifs sur le modèle VAAQP, en étudiant le modèle plus simple TFAA. En particulier, à cause de l'environnement plasma infini, l'étude de la réponse dynamique du modèle VAAQP est un problème particulièrement complexe, aussi bien sur le plan de la théorie, que du point de vue de la réalisation numérique. L'étude préalable de la réponse du modèle TFAA effectuée dans le chapitre 3 qui suit, permet alors de souligner quelques points capitaux pour la mise en œuvre de la réponse dynamique dans le cas quantique.

2.5.5 Perspectives pour l'atome-moyen variationnel

Le modèle VAAQP s'inscrit dans l'approche variationnelle du formalisme DFT-LDA à température finie de Hohenberg-Kohn-Sham-Mermin, dans le cas de la généralisation à un plasma, système d'extension infinie. Il traite donc de manière cohérente et dans un cadre variationnel tous les électrons, liés et libres, dans le même formalisme quantique, ainsi que la densité électronique et le potentiel électrostatique.

Néanmoins, dans ce modèle, le choix du profil de la charge effective des ions non centraux, en forme de cavité de Wigner-Seitz, reste ad hoc. Bien que la forme de la cavité de Wigner-Seitz

constitue une bonne approximation pour les milieux denses modérément couplés (cf. [Gilles 07]), pour décrire une gamme plus large de régimes, ou pour une meilleure précision, il peut être nécessaire de considérer d'autres fonctions de corrélation ion-ion.

De plus, pour un traitement pleinement variationnel du plasma selon l'approche de l'atome-moyen, le profil de la charge effective des ions devrait être déterminé de manière auto-cohérente, comme la densité électronique et le potentiel électrostatique, et non imposée par un choix de modélisation. Il serait alors souhaitable, dans une approche voisine de celle développée pour le modèle VAAQP, de chercher à minimiser l'énergie libre par atome-moyen en incluant, parmi les dépendances de la fonctionnelle à minimiser, le profil de la charge effective des ions non centraux. Quelques travaux récents vont dans cette voie [Starrett 12].

Chapitre 3

Réponse linéaire dynamique : modèle semi-classique de Thomas-Fermi-Bloch

Résumé

Dans ce chapitre, nous présentons un premier modèle, semi-classique, de réponse dynamique et auto-cohérente d'un système atomique dans un plasma. Ce modèle est basé sur une description de type Thomas-Fermi, pour le plasma à l'équilibre thermodynamique, et sur la linéarisation des équations de l'hydrodynamique de Bloch, pour l'étude de la réponse dynamique.

Nous commençons par présenter le cadre général du modèle et l'approche utilisée pour la résolution numérique. Puis, nous appliquons ce modèle à l'étude de la photo-absorption d'un système atomique dans un plasma, tels que les modèles TFSA et TFIJ du chapitre précédent.

Ensuite, nous dérivons et vérifions dans nos calculs, une règle de somme [Caizergues 14], qui permet d'évaluer le dipôle atomique à partir de la réponse dynamique du système atomique et dans un volume restreint à proximité de ce système. Sur la base de cette règle de somme, nous identifions formellement deux contributions à la section-efficace d'extinction de photons : une contribution de type Bremsstrahlung, et une contribution supplémentaire, que nous attribuons aux effets collectifs.

Puis, nous étudions, pour une large gamme de situations physiques, l'évolution de ces deux contributions à la photo-absorption. Nous concluons alors quant au rôle des effets collectifs dans ce modèle semi-classique, et quant à l'importance probable de ces effets collectifs dans l'étude d'autres systèmes perturbés dynamiquement.

Dans les chapitres qui suivent nous étudierons la réponse auto-cohérente dynamique d'un atome dans un plasma quantique. Ce formalisme quantique nous permettra de distinguer les effets de type Bremsstrahlung et les effets collectifs, au-delà de la simple identification formelle, effectuée dans le cadre semi-classique de ce chapitre.

3.1 Introduction

Une difficulté importante, dans l'étude des propriétés statiques et dynamiques d'un plasma, provient du traitement des électrons libres. En effet, ceux-ci sont délocalisés dans le plasma et ne peuvent donc pas être directement attribués à un centre ionique particulier. Cette difficulté pousse la plupart des approches de la littérature à effectuer des hypothèses distinctes dans le traitement des électrons liés et celui des électrons libres. Ces derniers sont alors parfois inclus, mais au prix d'approximations conséquentes dans leur description.

Or, comme discuté dans la référence [Blenski 95], une différence de traitement entre électrons liés et libres est susceptible d'introduire des discontinuités dans les spectres de photo-absorption. Dans le cas de la photo-absorption dans les gaz rares, l'étude de la référence [Zangwill 80] a également mis en évidence un important mélange de canaux entre les transitions lié-lié et lié→libre, et donc la nécessité pour le calcul des spectres de traiter tous les électrons dans un même formalisme. Le modèle semi-classique, présenté dans ce chapitre, constitue un premier pas vers un traitement cohérent de tous les électrons, pour l'étude de la photo-absorption dans les plasmas.

Ce modèle semi-classique repose sur l'hydrodynamique classique de Bloch [Bloch 33], développée au départ pour étudier le pouvoir d'arrêt des atomes par la matière. L'utilisation de cette théorie hydrodynamique pour étudier la photo-absorption dans les plasmas a été initiée par la référence [Ball 73]. Dans cette référence, l'atome de Thomas-Fermi (cf. sec. 2.2 et [Feynman 49]) à température nulle était étudié en présence d'un champ électrique perturbateur dynamique. La référence [Ball 73] répondait à une autre étude [Kirzhnits 75, Kirzhnits 66], qui notait l'absence d'oscillations collectives dans les plasmas, et obtenait une conclusion opposée quant à la présence de ces effets collectifs.

La méthode originale permettant de généraliser l'étude [Ball 73] à température finie a été développée plus récemment [ISHIKAWA 98b]. C'est cette dernière méthode que nous reprenons dans les lignes qui suivent. Dans la référence initiale [ISHIKAWA 98b], la situation considérée était celle de la réponse dynamique d'une impureté immergée dans un plasma, telle que l'impureté de Thomas-Fermi (TFIJ) du chapitre précédent (cf. aussi [Popovic 74, Manninen 77]).

Comme discuté sec. 2.2.4, le modèle TFIJ ne permet pas de définir directement un modèle d'atome dans la matière. Dans le cadre de notre étude, nous allons considérer, en plus, la réponse dynamique de l'atome-moyen de Thomas-Fermi (TFAA cf. sec. 2.2). Pour ce dernier modèle, nous avons effectué, et présenté, les premiers calculs de photo-absorption dans un plasma dans l'étude [Caizergues 14].

Pour remédier au problème de la réponse dynamique des électrons libres délocalisés, la référence [ISHIKAWA 98b] s'appuie sur le formalisme du développement en cluster (cf. sec. 2.5.1 et [Felderhof 82, Blenski 13]). Ce développement permet de distinguer, d'une part, les contributions liées à la présence d'un ion dans le plasma, et donc attribuables à cet ion, et d'autre part, la réponse du reste du plasma, non localisée au voisinage d'un ion particulier.

Dans le cas de la généralisation quantique, qui est l'objet des chapitres suivants de ce manuscrit, nous utiliserons également le cadre du développement en cluster, pour aborder l'étude dynamique des plasmas quantiques. Néanmoins, pour ne pas trop alourdir les notations dans le formalisme quantique, les différents indexages introduits par le développement en cluster ne seront pleinement exposés que dans ce chapitre, dans le cas de l'étude semi-classique.

3.2 Hydrodynamique de Bloch avec N -ions

On modélise un plasma constitué de N centres ioniques ponctuels neutralisés par une densité électronique traitée comme un fluide inhomogène. Suivant l'approximation de Born-Oppenheimer [Born 27], les ions, beaucoup plus lourds que les électrons, sont supposés immobiles, avec une distribution de positions $X = \{\mathbf{r}_j\}$. Le plasma est soumis à un champ électrique extérieur dynamique $\mathbf{E}_{ex}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi_{ex}(\mathbf{r}, t)$. La densité électronique $n(\mathbf{r}, t)$, le vecteur vitesse $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ du fluide électronique et le potentiel électrique total $\phi(\mathbf{r}, t)$, incluant le champ extérieur, dépendent alors du temps. On suppose que la pression du gaz d'électrons est reliée localement à la densité électronique par une équation d'état connue $p(n, T)$. L'évolution du plasma est soumise à l'hydrodynamique classique de Bloch [Bloch 33] qui comprend l'équation de continuité de la charge, l'équation de mouvement et l'équation de Poisson, soit respectivement :

$$\frac{\partial n^{(N)}}{\partial t} + \nabla \cdot (n^{(N)} \mathbf{v}^{(N)}) = 0 \quad (3.2.1)$$

$$mn^{(N)} \frac{d\mathbf{v}^{(N)}}{dt} = -\nabla p^{(N)} + n^{(N)} e \nabla \phi^{(N)} \quad (3.2.2)$$

$$\nabla^2 \phi^{(N)} = 4\pi n^{(N)} e - 4\pi \rho_i^{(N)} - 4\pi \rho_{ex} \quad (3.2.3)$$

où la présence du (N) en exposant rappelle que l'on considère ici un système de N centres ioniques, et où l'action du potentiel extérieur perturbateur est matérialisée par la densité de charge extérieure $\rho_{ex}(\mathbf{r}, t)$. On rappelle l'expression de la différentielle totale : $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla$, apparaissant dans l'équation du mouvement (3.2.2). Dans ce qui suit, on désignera le système des trois équations (3.2.1- 3.2.3) comme étant le système de Bloch.

On considère dans un premier temps la situation en l'absence de champ extérieur, l'équation du mouvement (3.2.2) se réduit alors à :

$$\nabla p_0^{(N)}(\mathbf{r}) - n_0^{(N)}(\mathbf{r}) e \nabla \phi_0^{(N)}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.2.4)$$

Les solutions de cette équation peuvent s'écrire comme :

$$\mu_0^{(N)}(\mathbf{r}) - e\phi_0^{(N)}(\mathbf{r}) = const \quad (3.2.5)$$

où le potentiel chimique local $\mu_0^{(N)}(\mathbf{r})$ est relié à la pression par :

$$\mu_0^{(N)}(\mathbf{r}) = \int^{p(n_0^{(N)}(\mathbf{r}))} \frac{dp}{n} \quad (3.2.6)$$

De la même façon que pour un calcul Thomas-Fermi (cf. sec. 2.2), la valeur de la constante dans l'équation (3.2.5) est imposée par la condition de neutralité de l'ensemble du système.

Dans un second temps, on considère de nouveau la situation avec un champ extérieur. On suppose que la perturbation est suffisamment faible pour pouvoir linéariser le système de Bloch (3.2.1- 3.2.3), et que le fluide électronique est irrotationnel $\mathbf{v}_1 = \nabla S_1$:

$$n^{(N)} = n_0^{(N)} + n_1^{(N)} \quad (3.2.7)$$

$$\phi^{(N)} = \phi_0^{(N)} + \phi_1^{(N)} \quad (3.2.8)$$

$$\mathbf{v}^{(N)} = \nabla S_1^{(N)} \quad (3.2.9)$$

En utilisant la relation (3.2.4) de l'équilibre, on obtient au premier ordre de la perturbation :

$$\frac{\partial n_1^{(N)}}{\partial t} + \nabla \cdot (n_0^{(N)} \mathbf{v}_1^{(N)}) = 0, \quad (3.2.10)$$

$$m \frac{\partial S_1^{(N)}}{\partial t} = -\mu_1^{(N)} + e\phi_1^{(N)} \quad (3.2.11)$$

$$\nabla^2 \phi_1^{(N)} = 4\pi e n_1^{(N)} - 4\pi \rho_{ex} \quad (3.2.12)$$

où l'on a introduit le potentiel chimique au premier ordre $\mu_1^{(N)}$ et la fonction $\vartheta_0^{(N)}$, définis par :

$$\mu_1^{(N)} = \vartheta_0^{(N)} n_1^{(N)} \quad (3.2.13)$$

$$\vartheta_0^{(N)} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_{n_0^{(N)}} = \frac{1}{n_0^{(N)}} \left. \frac{\partial p}{\partial n} \right|_{n_0^{(N)}} \quad (3.2.14)$$

On peut d'ores et déjà constater que la densité de charge correspondant aux ions statiques n'intervient pas directement dans le système de Bloch (3.2.10- 3.2.12). Ainsi, les développements qui suivent restent valables lorsque l'on suppose différentes formes pour modéliser les corrélations ion-ion (comme par exemple entre les modèles d'atomes dans le gaz de Fermi TFAA et TFIJ, cf. sec. 2.2).

Dans la suite, on considère que la perturbation extérieure est harmonique et que le champ électrique est homogène à l'échelle du système étudié, ce qui correspond à l'approximation dipolaire. Les différentes grandeurs dynamiques apparaissant dans le système de Bloch peuvent alors être exprimées à l'aide de leur transformée de Fourier, par exemple, pour la densité induite, on note :

$$n_\omega^{(N)}(\mathbf{r}) = \int e^{i\omega t} n_1^{(N)}(\mathbf{r}, t) dt \quad (3.2.15)$$

Le choix de convention pour la transformée de Fourier est directement lié à la convention d'ajouter une partie imaginaire infinitésimale dans la fréquence extérieure $\omega + i\delta$ afin de tenir compte du principe de causalité (cf. sec. A.1). Le système d'équations de Bloch (3.2.10- 3.2.12) devient alors :

$$-i\omega n_\omega^{(N)} + \nabla \cdot (n_0^{(N)} \nabla S_\omega^{(N)}) = 0 \quad (3.2.16)$$

$$-i\omega m S_\omega^{(N)} + \vartheta_0^{(N)} n_\omega^{(N)} - e\phi_\omega^{(N)} = 0 \quad (3.2.17)$$

$$\nabla^2 \phi_\omega^{(N)} = 4\pi e n_\omega^{(N)} \quad (3.2.18)$$

3.3 Hydrodynamique de Bloch : application à l'atome-moyen

3.3.1 Développement en cluster

Le précédent système d'équations (3.2.16- 3.2.18) s'applique à un ensemble de N centres ioniques en interaction. En principe, il faudrait résoudre ce système d'équations pour chaque configuration de positions $\{X\}$ possible, puis effectuer la moyenne, en pondérant sur une fonction de distribution connue, pour obtenir les observables du plasma à N centres ioniques. Une telle résolution serait particulièrement lourde en terme de ressources de calcul, même pour un nombre restreint d'ions, et en pratique, pour un plasma, qui comporte un nombre infini d'ions, cette approche n'est pas directement applicable.

D'un point de vue mathématique, le problème peut être abordé par le développement en cluster (cf. [Felderhof 82] et sec. 2.5.1), proposé en application aux plasmas dans les références [Felderhof 95b, Felderhof 95a]. Dans ce développement, le plasma à N-ions est construit progressivement, en incorporant dans la description de chaque nouvel ordre un centre ionique supplémentaire, tout en effectuant la moyenne sur les positions des autres centres ioniques, non directement inclus. Pour définir un plasma, infini, on considère pour chaque ordre le passage à limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$, $\mathcal{V} \rightarrow \infty$, effectuée à densité ionique n_i constante.

A l'ordre (0), on effectue la moyenne sur les positions de tous les centres ioniques. Le plasma est alors vu comme un jellium homogène. A l'ordre (1), on considère un seul centre ionique, placé à l'origine des coordonnées. Les autres ions du plasma sont inclus en effectuant la moyenne sur leurs différentes configurations de positions, en pondérant par la probabilité de chaque configuration. Pour l'ion central, la contribution des autres centres ioniques est donc uniquement ressentie en moyenne, par un potentiel effectif, ou de manière équivalente, par une densité apparente de charge. Ainsi, à l'ordre (1) du développement en cluster, on retrouve le concept d'atome-moyen présenté dans le chapitre 2. En pratique, la contribution moyenne des ions non-centraux est difficilement évaluable, puisque directement reliée au problème à N-corps, la forme de la densité effective de charge des ions non-centraux est alors postulée.

En fonction du choix effectué pour la charge effective des ions non centraux, à l'ordre (1), et du choix de l'équation d'état pour le gaz d'électrons, on peut retrouver les modèles semi-classiques d'atomes du chapitre 2. Par exemple, si on suppose que le gaz d'électrons est assimilable à un gaz de Fermi (cf. sec. 2.2), et que la charge ionique effective a la forme de la cavité de Wigner-Seitz, on retrouve le modèle TFAA (sec. 2.2). De même, toujours pour le gaz de Fermi, si on postule une charge ionique effective constante, on retrouve le modèle TFIJ (sec. 2.2.3).

3.3.2 Réponse de l'atome-moyen

Lorsque les contributions à plusieurs centres ioniques sont négligeables, il n'est pas nécessaire de prendre en compte les ordres supérieurs à (1) dans le développement en cluster. Dans la suite, on considère que le plasma peut être modélisé par le développement en cluster limité au premier ordre.

On identifie par un exposant (0) les quantités liées à la composante homogène du plasma, obtenues à l'ordre (0) du développement. Les quantités notées avec un exposant (1) sont obtenues en soustrayant à la quantité obtenue à l'ordre (1) du développement en cluster, la composante homogène de l'ordre (0). De cette façon les grandeurs avec un (1) en exposant sont directement liées à l'atome central, elles sont localisées à proximité de ce dernier et intégrables dans tout l'espace.

Pour alléger les notations on ne reporte pas l'exposant (1) pour les grandeurs d'équilibre, liées à l'atome moyen, et déjà indicées par un 0. Par exemple, la densité électronique totale à l'équilibre est notée $n_0(r)$, et non $n_0^{(1)}(r)$, par contre, la composante homogène est notée $n_0^{(0)} = n_0(r \rightarrow \infty)$.

Le système d'ordre (1) à l'équilibre, c'est-à-dire l'atome-moyen, est à symétrie sphérique. Pour une perturbation dipolaire, les composantes du premier ordre (3.2.16- 3.2.18), dépendant de la fréquence, sont alors nécessairement à symétrie cylindrique.

Pour des raisons de symétrie et de conservation de la charge, le champ extérieur homogène ne peut pas induire de charge dans le plasma de l'ordre (0), également homogène. Par conséquent, dans le cas d'un plasma homogène et infini, le champ extérieur dipolaire ne peut pas induire de

densité électronique $n_\omega^{(0)}$ au sens d'une fonction régulière. Les grandeurs induites peuvent alors s'écrire, en identifiant la réponse du plasma homogène et l'écart (1) attribuable à la réponse du système atomique :

$$n_\omega(\mathbf{r}) = n_\omega^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.3.1)$$

$$\phi_\omega(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_{ex,\omega} \cdot \mathbf{r} + \phi_\omega^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.3.2)$$

$$S_\omega(\mathbf{r}) = -i\frac{e}{\omega m}\mathbf{E}_{ex,\omega} \cdot \mathbf{r} + S_\omega^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (3.3.3)$$

On substitue ces composantes de Fourier dans le système de Bloch linéarisé (3.2.16- 3.2.18). En posant $\sigma_\omega = -i\omega m S_\omega/e$, on obtient alors le système régissant la réponse dynamique de l'atome-moyen dans le plasma :

$$-e\omega^2 n_\omega^{(1)} + \frac{e^2}{m}\nabla \cdot (n_0 \nabla \sigma_\omega^{(1)}) = \frac{e^2}{m}\mathbf{E}_{ex,\omega} \cdot \nabla n_0 \quad (3.3.4)$$

$$\sigma_\omega^{(1)} = -\frac{\vartheta_0}{e}n_\omega^{(1)} + \phi_\omega^{(1)} \quad (3.3.5)$$

$$\nabla^2 \phi_\omega^{(1)} - 4\pi e n_\omega^{(1)} = 0 \quad (3.3.6)$$

Ce système d'équations est obtenu sous l'hypothèse qu'un champ dynamique homogène est présent dans le plasma. Cela signifie que ce champ doit pouvoir s'y propager, il est donc nécessaire que la fréquence ω du champ soit supérieure à la fréquence plasma, obtenue à partir de la densité du plasma à l'ordre (0) : $\omega_p = \sqrt{4\pi n_0^{(0)} e^2/m}$. Dans tout le reste de ce chapitre nous considérerons donc que $\omega > \omega_p$.

3.4 Equations radiales

Afin de déterminer la solution du système d'équation (3.3.4- 3.3.6) il est commode de tenir compte des symétries du problème, à savoir, symétrie sphérique pour les grandeurs d'équilibre et cylindrique pour les grandeurs dynamiques. En convenant de la direction de l'axe z pour le champ extérieur, on peut utiliser les coordonnées sphériques (r, θ, φ) et le changement de variables proposé dans la référence [ISHIKAWA 98b] :

$$\sigma_\omega^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{G(r)}{r\sqrt{n_0}}\cos(\theta) \quad (3.4.1)$$

$$\phi_\omega^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{H(r)}{r}\cos(\theta) \quad (3.4.2)$$

$$n_\omega^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{K(r)}{r}\cos(\theta) \quad (3.4.3)$$

En insérant ce changement de variable dans les équations (3.3.4- 3.3.6) le système de Bloch se ramène alors au système d'équations différentielles radiales couplées :

$$\frac{d^2 G}{dr^2} + a_{GG}G + a_{GH}H = S \quad (3.4.4)$$

$$\frac{d^2 H}{dr^2} + a_{HG}G + a_{HH}H = 0 \quad (3.4.5)$$

$$K = \frac{e}{\vartheta_0} \left(H - \frac{G}{\sqrt{n_0}} \right) \quad (3.4.6)$$

où les coefficients et le terme source intervenant dans le système sont donnés par :

$$a_{GG} = -\frac{2}{r^2} - \frac{n'_0}{rn_0} + \frac{(n'_0)^2}{4n_0^2} - \frac{n''_0}{2n_0} + \frac{m\omega^2}{n_0\vartheta_0} \quad (3.4.7)$$

$$a_{GH} = -\frac{m\omega^2}{\sqrt{n_0}\vartheta_0} \quad (3.4.8)$$

$$a_{HH} = -\frac{2}{r^2} - \frac{4\pi e^2}{\vartheta_0} \quad (3.4.9)$$

$$a_{HG} = \frac{4\pi e^2}{\sqrt{n_0}\vartheta_0} \quad (3.4.10)$$

$$S = \frac{rn'_0}{\sqrt{n_0}} E_{ex,\omega} \quad (3.4.11)$$

Le choix du changement de variable (3.4.1- 3.4.3) permet d'assurer l'absence de dérivée première dans le système différentiel (on détermine d'ailleurs ce changement de variable en requérant cette condition). On peut alors recourir à des schémas numériques plus stables et plus précis, comme par exemple, le schéma de Numerov (cf. [Noumeroff 23] et en annexe sec. A.2) que nous utilisons.

3.5 Développements aux limites

La méthode de résolution du système différentiel (3.4.4- 3.4.6), proposée dans la référence [ISHIKAWA 98b], repose sur la dérivation, puis l'utilisation, des comportements des fonctions G , H et K pour certaines positions radiales, limites.

Tout d'abord, au niveau de l'origine, le potentiel électrostatique ϕ_0 est caractérisé par la présence de la charge de l'ion central, supposée ponctuelle dans notre cas, la première limite à considérer correspond donc au cas $r \rightarrow 0$. La deuxième situation particulière intervient loin de l'origine, lorsque l'influence de l'ion central disparaît par écrantage, c'est-à-dire, pour $r \rightarrow \infty$.

3.5.1 Comportement pour $r \rightarrow 0$

Afin d'obtenir le développement aux faibles rayons de la densité n_0 et de ϑ_0 apparaissant dans les coefficients de l'équation différentielle, il faut préciser l'équation d'état utilisée. Pour le gaz de Fermi, utilisé dans les modèles TF_{AA} et TF_{IJ}, à partir des équations (2.2.6, 3.2.14), on trouve :

$$\vartheta_0(r) = 2\pi^2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{-3/2} \frac{\sqrt{\beta}}{F'_{1/2} \left(\beta \left(\mu_0^{(0)} + e\phi_0(r) \right) \right)} \quad (3.5.1)$$

Il s'agit alors de déterminer la réponse du gaz de Fermi à la présence de la charge ionique centrale Ze . Ceci requiert le développement de l'intégrale de Fermi-Dirac, à la limite des grands arguments (cf. par exemple [Landau 59b]) :

$$F_{1/2}(z \rightarrow \infty) = \frac{2}{3} z^{3/2} + O(z^{-1/2}) \quad (3.5.2)$$

On obtient alors :

$$n_0(r \rightarrow 0) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2me^2Z}{\hbar^2 r} \right)^{3/2} \quad (3.5.3)$$

$$\vartheta_0(r \rightarrow 0) = 2\pi^2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{-3/2} \left(\frac{e^2Z}{r} \right)^{-1/2} \quad (3.5.4)$$

A proximité de l'origine, le système différentiel (3.4.4- 3.4.5) est alors découplé et équivalent au système :

$$\frac{d^2G}{dr^2} - \frac{29}{16} \frac{G}{r^2} = -\frac{3}{2} E_{ex,\omega} \sqrt{\frac{1}{3\pi^2}} \left(\frac{2me^2Z}{\hbar^2 r} \right)^{3/4} \quad (3.5.5)$$

$$\frac{d^2H}{dr^2} - 2 \frac{H}{r^2} = 0 \quad (3.5.6)$$

On en déduit la forme générale des solutions du système différentiel :

$$G(r \rightarrow 0) = \frac{E_{ex,\omega}}{\pi\sqrt{3}} \left(\frac{2me^2Z}{\hbar^2} \right)^{3/4} r^{5/4} + C_G r^{1/2+\sqrt{33}/4} \quad (3.5.7)$$

$$H(r \rightarrow 0) = C_H r^2 \quad (3.5.8)$$

A ce stade, l'expression de l'ensemble des solutions possibles, fait intervenir deux coefficients inconnus C_G et C_H .

3.5.2 Comportement pour $r \rightarrow \infty$

Loin de la charge ionique centrale, dans la zone asymptotique, $n_0 \approx n_0^{(0)}$ et $\vartheta_0 \approx \vartheta_0^{(0)}$, le système différentiel (3.4.4- 3.4.5) s'écrit alors :

$$\frac{d^2K}{dr^2} + \left(-\frac{2}{r^2} - \alpha^2 \right) K = 0 \quad (3.5.9)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \right] \left(H - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 \sqrt{n_0^{(0)}}} G \right) = 0 \quad (3.5.10)$$

avec α qui vérifie :

$$\alpha^2 = \frac{4\pi e^2}{\vartheta_0^{(0)}} \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \right) \quad (3.5.11)$$

L'équation (3.5.11) indique que deux valeurs de α sont possibles. La convention que nous avons choisie pour le principe de causalité revient à introduire un infinitésimal positif $i\delta$ dans ω , de sorte que $\alpha = \pm \left(-i\sqrt{-\alpha^2} + \delta \right)$. Dans la suite, nous choisissons pour α la détermination ayant une partie imaginaire négative. Ce choix n'a pas de conséquence sur l'ensemble des solutions de l'équation (3.5.9), mais définit quelles solutions sont physiquement acceptables dans l'écriture formelle de la solution.

Les solutions de l'équation (3.5.9) sont les fonctions de Bessel sphériques modifiées (cf. par exemple, [Abramowitz 65, Olver 10, Watson 95]). On en déduit alors la forme de l'ensemble des solutions possibles pour le système différentiel, à la limite des grandes valeurs radiales :

$$K(r \rightarrow \infty) = P_K r i_1(\alpha r) + Q_K r k_1(\alpha r) \quad (3.5.12)$$

$$H(r \rightarrow \infty) = \frac{4\pi e}{\alpha^2} K(r) + P_H r^2 + \frac{Q_H}{r} \quad (3.5.13)$$

Ici, l'ensemble des solutions possibles, fait intervenir quatre coefficients encore inconnus P_K , Q_K , P_H et Q_H .

3.6 Méthode asymptotique

La résolution du système différentiel (3.4.4- 3.4.6) aux limites $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow \infty$, introduit plusieurs constantes inconnues dans l'expression des fonctions G , H et K . Une idée ingénieuse de la référence [ISHIKAWA 98b] est d'utiliser les conditions physiques, contraignant les grandeurs induites loin de l'ion central, pour déterminer la valeur de ces coefficients.

Comme on peut le voir dans les équations (3.5.12, 3.5.13) la résolution du système différentiel peut introduire des comportements non physiques dans les fonctions K et H , dans la région asymptotique. Pour la valeur choisie de α la fonction $i_1(\alpha r)$ est non causale, dans le sens qu'elle ne correspond pas à une onde sortante pour les grands rayons. De même, la fonction r^2 est également non physique, car divergente à l'infini. Les comportements correspondant à ces deux fonctions doivent donc être absents de la solution physiquement correcte.

Afin d'obtenir la solution physique, on choisit au préalable trois couples indépendants de coefficients $\{C_{G,i}, C_{H,i}\}$ permettant d'initialiser les fonctions G et H pour les faibles rayons, lorsque $r \rightarrow 0$, d'après les relations (3.5.7, 3.5.8). A partir des faibles rayons, on intègre le système différentiel (3.4.4, 3.4.5), pour chacun des trois couples de paramètres $\{C_{G,i}, C_{H,i}\}$, ce qui permet d'obtenir trois couples de fonctions $\{K_i(r), H_i(r)\}$. Ensuite, à partir de ces fonctions, on évalue dans la région asymptotique les coefficients apparaissant dans les équations (3.5.12, 3.5.13).

Le système (3.4.4- 3.4.6) étant linéaire, on recherche la solution correcte sous la forme d'une combinaison linéaire $\{a_i\}$ entre les trois solutions-essais :

$$\begin{pmatrix} G \\ H \\ K \end{pmatrix} (r) = \sum_{i=1}^3 a_i \begin{pmatrix} G_i \\ H_i \\ K_i \end{pmatrix} (r) \quad (3.6.1)$$

Pour déterminer la solution physique on exige d'une part, que la combinaison linéaire n'inclut pas de comportements non-physiques pour $r \rightarrow \infty$, et d'autre part, qu'elle permette de respecter le développement (3.5.7) à l'origine, soit respectivement :

$$a_1 P_{K,1} + a_2 P_{K,2} + a_3 P_{K,3} = 0 \quad (3.6.2)$$

$$a_1 P_{H,1} + a_2 P_{H,2} + a_3 P_{H,3} = 0 \quad (3.6.3)$$

$$a_1 + a_2 + a_3 = 1 \quad (3.6.4)$$

La détermination de la solution revient alors à résoudre ce système linéaire. Les fonctions G , H , K ainsi que tous les coefficients apparaissant dans les équations (3.5.7, 3.5.8, 3.5.12 et

3.5.13) sont alors obtenus par la même combinaison linéaire des coefficients $\{a_i\}$. En particulier, le dipôle atomique, défini par :

$$p_\omega^{(1)} = -e \int d\mathbf{r} z n_\omega^{(1)} \quad (3.6.5)$$

est directement obtenu par cette procédure puisque $p_\omega^{(1)} = Q_H$:

$$p_\omega^{(1)} = a_1 Q_{H,1} + a_2 Q_{H,2} + a_3 Q_{H,3} \quad (3.6.6)$$

En pratique, les coefficients $\{C_{G,i}, C_{H,i}\}$ peuvent être assez éloignés des coefficients de la solution physique ou correspondre à des solutions-essais très différentes. En conséquence, le système linéaire peut être mal conditionné. On peut alors améliorer la précision, en remplaçant le plus mauvais couple $\{C_{G,i}, C_{H,i}\}$ par le couple $\{C_G, C_H\}$ issu de la résolution du système linéaire et en intégrant le système (3.4.4, 3.4.5) pour ce nouveau couple. Cette procédure peut être itérée jusqu'à ce que la valeur de $p_\omega^{(1)}$ converge.

Sur la figure (3.6.1), on représente l'allure de la densité induite et du potentiel induit obtenus après convergence de la procédure numérique. A la limite des grands rayons, $n_\omega^{(1)}$ et $\phi_\omega^{(1)}$ contiennent tous les deux une composante lentement décroissante, proportionnelle à $k_1(\alpha r)$. Le terme dipolaire $p_\omega^{(1)}/r^2$, présent en plus dans le potentiel induit, décroît plus rapidement que cette composante $k_1(\alpha r)$.

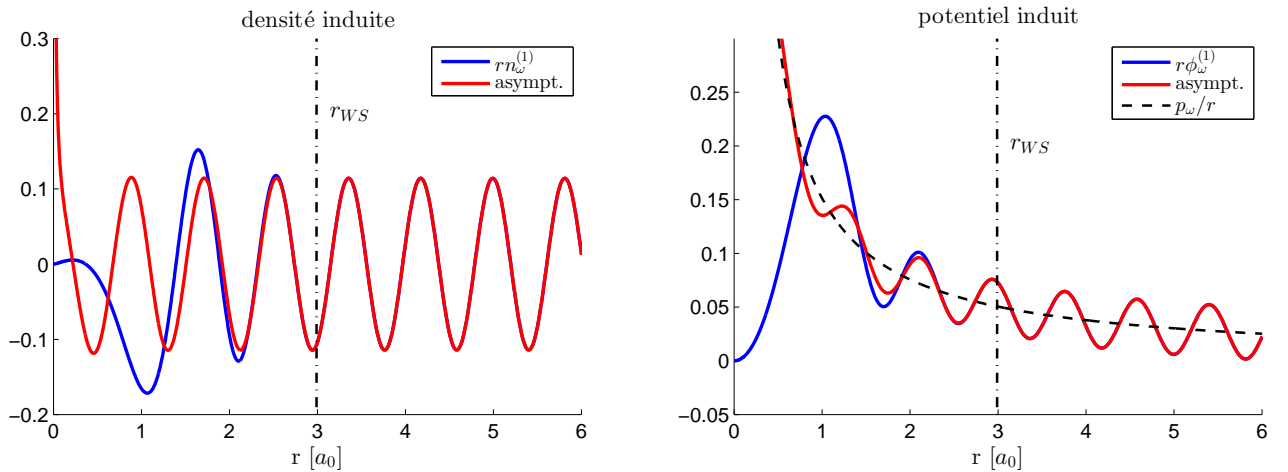


FIGURE 3.6.1 : Allures de la densité induite et du potentiel induit pour un plasma d'aluminium, $n_i = 2.7g/cm^3$, à la température $T = 10eV$, et pour une fréquence $\omega = 10\omega_p$. A la limite des grands rayons, la densité et le potentiel induits présentent un comportement lentement décroissant de type $\sin(x)/x$, la composante dipolaire, dans le potentiel induit, étant plus rapidement décroissante. Dans le cas de la réponse dynamique du modèle TFAA, illustrée ici, les comportements asymptotiques (3.5.12, 3.5.13) sont atteints dès le rayons de Wigner-Seitz.

3.7 Calculs de photo-extinction

3.7.1 Photo-extinction dans un plasma

La théorie semi-classique que nous venons de présenter fait suite à l'hypothèse de linéarisation pour une faible perturbation. En conséquence, toutes les quantités induites sont proportionnelles à l'intensité du champ extérieur. La polarisabilité atomique est alors obtenue à partir du dipôle atomique selon :

$$\alpha_{\omega}^{(1)} = p_{\omega}^{(1)} / E_{ex,\omega} \quad (3.7.1)$$

Dans l'approximation dipolaire, la section-efficace d'extinction de photons, pour un ion dans le vide, est alors donnée par la formule (cf. [Landau 60, Felderhof 95b]) :

$$\sigma_{ext}^{(1)}(\omega) = \frac{4\pi}{c} \omega \text{Im} \left(\alpha_{\omega}^{(1)} \right) \quad (3.7.2)$$

Cependant, l'équation précédente ne donne pas exactement la section-efficace de photo-extinction d'un ion immergé dans un plasma. Au niveau des formules (3.3.2, 3.3.3) la réponse du terme d'ordre (0) correspondant à la composante homogène du plasma n'apparaît pas. En effet, pour qu'un potentiel induit à l'ordre (0) puisse être facilement identifié il faudrait qu'une densité induite soit présente à l'ordre (0), ce qui n'est le cas qu'au sens des distributions.

La réponse de l'ordre (0) intervient dans la formule (3.7.2) dans le fait que la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique dans le plasma n'est pas égale à c . Il faut diviser cette vitesse par l'indice optique dans le plasma homogène, c'est-à-dire, par la racine de la fonction diélectrique :

$$\epsilon_0^{(0)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.7.3)$$

La section-efficace d'extinction de photons d'un atome du plasma est alors (cf. [Felderhof 95a, ISHIKAWA 98b]) :

$$\sigma_{ext}^{(1)}(\omega) = \frac{4\pi}{c} \sqrt{\omega^2 - \omega_p^2} \text{Im} \left(p_{\omega}^{(1)} / E_{ex,\omega} \right) \quad (3.7.4)$$

Dans cette formule, on voit que l'on aurait pu obtenir directement l'équation (3.7.2) à condition de considérer que le champ extérieur $E_{ex,\omega}$ est renormalisé à l'intérieur du plasma selon $E_{ex,\omega} / \sqrt{\epsilon_0^{(0)}}$. Cette renormalisation du champ extérieur correspond en fait à la réponse de l'ordre (0). Bien que la densité induite soit nulle au sens des fonctions, elle n'est pas nulle au sens des distributions. Il y a alors un champ induit $E_{\omega}^{(0)}$, homogène, ce qui explique le changement d'amplitude du champ "extérieur", lorsque celui-ci se propage dans le plasma.

Dans le régime linéaire, deux phénomènes contribuent à la section-efficace d'extinction de photons : la photo-absorption et la diffusion, respectivement :

$$\sigma_{ext}(\omega) = \sigma_{abs}(\omega) + \sigma_{diff}(\omega) \quad (3.7.5)$$

Dans la référence [Felderhof 95a], le poids relatif de ces contributions est évalué pour le gaz de Fermi, à la limite où la fréquence du champ tend vers la fréquence plasma :

$$\left[\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \right] (\omega \rightarrow \omega_p) = 2 \frac{s^3}{c^3} \text{ avec } s = \sqrt{\frac{n_0^{(0)} \vartheta_0^{(0)}}{m}} = \sqrt{\frac{1}{\beta m} \frac{F_{1/2}(\beta \mu_0)}{F'_{1/2}(\beta \mu_0)}} \quad (3.7.6)$$

Pour la plupart des situations étudiées en physique des plasmas, le rapport s/c est inférieur à 1, de sorte que la diffusion est souvent négligeable, on peut alors considérer $\sigma_{ext}^{(1)} \approx \sigma_{abs}^{(1)}$.

3.7.2 Comparaison : impureté vs atome-moyen

Unités Thomas-Fermi pour la réponse dynamique

Afin de valider notre mise en œuvre numérique, nous allons dans un premier temps considérer le cas de la réponse du modèle TFIJ, précédemment étudiée dans la référence [ISHIKAWA 98b]. Dans cette référence, les auteurs utilisent les unités de Thomas-Fermi. Ces unités permettent d'inclure directement la loi d'échelle en Z pour les grandeurs d'équilibre (cf. (2.2.9)) ainsi que pour les grandeurs dynamiques. La transmission de la loi d'échelle en Z aux grandeurs induites peut être identifiée à partir des formules (3.3.4- 3.3.6). On trouve alors que la théorie de Bloch peut être réécrite de manière à ne faire intervenir la charge nucléaire Z qu'uniquement en combinaison avec les autres variables :

$$\omega Z^{-1}, E_{ex,\omega} Z^{-5/3}, n_{\omega}^{(1)} Z^{-2}, \phi_{\omega}^{(1)} Z^{-4/3}, \sigma_{\omega}^{(1)} Z^{-4/3} \quad (3.7.7)$$

De cette façon, un calcul effectué pour un élément atomique donné permet de déduire un résultat pour chaque autre élément. Comme pour l'équilibre, cette loi d'échelle est perdue dès lors que l'on tente d'inclure les effets d'échange-corrélation à moins que le potentiel d'échange choisi $v_{xc}(n)$ suive la même loi d'échelle que le potentiel électrostatique : $v_{el} Z^{-4/3}$. A partir de l'équation (3.7.4) et de la loi d'échelle (3.7.7), on voit que la section-efficace $\sigma_{ext}^{(1)}$ est simplement dilatée par le changement de numéro atomique Z . Ainsi, les sections-efficaces de deux éléments de numéro atomique Z_1 et Z_2 sont reliées par l'égalité :

$$\sigma_{ext,Z_1}^{(1)}(\omega/Z_1) = \sigma_{ext,Z_2}^{(1)}(\omega/Z_2). \quad (3.7.8)$$

En pratique, les unités de Thomas-Fermi sont assez compliquées à utiliser, en raison des nombreuses conversions impliquées dans toutes les grandeurs physiques. Pour plus de lisibilité, nous avons choisi dans ce chapitre de conserver les unités CGS, et d'étudier uniquement le cas de l'aluminium. L'application à un autre élément peut ensuite être facilement obtenue par la loi d'échelle en Z et par la formule (3.7.8).

En physique des plasmas denses, les sections-efficaces sont souvent exprimées en terme d'opacités, c'est-à-dire, en section-efficace par unité de masse atomique $m_Z = \rho/n_i$ où ρ est la densité massique du matériau (et n_i la densité ionique) :

$$\sigma [cm^2/g] = \frac{n_i [cm^{-3}]}{\rho [g/cm^3]} \sigma [cm^2] \quad (3.7.9)$$

On rappelle la conversion entre les unités les plus couramment rencontrées dans la littérature :

$$m_Z [g] \sigma_Z [cm^2/g] = \sigma [cm^2] = 2.8003 \times 10^{-17} \sigma [a_0^2] = 10^{-18} \sigma [Mb] \quad (3.7.10)$$

avec dans le cas de l'aluminium $m_Z \approx 4.4804 \times 10^{-23} g$; on rappelle que Mb est le symbole du megabarn, $1b = 10^{-28} m^2$, plus couramment utilisé en physique des particules.

Réponse des modèles TFIJ et TFAA

Dans la référence [ISHIKAWA 98b], le modèle considéré est celui de l'impureté dans un jellium TFIJ (cf. sec. 2.2.3). A titre de validation de notre implémentation, nous calculons la section-efficace d'extinction de photons pour le modèle TFIJ, pour deux situations précédemment étudiées dans cette référence. Nous en profitons pour effectuer les premiers calculs de section-efficace à température finie issus du modèle de l'atome-moyen de Thomas-Fermi TFAA (cf. sec. 2.2 et fig. 2.2.2).

Dans le modèle TFIJ la densité du jellium $n_0^{(0)}$ est un paramètre de base, qui doit être spécifié, tandis que la densité ionique est inconnue (cf. sec. 2.2.3). Pour le modèle TFAA, la densité ionique n_i est spécifiée, et la densité du jellium est alors obtenue à l'issue du calcul numérique (cf. sec. 2.2).

Pour effectuer une comparaison pertinente entre la réponse du modèle TFAA et la réponse du modèle TFIJ, on doit retrouver les mêmes conditions plasma pour les deux modèles. Il faut alors déterminer la densité ionique n_i pour le modèle TFAA, qui permet de retrouver la même la densité du jellium $n_0^{(0)}$ que celle utilisée pour le modèle TFIJ.

On représente sur la figure 3.7.1 les sections-efficaces d'extinction issues des modèles TFAA et TFIJ pour deux cas $\{n_0^{(0)}, T_1\}$, $\{n_0^{(0)}, T_2\}$ considérés dans la référence [ISHIKAWA 98b]. Dans le cas du modèle TFIJ, nous retrouvons bien les spectres de la référence [ISHIKAWA 98b]. Pour les deux températures considérées sur la figure 3.7.1, la densité du jellium est identique. En conséquence, pour le modèle TFAA, cela signifie que la densité ionique est différente entre les deux températures. A partir de l'écriture du degré d'ionisation $Z^* = n_0^{(0)}/n_i$ (cf. sec. 2.2.2) on voit que pour un même $n_0^{(0)}$, la température la plus élevée, correspondant au degré d'ionisation Z^* le plus fort, doit avoir la densité ionique la plus faible.

Comme exposé dans les références [Ishikawa 98d, ISHIKAWA 98a], à la limite des hautes fréquences, pour $\omega \rightarrow \infty$, la section-efficace est uniquement liée à la réponse dynamique du gaz de Fermi dans le voisinage de la charge ionique centrale Ze . La section-efficace est alors indépendante du choix de la fonction de corrélation ionique, qui influe avant tout plus loin de l'ion central. Les sections-efficaces des deux modèles TFAA et TFIJ ont alors le même comportement asymptotique pour les hautes fréquences :

$$\sigma_{ext}^{(1)}(\omega) \approx 2.3770 \times 10^{-6} \frac{c^2}{(\omega/Z)^2} \quad (3.7.11)$$

Néanmoins, ce comportement à haute fréquence de la section-efficace n'est pas un comportement observé par les modèles plus élaborés. En effet, la décroissance obtenue en accord avec les modèles quantiques est en $1/\omega^3$.

L'erreur commise, dans notre approche semi-classique, est attribuable à la divergence à l'origine de la densité électronique. Cette divergence est introduite par les hypothèses simultanées de la singularité de la charge ionique et de la validité locale de l'équation du gaz de Fermi, même à l'origine. A cause notamment de cette divergence de la densité électronique à l'origine, on ne peut pas attendre de résultat quantitatif du modèle de réponse semi-classique de Bloch pour des fréquences élevées, impliquant avant tout le voisinage de l'ion central.

Sur la figure 3.7.1, pour $\omega \rightarrow \omega_p$, les résultats des deux modèles TFAA et TFIJ diffèrent significativement. D'un point de vue qualitatif, pour les faibles fréquences, la section-efficace du modèle TFAA est une fonction croissante de ω , alors que cette fonction est décroissante pour

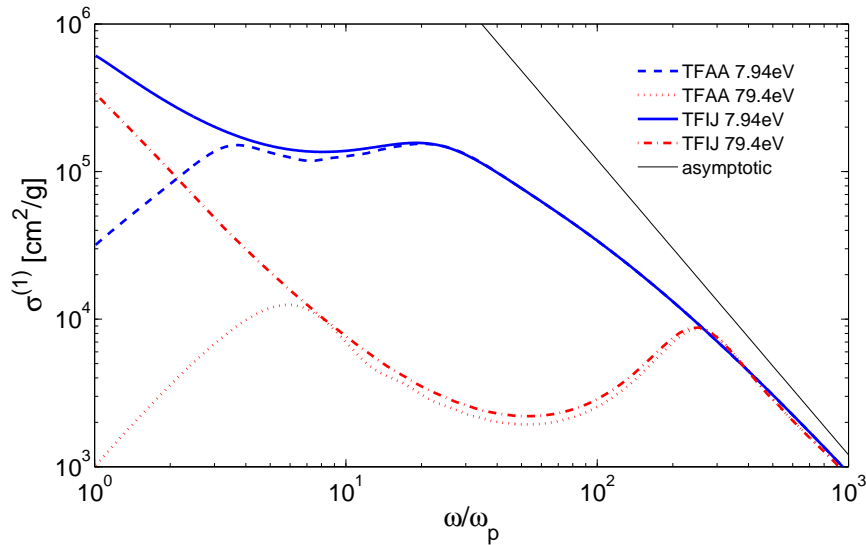


FIGURE 3.7.1 : Section-efficace d’extinction de photons d’un plasma d’aluminium pour deux situations physiques $\{n_0^{(0)}, T\}$ étudiées dans la référence [ISHIKAWA 98b]. La densité du jellium $n_0^{(0)} = 2.11 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ est identique pour les quatre cas présentés, et deux températures sont considérées pour chacun des deux modèles TFIJ et TFAA. Dans le cas des sections-efficaces issues du modèle TFIJ nous retrouvons les résultats de la référence [ISHIKAWA 98b].

le modèle TFIJ. Sur un plan quantitatif, les valeurs de section-efficace pour le modèle TFAA peuvent être inférieures de plusieurs ordres de grandeur. Ces deux points sont liés à la présence de la cavité de Wigner-Seitz dans le modèle TFAA.

Contrairement au cas des fréquences élevées, à proximité de la fréquence plasma, les régions éloignées de l’atome central sont impliquées dans l’absorption. L’augmentation relative de l’importance de la région asymptotique, pour ω se rapprochant de ω_p , est visible avec les équations (3.5.11, 3.5.12, 3.5.13). Lorsque ω tend vers ω_p , $\alpha(\omega)$ tend vers 0, d’après les équations (3.5.12, 3.5.13), les fonctions K et H , reliées respectivement à la densité et au potentiel induits (3.4.3, 3.4.2), s’étendent alors vers les grands rayons tout en décroissant plus lentement.

Dans le cas du modèle TFAA, les variations de la densité d’équilibre n_0 sont restreintes à l’intérieur de la cavité. Ainsi, le terme source (3.4.11) du système différentiel (3.4.4, 3.4.5) s’annule pour $r > r_{WS}$. Dans le même temps, on ne rencontre pas une telle restriction pour le modèle TFIJ, pour lequel le terme source est non nul dans tout l’espace.

En résumé, d’une part, la contribution de la région asymptotique augmente lorsque ω tend vers ω_p , et d’autre part, les termes source respectifs des modèles TFAA et TFIJ diffèrent nettement pour les grands rayons. Logiquement, les sections-efficaces issues de ces deux modèles diffèrent donc de manière importante pour $\omega \rightarrow \omega_p$.

La diminution importante de la section-efficace, pour le modèle TFAA, lorsque ω tend vers ω_p , peut être expliquée au regard de la règle de somme (3.8.11), présentée dans la section qui suit.

3.8 Règle de somme dans le cas semi-classique

Dans le cadre de la théorie de la réponse atomique dans le formalisme de Bloch, exposée dans ce chapitre, il est possible de dériver une règle de somme reliant le dipôle atomique $p_\omega^{(1)}$ aux gradients de la densité électronique et du potentiel électrostatique à l'équilibre. Nous avons proposé la dérivation de cette règle de somme pour le modèle semi-classique de Bloch dans la référence [Caizergues 14]. Auparavant, la démonstration d'une relation formellement identique avait été exposée dans la référence [Blenski 06], dans le cas de l'étude de la réponse d'un atome quantique immergé dans un plasma. Nous rencontrerons donc également cette règle de somme dans le cas de la réponse de l'atome quantique exposée au chapitre 4.

L'identité de la règle de somme dans le formalisme semi-classique et quantique est un point important, que nous utilisons dans la suite de ce chapitre pour effectuer plusieurs rapprochements entre ces deux formalismes. Sur la base de ces rapprochements, nous analysons en détail la réponse semi-classique, dans le but d'apporter plusieurs éclaircissements, pour aborder ensuite le problème plus épineux de la réponse quantique.

3.8.1 Dérivation

En substituant l'équation de continuité de la charge (3.3.4), dans la définition du dipôle atomique (3.6.5), on obtient l'expression :

$$p_\omega^{(1)} = \frac{e^2}{m\omega^2} \left[\int \mathbf{dr} z E_\omega^{(0)} \frac{\partial n_0}{\partial z} - \int \mathbf{dr} z \nabla \cdot (n_0 \nabla \sigma_\omega^{(1)}) \right] \quad (3.8.1)$$

On intègre ensuite cette équation deux fois par parties, en prenant soin de conserver les intégrales surfaciques, non nulles :

$$p_\omega^{(1)} = \frac{e^2}{m\omega^2} \left[- \int \mathbf{dr} \phi_\omega^{(0)} \frac{\partial n_0}{\partial z} - \int \mathbf{dS} \cdot (z n_0 \nabla \sigma_\omega^{(1)}) + \int \mathbf{dr} n_0 \mathbf{e}_z \cdot \nabla \sigma_\omega^{(1)} \right] \quad (3.8.2)$$

$$= \frac{e^2}{m\omega^2} \left[- \int \mathbf{dr} \phi_\omega^{(0)} \frac{\partial n_0}{\partial z} - \int \mathbf{dS} \cdot (z n_0 \nabla \sigma_\omega^{(1)}) + \int \mathbf{dS} \cdot (\sigma_\omega^{(1)} n_0 \mathbf{e}_z) - \int \mathbf{dr} \frac{\partial n_0}{\partial z} \sigma_\omega^{(1)} \right] \quad (3.8.3)$$

L'intégrale (3.6.5), définissant le dipôle atomique, est à effectuer pour l'ensemble de l'espace. Les intégrales de surface intervenant dans l'équation (3.8.3) sont donc à considérer à la limite d'une surface infiniment éloignée de l'ion central.

Pour évaluer ces intégrales de surface il est alors nécessaire de connaître le comportement asymptotique de $\sigma_\omega^{(1)}$. A partir des équations de l'hydrodynamique de Bloch (3.4.1, 3.4.6, 3.5.12, 3.5.13), on trouve pour les grandes valeurs de r :

$$\sigma_\omega^{(1)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{p_\omega^{(1)}}{r^2} + C_\sigma k_1(\alpha r) \right) \cos(\theta) \quad (3.8.4)$$

où C_σ est une constante connue à l'issue de la procédure de résolution numérique.

Dans l'équation (3.8.4) le terme proportionnel à $k_1(\alpha r)$ domine la solution numérique pour les grandes valeurs de r . Néanmoins, dans notre choix de convention, le principe de causalité conduit à la présence d'une partie réelle infinitésimale positive dans α (cf. sec. 3.5.2). Ainsi, le terme $k_1(\alpha r)$ s'annule pour des valeurs radiales infiniment grandes, ceci nous permet de négliger

ce terme dans l'évaluation des intégrales de surface. Les termes impliquant $\sigma_\omega^{(1)}$ qui interviennent dans les deux intégrales sont donc :

$$\sigma_\omega^{(1)}(\mathbf{r})\mathbf{e}_z \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{p_\omega^{(1)}}{r^2} \cos(\theta) (\cos(\theta) \mathbf{e}_r - \sin(\theta) \mathbf{e}_\theta) \quad (3.8.5)$$

$$z \nabla \sigma_\omega^{(1)}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{p_\omega^{(1)}}{r^2} \cos(\theta) (-2\cos(\theta) \mathbf{e}_r - \sin(\theta) \mathbf{e}_\theta) \quad (3.8.6)$$

Dans la référence [Caizergues 14], l'évaluation des intégrales de surface est effectuée pour une sphère. Afin de garantir que le résultat n'est pas lié à la géométrie particulière de cette surface d'intégration, mais est bien une propriété asymptotique, nous effectuons ici l'intégration pour une surface plus générale. Pour cela, on suppose que le rayon paramétrisant localement la surface dépend de la direction angulaire $r(\theta, \phi)$. De plus, on se place dans le cas limite où $r(\theta, \phi)$ est suffisamment grand sur l'ensemble de la surface pour considérer que n_0 et $\sigma_\omega^{(1)}$ ont chacun atteint leur comportement asymptotique. La somme des termes surfaciques, I , est alors :

$$I = \frac{e^2}{m\omega^2} \left[\int \mathbf{dS} \cdot (-zn_0 \nabla \sigma_\omega^{(1)} + \sigma_\omega^{(1)} n_0 \mathbf{e}_z) \right] \quad (3.8.7)$$

$$= \frac{e^2 n_0^{(0)}}{m\omega^2} p_\omega^{(1)} \left[\int \mathbf{dS} \cdot \mathbf{e}_r \frac{3\cos^2(\theta)}{r^2(\theta, \phi)} \right] \quad (3.8.8)$$

$$= \frac{\omega_p^2}{\omega^2} p_\omega^{(1)} \quad (3.8.9)$$

Dans la région asymptotique, l'évaluation des intégrales surfaciques ne dépend donc pas de la surface d'intégration.

Grâce à l'hypothèse de la relation locale entre la pression, le potentiel et la densité (cf. (3.2.5, 3.2.14)) on peut également obtenir :

$$\frac{\partial n_0}{\partial z} \vartheta_0 = \frac{\partial n_0}{\partial z} \frac{\partial \mu}{\partial n} \Big|_{n_0} = \frac{\partial \mu}{\partial z} = e \frac{\partial \phi_0}{\partial z}, \quad (3.8.10)$$

A partir de l'équation (3.3.5) et de la relation précédente (3.8.10), on en déduit finalement la règle de somme :

$$p_\omega^{(1)} = \frac{e^2}{m(\omega^2 - \omega_p^2)} \left[\int dr n_\omega^{(1)} \frac{\partial \phi_0}{\partial z} - \int dr \frac{\partial n_0}{\partial z} \phi_\omega \right] \quad (3.8.11)$$

La première chose à remarquer concernant cette règle de somme est qu'elle permet l'évaluation numérique du dipôle atomique. En effet, le calcul direct du dipôle tel que suggéré par la définition (3.6.5) n'est pas effectuable. Ceci est dû au comportement de la densité induite, proportionnelle à $k_1(\alpha r)$ dans la zone asymptotique, qui rend en pratique cette intégrale divergente. En fait, l'intégrale (3.6.5) est seulement conditionnellement convergente, elle n'est définie qu'à la condition d'introduire numériquement une partie imaginaire finie dans la fréquence du champ perturbateur ω , suivant le principe de causalité.

Au contraire, les intégrales apparaissant dans la règle de somme (3.8.11) sont localisées et absolument convergentes. En effet, dans la description de l'atome dans le plasma à l'équilibre, lorsque l'on s'éloigne de la charge ionique centrale la densité électronique n_0 et le potentiel électrostatique ϕ_0 décroissent de manière exponentielle, on dit que l'ion central est "écrané" par le plasma. Les gradients de ces quantités d'équilibre tendent rapidement vers 0, rendant les intégrales (3.8.11) calculables du point de vue numérique. Ainsi, même s'il est nécessaire de recourir

au principe de causalité pour dériver la règle de somme, il n'est pas nécessaire d'introduire une composante imaginaire infinitésimale dans ω pour l'évaluer numériquement. Contrairement à la définition (3.6.5), dans la règle de somme (3.8.11), le calcul du dipôle peut être effectué directement pour ω réel .

Autre remarque : alors que le dipôle atomique (3.6.5) est défini via la polarisation dans l'ensemble de l'espace, la méthode asymptotique (cf. sec. 3.6) et la règle de somme (3.8.11) permettent chacune d'évaluer $p_\omega^{(1)}$ à une distance finie de l'ion central. Pour la méthode asymptotique, la détermination est possible dès que les expansions (3.5.12, 3.5.13) deviennent valables. Pour la règle de somme, il suffit que les quantités d'équilibre aient été écrantées pour se rapprocher suffisamment des valeurs correspondantes du plasma homogène. Ces deux conditions sont bien sûr étroitement liées : c'est lorsque la densité et le potentiel électrostatique deviennent écrantés que les comportements asymptotiques s'installent. Pour le cas du modèle TFAA, les gradients d'équilibre étant restreints à l'intérieur de la cavité de Wigner-Seitz, le dipôle atomique est même pleinement évaluable dans le volume fini de la cavité.

Enfin, bien que nos calculs numériques ne concernent que le gaz de Fermi on peut souligner que cette équation d'état particulière n'est pas nécessaire pour établir la règle de somme (3.8.11). Les développements de la réponse atomique dans le formalisme de Bloch et la dérivation de la règle de somme peuvent être entrepris pour une autre équation d'état du gaz d'électrons. Par exemple, on pourrait inclure différents termes d'échange-corrélation dans le potentiel chimique, ou encore, remplacer l'équation du gaz de Fermi de manière à inclure des effets relativistes. La condition nécessaire et suffisante est qu'il existe une relation locale entre le potentiel, la densité et la pression. Pour certaines équations d'état, il peut être également nécessaire de revoir les coefficients du développement (3.5.7, 3.5.8) à proximité de l'origine.

Pour revenir à la figure 3.7.1, dans le cas du modèle TFAA, lorsque ω tend vers ω_p , $\alpha(\omega)$ tend vers 0, les grandeurs induites s'étendent alors vers les grands rayons. Dans le même temps, les variations de la densité d'équilibre et du potentiel électrostatique sont restreintes à l'intérieur de la sphère de Wigner-Seitz. Or, d'après la règle de somme (3.8.11), le dipôle s'exprime à l'aide de deux intégrales impliquant chacune le produit d'un gradient d'un terme d'équilibre et d'un terme induit. A cause des gradients d'équilibre, dans le cas du modèle TFAA, ces deux intégrales sont donc toujours évaluées dans le volume fini de la sphère de Wigner-Seitz. En conséquence, lorsque ω tend vers ω_p , on observe un effet de troncature dans l'évaluation du dipôle (3.8.11), entre le volume constant de la sphère, et les champs induits qui s'étendent en dehors de celle-ci. Ceci explique alors la diminution importante de la section-efficace issue du modèle TFAA pour $\omega \rightarrow \omega_p$.

3.8.2 Vérification numérique

La méthode présentée dans la section 3.6, résout les équations (3.3.4 -3.3.6) en fournissant directement le dipôle atomique $p_\omega^{(1)}$. Cependant, cette solution en terme de coefficients ne fait pas appel à la définition du dipôle (3.6.5), comme étant l'intégrale de la densité induite. On peut alors s'interroger sur la validité du dipôle atomique issue de cette méthode, sec. 3.6, uniquement basée sur le comportement asymptotique des grandeurs induites.

Sur ce point, la règle de somme (3.8.11) offre la possibilité de vérifier la cohérence de la solution numérique issue de cette méthode "asymptotique". Il suffit pour cela de comparer la valeur du coefficient dipolaire avec le calcul du membre de droite de la règle de somme. Cette com-

paraison constitue également un test pour la règle de somme, en permettant de vérifier que le traitement théorique des intégrales de surface, excluant les termes contenant $k_1(\alpha r)$, est justifié par les calculs numériques.

Pour cette comparaison, on doit également évaluer l'influence sur la vérification de la règle de somme, du volume spatial fini utilisé dans les calculs numériques. Pour cela, il est nécessaire de choisir au préalable une région numérique $r \in [0, r_\infty]$, suffisamment grande pour que l'utilisation des comportements asymptotiques (3.5.12, 3.5.13) soit justifiée au minimum pour les plus grands r de la région numérique. Le calcul de la réponse auto-cohérente par la méthode des coefficients peut alors être effectué. On choisit ensuite d'évaluer partiellement les intégrales de la règle de somme en se restreignant au volume délimité par une sphère $\Sigma(R)$ de rayon réduit $R < r_\infty$, ce choix définit un dipôle "partiel" :

$$p_\omega^{(1)}(R) = \frac{e^2}{m(\omega^2 - \omega_p^2)} \left[\int_{\Sigma(R)} \mathbf{dr} n_\omega^{(1)} \frac{\partial \phi_0}{\partial z} - \int_{\Sigma(R)} \mathbf{dr} \frac{\partial n_0}{\partial z} \phi_\omega \right] \quad (3.8.12)$$

L'évolution de la valeur de $p_\omega^{(1)}(R)$ en fonction de R permet alors d'identifier l'écrantage des quantités d'équilibre et l'installation des comportements asymptotiques. A la limite $R \rightarrow r_\infty$ on s'attend à retrouver le coefficient correspondant au dipôle atomique $p_\omega^{(1)}$.

Nous présentons un exemple du comportement du dipôle atomique partiel $p_\omega^{(1)}(R)$, en terme de section-efficace, sur la figure 3.8.1. Le cas considéré sur cette figure est celui de l'aluminium, à un centième de la densité du solide $n_i = 0.027g/cm^3$ et à la température $T = 100eV$. La densité asymptotique $n_0^{(0)}$ obtenue dans le calcul de l'équilibre du modèle TFAA est utilisée ici pour définir la situation d'étude pour le calcul TFIJ, et la fréquence utilisée pour la réponse de ces deux modèles est $\omega = 10\omega_p$. La section-efficace correspondant au dipôle $p_\omega^{(1)}$, obtenu pour chacun des deux modèles par la méthode des coefficients, est ajoutée sur la figure 3.8.1 (lignes horizontales).

Dans le cas du modèle TFAA, les gradients des quantités d'équilibre n_0 et ϕ_0 sont nuls en dehors de la cavité de Wigner-Seitz. Les intégrales apparaissant dans la règle de somme (3.8.11) sont alors évaluables dans le volume fini de la cavité. De même, les variations des coefficients du système différentiel (3.4.4- 3.4.5) sont restreintes à l'intérieur de la cavité. Les comportements asymptotiques (3.5.12, 3.5.13) sont alors exactement vérifiés à partir du bord de la cavité de Wigner-Seitz. Pour le modèle TFAA, les seules sources d'erreurs sont donc numériques. L'écart entre le coefficient $p_\omega^{(1)}$ et $p_\omega^{(1)}(R)$ devient très faible pour $R > r_{WS}$, typiquement 10^{-8} en écart relatif.

Dans le cas du modèle TFIJ, loin de l'ion central n_0 et ϕ_0 tendent exponentiellement vers leurs valeurs asymptotiques, respectivement, $n_0^{(0)}$ et 0. La longueur caractéristique de cet écrantage est le rayon de Thomas-Fermi, avec $r_{TF}^2 = v_0^{(0)}/4\pi e^2$ (cf. (2.2.15, 3.5.1)). Lorsque le rayon maximal de la région numérique r_∞ est choisi trop petit, les quantités d'équilibre ne sont pas suffisamment écrantées, pour justifier l'utilisation des développements asymptotiques (3.5.12, 3.5.13). Le calcul du coefficient dipolaire $p_\omega^{(1)}$ et des fonctions induites $n_\omega^{(1)}$ et $\phi_\omega^{(1)}$ est alors entaché d'erreurs.

Afin de limiter cette source d'erreur, dans le cas du modèle TFIJ, il est nécessaire de choisir une valeur pour r_∞ nettement supérieure au rayon de Thomas-Fermi (pour la figure 3.8.1 les valeurs choisies sont $r_\infty = 10r_{TF}$ avec $r_{TF} \approx 18a_0$). La zone numérique pour le modèle TFIJ

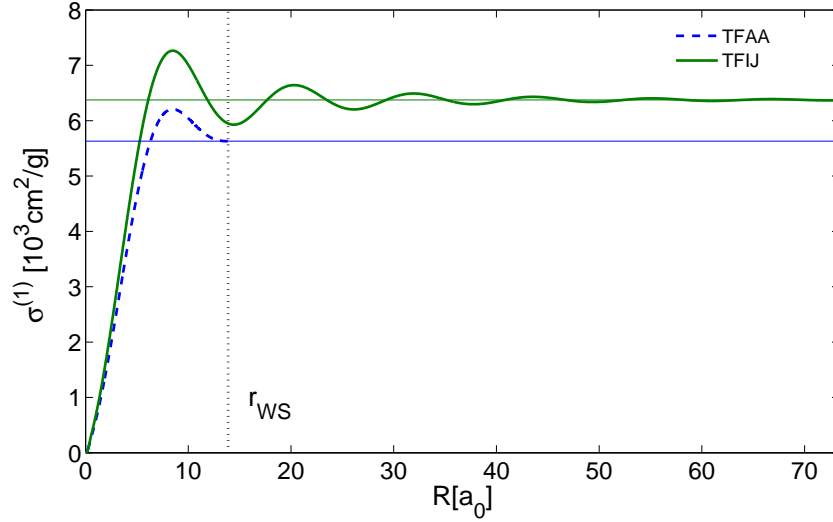


FIGURE 3.8.1 : Section-efficace de photo-extinction d'un plasma d'aluminium calculée à partir du dipôle partiel $p_\omega^{(1)}(R)$ et de la formule (3.7.4). La densité ionique est $n_i = 0.027g/cm^3$ et la température $T = 100eV$. La densité du jellium obtenue pour le modèle TFAA, $n_0^{(0)} = 5.87 \times 10^{21}cm^{-3}$, est utilisée pour déterminer l'équilibre du modèle TFIJ. Pour les deux modèles $\omega = 10\omega_p$. Les deux courbes constantes correspondent à la valeur de $p_\omega^{(1)}$ obtenue par la méthode asymptotique (sec. 3.6).

doit donc être nettement plus étendue que pour le modèle TFAA. Le maillage radial est alors moins bien résolu, à moins d'utiliser davantage de points.

A cause de l'écrantage exponentiel des quantités d'équilibre, la contribution de la zone asymptotique aux intégrales (3.8.12) n'est pas négligeable. On observe alors sur la figure 3.8.1 des oscillations de $p_\omega^{(1)}(R)$, de pseudo-période directement liée à α (3.5.11). A la limite $R \rightarrow r_\infty$ l'amplitude de ces oscillations diminue, $p_\omega^{(1)}(R)$ tend alors vers la valeur du dipôle atomique issu de la méthode "asymptotique". Néanmoins, à cause des différentes sources d'erreurs, liées à la lente installation des comportements asymptotiques, la détermination de la réponse dynamique et la vérification de la règle de somme sont moins bonnes pour le modèle TFIJ. Dans le cas de ce modèle, l'écart relatif obtenu entre $p_\omega^{(1)}$ et $p_\omega^{(1)}(r_\infty)$ chute typiquement à 10^{-4} .

Dans le cas de la réponse des deux modèles TFAA et TFIJ, le faible écart relatif obtenu dans la vérification de la règle de somme permet de confirmer la présence de la fonction diélectrique du plasma froid $\epsilon_0^{(0)}$ (3.7.3) dans l'expression (3.8.11). Ainsi, dans le cas du modèle semi-classique présenté dans ce chapitre, la règle de somme permet de relier la physique classique, donnant la réponse du plasma homogène, et la physique des plasmas, correspondant à la correction apportée par la réponse du système atomique.

La présence du facteur $\epsilon_0^{(0)}$ dans la règle de somme est encore plus notable dans le cas des faibles fréquences, pour $\omega \rightarrow \omega_p$, lorsque la valeur de $\epsilon_0^{(0)}$ s'écarte nettement de 1. Néanmoins, dans ce cas, les variations du dipôle partiel (3.8.12) issu du modèle TFAA restent cantonnées à la cavité de Wigner-Seitz, tandis que celles issues du modèle TFIJ s'étendent en dehors de la cavité. Il est alors peu approprié de représenter ces deux dipôles partiels sur une même figure,

contrairement au cas illustré sur la figure 3.8.1, à plus haute fréquence.

3.9 Effets collectifs dans le modèle semi-classique

3.9.1 Définition

La règle de somme (3.8.11), dont on a présenté ici la dérivation pour le cas semi-classique de l'hydrodynamique de Bloch, a été également obtenue dans le cas de la réponse linéaire dynamique d'un atome quantique dans un plasma (cf. [Blenski 06] et section 4.6). Pourtant, la dérivation est assez différente dans ces deux formalismes. Dans le cas semi-classique de Bloch, l'hypothèse de relation locale entre la densité, le potentiel et la pression est indispensable, et la pression intervient dans la démonstration par l'intermédiaire du paramètre ϑ . Dans le cas de la réponse quantique, il n'existe pas de relation locale entre la pression, la densité, et le potentiel, de plus, l'équation d'état n'intervient pas dans les étapes nécessaires à la dérivation de la règle de somme (cf. sec. 4.6). Le fait que la règle de somme prenne la même forme pour deux modèles assez différents suggère son universalité dans la théorie de la réponse linéaire d'un atome dans un plasma.

En plus de la règle de somme, le modèle semi-classique de ce chapitre et le modèle quantique (cf. chapitres 2 et 4) partagent aussi le même cadre de travail : réponse dipolaire, développement en cluster limité au premier ordre,... On peut alors tenter de s'inspirer de l'étude semi-classique pour aborder la réponse quantique, ou encore utiliser la description quantique pour enrichir l'interprétation des simulations semi-classiques.

Par exemple, dans le cas quantique, il est possible d'étudier la dynamique des électrons en considérant que ceux-ci sont indépendants dans leur réponse au champ extérieur. La plupart des approches de la littérature (cf. par exemple [Johnson 06]) s'appuient d'ailleurs sur cette hypothèse, appelée réponse des particules indépendantes. La densité induite n'est alors pas déterminée de manière auto-cohérente, comme dans le cas de la méthode semi-classique de ce chapitre, ou dans le cas de l'approche quantique du chapitre 4.

Dans cette approximation, les orbitales ne sont pas sensibles à l'écrantage dynamique de leurs voisines, le potentiel induit est donc négligé, le potentiel dynamique vu par chaque orbitale se réduit alors au champ extérieur. Le facteur de renormalisation $(1 - \omega_p^2/\omega^2)$ lié à la réponse auto-cohérente de la composante homogène du plasma est également absent. En prenant la partie imaginaire de la règle de somme, obtenue dans cette restriction de la réponse des particules indépendantes, on obtient alors l'égalité (cf. [Blenski 06] et sec. 4.6.2) :

$$\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle = -\frac{1}{m\omega^2} \left\langle \psi_{0j} \left| e \frac{\partial \phi_0}{\partial z} \right| \psi_{0i} \right\rangle \quad (3.9.1)$$

où les fonctions d'ondes $\{\psi_0\}$ appartiennent au spectre de l'Hamiltonien à un électron, décrivant l'équilibre dans le cas quantique.

L'équation (3.9.1) est utilisée dans l'approximation des particules indépendantes, en particulier, pour évaluer le processus d'absorption du rayonnement par accélération des électrons libres du continuum, connu sous le nom de processus de Bremsstrahlung inverse. En effet, dans l'équation (3.9.1), seul l'élément de matrice de droite est absolument convergent dans le cas où les deux orbitales impliquées sont libres, c'est-à-dire, appartiennent au continuum. L'équation (3.9.1) permet donc le calcul des forces d'oscillateur dans le cas d'une transition dipolaire libre-libre. Cette remarque est analogue à celle que nous avons effectuée à la section précédente,

concernant la définition du dipôle atomique par une intégrale conditionnellement convergente, et son évaluation numérique par les intégrales absolument convergentes de la règle de somme.

La relation (3.9.1), obtenue dans l'approximation des particules indépendantes, est une forme du théorème d'Ehrenfest (cf. [Bethe 57] ou encore sec. 4.6.2). Dans le cas quantique, on peut donc interpréter la règle de somme comme étant une généralisation du théorème d'Ehrenfest appliquée à la réponse dynamique d'un atome dans un plasma. Dans les références [Blenski 13, Caizergues 14], l'acronyme ETAPSR (Ehrenfest-Type Atom-in-Plasma Sum Rule) a donc été proposé pour désigner cette règle de somme (3.8.11).

Dans le cas semi-classique, l'identification d'une réponse des électrons indépendants et d'un analogue à la formule (3.9.1) ne semble pas possible. En effet, la densité induite $n_\omega^{(1)}$ et le potentiel induit $\phi_\omega^{(1)}$ sont introduits dans un système auto-cohérent, à la base de la théorie. La règle de somme (3.8.11) ne conduit alors pas à l'identification d'une version semi-classique du théorème d'Ehrenfest.

En l'absence d'une version "particules indépendantes", où $n_\omega^{(1)}$ et $\phi_\omega^{(1)}$ ne seraient pas inter-dépendants, l'identification d'un terme correspondant au processus de Bremsstrahlung et à l'équation (3.9.1) ne peut pas être clairement effectuée, dans le cas de la réponse semi-classique. Néanmoins, en s'appuyant sur le lien entre la réponse semi-classique et la réponse quantique on peut identifier, au moins d'un point de vue formel, les termes apparaissant dans la règle de somme semi-classique (3.8.11), en analogie avec la description quantique.

Le premier terme apparaissant dans le membre de droite implique la dérivée du potentiel d'équilibre et la densité dynamique induite. Ce terme a donc la forme correspondant au processus de Bremsstrahlung quantique du membre de droite de l'équation (3.9.1). Par analogie avec le cas quantique, nous désignerons ce terme comme étant le terme de Bremsstrahlung.

Le second terme implique la dérivée de la densité d'équilibre et le potentiel dynamique, qui est la somme du champ extérieur et du champ induit. Logiquement, ce second terme doit contenir les contributions autres que celles de type de Bremsstrahlung, en particulier, les effets impliquant plusieurs électrons, dits effets collectifs. Dans la suite de ce chapitre nous désignerons donc ce second terme comme correspondant aux effets collectifs :

$$p_\omega^{(1)} = \underbrace{\frac{e^2}{m(\omega^2 - \omega_p^2)} \int dr n_\omega^{(1)} \frac{\partial \phi_0}{\partial z}}_{p_{Brem}^{(1)}} + \underbrace{\frac{-e^2}{m(\omega^2 - \omega_p^2)} \int dr \frac{\partial n_0}{\partial z} \phi_\omega}_{p_{Coll}^{(1)}} \quad (3.9.2)$$

3.9.2 Calculs numériques : identification des contributions à la photo-absorption

Dans le cadre de l'approche semi-classique de Thomas-Fermi-Bloch, et sur la base de l'identification formelle (3.9.2) des effets collectifs et du processus de Bremsstrahlung, on se propose d'évaluer le poids respectif de ces deux termes dans le dipôle atomique. Pour cela, nous allons étudier les contributions respectives à la section-efficace d'extinction (3.7.4) des effets collectifs et du Bremsstrahlung (3.9.2), dans diverses conditions physiques et pour différentes valeurs de ω .

Nous commençons notre analyse en revenant sur le cas des plasmas étudiés sur la figure 3.7.1. Pour les différentes situations physiques considérées sur cette figure 3.7.1, on représente sur la figure 3.9.1 les contributions à la section-efficace d'extinction (3.7.4) correspondant au terme de Bremsstrahlung et au terme d'effets collectifs (3.9.2). Comme pour la figure 3.7.1, les calculs

sont effectués pour un plasma d'aluminium, et les sections-efficaces sont exprimées par unité de masse.

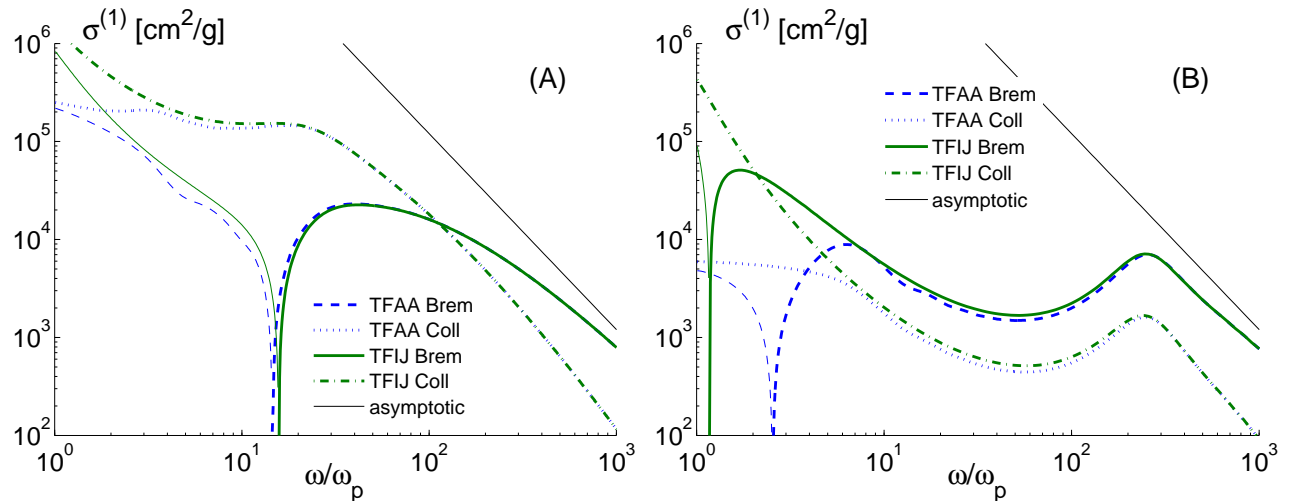


FIGURE 3.9.1 : Contributions du terme de Bremsstrahlung et du terme collectif (respectivement premier et second terme de la règle de somme) à la section-efficace d'extinction de photons. Les graphiques correspondent à la situation étudiée sur la figure 3.7.1, avec $T = 7.94eV$ (A) et $T = 79.4eV$ (B). Pour les plus faibles fréquences les sections-efficaces de Bremsstrahlung deviennent négatives, on représente alors leur valeur absolue (avec un trait plus fin). Dans tous les cas étudiés, le terme d'effets collectifs prédomine aux faibles fréquences et le terme de Bremsstrahlung prédomine aux fréquences élevées.

D'une manière générale, on peut constater sur les figures 3.7.1 et 3.9.1 que les réponses des modèles TFAA et TFIJ diffèrent davantage à température élevée et aux faibles fréquences. Les deux contributions à la section-efficace sont alors nettement plus faibles au voisinage de la fréquence plasma pour le modèle TFAA. L'augmentation avec la température de l'écart relatif entre les réponses des modèles TFAA et TFIJ s'explique par la différence de contrainte sur la densité électronique d'équilibre.

Dans le modèle TFIJ, le nombre d'électrons participant aux variations de la densité électronique est toujours égale à Z , quelle que soit la température (cf. schéma 2.2.2). Dans le même temps, dans le modèle TFAA, la charge électronique excédant la composante homogène du plasma est seulement égale à $-e(Z - Z^*)$, où on rappelle que eZ^*/n_i est la densité de charge apparente des ions non-centraux, en dehors de la sphère de Wigner-Seitz.

Or, à $n_0^{(0)}$ fixé, comme c'est le cas pour les figures 3.7.1 et 3.9.1, lorsque la température augmente, Z^* augmente aussi. De plus, le comportement de la densité électronique est imposé à l'origine, par la présence de la charge ionique centrale. Donc lorsque T augmente, la densité électronique diminue essentiellement dans les régions plus éloignées de l'ion central, qui sont davantage impliquées aux fréquences les plus faibles. Par suite, lorsque la température augmente, la section-efficace dans le modèle TFAA s'écarte de celle du modèle TFIJ, en particulier, pour les fréquences les plus faibles.

Identification de deux fréquences caractéristiques

Sur la figure 3.9.1, pour les fréquences les plus élevées, la composante de $\sigma_{ext}^{(1)}$ liée au processus de Bremsstrahlung prédomine. Dans les sections-efficaces issues des deux modèles TFAA et TFIJ, ce terme apparaît responsable du comportement en $1/\omega^2$ à haute fréquence, donné par la formule (3.7.11). Dans le même temps, pour ces fréquences élevées, la décroissance du terme correspondant aux effets collectifs semble plus rapide.

La diminution relative de l'importance des effets collectifs, pour les fréquences les plus élevées, est un comportement physique attendu. Dans une vision classique, à la limite des hautes fréquences, les électrons répondent individuellement à la présence du champ perturbateur en oscillant rapidement sur une courte distance, sans pouvoir entrer en interaction avec leurs voisins. Cette première observation sur la figure 3.9.1, indique que l'identification formelle (section 3.9.1), du processus de Bremsstrahlung et des effets collectifs, possède une certaine portée physique et semble donc être fondée.

Lorsque la fréquence du champ extérieur diminue, l'importance relative des effets collectifs augmente. Pour tous les cas présentés sur la figure 3.9.1, il existe une fréquence ω_B , délimitant une région $\omega \in [\omega_p, \omega_B]$ sur laquelle les effets collectifs sont dominants. L'augmentation, avec la diminution de la fréquence, de l'importance relative des effets collectifs, est également un comportement physique attendu, qui est bien vérifié dans le cadre de notre approche. A la limite de la fréquence plasma, c'est en effet la réponse collective des électrons du plasma qui empêche l'onde électromagnétique de se propager. Ce que montre notre étude, c'est que les effets collectifs ne sont pas seulement plus importants aux faibles fréquences, mais qu'ils peuvent même être prédominants.

Pour tous les cas présentés sur la figure 3.9.1, dans le domaine de fréquences où les effets collectifs prédominent, on constate que l'importance relative du terme de Bremsstrahlung diminue, jusqu'à ce que ce terme s'annule pour une fréquence ω_A , avec donc $\omega_A < \omega_B$. Dans la région $\omega \in [\omega_p, \omega_A]$, le terme de Bremsstrahlung s'avère négatif, en restant néanmoins inférieur en valeur absolue au terme collectif, puisque la section-efficace totale est positive.

Nous approchons ici une limite de notre identification formelle des effets liés au Bremsstrahlung et des effets collectifs. En effet, il semble peu approprié de parler de contributions à la section-efficace de photo-extinction, lorsque certaines de ces contributions sont négatives. Néanmoins, une interprétation possible pour le signe négatif du terme lié au Bremsstrahlung, est que ce processus pourrait alors être dominé par l'émission, c'est-à-dire le Bremsstrahlung direct, plutôt que par le processus de Bremsstrahlung inverse, correspondant à l'absorption.

Notre étude montre que, dans le cas Thomas-Fermi-Bloch, le potentiel et la densité induits ont chacun une contribution importante à la section-efficace d'extinction de photons, au moins sur une certaine plage de fréquence. Cependant, la définition formelle des effets collectifs et du processus de Bremsstrahlung reste discutable dans le cas de notre approche semi-classique.

Malgré ses limitations, notre étude semble néanmoins indiquer, que de manière générale, ni le potentiel induit ni la densité induite ne devraient être négligés dans une étude réaliste de modélisation de la photo-extinction dans un plasma. En particulier, les méthodes de particules indépendantes apparaissent ici comme potentiellement limitées.

3.9.3 Prédominance des effets collectifs

Afin d'aller plus loin dans l'étude du comportement des effets collectifs et du Bremsstrahlung on se propose d'évaluer leur importance respective pour une large gamme de paramètres physiques $\{T, n_i\}$. Comme pour nos précédents calculs, les études présentées sur les figures 3.9.2 et 3.9.3, sont toutes réalisées pour le cas d'un plasma d'aluminium.

Dans cette section, nous ne considérons que les sections-efficaces issues du modèle TFAA. En effet, ce modèle est la version semi-classique de l'atome quantique VAAQP (cf. sec. 2.5, et en particulier sec. 2.5.4). On peut alors espérer identifier les domaines physiques les plus propices à la mise en évidence d'effets collectifs quantiques dans les plasmas, grâce à l'étude de ce cas semi-classique.

Afin de caractériser l'importance relative des deux contributions à la section-efficace d'extinction, nous étudions ici les principaux paramètres donnant accès à l'aspect global de la section-efficace en fonction de la fréquence, comme par exemple, les fréquences ω_A et ω_B . Nous représentons alors l'évolution de ces paramètres en fonction de la température, et pour plusieurs densités ioniques autour de la densité du solide de l'aluminium.

Comparaison pour $\omega \rightarrow \omega_p$

Sur la figure 3.9.2 on cherche à déterminer l'importance relative du terme Bremsstrahlung et des effets collectifs, dans le cas limite où la fréquence du champ extérieur tend vers la fréquence plasma ω_p . Pour cela, on représente l'évolution du rapport, en valeur absolue, des sections-efficaces correspondant à ces deux termes, en fonction de la température.

Tout d'abord, on peut s'interroger sur la possibilité d'effectuer une telle étude pour $\omega \rightarrow \omega_p$. En effet, le terme correspondant au Bremsstrahlung et le terme correspondant aux effets collectifs sont identifiés d'après la règle de somme (3.9.2), or, d'après cette formule, ces deux termes comportent le facteur $1/(\omega^2 - \omega_p^2)$, divergeant pour la fréquence plasma.

Pour la section-efficace totale, l'étude théorique des références [ISHIKAWA 98b, Felderhof 95a] montre que le dipôle atomique $p_\omega^{(1)}$ comporte une singularité à la limite $\omega \rightarrow \omega_p$. Néanmoins, celle-ci est exactement compensée, à l'ordre (1) du développement en cluster, par le facteur $\sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}$, présent dans l'expression de la section-efficace atomique (3.7.4). La section-efficace $\sigma_{ext}^{(1)}$ admet alors une limite finie pour $\omega \rightarrow \omega_p$, comme visible sur la figure 3.7.1. Cependant, à la limite $\omega = \omega_p$, une divergence apparaît dans la réponse de l'ordre (0) : $\epsilon_0^{(0)} = 0$, empêchant alors la propagation du champ dans le plasma homogène.

Dans le cas de la règle de somme (3.9.2), la séparation du dipôle total en deux composantes, en faisant intervenir le facteur $1/(\omega^2 - \omega_p^2)$, ne semble pas introduire de divergence supplémentaire dans le terme de Bremsstrahlung et le terme des effets collectifs. D'après nos calculs numériques, les deux contributions à la section-efficace sont toutes les deux finies et non nulles, à la limite $\omega \rightarrow \omega_p$. Les intégrales apparaissant dans le membre de droite de la règle de somme sont finies et se comportent comme $\sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}$ lorsque ω tend vers la fréquence plasma. Ainsi, la règle de somme, contribue à identifier un facteur de divergence présent dans l'expression du dipôle atomique $p_\omega^{(1)}$, à la limite $\omega \rightarrow \omega_p$.

Pour les différentes valeurs testées, on constate sur la figure 3.9.2 que les effets collectifs sont toujours prédominants en valeur absolue, à la limite $\omega \rightarrow \omega_p$. Par ailleurs, cette figure montre que l'importance des effets collectifs croît avec la densité ionique, comme on aurait pu l'espérer d'un point de vue physique : les effets à plusieurs particules sont d'autant plus probables que

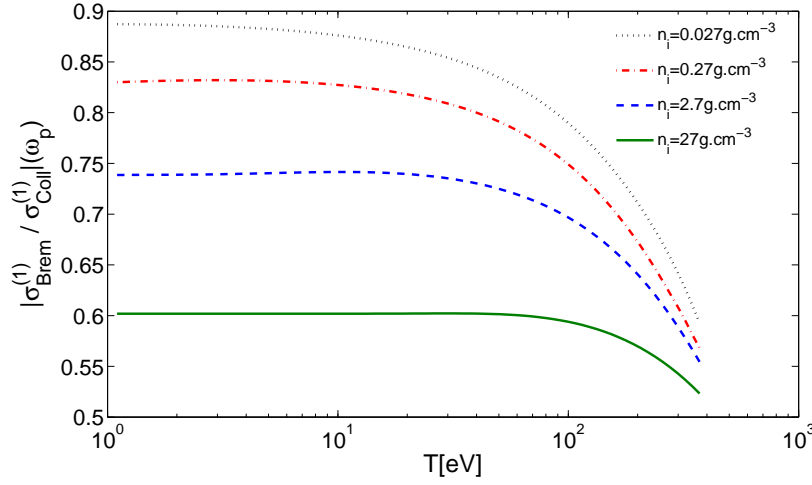


FIGURE 3.9.2 : Ratio en valeur absolue, des deux contributions à la section-efficace d'extinction, à la limite où la fréquence du champ extérieur tend vers la fréquence plasma. On représente l'évolution de ce rapport en fonction de la température, dans le cas de l'aluminium, pour quatre valeurs différentes de la densité ionique autour de la densité du solide.

les particules sont proches les unes des autres. Néanmoins cette interprétation doit être nuancée dans notre approche atome-moyen, où il n'y a qu'un seul centre ionique, et où l'effet des ions non centraux est ressenti uniquement en moyenne par le biais de la densité électronique et de ses gradients.

On observe d'ailleurs une limitation à notre analyse sur la figure 3.9.2, correspondant à un comportement inattendu : lorsque la température augmente l'importance relative des effets collectifs augmente. Ce résultat, obtenu pour $\omega \rightarrow \omega_p$, peut paraître en contradiction avec le comportement physique attendu de la part d'effets collectifs, à moins de le mettre en regard avec les observations de la figure 3.9.3.

Evolution des fréquences caractéristiques ω_A et ω_B

Sur la figure 3.9.3, on représente, l'évolution en fonction de la température, et pour quatre valeurs de la densité ionique, des fréquences ω_A et ω_B , correspondant respectivement à l'annulation du terme de Bremsstrahlung et au commencement de la domination du Bremsstrahlung pour les hautes fréquences. Sur la figure 3.9.3, on peut avant tout remarquer que, pour l'ensemble des situations évaluées, ces deux fréquences existent.

Puisque ω_B existe, il y a toujours deux régimes distincts dans la section-efficace d'extinction $\sigma_{ext}^{(1)}(\omega)$. Dans la première région, pour les fréquences proches de la fréquence plasma, $\omega \in [\omega_p, \omega_B]$, les effets collectifs prédominent. Tandis que dans la seconde région, pour les fréquences plus élevées, $\omega \in [\omega_B, \infty]$, ce sont les contributions de type Bremsstrahlung qui sont dominantes.

Dans la plage de fréquence dominée par les effets collectifs, on observe toujours le changement de signe du terme de Bremsstrahlung, qui est alors négatif pour $\omega \in [\omega_p, \omega_A]$. Ceci délimite une autre plage de fréquence, caractéristique pour la section-efficace, où le processus de Bremsstrahlung direct est supérieur au processus inverse lié à l'absorption, suivant notre analyse de la section précédente.

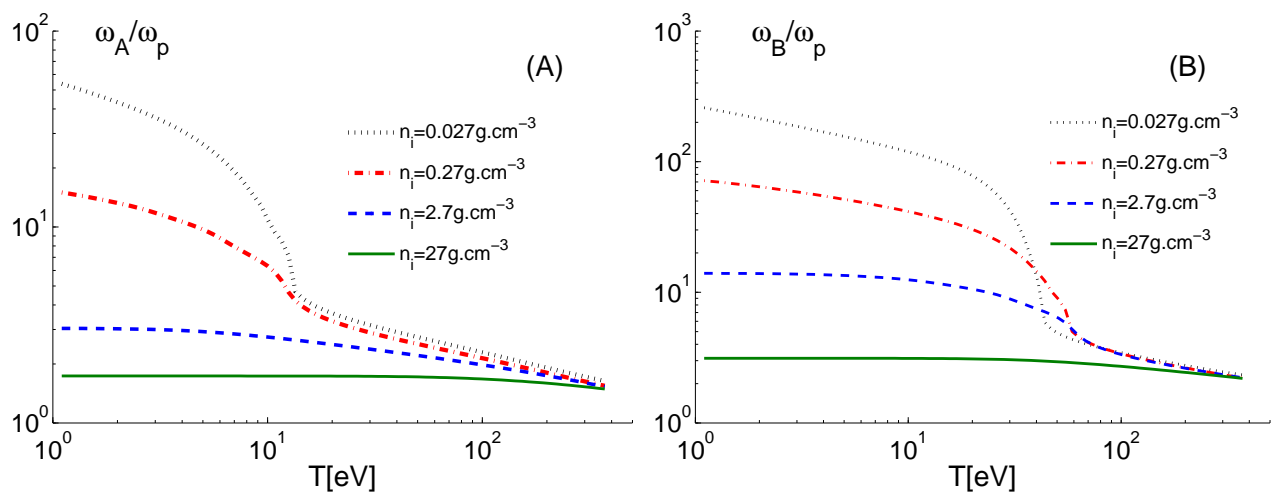


FIGURE 3.9.3 : Evolution de la fréquence d'annulation du Bremsstrahlung ω_A (A), et de la fréquence ω_B (B), qui délimite la région dominée par les effets collectifs et celle dominée par le Bremsstrahlung. Ces fréquences sont données en fonction de la température, pour quatre valeurs de la densité ionique. Les valeurs de fréquence sont données ici en fonction de la fréquence plasma, en raison de son lien avec la densité critique, souvent utilisée dans les analyses expérimentales. Cependant, en faisant ce choix, il ne faut pas oublier que la fréquence plasma dépend pour chaque point des graphiques (A) et (B), de la température et de la densité ionique $\omega_p(T, n_i, Z = 13)$.

Les fréquences ω_A et ω_B de la figure 3.9.3 sont données en terme de fréquence plasma, afin de relier plus facilement les résultats à la densité critique. En conséquence, puisque ω_p dépend de la densité ionique et de la température, cela signifie que chaque fréquence ω_A et ω_B est exprimée dans une unité différente.

Sur la figure 3.9.3, on constate que lorsque la température augmente, les rapports ω_A/ω_p et ω_B/ω_p diminuent, ce qui correspond à une région de prédominance pour les effets collectifs plus restreinte. Sur cette figure, on constate également que cette zone, exprimée en terme de fréquence plasma, se réduit lorsque la densité ionique augmente. Cette observation semble, à première vue, en contradiction avec le comportement physique attendu, et avec notre analyse de la figure 3.9.2, dans le cas $\omega \rightarrow \omega_p$. Néanmoins, lorsque l'on étudie directement l'évolution de ω_B , sans diviser par la fréquence plasma, on retrouve bien que la région de prédominance des effets collectifs est plus étendue pour les valeurs élevées de la densité ionique.

Pour revenir à la figure 3.9.2, lorsque la température ou la densité ionique augmente, l'importance relative des effets collectifs, à la limite $\omega \rightarrow \omega_p$, augmente. Cependant, dans le même temps, la figure 3.9.3 montre que la région de prédominance des effets collectifs, exprimée en terme de fréquence plasma, se réduit.

Ainsi, dans l'approche semi-classique de Thomas-Fermi-Bloch, l'importance relative des effets collectifs est globalement constante avec la température et la densité ionique. Dans cette approche, il n'est donc pas possible de mettre en évidence une situation physique $\{T, n_i, Z\}$, pour laquelle l'influence des effets collectifs pourrait être négligée, dans le calcul de la section-efficace d'extinction, pour l'ensemble des fréquences $\omega \in [\omega_p, \infty]$.

3.10 Principales conclusions de l'étude semi-classique

Dans ce chapitre, nous avons présenté une théorie permettant de modéliser la réponse dynamique, à un champ électrique perturbateur, d'un système atomique immergé dans un plasma. Cette théorie, semi-classique, est fondée sur la linéarisation de l'hydrodynamique classique de Bloch, appliquée à un gaz d'électrons régi par une relation locale, entre la densité électronique et le potentiel électrostatique.

Dans ce modèle, la densité induite et le potentiel induit sont interdépendants et doivent être déterminés de manière auto-cohérente. La méthode de solution s'appuie sur l'évaluation théorique, puis numérique, du comportement des grandeurs induites, à la limite de deux positions radiales particulières. D'une part, à la limite des faibles rayons, $r \rightarrow 0$, lorsque le potentiel électrostatique est caractérisé par la présence de l'ion central, et d'autre part, à la limite des grands rayons, lorsque la charge de l'ion central est écrantée par l'environnement plasma autour de cet ion.

Nous nous sommes intéressés à la réponse dynamique de deux modèles de systèmes atomiques dans un plasma et aux sections-efficaces d'extinction de photons, issues de ces deux modèles. Nous avons, tout d'abord, considéré la réponse d'une impureté de Thomas-Fermi TFIJ (cf. sec. 2.2.3), pour laquelle nous avons pu retrouver certains résultats présentés dans une étude antérieure [ISHIKAWA 98b]. Nous nous sommes ensuite penchés sur le cas de l'atome-moyen de Thomas-Fermi, TFAA, (cf. sec. 2.2), pour lequel nous avons présenté les premiers calculs de réponse dynamique [Caizergues 14] à température non nulle.

Dans le cas de l'atome-moyen, la densité ionique n_i est connue, la réponse du système atomique donne alors directement accès à la modélisation de la réponse dynamique du plasma, en

traitant de manière cohérente tous les électrons dans le même formalisme. En revanche, dans le cas de l'impureté de Thomas-Fermi, la détermination de n_i nécessite l'identification d'électrons liés et libres, dans la densité électronique semi-classique.

Dans le cadre de notre approche semi-classique, nous avons démontré, et vérifié dans nos calculs numériques, une règle de somme, permettant l'expression du dipôle atomique en terme d'intégrales, localisées dans le voisinage de l'ion central. Il s'avère que cette règle de somme est identique dans sa formulation, à une relation dérivée dans le cas de la réponse dynamique d'un atome quantique dans un plasma [Blenski 06].

Sur la base des liens existant entre les modèles semi-classique et quantique, nous avons formellement identifié, dans la règle de somme, deux contributions au dipôle atomique. La première contribution, qui implique la dérivée du potentiel électrostatique, correspond formellement au processus de Bremsstrahlung, pris en compte dans les calculs quantiques de réponse des électrons indépendants. Le second terme implique le potentiel induit, qui est négligé dans le cadre de cette approximation. Nous avons alors formellement relié la première contribution, dans la règle de somme, au processus de Bremsstrahlung, et la seconde contribution aux autres effets, dont, en particulier, les effets collectifs.

Nous avons alors cherché à déterminer, dans le cadre de notre approche semi-classique, l'importance relative du processus de Bremsstrahlung et des effets collectifs, en fonction de la situation physique : densité ionique, température, étudiée. Dans la mesure où le modèle TFAA est la version semi-classique de l'atome-moyen quantique VAAQP (cf. sec. 2.5.4), nous avons effectué cette étude comparative pour ce modèle, afin d'identifier quelques pistes pour aborder la réponse dynamique quantique.

Pour l'ensemble des situations physiques étudiées, il a toujours été possible d'identifier une fréquence ω_B , délimitant deux régimes distincts dans le spectre de photo-extinction. Pour les fréquences élevées $\omega \in [\omega_B, \infty]$, les effets de type Bremsstrahlung prédominent et déterminent alors le comportement de la section-efficace. Pour les fréquences plus faibles, on identifie un domaine de fréquences $\omega \in [\omega_p, \omega_B]$, où la contribution des effets collectifs prédomine sur celle du Bremsstrahlung. L'existence systématique de cette fréquence ω_B , montre que les effets collectifs, tels que définis formellement dans notre analyse, sont toujours non négligeables dans l'évaluation du spectre de photo-extinction, au moins sur l'intervalle $[\omega_p, \omega_B]$.

Nous avons ensuite étudié l'évolution de la fréquence ω_B , et l'importance relative des deux contributions à la section-efficace d'extinction, en fonction de la température du plasma et de sa densité ionique. Cette étude montre que lorsque le domaine $[\omega_p, \omega_B]$ se réduit, l'importance relative des effets collectifs sur ce domaine restreint augmente. Ainsi, dans notre étude semi-classique, la contribution des effets collectifs n'est jamais négligeable pour obtenir le spectre de photo-extinction, à proximité de la fréquence plasma.

Bien que notre identification formelle du processus de Bremsstrahlung et des effets collectifs soit discutable, on peut noter que l'identification de ces deux termes ne semble pas aboutir à une contradiction majeure, qui n'aurait aucune explication physique réaliste. Ces termes de Bremsstrahlung et d'effets collectifs, tels que définis par simple analogie formelle, présentent une importance relative, qui correspond globalement au comportement physique attendu. Ainsi, la mise en évidence de l'importance des effets collectifs, dans notre approche semi-classique auto-cohérente, interroge sur la validité des modèles basés sur la réponse des particules indépendantes, où les effets collectifs dynamiques sont absents.

Nécessité d'une généralisation quantique, perspectives

Les conclusions précédentes doivent être quelque peu nuancées par plusieurs limitations inhérentes à notre étude semi-classique. Tout d'abord, dans ce modèle, il n'y a pas d'orbitales électroniques. Cette description n'est donc pas à même de rendre compte des contributions à la section-efficace de photo-extinction de la structure atomique et des transitions lié-lié. Ainsi, ce modèle n'est susceptible d'être pertinent que d'un point de vue qualitatif.

Même d'un point de vue qualitatif, il est nécessaire de vérifier les conclusions de notre étude semi-classique, dans le cadre d'une approche plus élaborée. Par exemple, pour les fréquences élevées, ce modèle semi-classique ne permet pas de retrouver la décroissance en $1/\omega^3$ observée dans les modèles quantiques. Le comportement obtenu, en $1/\omega^2$, étant lié à la présence de la singularité ionique à l'origine, on peut tenter de remplacer cette dernière par un profil gaussien de charge équivalente. Néanmoins, cette correction aboutit alors à un comportement en $1/\omega^6$ [Ishikawa 98d, ISHIKAWA 98a], qui s'écarte encore davantage de la décroissance attendue. Ce point montre que c'est l'hypothèse, capitale pour le modèle semi-classique, de validité locale du gaz de Fermi dans tout l'espace, qui doit être remise en cause, en particulier près de l'ion central.

Concernant la mise en évidence de la prédominance des effets collectifs, pour certaines plages de fréquences, l'identification formelle de ces effets collectifs et du processus de Bremsstrahlung reste une limitation importante. A cause de l'interdépendance entre la densité et le potentiel induits, il ne semble pas possible de définir une approximation des particules indépendantes, dans le cas de la réponse semi-classique.

Ces limitations, dans l'approche semi-classique de Thomas-Fermi-Bloch, confirment l'importance d'étudier les contributions au-delà de l'approximation des particules indépendantes, dans le cadre d'un modèle quantique. Dans le chapitre 4, nous présentons un modèle de réponse dynamique et auto-cohérente, d'un atome quantique dans un plasma, permettant d'aborder ce problème.

Pour cette étude quantique, également effectuée en terme de densité et de potentiel induits, il est important de garder en mémoire quelques éléments de notre dérivation semi-classique. En particulier, la forme des grandeurs induites (3.5.12, 3.5.13, 3.5.11) loin de l'ion central et leur lente décroissance dans la région asymptotique, l'expression de la règle de somme (3.8.11) et son rôle dans l'évaluation du dipôle atomique.

Chapitre 4

Réponse linéaire dynamique : modèle quantique

Résumé

Dans ce chapitre, nous présentons un modèle quantique de réponse dynamique et auto-cohérente, d'un système atomique dans un plasma. Ce modèle généralise notre approche semi-classique du chapitre 3, en permettant d'aborder la réponse de tous les électrons liés et libres dans un même formalisme quantique.

Nous commençons par rappeler l'expression de la susceptibilité, en terme d'orbitales individuelles, d'abord pour une atome isolé, puis, dans le cas d'un atome immergé dans un plasma. Nous distinguons le cas auto-cohérent, où un traitement de type RPA est appliqué, un potentiel induit permet alors d'inclure les effets de polarisation dynamique, et le cas de l'approximation de la réponse des particules indépendantes, où les électrons sont supposés sensibles au seul champ extérieur, sans champ induit.

Ensuite, nous revenons, sur la nécessité d'identifier la réponse de l'environnement plasma infini, et la réponse localisée à proximité du centre atomique, afin de pouvoir évaluer les propriétés radiatives d'un plasma. Nous dérivons alors l'expression de la section-efficace d'extinction de photons, par ion du plasma.

Puis, nous présentons le calcul de la réponse dynamique en terme d'orbitales induites. Nous établissons alors un changement de variable, permettant d'aborder numériquement la réponse auto-cohérente des orbitales du continuum, celle-ci divergeant en amplitude sans ce traitement spécifique. Ensuite, dans le cas du formalisme quantique, nous dérivons la règle de somme, que nous avons déjà rencontrée dans l'approche semi-classique du chapitre 3.

Nous finissons par l'écriture des équations radiales, pour l'implémentation de la réponse dynamique auto-cohérente du système atomique immergé dans le plasma quantique.

Dans les chapitres qui suivent, nous traiterons de la mise en œuvre technique, puis des premiers résultats numériques, de la théorie exposée dans ce chapitre.

4.1 Introduction

Une question importante, dans l'étude des systèmes quantiques, concerne l'influence des effets collectifs sur la valeur des observables. Dans le cas de la photo-absorption d'un système atomique, les électrons ne répondent pas indépendamment à la présence d'un champ électrique perturbateur : chaque électron est sensible à l'écrantage du champ par ses voisins. Il est alors souhaitable de pouvoir évaluer ces effets de polarisation à plusieurs corps.

Dans la référence [Zangwill 80], Zangwill et Soven ont proposé une approche permettant d'aborder ces effets multi-électroniques, dans un formalisme simple, basé sur la fonctionnelle de la densité (DFT cf. sec. 2.3). Dans leur approche, les effets collectifs sont introduits par un traitement auto-cohérent, de type RPA (Random Phase Approximation), la perturbation électrique y est alors décrite en terme de champ effectif.

L'étude de la référence [Zangwill 80] portait sur le calcul de la photo-absorption dans le cas des gaz rares, c'est-à-dire, pour des systèmes atomiques isolés et à symétrie sphérique. Le traitement auto-cohérent permettait alors de retrouver les profils expérimentaux au voisinage des seuils d'ionisation.

Le succès de cette méthode a provoqué un vif intérêt pour l'approche auto-cohérente. Plusieurs publications ont ensuite confirmé les résultats numériques de Zangwill et Soven [Mahan 80, Stott 80b, Stott 80a]. Des extensions ont également été proposées, par exemple, pour traiter la photo-absorption pour les molécules ou dans les milieux denses, tels que les solides ou certains plasmas. On pourra trouver une bonne vue d'ensemble des travaux entrepris avec cette approche dans l'ouvrage [Mahan 90]. D'autres extensions ont même été proposées pour calculer la réponse non-linéaire [Senatore 87] ce qui est pratiquement inabordable dans un autre formalisme.

Une des raisons de l'attrait pour l'étude [Zangwill 80] est la remarquable simplicité du formalisme utilisé, et le faible coût numérique, en comparaison de certaines approches concurrentes, issues du formalisme Hartree-Fock (cf. [Zangwill 83b]).

Dans le cas de la matière à haute densité d'énergie, les effets collectifs doivent jouer un rôle important ; on peut alors souhaiter disposer d'une théorie généralisant l'approche auto-cohérente de Zangwill et Soven, au cadre de la physique des plasmas. Pour décrire la photo-absorption de l'atome-moyen dans un plasma, une extension a été proposée dans la référence [Grimaldi 85]. Néanmoins, dans cette référence, la contribution de l'environnement plasma n'est pas pleinement prise en compte, en particulier, les transitions libre-libre ne sont pas incluses dans le calcul des sections-efficaces.

La raison de cette omission est la difficulté de traiter les transitions libre-libre, dans le formalisme auto-cohérent de Zangwill et Soven. Jusqu'à maintenant, cette difficulté poussait les autres études de réponse dynamique de l'atome-moyen (cf. par exemple [Johnson 06]), à adopter une description en terme d'électrons sensibles uniquement au champ extérieur, négligeant ainsi les aspects collectifs de la réponse atomique.

Une autre difficulté, dans l'évaluation de la réponse d'un atome dans un plasma, est l'attribution aux différents centres ioniques, des électrons libres du continuum, délocalisés dans le plasma. Dans les références [Blenski 92, Felderhof 95b, Felderhof 95a], le développement en cluster de la référence [Felderhof 82], est appliqué à la physique des plasmas, pour permettre d'identifier : une composante liée à l'atome-moyen, et localisée à proximité de celui-ci, et une seconde composante, liée au reste du plasma, homogène et infini.

Plusieurs publications (cf. par exemple [ISHIKAWA 98b, Ishikawa 98c, ISHIKAWA 98a]) ont

mis en pratique ce formalisme, dans une approche semi-classique, pour calculer la réponse dynamique d'une impureté immergée dans un plasma, à l'aide de l'hydrodynamique classique de Bloch. Nous avons présenté cette approche semi-classique dans le chapitre 3, et nous l'avons nous-même utilisée [Caizergues 14] pour calculer la réponse linéaire de l'atome de Thomas-Fermi, version semi-classique de l'atome-moyen quantique VAAQP (cf. sec. 2.2.2).

Sur la base des travaux semi-classiques, et de l'approche de Zangwill et Soven, un cadre théorique, permettant de traiter la réponse linéaire auto-cohérente d'un atome immergé dans un plasma quantique, a été proposé [Blenski 06]. Dans ce chapitre, nous revenons sur les développements proposés dans cette référence. En particulier, nous présentons un changement de variable qui permet d'aborder la réponse dynamique auto-cohérente des orbitales du continuum.

Comme dans le cas de l'étude atomique [Zangwill 80], la théorie présentée dans ce chapitre doit permettre, en principe, d'identifier certains effets collectifs intervenant dans la photo-absorption. Néanmoins, dans la cadre de la physique des plasmas, le système atomique étudié est immergé dans un plasma, dont les propriétés ne sont modélisées que de manière effective. Il n'est alors pas garanti que ce système effectif puisse donner pleinement accès à la réponse dynamique du plasma. Cependant, l'étude de la réponse auto-cohérente doit permettre d'apporter quelques indications importantes, sur le rôle des électrons libres dans la photo-extinction.

Théorie DFT dépendant du temps

L'étude de Zangwill et Soven [Zangwill 80] s'inscrit dans le cadre de la généralisation de la fonctionnelle de la densité aux situations dépendant du temps. Contrairement à la théorie de l'équilibre, présentée dans le chapitre 2, la DFT pour les systèmes dynamiques ne disposait pas d'un cadre théorique solide lors de sa première application. L'étude de Zangwill et Soven a initié le développement du domaine et a motivé les tentatives de justifications théoriques qui ont suivi.

Pour la situation dépendant du temps, le résultat se rapprochant le plus des théorèmes de Hohenberg et Kohn (cf. chap. 2) a été développé par Runge et Gross [Runge 84] : la correspondance $v(\mathbf{r}, t) \leftrightarrow n(\mathbf{r}, t)$ est biunivoque lorsque l'on considère deux potentiels différant par plus d'une fonction temporelle $c(t)$. L'équivalent pour la situation dynamique, de la théorie locale de Kohn-Sham [Kohn 65], a été présenté dans la référence [Gross 85]. On pourra également noter une proposition de généralisation aux systèmes soumis à des champs électromagnétiques dynamiques, par Ghosh et Dhara [Dhara 87, Ghosh 88].

Dans notre étude, et dans [Zangwill 80], le champ électrique perturbateur est supposé de faible amplitude. La réponse du système atomique est alors étudiée à l'aide de la théorie de la réponse linéaire, issue de l'ordre 1 de la théorie des perturbations. Dans ce cadre, où l'on s'écarte peu de l'équilibre variationnel, nous considérerons que la généralisation dynamique de la DFT est applicable, malgré l'extension infinie du plasma, et sa modélisation effective.

4.2 Réponse dynamique auto-cohérente : formalisme général

4.2.1 Susceptibilité exacte d'un système à N-électrons

On suit ici le développement de [Zangwill 80] originellement appliqué à un système atomique isolé à température nulle. On note \mathcal{H}_N l'Hamiltonien du système à N-électrons et Ψ_0 son état fondamental, avec une densité électronique $\hat{n}(\mathbf{r})$. En présence d'une faible perturbation dépendante du temps $\varphi_{ex}(\mathbf{r}, t)$ le système répond linéairement, en présentant une densité induite

$\delta n(\mathbf{r}, t)$. Les transformées de Fourier de ces deux grandeurs dynamiques sont reliées à l'aide de la susceptibilité du système multi-électronique :

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = - \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) e\varphi_{ex}(\mathbf{r}', \omega) \quad (4.2.1)$$

où $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est la transformée de Fourier de la polarisation retardée $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$. A partir du formalisme général de la théorie des perturbations dépendant du temps (cf. par exemple [Fetter 03]), on obtient :

$$i\hbar\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \vartheta(t - t') \langle \Psi_0 | [\hat{n}(\mathbf{r}, t), \hat{n}(\mathbf{r}', t')] | \Psi_0 \rangle \quad (4.2.2)$$

avec la représentation de Heisenberg (cf. [Fetter 03]), pour l'opérateur de la densité électronique :

$$\hat{n}(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i\mathcal{H}_N t}{\hbar}} \hat{n}(\mathbf{r}) e^{-\frac{i\mathcal{H}_N t}{\hbar}} \quad (4.2.3)$$

En introduisant la relation de fermeture pour le système à N-électrons et en utilisant la relation (4.2.3) pour l'opérateur $\hat{n}(\mathbf{r}, t)$, on écrit alors :

$$\begin{aligned} i\hbar\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') &= \vartheta(t - t') \sum_m \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle e^{i\frac{E_0 - E_m}{\hbar}(t - t')} \\ &\quad - \vartheta(t - t') \sum_m \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle e^{-i\frac{E_0 - E_m}{\hbar}(t - t')} \end{aligned}$$

On peut alors effectuer la transformée de Fourier temporelle, selon les conventions définies en annexe sec. A.1, pour obtenir l'expression de la susceptibilité :

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_m \left[\frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{\hbar\omega - (E_m - E_0) + i\delta} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle}{\hbar\omega - (E_0 - E_m) + i\delta} \right] \quad (4.2.4)$$

Système à température finie

Dans le cas à température non nulle, il est nécessaire de tenir compte de la probabilité statistique f_n de chaque état Ψ_n accessible pour le système multi-électronique. L'écriture de la susceptibilité est alors modifiée par l'introduction de l'opérateur statistique $\hat{\rho}$ (cf. [Fetter 03]) :

$$i\hbar\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \vartheta(t - t') \sum_m \langle \Psi_m | \hat{\rho} [\hat{n}(\mathbf{r}, t), \hat{n}(\mathbf{r}', t')] | \Psi_m \rangle \quad (4.2.5)$$

où :

$$\hat{\rho} = \sum_n f_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| \quad (4.2.6)$$

La susceptibilité du système à N-électrons est alors :

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{n,m} f_n \left[\frac{\langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_n \rangle}{\hbar\omega - (E_m - E_n) + i\delta} - \frac{\langle \Psi_n | \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle}{\hbar\omega - (E_n - E_m) + i\delta} \right] \quad (4.2.7)$$

4.2.2 Approximation en terme de particules indépendantes

La connaissance du spectre complet du système multi-électronique permettrait, en principe, de déterminer la susceptibilité $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, et par suite la densité induite à l'aide de la relation (4.2.1). Cependant, il n'est pas possible de résoudre exactement le problème à N-corps, ni pour l'état fondamental Ψ_0 , ni pour les états excités Ψ_n . Il est alors impossible de déterminer exactement la susceptibilité (4.2.7).

Une approximation, consiste à modéliser le système multi-électronique corrélé par N électrons indépendants, évoluant dans un potentiel extérieur V . En considérant la base complète d'électrons $\{\psi_{0i}\}$, correspondant au potentiel extérieur, la relation (4.2.7) prend la forme pour les électrons indépendants :

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = 2 \sum_{i,j} f_i \left(\frac{\psi_{0i}^*(\mathbf{r}) \psi_{0i}(\mathbf{r}') \psi_{0j}(\mathbf{r}) \psi_{0j}^*(\mathbf{r}')}{E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega + i\delta} - \frac{\psi_{0i}(\mathbf{r}) \psi_{0i}^*(\mathbf{r}') \psi_{0j}^*(\mathbf{r}) \psi_{0j}(\mathbf{r}')}{E_{0j} - E_{0i} + \hbar\omega + i\delta} \right) \quad (4.2.8)$$

où E_{0i} est l'énergie de l'état à un électron, ψ_{0i} sa fonction d'onde, et f_i est le taux d'occupation de cette orbitale. Dans la formule (4.2.8), et dans la suite de ce manuscrit, nous introduisons le facteur 2, correspondant à la prise en compte de la dégénérescence liée au spin.

Pour le choix du potentiel extérieur, il est naturel de choisir le même potentiel électrostatique que celui du système multi-électronique corrélé. Le cadre de la DFT, que nous avons présenté (cf. sec. 2.3), permet, formellement, d'obtenir V et la densité électronique n_0 , du système corrélé, à partir des électrons indépendants.

Dans le cas particulier à température nulle, le facteur statistique f_i est simplement égal à 0 ou 1, selon que l'orbitale considérée est occupée ou libre. A température finie, le facteur statistique pour les électrons indépendants devient la fonction de Fermi-Dirac (2.3.32).

4.2.3 Susceptibilité dans un plasma

Dans le cadre de la réponse dynamique d'un atome dans un plasma, le nombre d'électrons à considérer est infini. Les développements des sections (4.2.1, 4.2.2) ne sont alors pas directement applicables.

Le plasma étant infini, il est alors nécessaire d'évaluer ces propriétés moyennes par unité de volume, ou encore par ion du plasma. Pour cela, il faut pouvoir distinguer les processus dynamiques localisés à proximité des centres ioniques, et la réponse du plasma considéré dans son ensemble, qui est liée aux fonctions d'onde du continuum, non localisées. Une solution est d'utiliser le cadre du développement en cluster que nous avons déjà rencontré (cf. sec. 2.5.1 et sec. 3.3.1).

Développement en cluster pour le plasma à l'équilibre

Nous revenons à la situation présentée à la section 3.3.1. On considère un système fini constitué de N centres ioniques. A l'ordre (s) du développement en cluster, on étudie (s) centres ioniques avec leur configuration de positions $X_i^{(s)}$, l'influence des $(N - s)$ autres centres ioniques est incluse seulement en moyenne. Le plasma à l'ordre (s) est défini par le passage à la limite thermodynamique $N \rightarrow \infty$, à densité ionique n_i constante.

A l'ordre (0), la contribution de tous les centres ioniques du plasma est moyennée. La densité effective de charge ionique et la densité de charge électronique $-en_0^{(0)}$ sont alors constantes et opposées. En l'absence de champ dynamique perturbateur, le plasma homogène est décrit

dans l'approche DFT-LDA (sec. 2.3) par l'Hamiltonien mono-électronique $H_0^{(0)}$ et les orbitales individuelles $\psi_{0i}^{(0)}$:

$$H_0^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{xc}(n_0^{(0)}) \quad (4.2.9)$$

où, pour un milieu homogène, les fonctions d'ondes $\psi_{0i}^{(0)}$, sont les ondes planes :

$$\psi_{0i}^{(0)} = \frac{e^{i\mathbf{k}_{0i}\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi)^{3/2}} \text{ avec } E_{0i}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m}k_{0i}^2 + V_{xc}(n_0^{(0)}) \quad (4.2.10)$$

A l'ordre (1) du développement, on considère un centre ionique placé à l'origine des coordonnées. On inclut les autres ions en effectuant la moyenne sur l'ensemble des configurations de positions $\{X_i\}$, avec leur probabilité $W(X_i)$. L'atome central ainsi obtenu correspond aux modèles d'atomes dans le jellium, tels que les modèles AJCI (sec. 2.4.2) et VAAQP (sec. 2.5). l'Hamiltonien mono-électronique $H_0^{(1)}$ et les orbitales individuelles $\psi_{0i}^{(1)}$ vérifient alors :

$$H_0^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - eV(\mathbf{r}) \quad (4.2.11)$$

$$H_0^{(1)}\psi_{0i}^{(1)} = E_{0i}^{(1)}\psi_{0i}^{(1)} \quad (4.2.12)$$

où le potentiel auto-cohérent d'équilibre $V(\mathbf{r})$ est calculé de manière auto-cohérente dans le cadre de la DFT (cf. chap. 2). Ce potentiel contient les contributions électroniques coulombiennes V_{el} , et d'échange-corrélation V_{xc} , ainsi que le potentiel effectif, correspondant aux ions non centraux V_{ion} , soit, dans la convention que nous avons adoptée dans ce manuscrit :

$$-eV(\mathbf{r}) = -eV_{el}(\mathbf{r}) + V_{xc}(n_0(\mathbf{r})) - eV_{ion}(\mathbf{r}) \quad (4.2.13)$$

Dans le cas des modèles AJCI et VAAQP, la densité de charge correspondant à V_{ion} , a le profil de la cavité de Wigner-Seitz : $\rho_{ion}(r) = n_0^{(0)}e\Theta(r - r_{WS})$.

Sauf nécessité, afin de ne pas alourdir les notations, on omettra par la suite la plupart des exposants (1) correspondant au premier ordre du développement en cluster, en revanche, on conservera les exposants (0) correspondant au plasma homogène.

Susceptibilité dans l'approche du développement en cluster

A l'ordre (s) du développement en cluster, en appliquant le schéma auto-cohérent de type DFT, on obtient un potentiel d'équilibre $V^{(s)}(\mathbf{r})$, dépendant de la configuration de positions $X_i^{(s)}$ des (s) ions. A ce potentiel, correspond une base complète d'électrons indépendants $\{\psi_{0i}^{(s)}\}$. Comme pour (4.2.8), la susceptibilité de ce système d'électrons indépendants est :

$$\chi_0^{(s)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega, X_i^{(s)}) = 2 \sum_{i,j} f_i \left(\frac{\psi_{0i}^{(s)*}(\mathbf{r}) \psi_{0i}^{(s)}(\mathbf{r}') \psi_{0j}^{(s)}(\mathbf{r}) \psi_{0j}^{(s)*}(\mathbf{r}')}{E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega + i\delta} - \frac{\psi_{0i}^{(s)}(\mathbf{r}) \psi_{0i}^{(s)*}(\mathbf{r}') \psi_{0j}^{(s)*}(\mathbf{r}) \psi_{0j}^{(s)}(\mathbf{r}')}{E_{0j} - E_{0i} + \hbar\omega + i\delta} \right) \quad (4.2.14)$$

et l'ordre ($s = 1$) correspond à la susceptibilité des modèles d'atome dans un plasma AJCI et VAAQP. Comme pour l'étude semi-classique du chapitre 3, nous nous limiterons aux ordres ($s = 0, 1$), négligeant ainsi les corrections à plusieurs centres ioniques.

Par un jeu sur les indices muets i et j on peut également obtenir une forme plus compacte de χ_0 , souvent rencontrée dans la littérature :

$$\chi_0^{(s)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega, X_i^{(s)}) = 2 \sum_{i,j} (f_i - f_j) \left(\frac{\psi_{0i}^{(s)*}(\mathbf{r}) \psi_{0i}^{(s)}(\mathbf{r}') \psi_{0j}^{(s)}(\mathbf{r}) \psi_{0j}^{(s)*}(\mathbf{r}')}{E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega + i\delta} \right) \quad (4.2.15)$$

Dans notre étude, nous considérons que les effets moléculaires sont négligeables, ainsi, $s = 0$ ou 1 .

4.2.4 Traitement auto-cohérent : approche RPA

Pour un système décrit en terme d'orbitales électroniques individuelles, si on suppose que les électrons répondent indépendamment au champ extérieur, alors la susceptibilité du système est modélisée par la susceptibilité des électrons indépendants χ_0 . La densité induite est alors obtenue selon la formule (4.2.1), dans l'approximation de la réponse des particules indépendantes :

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = - \int d\mathbf{r}' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) e\varphi_{ex}(\mathbf{r}', \omega) \quad (4.2.16)$$

$$\equiv - \hat{\chi}_0 e\varphi_{ex}(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.2.17)$$

En réalité, les électrons ne répondent pas indépendamment au champ perturbateur, la bonne expression pour la susceptibilité devrait être celle dérivée de χ (4.2.7), qui tient compte des corrélations entre électrons.

Cependant, la susceptibilité des particules indépendantes χ_0 peut être utilisée pour modéliser la susceptibilité du système corrélé χ . Le champ extérieur perturbe les électrons indépendants qui tendent chacun à l'écranter par polarisation, la densité induite correspondante $\delta n(\mathbf{r}, \omega)$ est alors responsable d'un champ induit $\varphi_{ind}(\mathbf{r}, \omega)$ qui s'oppose au champ extérieur.

En retour, le champ induit perturbe lui-même les électrons, de sorte qu'il faut désormais considérer le potentiel dynamique total $\varphi = \varphi_{ex} + \varphi_{ind}$, dans le calcul de la densité induite. On obtient alors un système auto-cohérent de deux équations couplées :

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = - \hat{\chi}_0 [e\varphi_{ex}(\mathbf{r}, \omega) + e\varphi_{ind}(\mathbf{r}, \omega)] \quad (4.2.18)$$

$$-e\varphi_{ind}(\mathbf{r}, \omega) = \hat{K} \delta n(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.2.19)$$

nous reviendrons sur l'expression du noyau \hat{K} , dans la prochaine section. Le système d'équations (4.2.18, 4.2.19) décrit la réponse du système d'orbitales individuelles, dans l'approximation dite de la phase aléatoire RPA (Random Phase Approximation).

A partir des deux équations (4.2.18, 4.2.19), on trouve que la susceptibilité du système corrélé χ (4.2.1), est approximée dans le formalisme RPA par le développement :

$$\hat{\chi} = \hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_0 \hat{K} \hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_0 \hat{K} \hat{\chi}_0 \hat{K} \hat{\chi}_0 + \dots \quad (4.2.20)$$

Ce qui est généralement résumé par la notation en terme d'opérateur :

$$\hat{\chi} = \hat{\chi}_0 \frac{1}{1 - \hat{K} \hat{\chi}_0} \quad (4.2.21)$$

Ainsi, l'approximation RPA consiste à approcher la véritable susceptibilité du système corrélé, à partir d'une construction, basée sur la susceptibilité des particules indépendantes. Cette approche fut introduite pour la première fois par Bohm et Pines dans la référence [Bohm 53], on écrit aussi cette approximation par une somme de diagramme en anneau (cf. [Fetter 03]).

Principe de la résolution auto-cohérente

Pour établir l'auto-cohérence, les équations RPA (4.2.18, 4.2.19) sont résolues, en principe, de manière itérative. En cours d'itération, le potentiel induit, φ_{ind}^{IN} , utilisé pour déterminer la densité induite dans l'équation (4.2.18), et le potentiel induit, φ_{ind}^{OUT} , calculé à partir de cette densité (4.2.19), sont différents. Au fil des itérations, le potentiel auto-cohérent φ est construit progressivement à partir des valeurs des potentiels induits aux itérations précédentes, comme résumé sur le schéma 4.2.1. Dans le cas particulier où le potentiel induit est choisi nul, on retrouve l'approximation de la réponse des particules indépendantes.

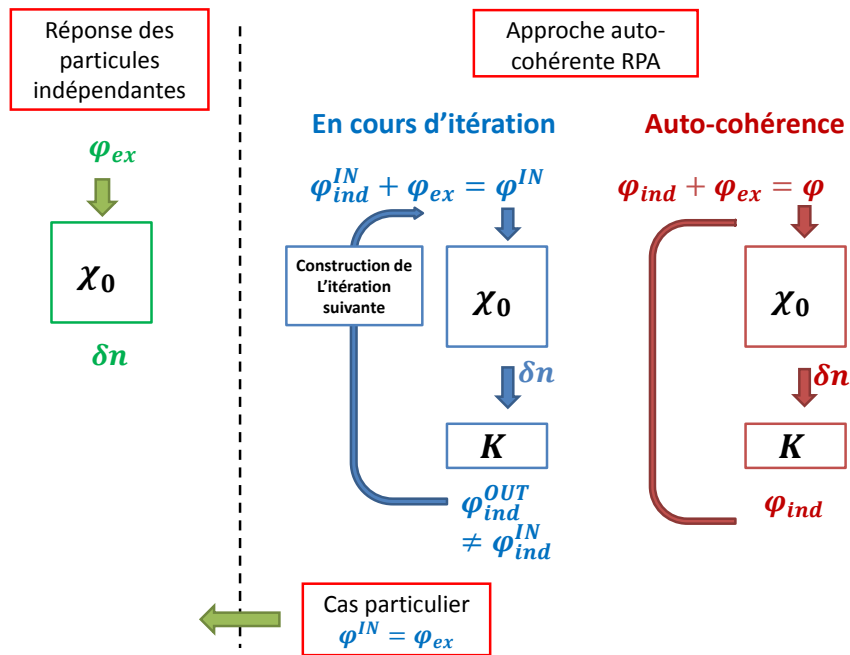


FIGURE 4.2.1 : Détermination de la réponse du système atomique, dans l'approximation de la réponse des particules indépendantes, et dans la description auto-cohérente de l'approximation RPA. Dans le cas de l'approche RPA, on retrouve l'approximation de la réponse des particules indépendantes en considérant le cas particulier d'un potentiel induit nul, $\varphi_{ind}^{IN} = 0$

4.2.5 Opérateur \hat{K} pour la réponse dynamique

Zangwill et Soven ont proposé l'application du formalisme LDA, de Kohn-Sham, à la situation dynamique. Dans l'approche LDA, les contributions de l'échange-corrélation sont obtenues à partir de la valeur locale de la densité électronique, et de l'expression du potentiel V_{xc} , dérivée pour un gaz homogène de même densité. Pour l'étude du cas dépendant du temps, on suppose que la formule de V_{xc} continue à s'appliquer à la limite d'une faible perturbation dynamique.

La densité électronique est alors supposée suivre la même description que la densité électronique indépendante du temps $n_0(\mathbf{r})$. Ainsi, la densité induite $\delta n(\mathbf{r}, \omega)$ engendre un potentiel induit ayant une composante coulombienne et une composante d'échange-corrélation, locale, soit au total : $\hat{K} = \hat{K}_{el} + \hat{K}_{xc}$.

L'amplitude du champ extérieur étant supposée d'ordre 1, l'effet de l'échange-corrélation peut s'obtenir par un développement de Taylor :

$$V_{xc}(n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}, \omega)) = V_{xc}(n_0(\mathbf{r})) + \left. \frac{\delta V_{xc}\{n'\}}{\delta n'} \right|_{n_0(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.2.22)$$

On en déduit alors les deux composantes de l'opérateur \widehat{K} :

$$\widehat{K}_{xc} \delta n(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\delta V_{xc}(n)}{\delta n} \delta n(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.2.23)$$

$$\widehat{K}_{el} \delta n(\mathbf{r}, \omega) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\delta n(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.2.24)$$

4.3 Photo-extinction dans un plasma

4.3.1 Susceptibilité atomique

Pour un système atomique isolé, comme étudié par Zangwill et Soven, le système auto-cohérent (4.2.18, 4.2.19) ne présente pas de difficultés théoriques de résolution particulières. Dans ce cas, la densité induite δn est localisée dans le voisinage du système atomique, le potentiel induit est alors calculable dans un volume fini.

Contrairement au cas d'un système atomique (ou moléculaire), isolé, un plasma est modélisé par un milieu infini. Ainsi, les susceptibilités $\chi_0^{(s)}$ (4.2.14), de l'équation (4.2.14), possèdent une composante non nulle dans tout l'espace. Il n'est alors pas possible d'obtenir la réponse du plasma directement à l'aide des formules (4.2.18, 4.2.19). Au préalable, il est nécessaire d'identifier la réponse de la composante infinie du plasma, grâce au développement en cluster.

Dans le cadre du développement en cluster, arrêté à l'ordre (1), la susceptibilité moyenne du plasma est donnée par [Blenski 92, Felderhof 95b] :

$$\chi_{plasma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \chi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) + \int dX^{(1)} \mathcal{W}(X^{(1)}) \left(\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega, X^{(1)}) - \chi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \right) \quad (4.3.1)$$

où l'on effectue la moyenne sur la position $X^{(1)}$ de l'unique ion sélectionné, avec la densité de probabilité \mathcal{W} . Comme le plasma est supposé globalement sans inhomogénéité, on en déduit $\chi_{plasma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \chi_{plasma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$, et que \mathcal{W} est uniforme, d'où :

$$\chi_{plasma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) = \chi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) + n_i \int dX^{(1)} \left(\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega, X^{(1)}) - \chi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \right) \quad (4.3.2)$$

Comme χ_{plasma} ne dépend que de la différence $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$, sa transformée de Fourier a pour expression :

$$\chi_{plasma}(k, \omega) = \chi^{(0)}(k, \omega) + \chi_1(k, \omega) \quad (4.3.3)$$

où la correction atomique χ_1 vérifie :

$$\chi_1(k, \omega) = n_i \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \int dX^{(1)} \left(\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega, X^{(1)}) - \chi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) \right) \quad (4.3.4)$$

$$= n_i \left(\mathbf{k} \left| \chi^{(1)}(X^{(1)} = \mathbf{0}) - \chi^{(0)} \right| \mathbf{k} \right) \quad (4.3.5)$$

et avec la définition de la double transformée de Fourier :

$$(\mathbf{k} | A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \mathbf{k}) \equiv \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (4.3.6)$$

4.3.2 Approximation dipolaire

On choisit d'étudier la réponse du plasma à un potentiel extérieur de la forme $\varphi_{ex}(\mathbf{r}, t) = \varphi_{0\,ex} \exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)) \equiv \varphi_{ex}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$. Comme dans le cas du modèle semi-classique (sec. 3.3.2), on suppose que le champ extérieur est en mesure de se propager dans le plasma, à la fréquence ω , et nous considérons la limite dipolaire.

Réponse du système atomique

Nous commençons par nous intéresser au terme de premier ordre χ_1 , relié à la section-efficace atomique. Dans la limite de l'approximation dipolaire, on considère que la longueur d'onde correspondant à la perturbation extérieure est grande devant les dimensions du système étudié $kr \ll 1$; la "dimension" du système est donnée par la région où $(\chi^{(1)} - \chi^{(0)}) (\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ est non nulle. On peut alors développer les exponentielles apparaissant dans l'expression (4.3.5) de χ_1 par la double transformée de Fourier :

$$(\mathbf{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} (1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \dots) \int d\mathbf{r}' (\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \chi^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)) (1 - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}' + \dots) \quad (4.3.7)$$

Dans ce développement, le terme d'ordre 0 en \mathbf{k} , est nul, afin de garantir la conservation du nombre de particules :

$$\int d\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (4.3.8)$$

Le terme non nul d'ordre le plus faible en \mathbf{k} est alors le terme en k^2 . En supposant de plus, que le vecteur d'onde est proportionnel à \mathbf{e}_z on obtient alors :

$$(\mathbf{k} | \chi^{(1)} - \chi^{(0)} | \mathbf{k}) = k^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' z (\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \chi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)) z' + \mathcal{O}(k^4) \quad (4.3.9)$$

$$= \frac{k^2}{-e\mathcal{E}_{ex}} \int d\mathbf{r} z \int d\mathbf{r}' (\chi^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \chi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)) [-e\varphi_{ex}(\mathbf{r}', \omega)] + \mathcal{O}(k^4) \quad (4.3.10)$$

$$= \frac{k^2}{-e\mathcal{E}_{ex}} \int d\mathbf{r} z (\delta n^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \delta n^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)) + \mathcal{O}(k^4) \quad (4.3.11)$$

On en déduit l'expression de la polarisabilité atomique, dans l'approximation dipolaire :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{e\mathcal{E}_{ex}} \int d\mathbf{r} z (\delta n^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) - \delta n^{(0)}(\mathbf{r}, \omega)) \quad (4.3.12)$$

Réponse du plasma homogène - Renormalisation du champ

Dans le calcul de la polarisabilité (4.3.12), il faut, en principe, retirer à la densité induite à l'ordre (1), $\delta n^{(1)}$, la densité induite correspondant au plasma homogène $\delta n^{(0)}$. Cependant, dans l'approximation dipolaire, la densité induite $\delta n^{(0)}(r, \omega)$ doit être nulle, pour des raisons de symétrie. Néanmoins, ceci ne signifie pas que la réponse du plasma, à l'ordre (0) du développement

en cluster, est nulle. En effet, bien que la densité induite soit nulle au sens des fonctions, elle est non nulle au sens des distributions ; nous discutons plus longuement ce point en annexe (sec. B.1).

Cette distinction est visible dans l'expression de la fonction diélectrique :

$$\epsilon^{(0)}(k, \omega) = 1 - K(k) \chi_0^{(0)}(k, \omega) \quad (4.3.13)$$

$$\epsilon^{(0)}(0, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (4.3.14)$$

dans le cas du plasma homogène, c'est l'action conjointe des deux opérateurs \hat{K} et $\hat{\chi}_0$ qui est non nulle au sens des fonctions.

La réponse du plasma à l'ordre (0) correspond alors à renormaliser la perturbation extérieure au plasma, de manière à définir, une perturbation se propageant dans le plasma. La polarisabilité dans l'approximation dipolaire (4.3.12) est alors obtenue par :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{e\mathcal{E}_{ex}} \int d\mathbf{r}z \left(\widetilde{\delta n}^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) \right) \quad (4.3.15)$$

où $\widetilde{\mathcal{E}}_{ex}$ est le champ perturbateur, renormalisé, et $\widetilde{\delta n}^{(1)}$ est la densité induite correspondant à ce champ se propageant à l'intérieur du plasma.

Dans la mesure où notre étude est effectuée dans le cadre de la réponse linéaire, cette renormalisation du champ ne change pas le calcul de la polarisabilité du système atomique, uniquement sensible au champ local $\widetilde{\mathcal{E}}_{ex}$; nous ne reporterons donc pas dans la suite la distinction entre $\widetilde{\mathcal{E}}_{ex}$ et \mathcal{E}_{ex} . La réponse de la composante homogène étant connue, nous n'aurons donc qu'à étudier la réponse du système à l'ordre (1) du développement en cluster.

4.3.3 Section-efficace dans le plasma

En suivant le développement en cluster [Felderhof 95b], la susceptibilité effective du plasma possède une composante d'ordre (0) et une composante d'ordre (1) :

$$\epsilon_{eff}(\omega) = \epsilon^{(0)}(\omega) + 4\pi n_i \epsilon^{(0)}(\omega) \alpha(\omega) \quad (4.3.16)$$

Dans la mesure où l'onde électrique perturbatrice est supposée se propager dans le plasma, la partie imaginaire de ϵ_{eff} doit être faible devant sa partie réelle. A la limite des grandes longueurs d'onde, et d'une faible extinction, le vecteur d'onde k vérifie [Landau 60, Felderhof 95b] :

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{eff}} \quad (4.3.17)$$

$$2\text{Im}(k) = n_i \sigma_{ext} \quad (4.3.18)$$

A l'aide des formules (4.3.16, 4.3.17) on obtient alors :

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{[\epsilon^{(0)} + 4\pi n_i \epsilon^{(0)} \text{Re}(\alpha)] + i4\pi n_i \epsilon^{(0)} \text{Im}(\alpha)} \quad (4.3.19)$$

$$\approx \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon^{(0)} + 4\pi n_i \epsilon^{(0)} \text{Re}(\alpha)} + i \frac{4\pi \omega n_i \epsilon^{(0)} \text{Im}(\alpha)}{2c \sqrt{\epsilon^{(0)} + 4\pi n_i \epsilon^{(0)} \text{Re}(\alpha)}} \quad (4.3.20)$$

Avec la formule (4.3.18), on en déduit l'expression pour la section-efficace d'extinction de photons :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi\epsilon^{(0)}\omega\text{Im}(\alpha)}{c\sqrt{\epsilon^{(0)} + 4\pi n_i\epsilon^{(0)}\text{Re}(\alpha)}} \quad (4.3.21)$$

Le coefficient d'extinction énergétique, par unité de longueur, est alors relié à la section-efficace par :

$$u(k, \omega) = n_i\sigma_{ext}(k, \omega) \quad (4.3.22)$$

4.3.4 Polarisabilité dans l'approximation des électrons indépendants

Dans le cas de l'approximation de la réponse des particules indépendantes, à partir des formules (4.2.14, 4.2.16) on obtient l'expression de la polarisabilité du système d'électrons indépendants :

$$\alpha_{indep} = -2e^2 \sum_{i,j} f_i \left(\frac{|\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle|^2}{E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega + i\delta} - \frac{|\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle|^2}{E_{0j} - E_{0i} + \hbar\omega + i\delta} \right) \quad (4.3.23)$$

Pour les transitions libre-libre, les orbitales ψ_{0i} et ψ_{0j} appartiennent toutes les deux au continuum, l'intégrale correspondant à l'élément de matrice $\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle$ est alors conditionnellement convergente. Comme dans le cas semi-classique de l'intégrale (3.6.5), définissant le dipôle, l'élément de matrice ne peut pas être directement évalué numériquement (cf. notre discussion des sections 3.8 et 3.9).

Dans les approches utilisant la réponse des particules indépendantes, cet élément de matrice est usuellement évalué au moyen de la relation entre la forme longueur et accélération (c.f. [Bethe 57]) :

$$\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle = -\frac{1}{m\omega^2} \left\langle \psi_{0j} \left| e \frac{\partial V}{\partial z} \right| \psi_{0i} \right\rangle \quad (4.3.24)$$

où le membre de droite correspond à une intégrale absolument convergente (cf. sec.3.9.1).

Pour le calcul de la section-efficace, il s'agit de considérer la partie imaginaire de la polarisabilité, il est alors nécessaire de tenir compte de la partie imaginaire infinitésimale $i\delta$ intervenant dans l'équation (4.3.23). Pour cela, on utilise la formule, issue de la théorie des distributions :

$$\frac{1}{x - x_0 \pm i\epsilon} = \text{vp} \left(\frac{1}{x - x_0} \right) \mp i\pi\delta(x - x_0) \quad (4.3.25)$$

où vp est la distribution valeur principale de Cauchy, définie par :

$$\text{vp} \left(\frac{1}{x - x_0} \right) f \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[\int_{-\infty}^{x_0 - \epsilon} dx \frac{f(x)}{x - x_0} + \int_{x_0 + \epsilon}^{+\infty} dx \frac{f(x)}{x - x_0} \right] \quad (4.3.26)$$

On obtient pour la partie imaginaire de la polarisabilité :

$$\text{Im}\alpha_{indep} = 2e^2 \sum_{i,j} f_i |\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle|^2 (\delta(E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega) - \delta(E_{0j} - E_{0i} + \hbar\omega)) \quad (4.3.27)$$

Cette formule montre que les transitions entre états électroniques sont autorisées seulement pour certaines différences d'énergie, et lorsque l'élément de matrice peut être non nul, en accord avec les règles de sélection.

La section-efficace correspondant au système d'électrons indépendants est ensuite obtenue à partir de (4.3.27) suivant la version simplifiée de la formule (4.3.21) :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi\omega \text{Im}(\alpha)}{c} \quad (4.3.28)$$

où le facteur $\epsilon^{(0)}$ est absent car correspondant à la réponse auto-cohérente du plasma homogène.

4.4 Fonctions d'onde induites pour la réponse dynamique

L'expression de la susceptibilité χ_0 (4.2.14) fait intervenir une double sommation sur le spectre de l'Hamiltonien à 1-particule $\{\psi_{0i}\}$. Une des deux sommes est pondérée par le facteur statistique, ce qui permet de ne prendre en compte que les états les moins énergétiques. En revanche, l'autre somme est indépendante du peuplement des orbitales, et est effectuée pour l'ensemble du spectre. Ceci oblige, en principe, à évaluer l'ensemble des orbitales du spectre, dont celles du continuum, sans limite supérieure sur la valeur de l'énergie E_{0i} . Fort heureusement, il est possible d'aborder le problème de cette sommation non bornée, en réécrivant la susceptibilité en terme de fonction de Green.

On peut remarquer que la polarisabilité (4.3.27), issue de la réponse des particules indépendantes, n'est pas concernée par ce problème, de sommation non bornée en énergie, grâce à la présence des fonctions δ dans son expression.

4.4.1 Réécriture de la susceptibilité à l'aide de la fonction de Green

On associe une fonction de Green, G , à l'équation de Schrödinger, pour l'Hamiltonien à une particule (4.2.11) :

$$(H_0 - E) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.4.1)$$

La fonction de Green (4.4.1) qui respecte, en plus, le principe de causalité est appelée fonction de Green retardée G_R , elle vérifie :

$$G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_i \frac{\psi_{0i}(\mathbf{r}) \psi_{0i}^*(\mathbf{r}')}{E_{0i} - (E + i\delta)} \quad (4.4.2)$$

où la formule (4.4.2) est la représentation spectrale de G_R (cf. annexe sec. B.2 pour une dérivation). La fonction de Green permet d'aborder la résolution de l'équation de Schrödinger avec terme source, rencontrée lorsqu'une perturbation est présente :

$$(H_0 - E) \delta\psi_i(\mathbf{r}) = s_i(\mathbf{r}) \quad (4.4.3)$$

$$\delta\psi_i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) s_i(\mathbf{r}') \quad (4.4.4)$$

A partir de la représentation spectrale de la fonction de Green (4.4.2) on peut réécrire la

susceptibilité des particules indépendantes (4.2.14) sous la forme :

$$\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = 2 \sum_i f_i \left(\psi_{0i}^*(\mathbf{r}) \psi_{0i}(\mathbf{r}') \sum_j \frac{\psi_{0j}(\mathbf{r}) \psi_{0j}^*(\mathbf{r}')}{E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega + i\delta} \right. \\ \left. + \psi_{0i}(\mathbf{r}) \psi_{0i}^*(\mathbf{r}') \sum_j \frac{\psi_{0j}^*(\mathbf{r}) \psi_{0j}(\mathbf{r}')}{E_{0i} - E_{0j} - \hbar\omega - i\delta} \right) \quad (4.4.5)$$

$$= -2 \sum_i f_i (\psi_{0i}^*(\mathbf{r}) \psi_{0i}(\mathbf{r}') G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{0i} + \hbar\omega) \\ + \psi_{0i}^*(\mathbf{r}') \psi_{0i}(\mathbf{r}) G_R^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{0i} - \hbar\omega)) \quad (4.4.6)$$

La fonction de Green contient implicitement la somme sur tout le spectre, qui est présente dans l'expression (4.4.5). Dès lors, le problème de la sommation infinie sur l'indice j , est contourné dans la formule (4.4.6), par la détermination des fonctions de Green $G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{0i} \pm \hbar\omega)$. Ces dernières peuvent être obtenues à l'aide de la définition (4.4.1), en tenant compte des conditions imposées aux limites.

L'écriture de χ_0 en terme de fonction de Green est assez commode. Elle permet d'aborder des problèmes plus complexes, par exemple, la réponse non-linéaire (cf. [Zangwill 83a, Senatore 87]), avec des développements très semblables, et tout en conservant la plupart des approches exposées dans ce chapitre.

4.4.2 Fonctions d'onde induites

Comme le montre l'expression de χ_0 (4.4.6), il est possible de calculer la densité induite directement à partir des fonctions de Green et des fonctions d'onde d'équilibre. Cependant, dans le cas des transitions libre-libre, présentes dans la réponse du continuum, les fonctions d'équilibre $\psi_{0i}(\mathbf{r})$ et les fonctions de Green $G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ d'énergie $E > 0$, ne sont pas localisées à proximité de l'ion central. En conséquence la susceptibilité χ_0 est non nulle dans tout l'espace, et l'évaluation de la densité induite, par la formule (4.2.18) $\delta n = -e\chi_0\varphi$, n'est pas directement réalisable pour un potentiel extérieur proportionnel à z , c'est-à-dire, dans le cas dipolaire.

À partir de l'écriture de la susceptibilité en terme de fonction de Green (4.4.6) et de la relation entre la densité induite et le potentiel dynamique (4.2.18), il est possible de réécrire la densité induite sous la forme :

$$\delta n = 2 \sum_i f_i (\psi_{0i}^* \psi_{1i}^+ + \psi_{0i} \psi_{1i}^{-*}) \quad (4.4.7)$$

$$\psi_{1i}^+(\mathbf{r}, \omega) = e \int d\mathbf{r}' G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{0i} + \hbar\omega) \psi_{0i}(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}', \omega) \quad (4.4.8)$$

$$\psi_{1i}^{-*}(\mathbf{r}, \omega) = e \int d\mathbf{r}' G_R^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{0i} - \hbar\omega) \psi_{0i}^*(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}', \omega) \quad (4.4.9)$$

où, d'après la définition de la fonction de Green (4.4.1, 4.4.4), les fonctions d'onde dynamiques ψ_{1i}^+ , correspondant à $E_{1i} = E_{0i} + \hbar\omega$, et les fonctions ψ_{1i}^- , correspondant à $E_{1i} = E_{0i} - \hbar\omega$, vérifient :

$$[H_0 - (E_{0i} + \hbar\omega)] \psi_{1i}^+(\mathbf{r}, \omega) = e\psi_{0i}(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.4.10)$$

$$[H_0 - (E_{0i} - \hbar\omega)] \psi_{1i}^-(\mathbf{r}, \omega) = e\psi_{0i}^*(\mathbf{r}) \varphi^*(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.4.11)$$

Par ailleurs, le potentiel dynamique $\varphi(\mathbf{r}, t)$ étant réel, sa transformée de Fourier vérifie :

$$\varphi(\mathbf{r}, \omega) = \varphi^*(\mathbf{r}, -\omega) \quad (4.4.12)$$

En fait, ψ_{1i}^+ et ψ_{1i}^- sont des composantes induites de la fonction d'onde dynamique $\psi_{0i}(\mathbf{r}, t)$, par abus de langage, nous les appellerons fonctions d'onde dynamiques ou encore fonctions d'onde induites.

Condition asymptotique

La fonction de Green retardée $G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ doit vérifier le principe de causalité. Pour $E > 0$, ceci se traduit, loin de l'ion central, par le choix du bon comportement, typiquement entre une onde sortante $e^{+ik(E)r}$, causale, et une onde rentrante $e^{-ik(E)r}$.

A partir des expressions intégrales (4.4.8, 4.4.9), on voit que le comportement des fonctions induites ψ_{1i}^+ et ψ_{1i}^- à la limite $r \rightarrow \infty$, est imposé par la fonction de green G_R intervenant dans leur expression, d'où :

$$\psi_{1i}^\pm(r \rightarrow \infty) \propto e^{+ik_{1i}^\pm r} \quad (4.4.13)$$

avec :

$$k_{1i}^\pm = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{0i} \pm \hbar\omega)} + i\delta \quad \text{si } E_{0i} \pm \hbar\omega > 0 \quad (4.4.14)$$

$$k_{1i}^\pm = i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} |E_{0i} \pm \hbar\omega|} + \delta \quad \text{si } E_{0i} \pm \hbar\omega < 0 \quad (4.4.15)$$

4.5 Localisation de la réponse atomique par un changement de variable

4.5.1 Principe

L'équation de Schrödinger inhomogène, vérifiée par les fonctions d'onde induites (4.4.10, 4.4.11), n'est pas directement abordable numériquement dans le cas des transitions libre-libre, c'est-à-dire, lorsque la fonction d'onde d'équilibre ψ_{0i} et la fonction d'onde induite ψ_{1i} appartiennent toutes les deux au continuum : $E_{0i} > 0$ et $E_{1i} = E_{0i} \pm \hbar\omega > 0$. Dans ce cas, le terme $\psi_{0i}(\mathbf{r}) z\mathcal{E}_{ex}$, dans le terme source de l'équation de Schrödinger, diverge en amplitude, lorsque l'on s'éloigne de l'ion central; de plus, la fonction de Green $G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{1i})$ ne possède pas un support de taille finie (cf. eq. (4.4.2)). Ainsi, pour les transitions libre-libre, les intégrales (4.4.8, 4.4.9) sont conditionnellement convergentes, le calcul de ψ_{1i} à l'aide de ces intégrales, ou à l'aide de l'équation de Schrödinger, ne peut alors pas être effectué.

Autre obstacle, numérique : en supposant que l'on puisse déterminer les fonctions ψ_{1i} , celles-ci comporteront vraisemblablement un terme divergent, correspondant à la composante $\psi_{0i}(\mathbf{r}) z\mathcal{E}_{ex}$, du terme source. Or, la résolution du système auto-cohérent (fig. 4.2.1) nécessite le calcul de la densité induite, effectué selon la formule (4.4.7), à partir des fonctions ψ_{1i} . Pour la réponse du système atomique on s'attend globalement à ce que $\delta n(\mathbf{r}, \omega)$ diminue loin de l'ion central. En une position \mathbf{r} , éloignée, appliquer la formule (4.4.7), revient alors à additionner un ensemble de nombres complexes, de grand module, pour obtenir un nombre complexe $\delta n(\mathbf{r}, \omega)$, de faible module. En pratique, une telle sommation est entachée d'erreurs numériques trop importantes pour permettre d'obtenir la densité induite.

Pour remédier à ces problèmes, il est souhaitable de pouvoir identifier, dans le terme source de l'équation de Schrödinger, les composantes qui provoquent la divergence des fonctions d'onde induites, afin de leur appliquer un traitement spécifique. L'opérateur différentiel étant linéaire, on utilise le principe de superposition des solutions, pour décomposer le terme source en deux termes, correspondant à l'identification de deux contributions dans le potentiel dynamique total $\varphi = \varphi_0 + \varphi_\Delta$. A chacune de ces deux contributions, correspond une composante de la fonction d'onde induite totale ψ_{1i} , soit :

$$(H_0 - E_{1i}) (\psi_{1i}^0 + \psi_{1i}^\Delta) = e(\varphi_0 + \varphi_\Delta) \psi_{0i} \quad (4.5.1)$$

$$\psi_{1i} = \psi_{1i}^0 + \psi_{1i}^\Delta \quad (4.5.2)$$

On suppose alors que le potentiel φ_0 est choisi tel que ψ_{1i}^0 regroupe l'ensemble des comportements divergents, ou plus généralement problématiques, dans ψ_{1i} .

Afin que cette décomposition puisse être utile deux conditions doivent être remplies. Tout d'abord, ψ_{1i}^Δ doit être numériquement calculable et doit permettre l'évaluation de la densité induite correspondante, δn^Δ , sur la base de la formule (4.4.7). Ensuite, la composante non numériquement calculable, ψ_{1i}^0 , doit posséder une expression analytique pour la densité induite δn^0 , permettant de retrouver, à la fin, la densité induite totale $\delta n = \delta n^0 + \delta n^\Delta$.

Dans la suite nous désignerons l'identification (4.5.1) comme étant un changement de variable, puisque son application revient à remplacer le calcul des fonctions ψ_{1i} par le calcul des composantes ψ_{1i}^Δ , soit : à changer les variables étudiées $\psi_{1i} \rightarrow \psi_{1i}^\Delta$.

4.5.2 Dérivation

Une approche possible pour identifier une décomposition (4.5.1), peut être basée sur le calcul des éléments de matrice intervenant dans l'évaluation du processus de Bremsstrahlung, c'est-à-dire, l'égalité entre les formes longueur, vitesse et accélération (c.f. [Bethe 57]), respectivement :

$$\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle = \frac{i}{\omega} \left\langle \psi_{0j} \left| \frac{\partial}{\partial z} \right| \psi_{0i} \right\rangle = -\frac{1}{m\omega^2} \left\langle \psi_{0j} \left| e \frac{\partial V}{\partial z} \right| \psi_{0i} \right\rangle \quad (4.5.3)$$

Pour des fonctions d'onde du continuum, la forme longueur (expression la plus à gauche) est uniquement conditionnellement convergente, alors que la forme accélération (expression la plus à droite) est absolument convergente, et même aisément intégrable pour V à support borné. C'est cette dernière forme qui est habituellement utilisée dans l'évaluation du Bremsstrahlung, dans l'approximation de la réponse des particules indépendantes.

Pour définir notre changement de variable (4.5.1), on cherche simultanément à exprimer ψ_{1i}^0 en fonction d'éléments connus permettant un calcul analytique de la densité, tout en s'assurant de regrouper toutes les composantes divergentes de φ dans φ_0 . Pour cela, on peut s'inspirer des éléments de matrice précédents et rechercher s'il existe des coefficients a et b tels que :

$$\psi_{1i}^0 = \left(az + b \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi_{0i} \quad (4.5.4)$$

$$(H_0 - E_{1i}) (\psi_{1i}^0 + \psi_{1i}^\Delta) = \underbrace{(e\mathcal{E}_{ex}z + T_{loc})}_{s_{1i}^0} \psi_{0i} + \underbrace{(-T_{loc} + e\varphi_{ind})}_{s_{1i}^\Delta} \psi_{0i} \quad (4.5.5)$$

où T_{loc} est un potentiel localisé, dont on peut espérer qu'il fasse intervenir la dérivée du potentiel V , en accord avec la forme accélération; les termes sources s_{1i}^0 et s_{1i}^Δ correspondent respectivement aux composantes ψ_{1i}^0 et ψ_{1i}^Δ .

Pour les termes intervenant dans l'expression (4.5.4) de ψ_{1i}^0 on montre :

$$H_0(z\psi_{0i}) = zH_0\psi_{0i} - \frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial\psi_{0i}}{\partial z} \quad (4.5.6)$$

$$H_0 \frac{\partial\psi_{0i}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} (H_0\psi_{0i}) + \psi_{0i} \frac{\partial eV}{\partial z} \quad (4.5.7)$$

Pour les deux fonctions induites ψ_{1i}^+ et ψ_{1i}^- , correspondant à ψ_{0i} , on en déduit respectivement l'expression des composantes analytiques :

$$(H_0 - (E_{oi} \pm \omega)) \psi_{1i}^{0\pm} = (\mp az\hbar\omega) \psi_{0i} + \left(-a \frac{\hbar^2}{m} \mp b\hbar\omega \right) \frac{\partial\psi_{0i}}{\partial z} + b\psi_{0i} \frac{\partial eV}{\partial z} \quad (4.5.8)$$

$$= (e\mathcal{E}_{ex}z + T_{loc}) \psi_{0i} \quad (4.5.9)$$

où les trois variables a , b et T_{loc} peuvent être a priori différentes pour les fonctions ψ_{1i}^+ et ψ_{1i}^- . Par identification entre les deux membres de droite des deux équations précédentes, on en déduit :

$$\psi_{1i}^{0\pm} = -e\mathcal{E}_{ex} \left(\pm \frac{z}{\hbar\omega} - \frac{1}{m\omega^2} \frac{\partial}{\partial z} \right) \psi_{0i} \quad (4.5.10)$$

$$T_{loc} = \frac{e\mathcal{E}_{ex}}{m\omega^2} \frac{\partial eV}{\partial z} \quad (4.5.11)$$

Il est alors possible de déterminer analytiquement la densité induite correspondant à la composante divergente dans la réponse des fonctions induites :

$$\delta n_i^0 = 2f_i \left(\psi_{0i}^* \psi_{1i}^{0+} + \psi_{0i} \psi_{1i}^{0-*} \right) \quad (4.5.12)$$

$$= \frac{e\mathcal{E}_{ex}}{m\omega^2} \frac{\partial}{\partial z} n_{0i} \quad (4.5.13)$$

avec $n_{0i} \equiv 2f_i |\psi_{0i}|^2$.

Bien que les composantes ψ_{1i}^{0+} et ψ_{1i}^{0-} soient divergentes, pour $E_{oi} > 0$, on peut remarquer que la densité induite correspondante δn_i^0 est soit une sinusoïde, soit une fonction localisée à proximité de l'ion central. Les composantes divergentes dans les fonctions ψ_{1i}^{0+} et ψ_{1i}^{0-} s'annulent donc dans la construction de la densité induite.

Il reste ensuite à évaluer la seconde contribution à la densité, δn_i^Δ , à partir de l'intégration numérique des fonctions $\psi_{1i}^{\Delta\pm}$:

$$(H_0 - (E_{oi} \pm \omega)) \psi_{1i}^{\Delta\pm} = (-T_{loc} + e\varphi_{ind}) \psi_{0i} \quad (4.5.14)$$

$$\delta n_i^\Delta = 2f_i \left(\psi_{0i}^* \psi_{1i}^{\Delta+} + \psi_{0i} \psi_{1i}^{\Delta-*} \right) \quad (4.5.15)$$

Dans la mesure où le terme source $(-T_{loc} + e\varphi_{ind}) \psi_{0i}$ est non divergent, le calcul des fonctions $\psi_{1i}^{\Delta\pm}$ est envisageable. Cependant cette intégration numérique n'est pas forcément aisée, comme nous le verrons dans le prochain chapitre.

Cas spécifique de la réponse des états liés

Le changement de variable défini ci-dessus introduit un terme T_{loc} , localisé, mais rapidement divergent à l'origine, avec un comportement en $1/r^2$. Pour des fonctions d'onde particulièrement localisées à proximité de l'ion central, comme les fonctions liées, ce terme est susceptible

d'introduire des erreurs numériques. Il apparaît alors souhaitable de pouvoir ne pas effectuer le changement de variable pour la réponse des fonctions ψ_{0i} liées, pour lesquelles, de plus, cette transformation n'est pas nécessaire, puisque le terme source est localisé dans ce cas.

En résumé, l'ensemble des équations de Schrödinger mono-électroniques à résoudre, respectivement pour les états sans, et avec, changement de variable, est :

$$(H_0 - (E_{oi} \pm \omega)) \psi_{1i}^{\pm} = (e\mathcal{E}_{exz} + e\varphi_{ind}) \psi_{0i} = \varphi \psi_{0i} \quad (4.5.16)$$

$$(H_0 - (E_{oj} \pm \omega)) \psi_{1j}^{\Delta\pm} = (-T_{loc} + e\varphi_{ind}) \psi_{0j} = \varphi^{\Delta} \psi_{0j} \quad (4.5.17)$$

La densité induite et le potentiel induit sont alors obtenus en sommant sur les différentes contributions :

$$\delta n = \sum_{i/var} 2f_i (\psi_{0i}^* \psi_{1i}^+ + \psi_{0i} \psi_{1i}^{-*}) + \sum_{j/var} [\delta n_j^0 + 2f_j (\psi_{0j}^* \psi_{1j}^{\Delta+} + \psi_{0j} \psi_{1j}^{\Delta-*})] \quad (4.5.18)$$

$$-e\varphi_{ind} = (\hat{K}_{el} + \hat{K}_{xc}) \delta n \quad (4.5.19)$$

où j/var signifie que l'on considère la réponse des états ψ_{0j} , traités par le changement de variable, c'est-à-dire, au moins les états du continuum.

4.6 Règle de somme, cas quantique

Dans cette section, nous revenons sur la règle de somme, que nous avons déjà rencontrée dans le cas de l'approche semi-classique, du chapitre 3. Cette règle de somme permet de réexprimer le dipôle induit de l'atome immergé dans le plasma :

$$p_{\omega}^{(1)} = -e \int d\mathbf{r} z \delta n(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.6.1)$$

Dans le cas du modèle semi-classique du chapitre 3, la densité induite est lentement décroissante, loin de l'ion central. L'intégrale (4.6.1) est uniquement conditionnellement convergente et ne peut pas être évaluée numériquement. Dans ce cas semi-classique, la règle de somme permet alors le calcul du dipôle atomique grâce aux gradients localisés de la densité n_0 et du potentiel V de l'équilibre, intervenant dans son expression.

L'idée de la règle de somme, est apparue pour la première fois dans la référence [Pain 02]. Cependant, dans cette référence, les développements étaient basés sur le formalisme de la fonction de Green, aboutissant à une dérivation plus complexe que celle que nous présentons dans cette section, de plus, certains termes étaient négligés en cours de dérivation. La règle de somme, telle que développée dans cette section, a été proposée dans la référence [Blenski 06], dans le cas d'un atome dans un plasma quantique. Il s'est avéré, lors de l'étude [Caizergues 14] (cf. aussi chap. 3), que cette règle de somme était formellement identique dans le cas de l'approche semi-classique de Thomas-Fermi-Bloch.

4.6.1 Dérivation

A partir des équations sur les fonctions induites (4.4.10, 4.4.11), en additionnant et en retranchant les deux égalités, on obtient respectivement :

$$[H_0 - E_{0i}] (\psi_{1i}^+ + \psi_{1i}^{-*}) - \hbar\omega (\psi_{1i}^+ - \psi_{1i}^{-*}) = (\psi_{0i} + \psi_{0i}^*) e\varphi(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.6.2)$$

$$[H_0 - E_{0i}] (\psi_{1i}^+ - \psi_{1i}^{-*}) - \hbar\omega (\psi_{1i}^+ + \psi_{1i}^{-*}) = (\psi_{0i} - \psi_{0i}^*) e\varphi(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.6.3)$$

On peut appliquer l'opérateur $H_0 - E_{0i}$ à chacune de ces équations et réutiliser les deux équations (4.6.2, 4.6.3) pour obtenir une nouvelle expression des fonctions d'onde induites :

$$\psi_{1i}^+ = \frac{1}{(\hbar\omega)^2} [H_0 - E_{0i}]^2 \psi_{1i}^+ - \frac{1}{(\hbar\omega)^2} [H_0 - E_{0i}] e\varphi\psi_{0i} - \frac{1}{\hbar\omega} e\varphi\psi_{0i} \quad (4.6.4)$$

$$\psi_{1i}^{-*} = \frac{1}{(\hbar\omega)^2} [H_0 - E_{0i}]^2 \psi_{1i}^{-*} - \frac{1}{(\hbar\omega)^2} [H_0 - E_{0i}] e\varphi\psi_{0i}^* + \frac{1}{\hbar\omega} e\varphi\psi_{0i}^* \quad (4.6.5)$$

Les derniers termes des membres de droite s'annulent dans leur contribution à la densité induite. Les deux autres termes définissent alors, respectivement, deux composantes dans la densité induite :

$$\delta n(\mathbf{r}, \omega) = \delta n_1(\mathbf{r}, \omega) + \delta n_2(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.6.6)$$

$$\delta n_1(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{2}{(\hbar\omega)^2} \sum_i f_i (\psi_{0i}^* [H_0 - E_{0i}] e\varphi\psi_{0i} + \psi_{0i} [H_0 - E_{0i}] e\varphi\psi_{0i}^*) \quad (4.6.7)$$

$$\delta n_2(\mathbf{r}, \omega) = \frac{2}{(\hbar\omega)^2} \sum_i f_i (\psi_{0i}^* [H_0 - E_{0i}]^2 \psi_{1i}^+ + \psi_{0i} [H_0 - E_{0i}]^2 \psi_{1i}^{-*}) \quad (4.6.8)$$

On évalue alors successivement la contribution de δn_1 , puis de δn_2 , au dipôle atomique.

Contribution au dipôle de la composante δn_1

Tout d'abord, il est possible de réécrire la première composante de la densité induite :

$$\psi_{0i}^* [H_0 - E_{0i}] e\varphi\psi_{0i} + \psi_{0i} [H_0 - E_{0i}] e\varphi\psi_{0i}^* = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \left(|\psi_{0i}|^2 \nabla(e\varphi) \right) \quad (4.6.9)$$

d'où :

$$\delta n_1 = \frac{1}{\omega^2 m} \nabla (n_0 \nabla(e\varphi)) \quad (4.6.10)$$

En intégrant par parties, deux fois, on obtient successivement :

$$\int d\mathbf{r} z \delta n_1 = \frac{1}{\omega^2 m} \left[\int d\mathbf{S} \cdot (z n_0 \nabla(e\varphi)) - \int d\mathbf{r} n_0 \mathbf{e}_z \cdot \nabla(e\varphi) \right] \quad (4.6.11)$$

$$= \frac{1}{\omega^2 m} \left[\int d\mathbf{S} \cdot (z n_0 \nabla(e\varphi) - n_0 e\varphi \mathbf{e}_z) + \int d\mathbf{r} \frac{\partial n_0}{\partial z} e\varphi \right] \quad (4.6.12)$$

Comme dans le cas de la dérivation semi-classique (sec. 3.8), les intégrales de surface sont à évaluer dans la limite d'une surface infiniment distante de l'origine.

Le potentiel dynamique φ apparaît dans l'intégrande des intégrales de surface, il est alors nécessaire de connaître φ dans la limite des grands rayons. On distingue trois contributions au potentiel dynamique :

$$e\varphi(\mathbf{r}, \omega) = A(\omega) z + e \frac{\mathbf{p}_\omega \cdot \mathbf{r}}{r^3} + e\varphi_R(\mathbf{r}, \omega) \quad (4.6.13)$$

Le premier terme $A(\omega) z = e\mathcal{E}_{ex} z$ correspond au champ extérieur, renormalisé à l'intérieur du plasma ; le second terme correspond au dipôle atomique (4.6.1). Ces deux termes sont des solutions homogènes de l'équation de Poisson, c'est-à-dire, des solutions de l'équation de Laplace, obtenues dans le cas dipolaire. En tant que solutions homogènes de l'équation de Poisson, ces deux termes ne sont pas soumis aux effets de retard dus à la propagation des champs, il s'agit alors de deux termes instantanés, qui ne disparaissent pas dans la limite $r \rightarrow \infty$.

Le troisième terme φ_R correspond à une solution particulière de l'équation de Poisson. Il s'agit d'un terme retardé, de type onde sortante, en réponse à la perturbation dynamique. Afin de respecter le principe de causalité, ce terme doit s'annuler à la limite $r \rightarrow \infty$, il ne participe donc pas à l'évaluation des intégrales de surface (4.6.12), tout comme la composante proportionnelle à la fonction de Bessel modifiée k_1 , dans la dérivation semi-classique (sec. 3.8).

Pour évaluer les termes surfaciques on considère une surface fermée $r(\theta, \phi)$, à la limite $r(\theta, \phi) \rightarrow \infty$:

$$\frac{1}{\omega^2 m} \left[\int \mathbf{dS} \cdot (zn_0 \nabla (e\varphi) - n_0 e\varphi \mathbf{e}_z) \right] = - \frac{en_0^{(0)}}{m\omega^2} p_\omega^{(1)} \left[\int \mathbf{dS} \cdot \mathbf{e}_r \frac{3\cos^2(\theta)}{r^2(\theta, \phi)} \right] \quad (4.6.14)$$

$$= - \frac{\omega_p^2}{e\omega^2} p_\omega^{(1)} \quad (4.6.15)$$

où la contribution du terme $A(\omega)z$ s'annule. Comme pour l'étude semi-classique, le résultat obtenu ne dépend pas de la forme de la surface d'intégration, tant que la limite des grands rayons est considérée. Le dipôle atomique lié à la première partie de la densité induite est alors :

$$- e \int d\mathbf{r} z \delta n_1 = - \frac{e}{\omega^2 m} \int d\mathbf{r} \frac{\partial n_0}{\partial z} e\varphi + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} p_\omega^{(1)} \quad (4.6.16)$$

Contribution au dipôle de la composante δn_2

Le dipôle correspondant à la seconde composante de la densité induite, δn_2 , peut également être évalué par intégration par parties. Là encore, cette dérivation introduit des intégrales de surface, impliquant cette fois les fonctions d'ondes induites ψ_{1i} , qui peuvent être non localisées. Cependant, comme pour le cas de la composante retardée φ_R , les fonctions induites doivent respecter le principe de causalité, ces fonctions sont donc nulles à la limite $r \rightarrow \infty$. Les intégrales surfaciques correspondantes sont alors également nulles. En intégrant deux fois par parties, on obtient donc pour le premier terme, avec ψ_{1i}^+ :

$$\int d\mathbf{r} z \psi_{0i}^* [H_0 - E_{0i}]^2 \psi_{1i}^+ = \int d\mathbf{r} z \psi_{0i}^* \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) [H_0 - E_{0i}] \psi_{1i}^+ + \int d\mathbf{r} z \psi_{0i}^* (-eV - E_{0i}) [H_0 - E_{0i}] \psi_{1i}^+ \quad (4.6.17)$$

$$= \int d\mathbf{r} [H_0 - E_{0i}] (z\psi_{0i}^*) [H_0 - E_{0i}] \psi_{1i}^+ \quad (4.6.18)$$

On peut alors renouveler l'opération précédente, puis appliquer le même procédé au second terme de δn_2 impliquant ψ_{1i}^{-*} . Grâce à la relation :

$$[H_0 - E_{0i}]^2 z\psi_{0i} = -\frac{\hbar^2}{m} \psi_{0i} \frac{\partial eV}{\partial z} \quad (4.6.19)$$

on trouve alors, finalement :

$$- e \int d\mathbf{r} z \delta n_2 = \frac{e}{\omega^2 m} \int d\mathbf{r} \delta n \frac{\partial eV}{\partial z} \quad (4.6.20)$$

Règle de somme

En additionnant les dipôles liés aux deux composantes δn_1 et δn_2 de la densité induite, on obtient la règle de somme :

$$p_\omega^{(1)} = \frac{-e}{m(\omega^2 - \omega_p^2)} \left[\int \mathbf{dr} \frac{\partial n_0}{\partial z} e\varphi - \int \mathbf{dr} \delta n \frac{\partial eV}{\partial z} \right] \quad (4.6.21)$$

Comme dans le cas de la théorie semi-classique du chapitre 3, les intégrales intervenant dans la règle de somme (sec. 4.6) sont absolument convergentes : chacune des deux intégrales fait intervenir un gradient d'un terme d'équilibre, qui est localisé à proximité de l'atome central. Ainsi, le dipôle atomique peut être aisément évalué à l'aide de la règle de somme, même dans la situation où la densité induite contient des ondes sortantes, de type plasmon, lentement décroissantes loin de l'ion central.

4.6.2 Cas de la réponse des particules indépendantes

Un cas particulier de la règle de somme (4.6.21) est celui où l'on considère la réponse des particules indépendantes, c'est-à-dire, sans potentiel induit. Dans cette approximation, le membre de gauche de la règle de somme peut être directement relié à l'expression de la polarisabilité en terme d'éléments de matrice (4.3.23), soit :

$$\int \mathbf{dr} z \frac{\delta n(\mathbf{r}, \omega)}{e\mathcal{E}_{ex}} = -2 \sum_{i,j} (f_i - f_j) \left(\frac{|\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle|^2}{E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega + i\delta} \right) \quad (4.6.22)$$

Dans le membre de droite, les contributions provenant du potentiel induit doivent être retirées. Ainsi, il faut considérer $\omega_p = 0$ car ce terme correspond à la présence d'un dipôle induit (cf. équation (4.6.14)). On obtient alors l'équivalent pour la règle de somme :

$$\begin{aligned} -2 \sum_{i,j} (f_i - f_j) \left(\frac{|\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle|^2}{E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega + i\delta} \right) &= -\frac{1}{\omega^2 m} \int \mathbf{dr} e z \frac{\partial n_0}{\partial z} \\ &+ \frac{2}{\omega^2 m} \sum_{i,j} (f_i - f_j) \left(\frac{\left| \langle \psi_{0j} \left| \frac{\partial eV}{\partial z} \right| \psi_{0i} \rangle \right|^2}{E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega + i\delta} \right) \end{aligned} \quad (4.6.23)$$

Les deux membres de chaque côté de l'égalité précédente correspondent à la polarisabilité dans l'approximation des particules indépendantes, leur partie imaginaire permet alors d'évaluer la section-efficace d'extinction de photons. En comparant les parties imaginaires, on obtient la relation :

$$\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle = -\frac{1}{m\omega^2} \left\langle \psi_{0j} \left| \frac{\partial eV}{\partial z} \right| \psi_{0i} \right\rangle \quad (4.6.24)$$

L'équation précédente correspond à l'égalité entre la forme longueur et accélération, qui nous a servi de point de départ dans l'établissement du changement de variable (sec. 4.5.2). Cette équation peut également être dérivée dans le cadre du théorème d'Ehrenfest, qui régit l'évolution de la valeur moyenne d'un opérateur \hat{O} , selon :

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{O} \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{O} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{O}, H] \rangle \quad (4.6.25)$$

En appliquant ce théorème à l'opérateur position (cf. [Bethe 57]) on obtient l'égalité entre les formes longueur et accélération (4.6.24).

Ainsi, la règle de somme, dans l'approximation des particules indépendantes, correspond à une version du théorème d'Ehrenfest. La règle de somme auto-cohérente (4.6.21) peut alors être interprétée comme une généralisation de ce théorème, dans le cas spécifique d'un atome immergé dans un plasma, et répondant à un champ électrique dans l'approximation dipolaire.

Dans le cas de la réponse des particules indépendantes, seule la forme accélération, reliée au processus de Bremsstrahlung, participe à l'absorption. Ce point peut justifier l'attribution des effets collectifs au terme impliquant le potentiel induit, dans la règle de somme auto-cohérente, comme nous l'avons effectuée dans notre étude semi-classique (cf. sec. 3.9). En effet, le terme avec potentiel induit ne possède une partie imaginaire que dans l'approche auto-cohérente, c'est-à-dire, lorsque les effets collectifs, sont introduits par la description RPA.

4.7 Equations radiales

Dans le cas de l'étude d'atomes isolés à couches pleines [Zangwill 80], ou dans le cas des modèles d'atome dans un plasma VAAQP et AJCI, le système étudié est sphérique. La réponse du système adopte alors la même symétrie que la perturbation qui lui est appliquée (cf. [Mahan 90, Eaves 74]). Pour de tels systèmes, il est standard d'effectuer une séparation entre dépendances angulaires et radiales (cf. par exemple [Cohen-Tannoudji 86, Messiah 59, Edmonds 96]), pour les fonctions d'onde d'équilibre et pour les fonctions d'onde induites on écrira :

$$\psi_{E,l,m}(\mathbf{r}) = R_{E,l}(r) Y_m^l(\theta, \phi) \equiv \frac{P_{E,l}(r)}{r} Y_m^l(\theta, \phi) \quad (4.7.1)$$

où les fonctions Y_m^l sont les harmoniques sphériques, vecteurs propres des opérateurs $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\}$:

$$\hat{L}^2 Y_m^l = l(l+1) Y_m^l \quad (4.7.2)$$

$$\hat{L}_z Y_m^l = m Y_m^l \quad (4.7.3)$$

et \hat{L} est l'opérateur de moment angulaire.

Afin de rester assez général, on considère dans un premier temps que la dépendance angulaire de la perturbation est donnée par :

$$P^\lambda(\cos\theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{[\lambda]}} Y_0^\lambda(\theta, \phi) \quad (4.7.4)$$

où P^λ est le polynôme de Legendre d'ordre λ , et on note $[\lambda] = 2\lambda + 1$. Le potentiel dynamique et la densité induite correspondante s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= (\varphi_{ex}(r) + \varphi_{ind}(r)) P^\lambda(\cos\theta) = (\mathcal{E}_{ex} r^\lambda + \varphi_{ind}(r)) P^\lambda(\cos\theta) \\ \delta n(\mathbf{r}) &= \delta n(r) P^\lambda(\cos\theta) \end{aligned}$$

où la dépendance radiale pour le champ extérieur, provient de la vérification de l'équation de Laplace. Pour les applications numériques, nous serons amenés à spécifier au cas dipolaire : $P^1(x) = x$.

4.7.1 Calcul de la densité d'équilibre

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, dans notre description des orbitales individuelles, la densité électronique (2.3.31) est obtenue par :

$$n_0(\mathbf{r}) = 2 \sum_i f_i |\psi_{0i}|^2 \quad (4.7.5)$$

où un état ψ_{0i} est identifié par le triplet $\{E_0, l_0, m_0\}$. Une fonction d'onde ψ_{0i} vérifie la relation stationnaire avec l'Hamiltonien d'équilibre (4.2.11) :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + eV(\mathbf{r}) + E_{0i} \right] \frac{P_{0i}}{r} Y_{m_{0i}}^{l_{0i}} = 0 \quad (4.7.6)$$

Dans notre cas d'étude, le potentiel statique auto-cohérent V est à symétrie sphérique. En utilisant la relation (cf. [Cowan 81]) :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \quad (4.7.7)$$

on obtient alors l'équation pour la partie radiale :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_{0i}(l_{0i} + 1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (V(r) + E_{0i}) \right] P_{0i} = 0 \quad (4.7.8)$$

la densité électronique (4.7.5) est alors :

$$n_0 = 2 \sum_{i \in \{m_0\}} f_i \frac{|P_{0i}|^2}{r^2} \sum_{m=-l_{0i}}^{+l_{0i}} Y_m^{l_{0i}}(\theta, \phi) Y_m^{l_{0i}*}(\theta, \phi) \quad (4.7.9)$$

où la notation $i \in \{m_0\}$ signifie que la somme est effectuée pour les différents couples autorisés $\{E_{0i}, l_{0i}\}$, les grandeurs indicées par i ne dépendent alors pas du nombre magnétique.

On peut simplifier l'expression précédente, grâce au théorème d'addition des harmoniques sphériques (pour une démonstration cf. par exemple [Edmonds 96]) :

$$P^l(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_m^l(\mathbf{e}_1) Y_m^{l*}(\mathbf{e}_2) \quad (4.7.10)$$

Dans le cas qui nous concerne ici, la dépendance angulaire est identique pour les deux harmoniques sphériques, avec $P^l(1) = 1$. Ce cas particulier est aussi connu sous le nom de théorème de Unsöld [Unsöld 27]. Finalement, on obtient pour la densité induite :

$$4\pi r^2 n_0(r) = 2 \sum_{i \in \{m_0\}} f_i (2l_{0i} + 1) |P_{0i}(r)|^2 \quad (4.7.11)$$

4.7.2 Calcul de la densité induite

La dérivation de la formule radiale pour la densité dynamique δn (4.4.7) est un peu plus complexe que pour la densité d'équilibre, en raison des dépendances angulaires impliquées. On rappelle ici l'expression de la densité dynamique à l'aide des fonctions d'onde induites (sec. 4.4.2) :

$$\delta n = 2 \sum_i f_i \left(\psi_{0i}^* \psi_{1i}^+ + \psi_{0i} \psi_{1i}^{-*} \right) \quad (4.7.12)$$

$$[H_0 - (E_{0i} \pm \hbar\omega)] \psi_{1i}^{\pm}(\mathbf{r}, \omega) = e\psi_{0i}(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}, \pm\omega) \quad (4.7.13)$$

Afin de ne pas alourdir inutilement la dérivation, on se contentera ici d'exposer le calcul pour le premier terme $\delta n^+ = 2 \sum_i f_i \psi_{0i}^* \psi_{1i}^+$, les développements pour la seconde contribution à la densité étant tout à fait similaires.

Comme exposé dans la section (sec. 4.5) pour aborder la réponse des fonctions du continuum, on est amené à redéfinir le terme source pour effectuer un changement de variable. Néanmoins, cette redéfinition ne change pas la symétrie du terme source. Avec ou sans changement de variable, l'équation de Schrödinger avec terme source, vérifiée par la fonction d'onde dynamique, est de la forme :

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + eV(r) + E_{1i} \right] \psi_{1i}^+ = s(r) Y_{m_{0i}}^{l_{0i}} Y_0^\lambda \quad (4.7.14)$$

avec $E_{1i} = E_{0i} + \hbar\omega$ pour la fonction ψ_{1i}^+ .

Pour obtenir la dépendance radiale de la fonction d'onde dynamique, il est ensuite nécessaire de développer le produit $Y_{m_{0i}}^{l_{0i}} Y_0^\lambda$ en terme d'harmoniques sphériques individuelles, à l'aide de la relation (cf., par exemple [Edmonds 96, Cowan 81]) :

$$Y_{m_1}^{l_1}(\theta, \phi) Y_{m_2}^{l_2}(\theta, \phi) = \sum_{l, m} \frac{[l_1 l_2 l]^{1/2}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_m^{l*}(\theta, \phi) \quad (4.7.15)$$

où le symbole $3j$ de Wigner est utilisé. Le symbole $3j$ vérifie plusieurs propriétés, dont la propriété de l'inégalité triangulaire. A chaque valeur de l permettant de vérifier l'inégalité triangulaire entre les moments angulaires l_{0i} , λ et l , correspond une dépendance angulaire autorisée dans la fonction induite. Lorsque l'ordre de la perturbation, λ , augmente, $\begin{pmatrix} l_{0i} & \lambda & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ est non nul pour davantage de valeurs de l , davantage d'harmoniques sphériques interviennent alors dans l'expression de ψ_{1i}^+ .

Pour chaque valeur autorisée de l , il faut déterminer la partie radiale correspondante de ψ_{1i}^+ via l'équation de Schrödinger avec terme source. Le système différentiel étant linéaire, il suffit de résoudre l'équation :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (V(r) + E_{1i}) \right] \frac{P_{1i}^{l+}}{r} = s(r) \quad (4.7.16)$$

la partie radiale de ψ_{1i}^+ est alors obtenue en multipliant P_{1i}^{l+}/r par le coefficient de $Y_{m_{0i}}^{l_{0i}*}$ intervenant dans le membre de droite de la relation (4.7.15). En procédant ainsi, pour les triplets i différant uniquement par le nombre magnétique m_{0i} , seul le coefficient devant la fonction $P_{1i}^{l+}(r)$ change. On peut alors développer l'expression de la densité induite :

$$\delta n^+(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i \setminus \{m_0\}} f_i \frac{P_{0i}^*}{r} \sum_m Y_m^{l_{0i}*} \sum_l \frac{P_{1i}^{l+}}{r} \frac{[l_{0i} \lambda l]^{1/2}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_{0i} & \lambda & l \\ m & 0 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{0i} & \lambda & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_{-m}^{l*} \quad (4.7.17)$$

$$= 2 \sum_{i \setminus \{m_0\}} f_i \frac{P_{0i}^*}{r} \sum_l \frac{P_{1i}^{l+}}{r} \frac{[l_{0i} \lambda l]^{1/2}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} l_{0i} & \lambda & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_m \begin{pmatrix} l_{0i} & \lambda & l \\ m & 0 & -m \end{pmatrix} Y_m^{l_{0i}*} Y_{-m}^{l*} \quad (4.7.18)$$

où la notation $i \setminus \{m_0\}$ signifie que la sommation est effectuée sur les couples autorisés $\{E_{0i}, l_{0i}\}$.

En utilisant de nouveau la formule de développement des harmoniques sphériques (4.7.15), et en réorganisant les termes dans l'expression de δn^+ , on en déduit :

$$\delta n^+(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i \setminus \{m_0\}} f_i \frac{P_{0i}^*}{r} \sum_l \frac{P_{1i}^{l+}}{r} \begin{pmatrix} l_{0i} & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_{l'} \begin{pmatrix} l_{0i} & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{[l_{0i}l\lambda]^{1/2} [l_{0i}ll']^{1/2}}{4\pi} Y_0^{l'} \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} l_{0i} & l & \lambda \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{0i} & l & l' \\ m & -m & m' \end{pmatrix} \quad (4.7.19)$$

On peut alors appliquer une formule de sommation sur les moments magnétiques, vérifiée par le symbole $3j$ (cf. par exemple [Cowan 81]), ce qui permet d'obtenir :

$$4\pi r^2 \delta n^+(\mathbf{r}) = \left[2 \sum_{i \setminus \{m_0\}} f_i P_{0i}^* \sum_l P_{1i}^{l+} [l_{0i}l] \begin{pmatrix} l_{0i} & \lambda & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \right] Y_0^\lambda(\theta, \phi) \quad (4.7.20)$$

Finalement, l'expression complète pour la partie radiale de la densité induite s'écrit donc :

$$4\pi r^2 \delta n(r) = 2 \sum_{i \setminus \{m_0\}} f_i P_{0i}^* \sum_l \left(P_{1i}^{l+} + P_{1i}^{l-*} \right) [l_{0i}l] \begin{pmatrix} l_{0i} & \lambda & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (4.7.21)$$

où les deux composantes radiales P_{1i}^{l+} et P_{1i}^{l-} vérifient :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (V(r) + E_{0i} \pm \hbar\omega) \right] P_{1i}^{\pm} = s(r, \pm\omega) = -\frac{2m}{\hbar^2} e\varphi(r, \pm\omega) P_{0i} \quad (4.7.22)$$

Pour le cas dipolaire, qui nous concerne plus particulièrement pour les applications numériques, la règle de sélection correspondant au symbole $3j$ montre qu'une fonction d'onde induite ψ_{1i}^\pm comporte au plus deux dépendances angulaires :

$$\begin{pmatrix} l & 1 & l_0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{(l_0+1)\delta_{l, l_0+1} + l_0\delta_{l, l_0-1}}{[l l_0]} \quad (4.7.23)$$

On schématise sur la figure 4.7.1, les différentes transitions autorisées, dans le cas de l'étude de la réponse dipolaire d'un système atomique sphérique.

Comme présenté dans la section (4.5.2), il est nécessaire d'effectuer un changement de variable $\psi_{1i} \rightarrow \psi_{1i}^\Delta$, pour l'étude de la réponse des fonctions d'onde du continuum. Pour les états traités par ce changement de variable, le potentiel dynamique total φ apparaissant dans l'équation (4.7.22) doit être remplacé par la composante non divergente φ^Δ (4.5.17). Pour obtenir la densité dynamique totale, il faut alors ajouter à la densité $\delta n^\Delta(r)$ obtenue selon l'équation (4.7.21), la partie analytique correspondant au potentiel φ^0 :

$$\delta n^0(\mathbf{r}) = \frac{e\mathcal{E}_{ex}}{m\omega^2} \frac{\partial}{\partial z} \sum_{i/var} n_{0i}(\mathbf{r}) \quad (4.7.24)$$

$$= \left[\frac{e\mathcal{E}_{ex}}{m\omega^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(2 \sum_{i \setminus \{m_0\}/var} f_i (2l_{0i} + 1) |P_{0i}|^2 \right) \right] \cos(\theta) \quad (4.7.25)$$

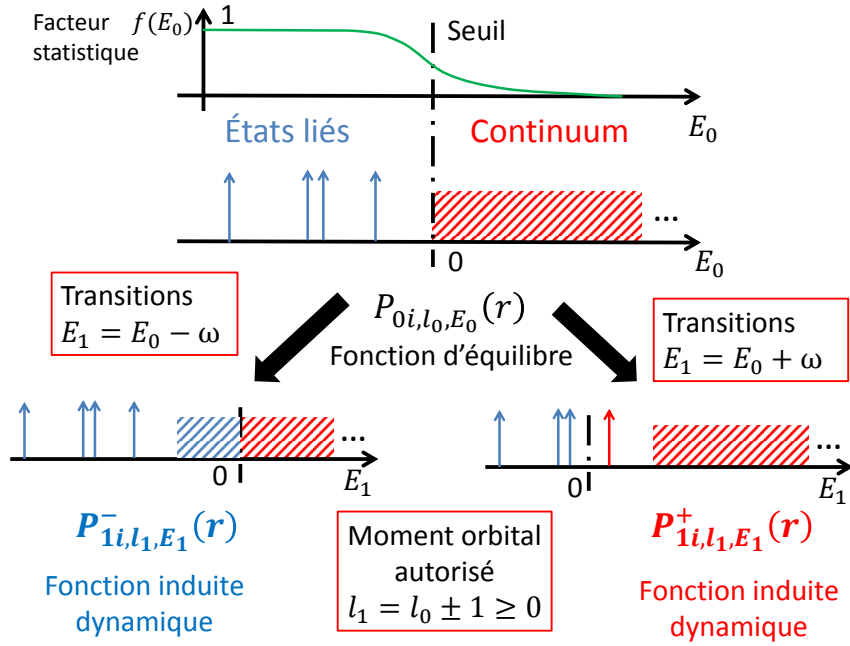


FIGURE 4.7.1 : schéma des transitions impliquées dans la réponse dipolaire d'un atome dans un plasma. Pour les différentes transitions on représente l'énergie des fonctions induites P_{1i} issues d'une fonction statique P_{0i} .

4.7.3 Potentiels

Dans le schéma auto-cohérent (4.2.1), la densité induite est utilisée pour calculer le potentiel induit correspondant. L'opérateur \hat{K} , permettant d'obtenir le potentiel induit à partir de la densité, a deux composantes : une première partie coulombienne \hat{K}_{el} et une seconde partie \hat{K}_{xc} correspondant à l'échange-corrélation, qui est locale dans notre description LDA. La propriété de localité pour l'échange-corrélation rend son évaluation particulièrement simple :

$$\widehat{K}_{xc}(\delta n(r, \omega) Y_0^\lambda(\theta, \phi)) = \left. \frac{\delta V_{xc}(n)}{\delta n} \right|_{n_0(r)} \delta n(r, \omega) Y_0^\lambda(\theta, \phi) \quad (4.7.26)$$

Pour la partie coulombienne, la présence d'une densité de charge en un point de l'espace contribue au potentiel dans l'espace tout entier. Pour évaluer cette composante du potentiel, il est d'abord utile de connaître le développement du noyau coulombien en terme d'harmoniques sphériques :

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{r_{<}^l}{[l] r_{>}^{l+1}} Y_m^{l*}(\theta', \phi') Y_m^l(\theta, \phi) \quad (4.7.27)$$

avec la convention $r_{>} = \max(r, r')$ et $r_{<} = \min(r, r')$. On obtient alors pour le potentiel :

$$\widehat{K}_{el}(\delta n(r, \omega) Y_0^\lambda(\theta, \phi)) = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\delta n(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.7.28)$$

$$= 4\pi e^2 \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_m^l(\theta, \phi) \int dr' r'^2 \frac{r_{<}^l}{[l] r_{>}^{l+1}} \delta n(r', \omega) \int d\Omega' Y_m^{l*} Y_0^\lambda \quad (4.7.29)$$

Grâce à la propriété d'orthonormalité des harmoniques sphériques, on en déduit :

$$\widehat{K}_{el} \left(\delta n(r, \omega) Y_0^\lambda(\theta, \phi) \right) = \left(\frac{4\pi e^2}{[\lambda]} \int dr' r'^2 \frac{r_{\leq}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} \delta n(r', \omega) \right) Y_0^\lambda(\theta, \phi) \quad (4.7.30)$$

Dans nos conventions, le potentiel dynamique induit est relié à l'opérateur \widehat{K} par $e\varphi_{ind}(r, \omega) = -\widehat{K}\delta n(r, \omega)$, d'où finalement :

$$e\varphi_{ind}(r, \omega) = -\frac{4\pi e^2}{[\lambda]} \int dr' r'^2 \frac{r_{\leq}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} \delta n(r', \omega) - \left. \frac{\delta V_{xc}(n)}{\delta n} \right|_{n_0(r)} \delta n(r, \omega) \quad (4.7.31)$$

avec, pour l'application numérique au cas dipolaire : $[\lambda = 1] = 3$. Le potentiel à utiliser dans l'équation de Schrödinger (4.7.22), respectivement sans et avec changement de variable, est alors :

$$e\varphi(r, \omega) = e\mathcal{E}_{ex}r + e\varphi_{ind}(r, \omega) \quad (4.7.32)$$

$$e\varphi^\Delta(r, \omega) = -\frac{e\mathcal{E}_{ex}}{m\omega^2} \frac{\partial eV}{\partial r} + e\varphi_{ind}(r, \omega) \quad (4.7.33)$$

Lorsque l'auto-cohérence a été atteinte, le potentiel induit φ_{ind} , obtenu à partir de la densité induite δn , est identique au potentiel induit utilisé pour calculer cette densité (cf. schéma 4.2.1).

Chapitre 5

Mise en œuvre de la réponse dynamique quantique

Résumé

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes numériques qu'il a fallu mettre en œuvre pour implémenter le modèle, présenté dans le chapitre précédent, de réponse dynamique et auto-cohérente, d'un atome quantique dans un plasma. Nous commençons par un rappel concernant la détermination de la situation d'équilibre, dont la résolution de l'équation de Schrödinger homogène pour les orbitales électroniques.

Puis, nous abordons le calcul des orbitales induites, par la résolution de l'équation de Schrödinger avec terme source, en présentant deux méthodes de la littérature : la méthode de Sternheimer et la méthode de la fonction de Green. Nous discutons les difficultés techniques, qui surviennent lorsque ces deux méthodes sont directement utilisées pour étudier la réponse d'un atome immergé dans un plasma, et proposons un traitement approprié dans ce cas.

Ensuite, nous présentons le calcul de la densité induite, à partir des orbitales induites ; nous discutons la manière de discrétiser le continuum électronique, afin d'éviter, d'une part les erreurs numériques, et d'autre part le sur-échantillonnage, numériquement coûteux. Nous présentons également le traitement spécifique à employer pour pouvoir prendre en compte les transitions libre→lié, que nous appelons résonances.

Dans la suite de ce manuscrit, nous présenterons les premiers résultats numériques des méthodes exposées dans ce chapitre. A titre de validation, nous commencerons par le cas de systèmes atomiques isolés, puis nous ajouterons le continuum à notre étude et discuterons les résultats.

5.1 Calcul du spectre d'équilibre

Avant de calculer la réponse dynamique du plasma à la présence d'un champ extérieur, il est d'abord nécessaire de calculer ses propriétés à l'équilibre, en l'absence de perturbation. Il faut alors déterminer de manière auto-cohérente à la fois la densité électronique n_0 et le potentiel atomique V , ainsi que le spectre complet des orbitales individuelles $\{\psi_{0i}\}$, correspondant à ce potentiel.

La description du plasma à l'équilibre, en terme d'atome-moyen, a été présentée dans le chapitre 2. Pour chacun des modèles quantiques d'atome-moyen présentés dans ce chapitre 2, la détermination du spectre dans le cas non relativiste passe par la résolution de l'équation de Schrödinger, sans terme source, pour un potentiel atomique V donné. Mis à part les conditions aux limites imposées aux fonctions d'onde individuelles, cette équation est formellement identique entre les différents modèles d'atome-moyen. Dans cette section, nous rappelons quelques aspects de la résolution de l'équation de Schrödinger homogène, en raison de points communs existants avec la résolution de l'équation inhomogène.

5.1.1 Recherche de l'équilibre auto-cohérent

Nous commençons par un très bref rappel concernant la recherche de l'auto-cohérence entre la densité électronique $n_0(r)$ et le potentiel électrostatique $V(r)$. La méthode de recherche de l'auto-cohérence dépend du modèle d'atome-moyen retenu (cf. chap. 2). Par exemple, dans le modèle INFERNO, il suffit de déterminer la valeur du potentiel chimique permettant d'assurer la neutralité à l'intérieur de la sphère de Wigner-Seitz.

Dans les modèles AJCI et VAAQP, la densité électronique est continue, et la neutralité doit être assurée dans tout l'espace. Cependant, en cours d'itération la densité électronique et le potentiel ne sont pas auto-cohérents. Ainsi, à l'itération I , la densité d'état, liée au potentiel atomique d'essai V_I , ne permet pas de vérifier la condition de neutralité pour la densité électronique (cf. sec. 2.4.2) :

$$\int d\mathbf{r} \left[n_0(\mathbf{r}, V_I) - n_0^{(0)} \Theta(r - r_{WS}) \right] = Z \quad (5.1.1)$$

Pour limiter l'influence du défaut, ou excès, de charge, l'équation de Poisson est remplacée par une équation de Helmholtz, qui introduit un facteur d'écrantage κ_H , selon la méthode présentée dans les références [Arponen 73, Manninen 75, Nieminen 77] :

$$\nabla^2 V_{el,I}(\mathbf{r}) - \kappa_H^2 V_{el,I}(\mathbf{r}) = 4\pi e \left[n_0(\mathbf{r}, V_I) - n_0^{(0)} \right] - \kappa_H^2 V_{el,I-1}(\mathbf{r}) \quad (5.1.2)$$

Concernant les détails, pour la mise en œuvre technique, on pourra consulter les références [Piron 09, Jena 78, Kerker 81].

Dans le modèle AJCI, la valeur asymptotique de la densité électronique, $n_0(r \rightarrow \infty) = n_0^{(0)}$, est arbitrairement imposée. Dans le cas du modèle VAAQP, la valeur de $n_0^{(0)}$ découle d'un principe variationnel; dans un premier temps, une valeur d'essai pour $n_0^{(0)}$ est supposée, puis l'équation de Helmholtz (5.1.2) est résolue itérativement jusqu'à obtenir l'auto-cohérence entre $n_0(r, n_0^{(0)})$ et $V(r, n_0^{(0)})$. Dans un second temps, on recherche la valeur de $n_0^{(0)}$, par itération, de manière à minimiser l'énergie libre par ion (cf. sec. 2.5.2); il s'agit alors de vérifier la condition variationnelle (2.5.5) que nous rappelons ici :

$$\int d\mathbf{r} V_{el}(r) \Theta(r - r_{WS}) = 0 \quad (5.1.3)$$

L'utilisation de cette condition pour la recherche numérique de l'équilibre est discutée dans la référence [Piron 09].

5.1.2 Equation de Schrödinger - Conditions aux limites

Pour déterminer une orbitale ψ_{0i} , libre ou liée, on est amené à résoudre l'équation de Schrödinger, sous la forme radiale (4.7.8) :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_{0i}(l_{0i} + 1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (eV(r) + E_{0i}) \right] P_{0i} = 0 \quad (5.1.4)$$

Cette équation est du second ordre, par conséquent, pour définir une solution particulière, il est nécessaire de spécifier deux conditions (cf. par exemple [Coddington 55]). Pour notre étude, il s'agit de conditions aux limites, imposées, d'une part, par la présence de la densité ionique de charge centrale $Ze\delta(r)$, et d'autre part par le comportement du potentiel V , loin de l'origine.

Dans le cas d'un atome immergé dans un plasma, l'écrantage par l'environnement plasma impose la rapide décroissance du potentiel V lorsque l'on s'éloigne de l'ion central. Dans le cas des systèmes atomiques neutres, comme les gaz rares (cf. [Zangwill 80] et sec. 6.1), l'énergie d'auto-interaction introduite par le formalisme DFT-LDA provoque également la rapide décroissance du potentiel. On note alors l'absence des états de Rydberg dans le spectre atomique (cf. [Mahan 90]).

Ainsi, dans tous les cas que nous étudierons, avec ou sans environnement plasma, nous considérerons pour les fonctions d'onde une condition à la limite $r \rightarrow \infty$, correspondant à un potentiel atomique V localisé à proximité de l'ion central, avec V plus rapidement décroissant que $1/r$.

Intégration numérique : méthode de Numerov

Comme pour la résolution du système différentiel (3.4.4, 3.4.5), obtenu dans l'approche semi-classique du chapitre 3, nous utilisons la méthode numérique de Numerov pour intégrer l'équation de Schrödinger radiale (5.1.4).

La méthode de Numerov, applicable aux systèmes d'ordre 2 sans dérivée première, présente de nombreux avantages, qui la rendent particulièrement adaptée à notre cas d'étude. Tout d'abord, son schéma d'intégration ne nécessite que la connaissance de deux points consécutifs, elle est donc numériquement peu coûteuse. Cette méthode est également précise : pour un pas d'intégration h , l'erreur commise est proportionnelle à h^6 . Enfin, cette méthode est relativement stable dans l'intégration de fonctions présentant un comportement sinusoïdal, ce qui est nécessaire pour pouvoir calculer les fonctions d'onde du continuum.

Nous utilisons également la généralisation de la méthode de Numerov pour intégrer l'équation de Schrödinger radiale avec terme source (cf. [Noumeroff 23] et annexe sec. A.2), qui intervient dans le calcul de la réponse dynamique des orbitales électroniques.

Comportement à l'origine : méthode de Frobenius

Afin de déterminer le comportement de ψ_{0i} , à proximité de la charge centrale, on suppose que la fonction d'onde admet un développement en série pour les faibles rayons ; on peut alors chercher à déterminer la valeur des coefficients intervenant dans ce développement. L'utilisation de développements en série, pour aborder la résolution d'une équation différentielle, est connue sous le nom de méthode de Frobenius (cf. par exemple [Arfken 12]).

Pour les faibles rayons, l'écrantage de la charge ionique est négligeable en première approximation, l'équation de Schrödinger (5.1.4) s'écrit alors :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_{0i}(l_{0i} + 1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Z}{r} e^2 + E_{0i} \right) \right] \left(\sum a_n r^n \right) = 0 \quad (5.1.5)$$

Pour le premier monôme, $a_{n_0} r^{n_0}$, du développement en série, on obtient :

$$a_{n_0} [(n_0 - 1)n_0 - l_{0i}(l_{0i} + 1)] r^{n_0-2} = 0 \quad (5.1.6)$$

Dans cette équation, seuls le coefficient et l'indice du monôme de plus bas degré interviennent. Cette relation, appelée équation indicelle, détermine le degré du premier monôme du développement en série : $n_0 = l_{0i} + 1$ (les développements restent valables pour $l_{0i} = 0$). La deuxième solution de l'équation indicelle $n_0 = -l_{0i}$ ne doit pas être retenue, car elle conduit à une fonction d'onde non intégrable pour les faibles rayons. Si l'équation indicelle fournit le degré du premier monôme, elle ne donne pas, en revanche, son amplitude, a_{n_0} , qui reste indéterminée à ce stade.

Pour le second coefficient du développement, puis pour les coefficients suivants, on trouve respectivement :

$$\left[a_{n_0+1} [n_0(n_0 + 1) - l_{0i}(l_{0i} + 1)] + a_{n_0} \frac{2m}{\hbar^2} Z e^2 \right] r^{n_0-1} = 0 \quad (5.1.7)$$

$$\left[a_{n+2} [(n+1)(n+2) - l_{0i}(l_{0i} + 1)] + a_{n+1} \frac{2m}{\hbar^2} Z e^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E_{0i} a_n \right] r^n = 0, \quad n \geq n_0 + 2 \quad (5.1.8)$$

On s'aperçoit alors que la série est infinie et que la valeur de l'ensemble des coefficients, obtenus par récurrence, est proportionnelle à a_{n_0} .

Cependant, tous les coefficients ne sont pas déterminés de manière exacte par les équations (5.1.7, 5.1.8). En effet, pour les faibles rayons, le potentiel n'a pas exactement la forme hydrogénoïque Ze/r , en particulier, à cause de l'écrantage par les fonctions d'onde s , les plus localisées, qui ont une densité de probabilité non nulle en $r = 0$. En principe, pour $n \geq n_0 + 2$, il faudrait introduire le développement en série du potentiel V . Néanmoins, pour les plus faibles coordonnées radiales, l'utilisation des deux premiers monômes a_{n_0} et a_{n_0+1} suffit usuellement pour déterminer le comportement de P_{0i} , et commencer l'intégration numérique avec précision. On trouve :

$$a_{n_0+1} = a_{n_0} \left(-\frac{mZ e^2}{(l_{0i} + 1)\hbar^2} \right) \quad (5.1.9)$$

$$P_{0i}(r \rightarrow 0) = a_{n_0} r^{l_{0i}+1} + a_{n_0+1} r^{l_{0i}+2} \quad (5.1.10)$$

La plupart du temps, l'arrêt du développement au premier monôme, $P_{0i}(r \rightarrow 0) \propto r^{l_{0i}+1}$, est même acceptable : si r_0 est la première coordonnée radiale non nulle, il suffit que le reste du calcul tolère une erreur relative sur la fonction d'onde de l'ordre de $a_{n_0+1} r_0 / a_{n_0}$.

A priori, il suffit d'intégrer depuis l'origine, vers l'extérieur (outward), c'est-à-dire, vers les grands rayons, pour obtenir la fonction d'onde, à une constante de normalisation près, dépendant de a_{n_0} . Comme nous allons le voir, en pratique pour déterminer a_{n_0} , il est également nécessaire de connaître le comportement de la fonction d'onde à la limite des grands rayons.

Comportement loin de l'ion central

Dans le cas d'un atome neutre, décrit dans l'approche DFT-LDA, ou d'un atome dans un plasma, le potentiel atomique décroît rapidement, lorsque l'on s'éloigne de l'ion central. Pour les modèles quantiques d'atome dans le jellium, AJCI et VAAQP, cet écrantage devient important au voisinage du rayon de Wigner-Seitz r_{WS} . Dans la région asymptotique, l'équation de Schrödinger prend alors la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_{0i}(l_{0i}+1)}{r^2} \pm k_{0i}^2 \right] P_{0i} = 0 \quad (5.1.11)$$

où le signe $+$ correspond aux fonctions libres et le signe $-$ aux fonctions liées, avec $k_{0i} = \sqrt{2m|E_{0i}|/\hbar^2}$. Les solutions générales de l'équation différentielle (5.1.11) sont de la forme :

$$Y(r) = C_f r f_{l_{0i}}(k_{0i}r) + C_g r g_{l_{0i}}(k_{0i}r) \quad (5.1.12)$$

où $f_{l_{0i}}$ et $g_{l_{0i}}$ sont deux fonctions de Bessel sphériques d'ordre l_{0i} (cf. [Abramowitz 65, Watson 95]), différentes. Pour le cas des orbitales liées, il convient de retenir les fonctions de Bessel modifiées.

5.1.3 Résolution pour les fonctions liées

La fonction d'onde doit vérifier à la fois le développement en série (5.1.10), imposé pour $r \rightarrow 0$, et la forme asymptotique, obtenue à la limite $r \rightarrow \infty$. Lorsque l'énergie de l'orbitale est négative, $E_{0i} < 0$, les fonctions de Bessel entrant dans la solution de l'équation asymptotique (5.1.11) sont les fonctions de Bessel sphériques modifiées de première espèce $i_{l_{0i}}$ et de troisième espèce $k_{l_{0i}}$.

Puisque la fonction de première espèce diverge dans la limite des grands rayons, ce comportement non physique, doit être absent de l'expression de la fonction d'onde P_{0i} , loin de l'ion central, d'où :

$$P_{0i}(r \rightarrow \infty) \propto r k_{l_{0i}}(k_{0i}r) \quad (5.1.13)$$

La composante radiale P_{0i} est alors rapidement décroissante, dans la limite des grands rayons.

Dans le cas lié, une procédure numérique de résolution de l'équation de Schrödinger (5.1.4) pourrait consister à intégrer à partir d'une seule des deux limites : depuis $r \rightarrow 0$ vers l'extérieur (ou depuis $r \rightarrow \infty$ vers l'intérieur). Dans un second temps, il suffirait de normaliser la fonction d'onde ainsi obtenue.

En pratique, cette procédure numérique n'est pas stable : les erreurs numériques provoquent l'apparition d'un comportement divergent dans P_{0i} quelle que soit la direction d'intégration. Vers l'extérieur, la fonction $i_{l_{0i}}$, exponentiellement croissante, tend à s'imposer devant la fonction $k_{l_{0i}}$; tandis que vers l'intérieur, la solution non physique de l'équation indicelle (5.1.6) $r^{-l_{0i}}$ tend à s'imposer devant le comportement en $r^{l_{0i}+1}$.

Afin de limiter l'apparition des comportements divergents, on peut tenter de réduire la distance d'intégration dans chaque direction. La solution adoptée consiste, dans un premier temps, à intégrer l'équation de Schrödinger, à partir de chacune des deux limites, $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow \infty$, ce qui aboutit respectivement à deux solutions g_o (outward) et g_i (inward). Dans un second temps, on raccorde les deux solutions $P_{<} = g_o$ et $P_{>} = g_i$, au niveau d'une position intermédiaire r_m (r matching), avant que les comportements non physiques deviennent trop importants dans chacune de ces deux fonctions. On illustre ce procédé sur la figure 5.1.1.

L'équation de Schrödinger étant une équation différentielle linéaire d'ordre 2, une solution Y est définie de manière unique par la donnée de Y et de sa dérivée, en un point. Les solutions $P_{<}$

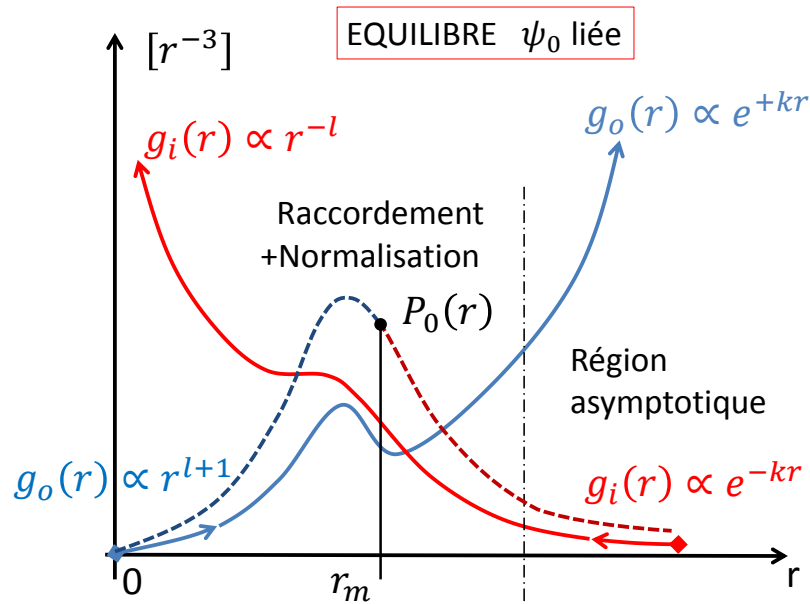


FIGURE 5.1.1 : schéma récapitulatif du calcul de la partie radiale P_0 d'une fonction d'onde liée ψ_0 , à partir des solutions numériques g_o (outward) et g_i (inward), par raccordement en une position intermédiaire r_m .

et $P_>$ permettent donc de déduire une unique fonction, lorsque la condition de raccordement, choisie en r_m , est vérifiée :

$$P_<(r_m) = P_>(r_m) \quad (5.1.14)$$

$$P'_<(r_m) = P'_>(r_m) \quad (5.1.15)$$

On obtient ensuite P_{0i} en normalisant cette solution raccordée.

Cependant, cette condition de raccordement ne peut pas toujours être satisfaite. La plupart du temps, la résolution de l'équation de Schrödinger, pour une énergie négative quelconque, ne permet pas de raccorder les solutions $P_<$ et $P_>$. Seules certaines valeurs discrètes de l'énergie permettent ce raccord, et donc autorisent l'identification d'une solution physiquement acceptable (ceci correspond au phénomène de quantification de l'énergie pour les états liés).

Les valeurs discrètes des énergies négatives autorisées, correspondant aux états propres liés, sont initialement inconnues. Or, la détermination de ces énergies est un problème particulier et assez complexe. Les premières études, mathématiques, sur ce sujet remontent au développement de la théorie de Sturm-Liouville (cf., par exemple, [Al-Gwaiz 08, Arfken 12] pour un aperçu de cette théorie), et ce, avant même l'avènement de la mécanique quantique.

Détermination de l'énergie des états liés : méthodes de phase

Pour parvenir à déterminer l'énergie des états liés, les méthodes de phase constituent un recours efficace (cf. [Nikiforov 05, Piron 09] pour un exposé détaillé). Ces méthodes reposent sur l'écriture des fonctions $P_<$ et $P_>$ selon la décomposition phase amplitude, plus couramment

utilisée pour les fonctions libres :

$$P = A \sin \Phi \quad (5.1.16)$$

Dans l'approximation semi-classique WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin), les variations de l'amplitude sont considérées négligeables : $A'/A \ll 1$, la fonction de phase Φ est alors obtenue par :

$$\tan \Phi = \frac{P}{P'} \quad (5.1.17)$$

En utilisant cette relation, on peut définir deux fonctions de phase $\Phi_{<}(r)$ et $\Phi_{>}(r)$, correspondant respectivement à l'intégration vers l'extérieur et vers l'intérieur. Les conventions de phase sur les fonctions $\Phi_{<}(r)$ et $\Phi_{>}(r)$ sont ensuite établies de manière à assurer leur continuité en fonction de l'énergie d'essai E et de la position r .

En une position radiale fixe r_m , on définit à partir de $\Phi_{<}(r_m)$ et $\Phi_{>}(r_m)$, un saut de phase $\Delta\Phi(E) = \Phi_{<}(r_m) - \Phi_{>}(r_m)$. L'intérêt, double, est que $\Delta\Phi(E)$ s'avère être une fonction monotone de l'énergie d'essai, et prend des valeurs identifiables au niveau de chaque état propre, grâce aux conventions de phase imposées à $\Phi_{<}(r)$ et $\Phi_{>}(r)$.

En considérant la résolution de l'équation de Schrödinger (5.1.4), pour différentes valeurs du moment orbital l_0 , il est alors facile de repérer tous les états liés autorisés. On identifie ensuite ces états grâce à la relation entre le nombre quantique principal et le nombre de nœuds n_r de la fonction radiale P : $n = n_r + l_0 + 1$.

5.1.4 Résolution pour les fonctions libres

Pour les fonctions libres, la résolution est nettement plus simple que pour les fonctions liées. Tout d'abord, quelle que soit l'énergie $E_0 > 0$, pour un moment orbital l_0 , il y a toujours une solution à l'équation de Schrödinger. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer une recherche d'énergies propres.

Deuxièmement, dans la limite des grands rayons, l'équation de Schrödinger prend la forme asymptotique (5.1.11). Dans le cas des fonctions libres, les solutions de cette équation homogène peuvent être exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions $rj_{l_0}(k_0r)$ et $ry_{l_0}(k_0r)$, où j et y sont les fonctions de Bessel sphériques, respectivement, de première et de deuxième espèce. Les solutions de l'équation de Schrödinger adoptent donc un comportement sinusoïdal, pour les grands rayons.

D'un point de vue numérique, cela signifie qu'il n'est pas nécessaire de recourir à une méthode de raccordement : la direction d'intégration vers l'extérieur est stable, contrairement au cas des états liés. Il suffit, dans un premier temps, d'intégrer à partir de l'origine, avec la condition à la limite en $r \rightarrow 0$, vers l'extérieur. Ensuite, pour déterminer la bonne amplitude, on utilise la condition de normalisation des fonctions d'onde :

$$\int d\mathbf{r} \varphi_{E,l,m}^*(\mathbf{r}) \varphi_{E',l',m'}(\mathbf{r}) = \delta(E - E') \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (5.1.18)$$

La seule difficulté vient alors de l'évaluation de l'intégrale (5.1.18), permettant de normaliser la fonction d'onde.

Pour les grands rayons, la partie radiale de la fonction d'onde $P_{E,l}$ peut être réécrite à partir du comportement sinusoïdal des fonctions de Bessel (cf. [Olver 10, Abramowitz 65]) :

$$P_{E,l}(r \rightarrow \infty) = A_{E,l} [\cos(\phi_{E,l}) rj_l(k_E r) - \sin(\phi_{E,l}) ry_l(k_E r)] \quad (5.1.19)$$

$$= A_{E,l} \sin\left(k_E r - l\frac{\pi}{2} + \phi_{E,l}\right) \quad (5.1.20)$$

A proximité du centre atomique, $P_{E,l}$ est différent de la forme asymptotique (5.1.20), valable uniquement à la limite $r \rightarrow \infty$. Néanmoins, l'écart à la forme asymptotique est localisé à proximité du centre ionique, ainsi, sa contribution à l'intégrale (5.1.18) est finie, et donc négligeable devant $\delta(E - E')$ (voir, par exemple, [Armstrong 72]). On obtient alors :

$$\begin{aligned} \int dr P_{E,l}^*(r) P_{E',l}(r) &= \int dr A_{E,l} \sin\left(k_E r - l\frac{\pi}{2} + \phi_{E,l}\right) A_{E',l} \sin\left(k_{E'} r - l'\frac{\pi}{2} + \phi_{E',l'}\right) \\ &= \frac{\pi \hbar^2}{2m} k_E A_{E,l}^2 \delta(E - E') \end{aligned}$$

Les fonctions d'onde issues de l'intégration numérique doivent alors être normalisées, à partir de leur comportement asymptotique, de manière à retrouver :

$$A_E = \sqrt{\frac{2m}{\pi \hbar^2 k_E}} \quad (5.1.21)$$

indépendamment de la valeur du moment orbital. On illustre ce calcul des fonctions libres, pour la situation d'équilibre, sur la figure 5.1.2.

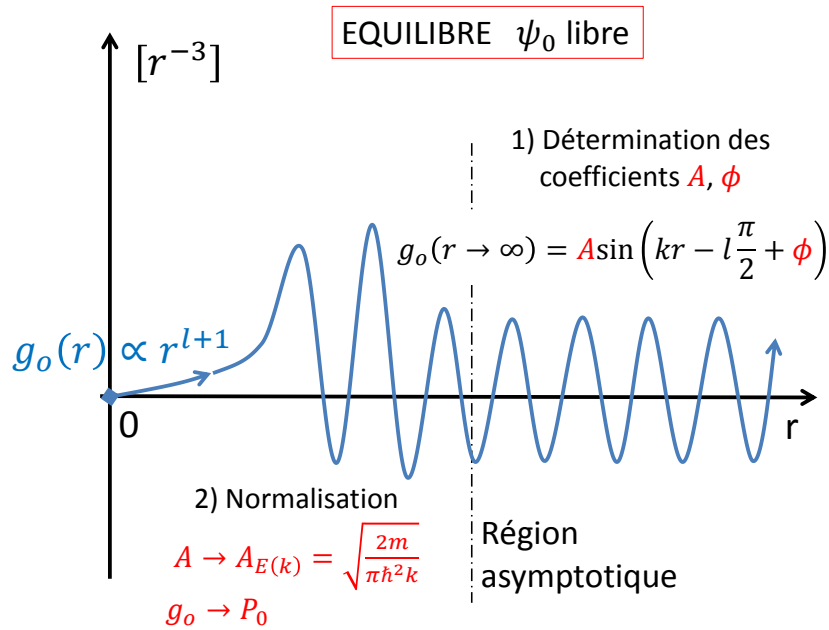


FIGURE 5.1.2 : Schéma résumant le calcul de la partie radiale P_0 d'une fonction d'onde libre ψ_0 , à partir de la solution numérique g_o (outward), et de la détermination de son comportement asymptotique.

5.2 Intégration de l'équation de Schrödinger inhomogène

Une fois que la solution auto-cohérente à l'équilibre a été obtenue, il s'agit de déterminer la réponse dynamique du système atomique, à la présence du champ perturbateur. Dans la théorie

que nous avons présentée au chapitre 4, la détermination de la réponse dynamique passe par la résolution de l'équation de Schrödinger avec terme source (4.7.22) :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_{1i}(l_{1i} + 1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (V(r) + E_{1i}) \right] P_{1i} = -\frac{2m}{\hbar^2} e\varphi(r, \pm\omega) P_{0i} \quad (5.2.1)$$

$$\equiv s_{1i} \quad (5.2.2)$$

où, pour notre étude, de réponse linéaire dans l'approximation dipolaire, les valeurs permises pour l'énergie et le moment orbital de la fonction d'onde induite P_{1i} sont respectivement : $E_{1i} = E_{0i} \pm \omega$ et $l_{1i} = l_{0i} \pm 1$, avec $l_{1i} > 0$, (cf. fig. 4.7.1).

Dans la littérature [Zangwill 80, Mahan 80, Mahan 90], la résolution de l'équation de Schrödinger inhomogène (5.2.2) est abordée pour l'étude de la réponse dynamique auto-cohérente de systèmes atomiques isolés, à température nulle. Deux méthodes sont proposées : la méthode de Sternheimer (voir, par exemple, [Mahan 80, Mahan 90]) et la méthode de la fonction de Green (voir, par exemple, [Zangwill 80, Stott 80b]).

La méthode de Sternheimer consiste à déterminer une solution particulière de l'équation de Schrödinger (5.2.2) puis à la compléter par une solution homogène de manière à obtenir le bon comportement, de type onde sortante, à la limite $r \rightarrow \infty$. La seconde méthode, consiste à construire la fonction de Green de l'équation de Schrödinger, en tenant compte des conditions physiques imposées en $r \rightarrow 0$ et en $r \rightarrow \infty$. La solution est alors obtenue par convolution de la fonction de Green avec le terme source.

Pour ces deux méthodes, nous proposons dans ce chapitre plusieurs extensions, nécessaires pour aborder la réponse d'un système atomique dans un plasma. En effet, dans notre étude, plusieurs difficultés techniques apparaissent suite à la présence de l'environnement plasma, infini.

Tout d'abord, contrairement au cas d'un atome isolé, les orbitales du continuum sont, en principe, peuplées. Pour chacune de ces orbitales, la fonction d'onde de l'équilibre, P_{0i} , possède un comportement sinusoïdal, à la limite des grands rayons. Or, pour pouvoir envisager une résolution numérique, il faut que le terme source s_{1i} , de l'équation de Schrödinger (5.2.2), ne soit pas divergent à la limite $r \rightarrow \infty$. Il est alors nécessaire de retirer dans le potentiel dynamique φ , la contribution du champ extérieur \mathcal{E}_{exz} , suivant la méthode du changement de variable (sec. 4.5). Néanmoins, ceci introduit un terme localisé T_{loc} , très divergent à l'origine, dont il faut tenir compte dans le calcul des fonctions induites.

Deuxièmement, lorsque l'environnement plasma est présent, le potentiel induit comporte, en plus du comportement dipolaire, une composante de type onde sortante. Comme démontré dans le chapitre 3, cette composante peut être très lentement décroissante même loin de l'ion central, dans la région asymptotique. Ainsi, même en effectuant le changement de variable (sec. 4.5), le terme source s_{1i} peut rester lentement décroissant, ce qui nécessite alors un traitement particulier.

Pour les méthodes de Sternheimer et de Green, plusieurs intégrations de l'équation de Schrödinger homogène ou inhomogène peuvent être nécessaires ; dans tous les cas nous utilisons le schéma de Numerov [Noumeroff 23, Atkinson 78], et sa généralisation avec terme source (cf. annexe sec. A.2).

5.2.1 Développements aux limites des solutions homogènes dynamiques

Les méthodes de Green et de Sternheimer, qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger inhomogène, nécessitent toutes les deux de déterminer, au préalable, les solutions homogènes de cette équation. La résolution est alors similaire au calcul des fonctions d'équilibre (cf. sec. 5.1.3, sec. 5.1.4) qui implique la même équation. Néanmoins, les conditions à imposer aux deux limites $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow \infty$, ne sont pas nécessairement identiques. En effet, la principale contrainte réside désormais dans la vérification du principe de causalité, et non dans la normalisation de la fonction d'onde, comme c'est le cas dans le calcul à l'équilibre.

Dans le cas de l'équilibre, tant que l'énergie d'essai $E_0 < 0$, est différente de l'énergie d'un état lié, les conditions aux limites $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow \infty$ ne peuvent pas être simultanément vérifiées par une même fonction P_0 . De même, pour la réponse dynamique (5.2.2), les conditions aux limites $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow \infty$ correspondent à deux fonctions homogènes, généralement distinctes. Une première solution homogène, G_o , vérifie la condition à la limite $r \rightarrow 0$, et est obtenue en intégrant depuis cette limite, vers les grands rayons, c'est-à-dire, vers l'extérieur (outward). Une deuxième solution homogène G_i , vérifie la condition à la limite $r \rightarrow \infty$, et est obtenue en intégrant depuis un point suffisamment distant de l'origine, vers le centre ionique, c'est-à-dire, vers l'intérieur (inward).

Pour $r \rightarrow 0$, la condition limite est imposée par la présence de la charge ionique centrale ; le principe de causalité, qui impose le retard de la réponse vis-à-vis de la perturbation, n'intervient pas directement ici. Il suffit alors d'appliquer le même type de développement en série que pour les fonctions d'onde d'équilibre, d'après la formule (5.1.10), on obtient donc :

$$G_o(r \rightarrow 0) \propto r^{l_1+1} - \frac{mZe^2}{(l_1+1)\hbar^2} r^{l_1+2} + O(r^{l_1+3}) \quad (5.2.3)$$

A la limite des grands rayons, l'équation de Schrödinger prend la forme asymptotique (5.1.11). Comme présenté lors du calcul des fonctions d'équilibre (cf. sec. 5.1.2), les solutions de l'équation de Schrödinger asymptotique sont construites à partir des fonctions $r f_{l_1}(k_1 r)$, où f_{l_1} est une des fonctions de Bessel sphériques, modifiées si $E_1 < 0$. Il faut alors distinguer deux cas, selon que l'énergie de la fonction induite est positive ou négative.

Pour $E_1 < 0$, les solutions de (5.1.11) sont reliées aux combinaisons linéaires des fonctions de Bessel sphériques modifiées : i_{l_1} et k_{l_1} (cf. sec. 5.1.2). Or, le principe de causalité impose que les fonctions dynamiques soient retardées vis-à-vis de la perturbation qui les a générées. Ceci exclut le comportement divergent, pour les grands rayons, de la fonction i_{l_1} . En conséquence, la condition limite est identique à celle des fonctions liées, de l'équilibre, soit :

$$G_i(r \rightarrow \infty) \propto r k_{l_1}(k_1 r) \text{ si } E_1 < 0 \quad (5.2.4)$$

Pour $E_1 > 0$, les solutions de (5.1.11) s'expriment à partir des fonctions de Bessel sphériques. Dans leur forme asymptotique, ces différentes fonctions de Bessel comportent toutes au moins un des deux facteurs $e^{ik_1 r}$ et $e^{-ik_1 r}$. Or, le principe de causalité se traduit, dans notre convention (sec. A.1), par l'ajout d'un infinitésimal positif $i\delta$ dans l'énergie de la fonction induite, et dans k_1 .

Pour respecter la non divergence des fonctions dynamiques, la solution physique ne doit donc pas inclure de comportement $e^{-ik_1 r}$, à la limite des grands rayons. Il est alors commode d'exprimer l'ensemble des solutions homogènes sur la base des fonctions de Hankel, $h_{l_1}^{(1)}$ et $h_{l_1}^{(2)}$, se

comportant respectivement comme e^{ik_1r} et e^{-ik_1r} , pour $r \rightarrow \infty$, et donc respectivement causale et non-causale. La condition limite est alors :

$$G_i(r \rightarrow \infty) \propto r h_{l_1}^{(1)}(k_1 r) \text{ si } E_1 > 0 \quad (5.2.5)$$

5.3 Méthode de Sternheimer

La méthode de Sternheimer a été proposée, pour la première fois, dans la référence [Sternheimer 54], avant le développement de la théorie LDA. Dans cette version initiale, le potentiel atomique V n'incluait donc pas les effets d'échange-corrélation. De plus, le terme source était obtenu dans l'hypothèse d'un champ induit nul, c'est-à-dire, non auto-cohérent.

Dans notre cas, le potentiel V inclut un terme d'échange-corrélation, et le terme source comporte le champ induit. Rigoureusement, il s'agit donc d'appliquer une version modifiée de la méthode de Sternheimer ; attendu qu'il n'y a pas d'ambiguïté, on omettra cette précision dans la suite. Cette extension a été proposée par Mahan, dans le calcul de la photo-absorption des gaz rares [Mahan 80] (cf. [Mahan 90] également), en parallèle de l'étude de Zangwill et Soven [Zangwill 80].

5.3.1 Principe

La méthode consiste à construire la fonction induite P_{1i} , comme la combinaison d'une solution particulière, de l'équation de Schrödinger inhomogène (5.2.2), F , et d'une solution homogène, G , sous la forme :

$$P_{1i} = aG + F \quad (5.3.1)$$

La solution particulière F , et la solution homogène G , sont choisies de manière à respecter la condition, imposée à la fonction induite P_{1i} , à l'une des deux limites. Le coefficient a est alors déterminé de manière à pouvoir vérifier, en plus, la condition imposée à la deuxième limite. Notons qu'en présence d'absorption, le potentiel dynamique $\varphi(r)$ est un nombre complexe, la solution particulière F , la fonction induite P_{1i} et le coefficient a sont alors également complexes.

La condition limite pour $r \rightarrow 0$ repose sur la divergence du potentiel V , imposée par la présence de la charge ionique centrale. Cette condition peut être déterminée sans ambiguïté, aussi bien pour les fonctions liées que pour les fonctions libres ; il convient alors de commencer l'intégration à partir de cette limite. La condition à appliquer à la solution homogène $G_o(r \rightarrow 0)$ a déjà été abordée (cf. sec. 5.2.1), et nous traitons le cas de la fonction particulière $F_o(r \rightarrow 0)$ dans le prochain point.

En principe, le coefficient a , intervenant dans l'équation (5.3.1), doit ensuite être déterminé en imposant la vérification du principe de causalité pour $r \rightarrow \infty$. Comme pour la détermination des orbitales d'équilibre, nous distinguerons deux cas : $E_1 < 0$ et $E_1 > 0$.

5.3.2 Comportement de la solution particulière pour $r \rightarrow 0$

Le comportement de la solution particulière $F_o(r \rightarrow 0)$, à proximité de l'ion central, est relié aux valeurs du terme source pour les faibles rayons. En écrivant le développement en série de la solution particulière $F_o = \sum b_k r^k$ et du terme source $s_{1i} = \sum s_n r^n$, et en insérant ces développements dans l'équation de Schrödinger inhomogène (5.2.2), on obtient :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_{1i}(l_{1i} + 1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Z}{r} e^2 + E_{1i} \right) \right] \left(\sum b_k r^k \right) = \left(\sum s_n r^n \right) \quad (5.3.2)$$

Le terme source est connu, condition nécessaire pour pouvoir effectuer l'intégration de (5.2.2), en particulier, le degré le plus bas intervenant dans le développement du terme source est noté n_0 . On peut alors en déduire les deux premiers coefficients du développement de F :

$$b_{n_0+2} [(n_0 + 2) (n_0 + 1) - l_{1i} (l_{1i} + 1)] = s_{n_0} \quad (5.3.3)$$

$$b_{n_0+3} [(n_0 + 3) (n_0 + 2) - l_{1i} (l_{1i} + 1)] + b_{n_0+2} \frac{2mZe^2}{\hbar^2} = s_{n_0+1} \quad (5.3.4)$$

Ces deux formules indiquent que les coefficients b_{n_0+2} et b_{n_0+3} peuvent rester indéterminés pour certaines valeurs de n_0 , c'est-à-dire, pour certains comportements du terme source et pour certaines transitions $l_{1i} = l_{0i} \pm 1$. Pour aller plus loin, il faut alors distinguer le cas où le terme source contient tout le potentiel dynamique $\varphi = \varphi_{ex} + \varphi_{ind}$, du cas où φ est modifié selon le changement de variable (sec. 4.5.2).

Sans changement de variable

Pour $r \rightarrow 0$, le comportement dominant dans le potentiel φ est proportionnel au champ extérieur, c'est-à-dire, proportionnel à r . Sans application du changement de variable (sec. 4.5.2), le terme source vérifie donc :

$$s_{1i}(r \rightarrow 0) = -\frac{2m}{\hbar^2} e (\varphi P_{0i}) \Big|_{r \rightarrow 0} = -\frac{2m}{\hbar^2} e \left(\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\varphi(r)}{r} \right) a_{l_{0i}+1} r^{l_{0i}+2} \quad (5.3.5)$$

avec le développement en série $P_{0i} = \sum_{m=l_{0i}+1} a_m r^m$. On en déduit pour le terme source : $n_0 = l_{0i} + 2$, et donc, d'après (5.3.3), que la série polynomiale de F_o commence à partir du degré $l_{0i} + 4$.

Cependant, la détermination de F_o , d'après les équations (5.3.3, 5.3.4) relie directement F_o au terme source, sans considérer le développement en série correspondant aux solutions homogènes. Or, le développement en série des fonctions homogènes commence à $l_{1i} + 1$ (5.2.3), c'est-à-dire, pour notre étude de réponse dipolaire, à l_{0i} ou $l_{0i} + 2$. Ainsi, en première approximation, l'influence du terme source est négligeable dans une solution particulière, dès lors qu'une composante homogène, non nulle, est présente dans cette solution.

On peut alors choisir entre deux conditions à la limite $r \rightarrow 0$. Tout d'abord, on peut supposer que la solution particulière F_o comporte une composante homogène, et utiliser le développement de la fonction homogène (5.2.3) : $F_o(r \rightarrow 0) \propto r^{l_{1i}+1}$. Cette condition est la plus rapide à mettre en œuvre, mais elle néglige l'influence du terme source pour les plus faibles rayons. Elle peut donc s'avérer numériquement peu précise, dans les cas où la composante homogène dans la fonction induite P_{1i} est faible.

La deuxième possibilité consiste à choisir la solution particulière ne comportant pas de composante homogène, c'est-à-dire, la seule solution particulière vérifiant : $F_o(r \rightarrow 0) \propto r^{l_{0i}+4}$. Il suffit alors d'utiliser les deux formules (5.3.3, 5.3.4) et le développement du terme source (5.3.5) pour obtenir le comportement de la solution particulière. Cette seconde condition est plus précise, mais nécessite de connaître les premiers coefficients du développement en série des fonctions d'équilibre et du potentiel φ .

Avec changement de variable

Dans le cas où le changement de variable (sec. 4.5.2) est appliqué, ce qui est indispensable pour $E_{0i} > 0$, le terme source contient le terme (4.5.11) divergeant en $1/r^2$, pour $r \rightarrow 0$:

$$s_{1i}(r \rightarrow 0) = -\frac{2m}{\hbar^2} \left(-\frac{e\mathcal{E}_{ex}}{m\omega^2} \frac{\partial eV}{\partial r} \right) P_{0i} \Big|_{r \rightarrow 0} = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^2 \mathcal{E}_{ex} Z}{m\omega^2} \left(a_{l_{0i}+1} r^{l_{0i}-1} + a_{l_{0i}+2} r^{l_{0i}} \right) \quad (5.3.6)$$

On pourrait alors craindre que la fonction d'onde induite ψ_{1i}^Δ , soit également divergente pour les faibles rayons. Néanmoins, la fonction d'onde induite totale $\psi_{1i} = \psi_{1i}^0 + \psi_{1i}^\Delta$, doit être nulle dans la limite $r \rightarrow 0$. Or, la composante analytique ψ_{1i}^0 (4.5.10), est également nulle à la limite des faibles rayons. En conséquence, la composante ψ_{1i}^Δ doit également être nulle à l'origine.

Ici, le développement en série du terme source (5.3.6) commence à $n_0 = l_{0i} - 1$, le développement en série de P_{1i} commence donc au degré $l_{0i} + 1$. Pour l'étude de la réponse dipolaire, il faut alors distinguer deux cas correspondant aux valeurs autorisées pour le moment orbital l_{1i} de la fonction induite.

Tout d'abord, pour $l_{1i} = l_{0i} - 1$, la détermination des deux premiers coefficients b_{n_0+2} et b_{n_0+3} , de la série de F_o , est effectuée sans ambiguïté selon les équations (5.3.3, 5.3.4) et avec le développement du terme source (5.3.6). Le monôme de plus bas degré est proportionnel à $r^{l_{1i}+2}$, et est donc, de nouveau, dominé par le comportement des solutions homogènes, aux plus faibles rayons. Il est donc encore possible, en première approximation, d'appliquer la condition :

$$F_o(r \rightarrow 0) \propto r^{l_{1i}+1}. \quad (5.3.7)$$

Pour les transitions vérifiant $l_{1i} = l_{0i} + 1$, avec toujours $n_0 = l_{0i} - 1$, les deux équations de la méthode de Frobenius (5.3.3, 5.3.4) s'écrivent :

$$b_{n_0+2} [l_{1i} (l_{1i} - 1) - l_{1i} (l_{1i} + 1)] = s_{n_0} \quad (5.3.8)$$

$$b_{n_0+3} [0] + b_{n_0+2} \frac{2mZe^2}{\hbar^2} = s_{n_0+1} \quad (5.3.9)$$

Le coefficient b_{n_0+3} est alors indéterminé, tandis que le coefficient b_{n_0+2} semble devoir vérifier simultanément deux égalités différentes. La condition supplémentaire, de contrainte, est alors :

$$s_{n_0} \frac{2mZe^2}{\hbar^2} = s_{n_0+1} (-2l_{1i}) \quad (5.3.10)$$

Néanmoins, on peut s'apercevoir avec l'équation (5.3.6), que cette contrainte est équivalente à la relation (5.1.9), déjà vérifiée, entre les deux premiers coefficients du développement en série de la fonction d'équilibre P_{0i} . Il n'y a alors pas de surcontrainte, et le développement en série de la solution particulière F_o est donc bien possible. Concernant l'indétermination du coefficient b_{n_0+3} , celui-ci correspond au premier monôme du comportement homogène, et est donc logiquement libre.

Ainsi, pour les transitions $l_{1i} = l_{0i} + 1$, le changement de variable introduit dans la solution particulière un comportement en $r^{l_{1i}}$, qui domine le comportement homogène aux faibles rayons. L'application de la bonne condition à la limite $r \rightarrow 0$ est alors particulièrement importante dans ce cas.

Remarque

D'un point de vue mathématique, on peut se demander s'il aurait été encore possible d'établir un développement en série en 0 pour la solution particulière, avec un terme source plus quelconque : toujours proportionnel à r^{l_0z-1} , mais ne vérifiant plus la contrainte (5.3.10). Dans ce cas, la seule possibilité de relâcher la contrainte serait de ne pas imposer la valeur de b_{n_0+2} , dans l'équation (5.3.8), c'est-à-dire, de commencer le développement en série de F plus tôt, en rajoutant des termes moins convergents pour $r \rightarrow 0$.

En poursuivant ce raisonnement, on s'aperçoit alors que pour y parvenir, il est nécessaire de commencer le développement en série par la deuxième solution de l'équation indiciale, donc par un monôme en r^{-l_1z} . De cette façon, le coefficient indéterminé de ce monôme peut se transmettre aux coefficients ultérieurs jusqu'à permettre de relâcher la contrainte. La conclusion de cette approche est alors, que la fonction F est divergente pour $r \rightarrow 0$, lorsque la contrainte (5.3.10) n'est pas vérifiée.

En fait, F n'est pas obligatoirement divergente pour $r \rightarrow 0$; le raisonnement précédent souligne les problèmes de la résolution par la méthode de Frobenius, lorsqu'une singularité est présente dans l'équation différentielle (cf. [Arfken 12]). Dans notre cas particulier, où la contrainte (5.3.10) est vérifiée, une solution avec un développement en série fini en 0 existe, ce développement peut alors être utilisé.

5.3.3 Résolution pour les fonctions liées

La résolution pour $E_1 < 0$ partage certaines difficultés avec le calcul des fonctions liées de l'équilibre (sec. 5.1.3), à savoir : quelle que soit la direction d'intégration, le comportement homogène qui ne respecte pas la condition à la limite finale tend à s'imposer en cours d'intégration. Il faut alors réduire l'influence de cette instabilité, en intégrant depuis chacune des deux limites et en raccordant les solutions pour une position intermédiaire r_m .

Afin d'appliquer ce procédé de raccordement, avec la méthode de Sternheimer, il est nécessaire de connaître le comportement d'une solution particulière et d'une solution homogène, physiquement acceptables, pour chacune des deux limites $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow \infty$. On suppose pour l'instant que ces différents comportements aux limites sont tous connus.

Dans un premier temps, on intègre l'équation de Schrödinger, avec et sans terme source, depuis l'origine vers l'extérieur (outward). Ceci permet d'obtenir respectivement une solution particulière F_o et une solution homogène G_o . Néanmoins, la fonction définie par $P_o = aG_o + F_o$ ne permet pas de vérifier la condition à limite $r \rightarrow \infty$, et ainsi d'obtenir la fonction induite P_{1i} .

En effet, les comportements divergents, de type $i_{l_1}(k_1r)$, s'imposent en cours d'intégration dans les fonctions G_o et F_o . Pour les positions éloignées de l'ion central, les valeurs numériques, nécessairement limitées en précision, ne rendent alors plus compte que de ces comportements non physiques. Ainsi, même si le coefficient a est choisi de manière à compenser au mieux les comportements divergents présents dans G_o et F_o , le résultat affecté à P_o pour les grands rayons correspond alors uniquement à du bruit numérique.

Dans un deuxième temps, on intègre vers l'intérieur (inward), depuis un point suffisamment éloigné du centre ionique, pour autoriser l'application des comportements asymptotiques, normalement valables à la limite $r \rightarrow \infty$. On obtient alors une solution particulière F_i et une solution homogène G_i . Néanmoins, pour la même raison que celle avancée pour P_o , la fonction définie par $P_i = bG_i + F_i$ ne permet pas de vérifier la condition à la limite $r \rightarrow 0$.

Raccordement

Afin de définir une solution P_{1i} valable dans tout l'espace, il faut que les fonctions P_o et P_i , chacune valable dans une portion de l'espace, correspondent à la même solution. Pour cela, on raccorde ces deux solutions au niveau d'une position intermédiaire r_m . Comme pour la détermination des fonctions liées d'équilibre, la condition de raccordement requiert que les fonctions P_o et P_i ainsi que leur dérivé P'_o et P'_i soient respectivement égales en r_m . En appliquant cette condition, on aboutit au système linéaire :

$$\begin{cases} aG_o(r_m) - bG_i(r_m) = F_i(r_m) - F_o(r_m) \\ aG'_o(r_m) - bG'_i(r_m) = F'_i(r_m) - F'_o(r_m) \end{cases} \quad (5.3.11)$$

Il suffit alors d'inverser ce système pour obtenir les coefficients a et b . La fonction d'onde induite P_{1i} est alors donnée respectivement par P_o sur l'intervalle $[0, r_m]$ et par P_i sur l'intervalle $[r_m, +\infty]$.

Afin de pouvoir effectivement appliquer cette méthode, il nous reste encore à préciser les conditions aux limites imposées aux fonctions homogènes et inhomogènes. Pour les fonctions homogènes on applique respectivement le développement (5.2.3) pour G_o et (5.2.4) pour G_i . Concernant la solution particulière F_o , obtenue en intégrant vers l'extérieur, on détermine la condition limite à appliquer en $r \rightarrow 0$ en accord avec les développements de la section (sec. 5.3.2) précédente. Il reste donc à établir le comportement de F_i à la limite $r \rightarrow \infty$, pour pouvoir commencer l'intégration numérique vers l'intérieur.

Recherche du comportement de la solution particulière pour $r \rightarrow \infty$

Lorsque la fonction d'onde de l'équilibre P_{0i} est liée, le terme source de l'équation de Schrödinger inhomogène (5.2.2) est localisé à proximité de l'ion central. A la limite des grands rayons, cette équation prend alors la forme asymptotique (5.1.11). Comme pour la fonction homogène, on peut alors appliquer la condition d'exponentielle décroissante à la solution particulière :

$$F_i(r \rightarrow \infty) \propto r k_{l_i} (k_{1i} r) \text{ si } E_{0i} < 0 \quad (5.3.12)$$

Ainsi, dans le cas de l'étude de système atomique isolé [Mahan 80, Mahan 90], le comportement des solutions particulières est connu pour les grands rayons.

En revanche, avec un continuum électronique peuplé, à température finie, l'obtention d'une solution particulière est plus problématique, lorsque la fonction d'équilibre P_{0i} , présente dans le terme source, appartient au continuum. En effet, le terme source $s_{1i} \propto \varphi P_{0i}$ est alors seulement lentement décroissant. Cette situation correspond aux transitions libre→lié. Bien que la fonction induite P_{1i} soit en définitive liée, on peut alors s'attendre à ce que l'influence du terme source rende la solution particulière, moins rapidement décroissante que dans le cas de la fonction homogène $G_i(r \rightarrow \infty)$. Il semble alors peu approprié d'appliquer, à la solution particulière F_i , la condition (5.3.12).

Proposition d'une condition à la limite

Pour tenter de déterminer une condition à la limite envisageable pour F_i , on peut, par exemple, chercher à réécrire l'équation de Schrödinger de manière à mettre en évidence l'opérateur diffé-

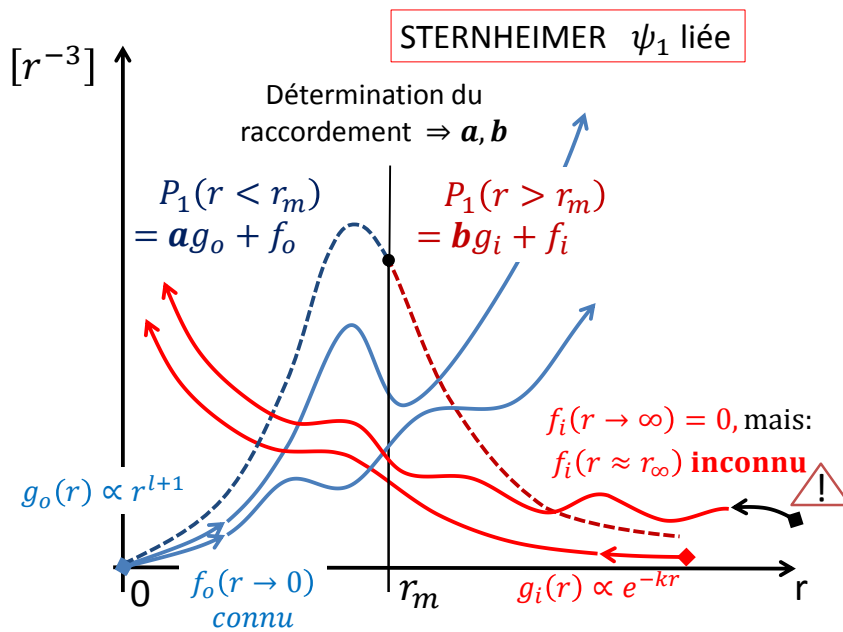


FIGURE 5.3.1 : Schéma récapitulatif de la méthode de Sternheimer pour une fonction induite liée, $E_1 < 0$. On intègre l'équation de Schrödinger (5.2.2), avec et sans terme source, depuis l'origine, vers l'extérieur, et depuis une position éloignée $r \approx r_\infty$, vers l'intérieur. On raccorde les solutions, obtenues pour les deux directions d'intégration, au niveau d'une position médiane r_m . Pour les transitions libre→lié, le terme source est lentement décroissant, le comportement de la solution particulière, F_i , n'est alors pas connue en $r \approx r_\infty$, et l'initialisation, nécessaire pour le calcul numérique, est alors problématique. Pour ne pas alourdir le schéma, on ne représente pas les parties imaginaires.

rentiel relatif à la fonction d'équilibre P_{0i} , apparaissant dans le terme source, soit :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_{0i}(l_{0i} + 1)}{r^2} - k_{0i}^2 - \frac{\Delta_l}{r^2} - \Delta_{k^2} \right] F_i = -\frac{2m}{\hbar^2} e\varphi P_{0i} \quad (5.3.13)$$

Avec $\Delta_l = \pm 2(l_{0i} + 1)$ et $\Delta_{k^2} = k_{1i}^2 - k_{0i}^2$.

Une hypothèse simple sur la forme de la solution particulière, consiste à supposer d'abord que la fonction F_i est proportionnelle au terme source. On étudie alors l'action de l'opérateur différentiel précédent sur cette fonction test :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_{0i}(l_{0i} + 1)}{r^2} - k_{0i}^2 - \frac{\Delta_l}{r^2} - \Delta_{k^2} \right] (C_\varphi \varphi P_{0i}) = \varphi'' C_\varphi P_{0i} + 2\varphi' C_\varphi P_{0i}' + \left(\frac{\Delta_l}{r^2} - \Delta_{k^2} \right) (C_\varphi \varphi P_{0i}) \quad (5.3.14)$$

Si l'on choisit pour constante de proportionnalité $C_\varphi = 2me/\hbar^2 \Delta_{k^2}$, alors le dernier terme du membre de droite de l'équation précédente correspond au terme source de l'équation de Schrödinger (5.3.13).

Si l'on suppose, de plus, que le comportement dominant dans le potentiel induit est le terme dipolaire p_ω/r^2 , alors, les termes restant dans le membre de droite de l'équation (5.3.14) définissent un nouveau terme source $s_2 = \varphi_2 P_{0i} + \phi_2 P_{0i}'$, avec φ_2 , et ϕ_2 qui décroissent plus vite que p_ω/r^2 . On peut alors recommencer l'opération précédente avec φ_2 , et ϕ_2 de manière à inclure un terme supplémentaire dans F_i . Ce processus permet de construire la solution particulière comme une série convergente avec pour premier terme :

$$F_i(r \rightarrow \infty) = \frac{2me}{\hbar^2 \Delta_{k^2}} \varphi P_{0i} \quad (5.3.15)$$

Néanmoins, cette série n'est pas forcément rapidement convergente, et les coefficients de la série sont difficilement déterminables en pratique. De plus, il n'est plus possible d'effectuer le raisonnement précédent si le potentiel dynamique comprend un terme d'onde sortante, lentement décroissant et oscillant, du type $\sin(\alpha r)/r$ (cf. chap. 3). En effet, les termes impliquant les dérivées du potentiel, dans l'équation (5.3.14), présentent alors le même comportement que φ .

En définitive, la détermination du comportement de la solution particulière F_i reste un problème ouvert, dans le cas des transitions libre-lié. Pour les transitions lié-lié, le terme source et la fonction homogène sont rapidement décroissants; la forme (5.3.12) est alors suffisamment précise, pour imposer le comportement en exponentielle décroissante pour $r \approx r_\infty$.

5.3.4 Méthode de Sternheimer pour les fonctions libres

Lorsque l'énergie de la fonction induite est positive, $E_1 > 0$, les solutions homogènes présentent un comportement sinusoïdal, loin de l'ion central (cf. sec. 5.2.1). Ainsi, il suffit, dans un premier temps, d'intégrer l'équation de Schrödinger, homogène et inhomogène, vers l'extérieur (outward), à partir de la limite connue aux faibles rayons.

Dans un deuxième temps, il s'agit d'évaluer les comportements asymptotiques présents dans les deux fonctions, homogène G_o et particulière F_o . Il faut alors déterminer le coefficient a , permettant de construire la fonction induite $P_{1i} = F_o + aG_o$, en utilisant la fonction homogène, pour retirer les comportements non-causaux présents dans la solution particulière.

A la limite des grands rayons, P_{1i} doit respecter le principe de causalité, en correspondant à une onde sortante. Comme dans le cas de l'expression des conditions limites des fonctions

homogènes (cf. sec. 5.2.1), le choix de la base des fonctions de Hankel, $h_{l_i}^{(1)}$ et $h_{l_i}^{(2)}$, pour analyser le comportement des fonctions F_o et G_o , est alors particulièrement judicieux.

En ce qui concerne la solution particulière, rappelons que le potentiel dynamique décroît lorsque l'on s'éloigne de l'ion central. Même si cette décroissance est lente, dans le cas des transitions libre→libre, elle permet d'établir que le terme source doit s'annuler à la limite $r \rightarrow \infty$. A la limite des grands rayons, l'équation de Schrödinger inhomogène s'identifie alors à l'équation homogène. Dans ce cas, la fonction F_o peut également être exprimée en terme de fonctions de Hankel, d'où :

$$G_o(r \rightarrow \infty) = Arh_{l_i}^{(1)}(k_{1i}r) + Brh_{l_i}^{(2)}(k_{1i}r) \quad (5.3.16)$$

$$F_o(r \rightarrow \infty) = Crh_{l_i}^{(1)}(k_{1i}r) + Drh_{l_i}^{(2)}(k_{1i}r) \quad (5.3.17)$$

Il suffit alors d'évaluer les quatre coefficients apparaissant dans ces deux équations pour obtenir la fonction induite, causale :

$$P_{1i}(r) = F(r) - \frac{D}{B}G(r) \quad (5.3.18)$$

Dans le cas général, les différents coefficients des équations (5.3.16, 5.3.17) et la fonction F_o sont complexes. Néanmoins, pour un système atomique isolé, lorsque la fréquence du champ extérieur ω est inférieure à l'énergie de l'orbitale la moins liée, il n'y a pas d'absorption. Le potentiel dynamique, et par suite la solution particulière F_o , sont alors réels. Dans ce cas, les coefficients (5.3.16, 5.3.17) vérifient $C = D^*$, et $A = B^*$, cette dernière égalité étant toujours vérifiée, puisque la solution homogène, initialisée d'après (5.2.3), est réelle pour tout ω .

Limitation due à la détermination des coefficients asymptotiques

Dans le cas des fonctions induites libres, la détermination de P_{1i} , telle que nous l'avons présentée, paraît, à première vue, plus simple que pour le cas des fonctions liées. En particulier, l'établissement du comportement de la solution particulière pour les grands rayons, $F_i(r \approx r_\infty)$, qui est la principale limitation du cas lié, n'est pas directement requis ici. En réalité, la détermination numérique de la fonction induite est tout aussi délicate dans le cas libre que dans le cas lié.

L'équivalent du problème, rencontré pour le cas lié, du comportement asymptotique de la solution particulière F_i , se dissimule ici dans l'évaluation des coefficients C et D apparaissant dans l'équation (5.3.17). En effet, ces coefficients ne sont obtenus exactement que dans la limite $r \rightarrow \infty$, là où l'influence du terme source a totalement disparu. Or, au bord de la région numérique, pour $r \approx r_\infty$, le terme source n'est pas négligeable pour toutes les transitions. Dès lors, les fonctions $rh_{l_i}^{(1)}(k_{1i}r)$ et $rh_{l_i}^{(2)}(k_{1i}r)$, ne sont pas encore solution de l'équation de Schrödinger inhomogène, et en conséquence, les coefficients C et D , intervenant dans la décomposition (5.3.17), dépendent de la position radiale r .

Pour les transitions lié→libre, la fonction d'équilibre P_{0i} est localisée à proximité de l'ion central, le terme source, de l'équation de Schrödinger inhomogène, l'est alors également. Pour ces transitions, les coefficients C et D , déterminés en bord de boîte, correspondent à ceux obtenus à la limite $r \rightarrow \infty$. Cependant, pour que le terme source puisse être considéré comme localisé à proximité de l'ion central, il est nécessaire que la fonction P_{0i} soit très faible, en bord de boîte numérique, et donc suffisamment liée. L'hypothèse $s_{1i}(r \approx r_\infty) = 0$, peut ne pas être acceptable lorsqu'un état peu lié est présent à l'équilibre, par exemple, si on étudie la réponse dynamique

de l'atome-moyen, à proximité de l'ionisation par pression d'un état lié.

Pour les transitions libre→libre, la fonction d'équilibre P_{0i} est une sinusoïde loin du centre ionique. Le terme source est alors seulement lentement décroissant. Les coefficients C et D sont alors fonction de la position même au niveau de la frontière numérique, $C(r \approx r_\infty)$, $D(r \approx r_\infty) \neq C^{st}$.

L'erreur commise sur les coefficients C et D n'est pas anodine, en effet, elle introduit une composante non-causale dans les fonctions induites P_{1i} . Ce mauvais comportement des fonctions induites se répercute, ensuite, dans le calcul de la densité induite, par exemple, en provoquant l'apparition d'oscillations importantes dans cette dernière, pour les plus grands rayons. Outre les valeurs erronées pour les observables, dans certains cas, la présence de ces oscillations peut même conduire à l'échec du calcul de la réponse auto-cohérente dynamique.

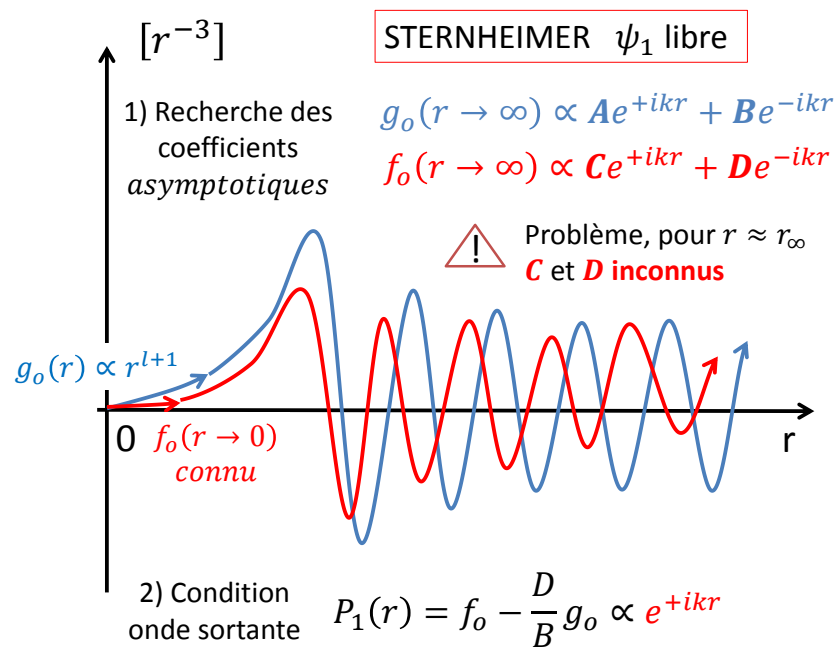


FIGURE 5.3.2 : Schéma récapitulatif de la méthode de Sternheimer pour une fonction induite libre. On intègre l'équation de Schrödinger (5.2.2), avec et sans terme source, depuis l'origine, vers l'extérieur. Au niveau des plus grandes coordonnées radiales, $r \approx r_\infty$, on recherche le comportement asymptotique d'une solution homogène G_o , et particulière F_o . Cependant, ces coefficients asymptotiques ne sont exactement déterminables, pour la solution particulière, que dans la limite $r \rightarrow \infty$. On commet alors une erreur sur P_{1i} , d'autant plus importante, que le terme source est lentement décroissant. Pour ne pas alourdir le schéma, on ne représente pas les parties imaginaires.

Variante originelle

La méthode de Sternheimer présentée ici diffère techniquement de celle initialement proposée dans [Mahan 90], pour les systèmes atomiques isolés. Dans cette référence, le comportement

asymptotique des fonctions G_o et F_o est supposé sinusoïdal et décomposé en terme de phase-amplitude :

$$G_o(r \rightarrow \infty) = C_G \sin\left(k_1 r + \delta_G - \frac{l_1 \pi}{2}\right) \quad (5.3.19)$$

$$F_o(r \rightarrow \infty) = C_{F1} \sin\left(k_1 r + \delta_{F1} - \frac{l_1 \pi}{2}\right) + i C_{F2} \sin\left(k_1 r + \delta_{F2} - \frac{l_1 \pi}{2}\right) \quad (5.3.20)$$

où les différents coefficients apparaissant dans ces deux équations, sont réels. La fonction induite est alors également obtenue en requérant le comportement causal, ce qui donne :

$$P_1(r) = F_o(r) - \frac{e^{i\delta_G}}{C_G} \left[C_{F1} e^{-i\delta_{F1}} + i C_{F2} e^{-i\delta_{F2}} \right] G_o(r) \quad (5.3.21)$$

En plus de la complexification de l'écriture de P_1 et de la moins grande visibilité du principe de causalité, cette approche est également moins précise que notre décomposition à l'aide des fonctions de Hankel. En effet, la recherche des coefficients phase-amplitude, en terme de sinusoïde, suppose que, dans l'équation de Schrödinger, le terme $l_1(l_1 + 1)/r^2$ est négligeable devant le terme d'énergie k_1^2 .

Non seulement cette hypothèse n'est pas forcément vérifiée pour tous les états liés, mais en plus, dans notre étude incluant un continuum électronique, la portion du continuum, $0 < k_1 < \sqrt{l_1(l_1 + 1)}/r_\infty$, ne remplit pas cette condition. Nous avons donc choisi de retenir la décomposition en terme de fonction de Hankel, plutôt que cette méthode originelle.

5.4 Méthode de Green

Bien que le principe de la méthode de Sternheimer soit assez simple, un obstacle majeur s'oppose à sa mise en œuvre : la méconnaissance, pour certaines transitions, du comportement d'une solution particulière, physiquement acceptable loin de l'ion central, F_i , ne permet pas de garantir la fiabilité des fonctions induites P_{1i} obtenues. Nous avons donc cherché à mettre en œuvre une autre procédure nous permettant de calculer les fonctions induites dynamiques.

5.4.1 Principe

Une autre méthode de la littérature [Zangwill 80, Stott 80b], permettant d'intégrer l'équation de Schrödinger inhomogène (5.2.2) repose sur l'approche de la fonction de Green, plus générale que la méthode de Sternheimer. Dans cette approche, la solution physique est directement obtenue par convolution de la fonction de Green G avec le terme source, soit, dans le cas de l'équation de Schrödinger :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_{1i}(l_{1i} + 1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (V(r) + E_{1i}) \right] P_{1i} = s_{1i} \quad (5.4.1)$$

$$P_{1i}(r) = \int dr' G_{l_{1i}}(r, r', E_{1i}) s_{1i}(r') \quad (5.4.2)$$

Pour obtenir la bonne solution P_{1i} , les conditions physiques, imposées par le problème à l'étude, doivent être prises en compte dans la construction de la fonction de Green. Pour l'équation (5.4.1), la fonction de Green dépend du moment orbital l_{1i} et de l'énergie de la fonction induite considérée E_{1i} . En l'absence d'ambiguïté, on omettra ces dépendances, afin de ne pas trop alourdir les écritures.

Dans notre cas d'étude, il est possible de construire la fonction de Green à partir de deux solutions homogènes de (5.4.1), chacune vérifiant les conditions physiques imposées à l'une des limites : $r \rightarrow 0$ et $r \rightarrow \infty$. Soit g_o une solution homogène vérifiant les conditions limites pour $r \rightarrow 0$, et soit g_i une solution homogène vérifiant les conditions limites pour $r \rightarrow \infty$, la fonction de Green G s'écrit alors (cf. sec. A.3 pour une démonstration, ou, par exemple, [Arfken 12, Economou 06, Stott 80b]) :

$$G(r, r') = \frac{g_o(r_{<}) g_i(r_{>})}{\mathcal{W}\{g_o, g_i\}(r')} \quad (5.4.3)$$

où $r_{<} = \min(r, r')$, $r_{>} = \max(r, r')$ et \mathcal{W} est le Wronskien relatif aux deux solutions homogènes :

$$\mathcal{W}\{g_o, g_i\}(r) = g_o(r) g_i'(r) - g_o'(r) g_i(r) \quad (5.4.4)$$

Pour une équation différentielle du second ordre, sans terme de dérivée première, telle que l'équation de Schrödinger (5.4.1), l'évaluation de la fonction de Green est simplifiée par le fait que le Wronskien est constant :

$$\begin{aligned} \mathcal{W}'\{g_o, g_i\}(r) &= g_o(r) g_i''(r) - g_o''(r) g_i(r) \\ &\propto g_o(r) g_i(r) - g_o(r) g_i(r) = 0 \end{aligned} \quad (5.4.5)$$

5.4.2 Calcul des fonctions induites

La fonction homogène g_o doit permettre d'assurer l'annulation de la fonction induite P_i au niveau de l'origine, cette fonction s'annule donc pour $r \rightarrow 0$, et est obtenue à partir du développement (5.2.3), en intégrant depuis l'origine, vers l'extérieur.

La fonction homogène g_i doit permettre de garantir le respect du principe de causalité par la fonction induite. Cette fonction vérifie donc l'une des deux conditions (5.2.4, 5.2.5), respectivement pour $E_1 < 0$ et $E_1 > 0$, et obtenue en intégrant depuis le bord de la région numérique, pour $r = r_\infty$, vers l'intérieur.

Forme découplée

Une fois que les fonctions homogènes g_o et g_i ont été calculées, grâce à l'écriture de la fonction de Green (5.4.3), la fonction induite P_1 (5.4.2) s'obtient par :

$$P_1(r) = \frac{g_i(r)}{\mathcal{W}} \int_0^r dr' g_o(r') s(r') + \frac{g_o(r)}{\mathcal{W}} \int_r^\infty dr' g_i(r') s(r') \quad (5.4.6)$$

Il suffit alors d'évaluer deux intégrales pour obtenir la fonction induite en une position donnée. Qualitativement, pour se rappeler de la formule (5.4.6), on peut noter que la fonction intervenant dans l'intégrande doit être intégrable sur tout le domaine considéré. On illustre le calcul de la fonction induite par la méthode de Green sur la figure 5.4.1.

D'un point de vue numérique, la forme (5.4.6) est assez commode. En effet, les deux intégrales intervenant dans cette formule, peuvent être évaluées de manière cumulative, c'est-à-dire, en conservant les valeurs obtenues pour les positions intermédiaires :

$$I_o(r) = \int_0^r dr' g_o(r') s(r') \quad (5.4.7)$$

$$I_i(r) = \int_r^\infty dr' g_i(r') s(r') \quad (5.4.8)$$

Le calcul des fonctions induites $P_1(r)$, pour toutes les positions radiales $r \in [0, r_\infty]$, ne nécessite donc finalement que le calcul des deux intégrales $I_o(r_\infty)$ et $I_i(0^+)$, en plus des fonctions homogènes, au préalable.

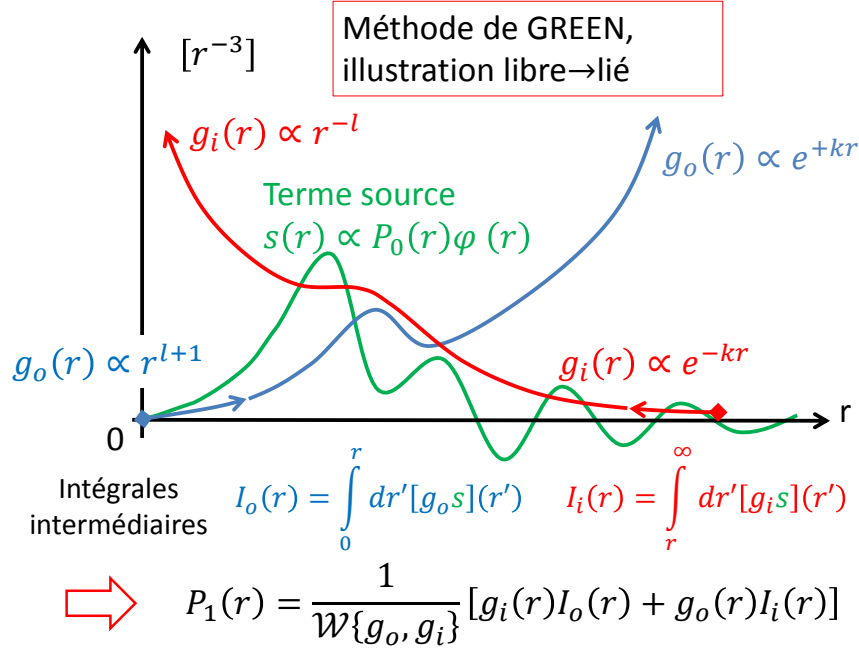


FIGURE 5.4.1 : Schéma récapitulatif de la méthode de Green, illustration pour une transition libre→lié. La partie imaginaire du terme source n'est pas représentée.

Forme couplée

D'une manière générale, pour obtenir la fonction induite P_1 , il est nécessaire d'appliquer le noyau de convolution $G(r, r')$ tant que le terme source n'est pas devenu négligeable (cf. eq. (5.4.2, 5.4.3)). En effet, à la limite des grands rayons, G ne dépend que de l'écart $r - r'$, sa valeur ne chute donc pas pour les grandes coordonnées radiales :

$$G(r, r') = -\frac{1}{2k_1} e^{-k_1|r-r'|} \text{ si } E_1 < 0 \quad (5.4.9)$$

$$G(r, r') = -\frac{i}{2k_1} e^{+ik_1|r'-r|} \text{ si } E_1 > 0 \quad (5.4.10)$$

où r et r' appartiennent à la région asymptotique : $V(r), V(r') \ll k_1^2$, et vérifient, en plus : $r, r' > r_{as}$ avec $l_1(l_1 + 1)/r_{as}^2 \ll k_1^2$.

En fonction des transitions considérées, le terme source de l'équation de Schrödinger et les fonctions g_i et g_o , peuvent présenter un comportement très différent. Dans le cas des transitions libre→lié, le terme source est lentement décroissant, tandis que g_i et g_o évoluent comme $e^{-k_1 r}$ et $e^{+k_1 r}$, pour les grands rayons, (cf. fig 5.4.1). Pour les fonctions les plus liées, $k_{1i} \gg 1$, g_i et g_o ne sont alors pas codables sur toute la largeur de la fenêtre radiale, avec les types numériques usuels : *real* et *double*, dans le même temps, le terme source est potentiellement non négligeable pour $r \approx r_\infty$. En conséquence, pour les plus grands rayons, il n'est pas possible d'évaluer P_{1i} à partir de la formule (5.4.6).

On peut alors utiliser l'écriture (5.4.9), pour évaluer P_{1i} , pour les plus grands rayons, en évitant les restrictions liées au codage numérique des solutions homogènes g_o et g_i :

$$P_1(r > r_{as}) = \frac{C_{g_i} e^{-k_1 r}}{\mathcal{W}} \int_0^{r_{as}} dr' g_o(r') s(r') + \frac{C_{g_o} C_{g_i}}{\mathcal{W}} \left[\int_{r_{as}}^r dr' e^{k_1(r'-r)} s(r') + \int_r^\infty dr' e^{k_1(r-r')} s(r') \right] \quad (5.4.11)$$

où les coefficients C_{g_o} et C_{g_i} correspondent à l'amplitude, en terme d'exponentielles, des fonctions g_o et g_i , et sont évalués pour $r \approx r_{as}$.

Contrairement à l'écriture découplée (5.4.6), il est nécessaire de réévaluer les intégrales apparaissant dans la formule (5.4.11) pour chaque valeur de r . L'utilisation de la forme couplée (5.4.11) est donc nettement plus coûteuse numériquement que l'écriture découplée (5.4.6). Cette forme ne doit donc être utilisée que pour les calculs échouant avec la forme découplée : cas des transitions libre \rightarrow (lié profond).

5.4.3 Intégrales impropres et comportements asymptotiques

Dans la méthode de Green, le problème de la détermination de la fonction induite P_1 est bien posé. Contrairement à la méthode de Sternheimer, il n'y a pas d'indétermination concernant la condition à appliquer à une solution particulière pour $r \approx r_\infty$; seules les fonctions homogènes g_o et g_i doivent être intégrées numériquement.

Néanmoins, on relève la présence d'une difficulté technique importante : une des intégrales intervenant dans l'expression de P_1 (5.4.6, 5.4.11) comprend une borne infinie. En principe, cette intégrale doit donc être évaluée en partie en dehors de la région numérique $[0, r_\infty]$. Dans la détermination de la fonction induite, la contribution en dehors de la fenêtre numérique correspond à l'ajout d'une constante, I_∞ :

$$P_1(r) = \frac{g_i(r)}{\mathcal{W}} \int_0^r dr' g_o(r') s(r') + \frac{g_o(r)}{\mathcal{W}} \int_r^{r_\infty} dr' g_i(r') s(r') + \frac{g_o(r)}{\mathcal{W}} I_\infty \quad (5.4.12)$$

$$I_\infty \equiv \int_{r_\infty}^\infty dr' g_i(r') s(r') \quad (5.4.13)$$

Lorsque le terme source $s = -2me\varphi P_0/\hbar^2$ est localisé à l'intérieur de la fenêtre numérique $[0, r_\infty]$, la contribution de l'intégrale I_∞ est négligeable, ceci correspond au cas d'une orbitale de l'équilibre, liée. En revanche, pour une orbitale P_0 appartenant au continuum, donc non localisée, le terme source est non nul pour $r > r_\infty$. L'intégrale I_∞ doit alors être évaluée, pour chacune des différentes fonctions induites dynamiques P_1 , intervenant dans la réponse de l'orbitale P_0 .

Puisque les fonctions g_i et s ne sont calculées que pour $r \in [0, r_\infty]$, il est nécessaire de connaître le comportement de ces fonctions en dehors de la région numérique, afin de pouvoir évaluer l'intégrale I_∞ . Cela signifie que les comportements asymptotiques, de la fonction homogène g_i et du potentiel dynamique φ , doivent s'être installés, au moins pour $r = r_\infty$.

Comportement asymptotique des solutions homogènes

Dans le cas des solutions homogènes, la forme asymptotique en $r f_{l_1}(k_1 r)$, où f est une des fonctions de Bessel sphériques, peut être utilisée dès que le potentiel atomique V devient négligeable devant les autres termes de l'équation de Schrödinger $l_1(l_1 + 1)/r^2$ et k_1^2 . Cependant, bien que le potentiel atomique soit écranté dans le plasma, il n'est pas garanti que V puisse être considéré nul pour $r > r_\infty$, pour toutes les transitions étudiées.

En effet, en plus des oscillations de Friedel [Friedel 52], les erreurs numériques font que le potentiel atomique d'équilibre n'est pas toujours parfaitement écranté pour les plus grandes coordonnées radiales $r \approx r_\infty$. Dès lors, pour les fonctions induites g_i les plus proches du seuil, que ce soit pour les états très peu liés ou les états les moins énergétiques du continuum (cf. schéma 4.7.1), la détermination du comportement asymptotique, pour $r \approx r_\infty$, peut être erronée.

Dans la mesure où l'on étudie la réponse du continuum, avec nécessairement les transitions autorisées $E_1 = E_0 - \omega$, le problème du traitement des fonctions induites proches du seuil, se pose toujours, quel que soit ω . Cependant, ce problème se pose encore davantage pour les faibles valeurs de ω , lorsque la réponse dynamique est dominée par la réponse des états proches du seuil. Il est donc important de déterminer le potentiel atomique V avec la plus grande précision possible.

Pour les fonctions induites les plus énergétiques, on peut utiliser la forme asymptotique, numériquement moins coûteuse, en terme d'exponentielle : $e^{+ik_1 r}$ ou $e^{-k_1 r}$, avec la condition $V(r_\infty), l_1(l_1 + 1)/r_\infty^2 \ll k_1^2$, (cf. eq. (5.4.9, 5.4.10)).

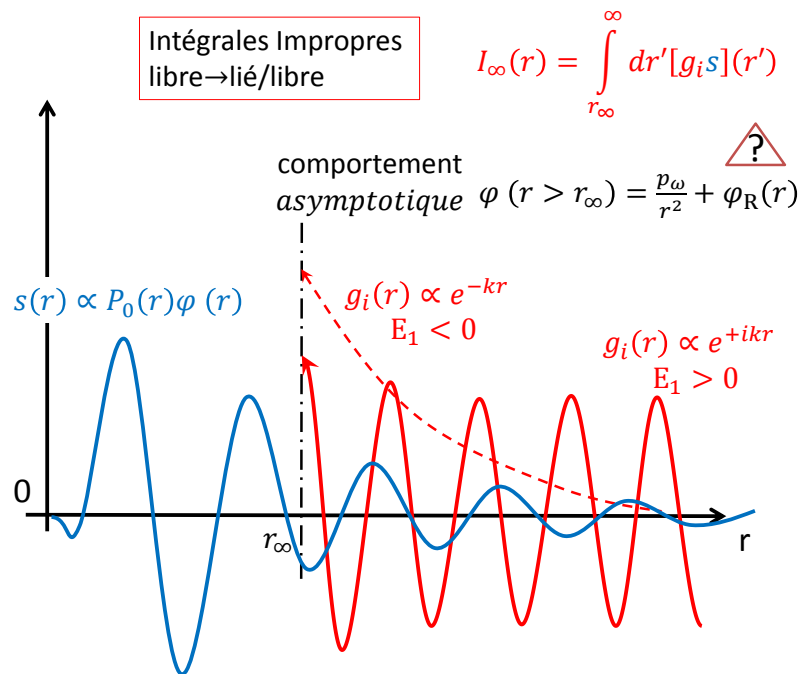


FIGURE 5.4.2 : Schéma récapitulatif pour le calcul des intégrales impropres, nécessaires dans la méthode de Green, lorsque l'orbitale statique appartient au continuum.

Difficulté liée au comportement asymptotique du potentiel induit

Pour le terme source s , bien que le comportement des fonctions libres de l'équilibre soit connu (5.1.19), l'identification d'une forme asymptotique est nettement plus complexe. En effet, le potentiel dynamique φ , contient le potentiel induit φ_{ind} , qui n'est pas entièrement connu, même pour les grands rayons :

$$\varphi_{ind} = \frac{p_\omega}{r^2} + \varphi_R(r) \tag{5.4.14}$$

Contrairement à notre étude semi-classique du chapitre 3, la forme analytique du terme retardé φ_R , correspondant à une onde sortante, n'est pas connue dans le cadre de la réponse quantique.

Or, comme dans le cas de l'étude semi-classique, ce terme peut comporter, en théorie, des composantes lentement décroissantes, de type sinus cardinal. Les deux obstacles principaux, dans l'évaluation de I_∞ , viennent alors d'une part de la forme inconnue de φ_R et d'autre part de la lente décroissance du potentiel induit, qui s'effectue au mieux comme un dipôle.

Concernant la forme du potentiel retardé, l'étude du chapitre 3 indique qu'il peut être com-mode de rechercher φ_R , dans la région asymptotique, sous la forme :

$$\varphi_R(r) = \sum_{\kappa} C_{\kappa} h_1^{(1)}(\kappa r) \quad (5.4.15)$$

où la somme, sur les fréquences spatiales κ , parcourt le plan complexe et peut même être une sommation continue. Lorsque κ comporte une partie imaginaire finie, la fonction $h_1^{(1)}(\kappa r)$ est amortie pour les grands rayons. En revanche, si certaines fréquences κ sont réelles, alors φ_R décroît comme un sinus cardinal pour $r \rightarrow \infty$, le comportement prédominant dans le potentiel induit est alors sa composante retardée.

Lorsque l'auto-cohérence entre le potentiel induit et la densité induite a été obtenue, on peut s'attendre à ce que l'écriture (5.4.15) soit assez simple, avec une sommation restreinte à quelques modes discrets $\kappa(\omega)$, susceptibles de se propager dans le plasma. A l'opposé, en cours d'itération, les valeurs d'essai choisies pour φ_{ind} sont quelconques. La décomposition de φ_R selon l'équation (5.4.15) peut alors s'avérer complexe, car peu adaptée.

Evaluation numérique

Au regard des deux précédents points, pour déterminer I_∞ , il s'agit de déterminer le comportement asymptotique de la fonction induite homogène g_i , de la fonction d'équilibre P_0 et du potentiel induit, puis d'évaluer plusieurs intégrales du type :

$$I_{f,g}^{dip} = \int_{r_\infty}^{\infty} dr' f_{l_1}(k_1 r') g_{l_0}(k_0 r') \quad (5.4.16)$$

$$I_{f,g}^{\kappa} = \int_{r_\infty}^{\infty} dr' r'^2 f_{l_1}(k_1 r') g_{l_0}(k_0 r') h_1^{(1)}(\kappa r') \quad (5.4.17)$$

où I^{dip} et I^{κ} correspondent respectivement au terme dipolaire et au terme retardé dans le potentiel induit, et où f_{l_1} et g_{l_0} sont une des fonctions de Bessel sphériques, correspondant respectivement à g_i et à P_0 .

Dans la littérature mathématique (voir, par exemple, [Watson 95, Olver 10]), les formules analytiques se rapprochant des intégrales (5.4.16, 5.4.17) sont des intégrales de produits de fonctions de Bessel, effectuées sur $[0, \infty]$. A cause de l'inclusion de l'origine dans le domaine d'intégration, ces formules s'accompagnent d'une restriction sur le choix des fonctions de Bessel, due à la condition d'intégrabilité de l'intégrande pour $r \rightarrow 0$. Ainsi, ces intégrales impliquent principalement des fonctions de Bessel j , qui sont les seules à être finies et intégrables pour $r \rightarrow 0$. Les autres fonctions y , $h^{(1)}$, k , interviennent en association avec j , et avec une contrainte sur la somme des moments orbitaux (les ordres des fonctions), afin de respecter la condition d'intégrabilité. Ainsi, on ne relève pas de formules analytiques correspondant aux intégrales $I_{h,y}^{dip}$ et $I_{k,y}^{dip}$, qui impliquent uniquement deux fonctions divergentes au niveau de l'origine, et qui ne peuvent donc être effectuées que sur un intervalle $[a, \infty]$, $a > 0$.

Sur la plan numérique, l'évaluation d'intégrales oscillantes pour une région d'intégration infinie est un domaine en soi, qui connaît encore des développements récents (cf. par exemple [Lucas 95,

Blakemore 76, Squire 70]). Les méthodes proposées tentent d'évaluer ces intégrales oscillantes, avec un coût numérique réduit. Néanmoins, la mise en place de ces méthodes peut être assez longue et complexe, de plus, elles ne sont pas optimisées pour notre problème.

Nous avons donc choisi, pour l'instant, d'évaluer directement les intégrales (5.4.16, 5.4.17) en prolongeant la grille numérique au-delà de r_∞ . La taille de la nouvelle grille $[r_\infty, r_{max}]$ et sa résolution Δr , sont alors déterminées en fonction de la distance d'amortissement de l'intégrande et de l'échelle de ses variations spatiales. On détaille les modalités de ce calcul dans l'annexe sec. C.

Même si cette approche directe est plus coûteuse numériquement, le calcul des intégrales (5.4.16, 5.4.17) n'a besoin d'être effectué qu'une seule fois. En effet, au cours des itérations, seuls les coefficients exprimant les comportements asymptotiques changent, la nature des fonctions impliquées reste inchangée. L'intégrale I_∞ est donc obtenue à partir des intégrales (5.4.16, 5.4.17), calculées une seule fois, et des coefficients asymptotiques, par exemple, le dipôle p_ω , évalués à chaque itération.

5.5 Bilan comparatif des méthodes de Green et de Sternheimer

Nous revenons ici sur les deux méthodes permettant d'intégrer l'équation de Schrödinger inhomogène (5.2.2), en discutant notre préférence pour la méthode de Green, plutôt que la méthode de Sternheimer, pour effectuer cette intégration. Ces deux approches nécessitent le calcul d'une solution homogène g_o , intégrée depuis la limite $r \rightarrow 0$, vers l'extérieur, et d'une solution homogène g_i , intégrée depuis une position radiale éloignée, vers l'intérieur. Les conditions limites, imposées à ces deux fonctions homogènes, dépendent des principes physiques et sont donc communes dans les deux méthodes (cf. sec. 5.2.1).

Pour la méthode de Sternheimer, il est nécessaire de calculer, en plus, deux solutions particulières F_o et F_i . La condition imposée à la fonction F_o pour $r \rightarrow 0$ dépend de la forme du terme source et de la transition considérée. Lorsque l'on considère différents comportements pour le potentiel atomique V , par exemple, en raison de l'emploi du changement de variable (sec. 4.5), il faut évaluer l'expression de $F_o(r \rightarrow 0)$ dans chacun des différents cas. De plus, comme nous l'avons vu (sec. 5.3.2), le développement de $F_o(r \rightarrow 0)$, en terme de développement en série, ne pourrait pas forcément être effectué pour un autre changement de variable que celui de la section 4.5. Concernant la condition à imposer à F_i , au bord de la fenêtre numérique $r \approx r_\infty$, celle-ci est incertaine, en particulier, pour les transitions au départ d'une orbitale du continuum. La difficulté provient du fait que l'on cherche à obtenir une solution particulière pour $r = r_\infty$, alors que la forme asymptotique n'est rigoureusement connue que dans la limite $r \rightarrow \infty$.

Pour la méthode de Green, il s'agit d'évaluer plusieurs intégrales faisant intervenir les solutions homogènes g_o ou g_i , et le terme source de l'équation de Schrödinger inhomogène. Ici, la difficulté provient du domaine d'intégration $[r_\infty, \infty]$, infini, d'une de ces intégrales : I_∞ . Il faut alors pourvoir évaluer à l'intérieur de la région numérique, $r \in [0, r_\infty]$, le comportement asymptotique du potentiel φ_{ind} . Dans le cas où la composante retardée du potentiel induit φ_R est évanescence, le potentiel induit est de type dipolaire pour les grands rayons ; l'évaluation des intégrales I_∞ , est alors parfaitement réalisable. La détermination d'une fonction induite P_{1i} par la méthode de Green est alors fiable, contrairement à la méthode de Sternheimer.

En ce qui concerne l'efficacité numérique, dans la recherche de la réponse auto-cohérente, différents potentiels induits d'essai sont testés au cours des itérations. Pour chaque potentiel

d'essai, la méthode de Sternheimer doit recalculer les solutions particulières F_o et F_i , ce qui est effectué grâce au schéma de Numerov, peu coûteux et précis. Pour la méthode de Green, il s'agit de réévaluer l'équivalent de deux intégrales sur toute la région numérique $[0, r_\infty]$. Ces intégrales sont effectuées à l'aide de schémas numériques peu coûteux et précis (selon les besoins : méthode des trapèzes, de Simpson,... cf. par exemple [Atkinson 78, Burden 04]). Les méthodes de Green et de Sternheimer sont alors équivalentes en terme de temps de calcul.

5.5.1 Nouvelle condition asymptotique pour la méthode de Sternheimer

Dans la méthode de Sternheimer, la méconnaissance du comportement de la solution particulière F_i , pour $r \approx r_\infty$, constitue un obstacle majeur. Ce problème est contourné par la méthode de Green, en construisant la fonction de Green à l'aide des conditions rigoureusement vérifiées à la limite $r \rightarrow \infty$, ce qui est rendu possible par la rapide décroissance du potentiel atomique V . La forme asymptotique pour l'équation de Schrödinger sans terme source est alors atteinte avant $r \approx r_\infty$. Dès lors, la limite imposée à la fonction homogène g_i pour $r \approx r_\infty$, correspond à la limite $r \rightarrow \infty$.

Pour chercher à déterminer quelle condition limite devrait être appliquée à une solution particulière F_i , dans la méthode de Sternheimer, on peut tenter de se servir de l'expression de la fonction induite P_1 , dans l'approche de Green. A partir de l'équation (5.4.12), on obtient au voisinage immédiat du bord de la fenêtre numérique, en $r_\infty - h_r$:

$$P_1(r_\infty - h_r) = \frac{g_i(r_\infty - h_r)}{\mathcal{W}} \left[\int_0^{r_\infty} dr' g_o(r') s(r') - \int_{r_\infty - h_r}^{r_\infty} dr' g_o(r') s(r') \right] + \frac{g_o(r_\infty - h_r)}{\mathcal{W}} \left[\int_{r_\infty - h_r}^{r_\infty} dr' g_i(r') s(r') + I_\infty \right] \quad (5.5.1)$$

Pour les deux intégrales ayant pour domaine d'intégration $[r_\infty - h_r, r_\infty]$, en effectuant un développement de Taylor de l'intégrande $g_{o/i}s$, en $r_\infty - h_r$, on obtient :

$$\int_{r_\infty - h_r}^{r_\infty} dr' (g_{o/i}s)(r') = \sum_{n=0}^N \frac{h_r^{n+1}}{(n+1)!} (g_{o/i}s)^{(n)} \Big|_{r_\infty - h_r} + \mathcal{O}(h_r^{N+2}) \quad (5.5.2)$$

En additionnant la contribution de ces deux intégrales, et en limitant le développement à l'ordre $N = 1$, on trouve :

$$P_1(r_\infty - h_r) = \frac{g_i(r_\infty - h_r)}{\mathcal{W}} \int_0^{r_\infty} dr' g_o(r') s(r') + \frac{g_o(r_\infty - h_r)}{\mathcal{W}} I_\infty + \frac{h_r^2}{2} s(r_\infty - h_r) + \mathcal{O}(h_r^3) \quad (5.5.3)$$

Pour les grands rayons, puisqu'une autre solution particulière peut être obtenue en ajoutant à P_1 une composante homogène proportionnelle à g_i , on en déduit alors l'écriture la plus simple pour une solution particulière :

$$F_i(r_\infty - h_r) = \frac{I_\infty}{\mathcal{W}} g_o(r_\infty - h_r) + \frac{h_r^2}{2} s(r_\infty - h_r) + \mathcal{O}(h_r^3) \quad (5.5.4)$$

En choisissant, par exemple, $h_r = 0$ et $h_r = \Delta r$, ce qui correspond aux deux plus grands rayons de la grille radiale, la formule précédente donne les deux premières valeurs de $F_i(r)$, permettant alors de commencer l'intégration de F_i avec le schéma de Numerov. On pourra noter, que la

solution F_i de l'équation (5.5.4) est indépendante du choix de la fonction homogène g_i . En effet, l'influence de l'amplitude de la fonction homogène g_i disparaît dans le ratio $I_\infty \{g_i\} / \mathcal{W} \{g_i\}$.

Une fois F_i calculée on peut ensuite appliquer la méthode (sec. 5.3.3) pour déterminer les fonctions P_1 liées. Pour les fonctions P_1 d'énergie $E_1 > 0$, en l'absence d'instabilité numérique dans la direction d'intégration extérieure, on peut utiliser directement les premiers points calculés avec la formule (5.5.3), et chercher à raccorder $F_o + ag_o$ sur ces points.

L'équation (5.5.4) met en évidence la difficulté que nous avons rencontrée pour déterminer le comportement de la solution particulière F_i , pour les grands rayons. En effet, pour les grands rayons, le comportement de F_i est directement relié à l'intégrale impropre I_∞ , pour laquelle il n'existe pas de formule analytique. Si le calcul de F_i pour $r \approx r_\infty$ était facile, alors le calcul des intégrales avec un domaine d'intégration infini, et un intégrande oscillant, le serait également.

Les formules (5.5.3, 5.5.4) sont issues d'un développement de Taylor, tronqué au premier ordre, et ne sont donc pas aussi précises que la formule originale (5.4.12), de la méthode de Green. Or, une mauvaise détermination des fonctions induites se répercute dans le calcul de la densité induite. Dès lors, la réponse auto-cohérente, obtenue en fin de convergence, peut être entachée d'erreur, voire, peut ne pas être obtenue du tout, si les perturbations dans la densité induite sont trop importantes. En conclusion, il est quand même préférable d'utiliser la méthode de Green pour obtenir la meilleure précision possible dans le calcul des fonctions induites P_1 .

5.6 Calcul de la densité induite : intégration du continuum

Une fois que l'équation de Schrödinger inhomogène a été résolue, pour chaque transition autorisée, on obtient un ensemble de fonctions induites $\{P_{1i}\}$. Il s'agit alors de construire la densité induite δn à partir de ces fonctions induites et des orbitales d'équilibre. La dérivation de la densité induite a été présentée au chapitre 4, on rappelle ici l'expression de sa composante δn^Δ , correspondant aux fonctions induites obtenues par intégration numérique :

$$4\pi r^2 \delta n^\Delta(r) = 2 \sum_{i/\text{lié}} f_i P_{0i}(r) \sum_l \left(P_{1i,l}^+(r) + P_{1i,l}^{-*}(r) \right) [(l_{0i} + 1) \delta_{l,l_{0i}+1} + (l_{0i}) \delta_{l,l_{0i}-1}] \\ + 2 \sum_{l_0=0}^{\infty} \int dE_0 f_{E_0} P_{0,E_0,l_0}(r) \sum_l \left(P_{1,E_0,l}^+(r) + P_{1,E_0,l}^{-*}(r) \right) [(l_0 + 1) \delta_{l,l_0+1} + (l_0) \delta_{l,l_0-1}] \quad (5.6.1)$$

avec, pour rappel, la notation $P_1^+ = P_{1,E_0+\hbar\omega}$ et $P_1^- = P_{1,E_0-\hbar\omega}$, et où $i = \{E_0, l_0\}$. Pour obtenir la densité dynamique complète δn , il est nécessaire d'ajouter la composante analytique δn^0 , provenant des états auxquels on applique le changement de variable (sec. 4.5.2), c'est-à-dire, au moins les états du continuum :

$$4\pi r^2 \delta n^0(r) = \frac{e\mathcal{E}_{ex}}{m\omega^2} \frac{\partial}{\partial r} n_{0,var}(r) \quad (5.6.2)$$

$$n_{0,var}(r) = 2 \sum_{i/\text{lié},var} f_i (2l_{0i} + 1) |P_{0i}|^2 + n_0^f(r) \quad (5.6.3)$$

Avec n_0^f (free) la densité électronique correspondant au continuum.

Dans la formule (5.6.1), nous distinguons la réponse dynamique des états liés de la réponse des états du continuum, ces deux contributions ne nécessitant pas le même traitement. Pour les

états liés, la sommation est effectuée uniquement sur un nombre discret de niveaux liés, de plus, le potentiel atomique V étant localisé, le nombre de niveaux liés est même fini. Le nombre de fonctions induites est alors également fini, et il suffit d'additionner les différentes contributions pour obtenir rapidement la densité induite correspondante.

Pour les fonctions du continuum le problème est nettement plus complexe : il existe une infinité de niveaux correspondant à $l_{0i} \in \mathbb{N}$ et $E_{0i} \in [0, \infty]$. La sommation, finie dans le cas des états liés, devient alors une intégrale sur l'énergie, qu'il s'agit d'évaluer.

Tout d'abord il n'est possible de calculer qu'un nombre fini de fonctions d'équilibre du continuum, et leurs fonctions induites. Il faut échantillonner le continuum en énergie, de manière suffisamment fine, pour permettre d'obtenir d'abord la densité d'équilibre n_0 , puis la densité dynamique δn . Le choix de cet échantillonnage est important pour éviter une accumulation d'erreurs numériques. En effet, n_0 et δn sont obtenus en sommant des sinusoides de fréquence spatiale, k_E , différente. Lorsque cette somme est mal effectuée, un aliasing peut apparaître dans les densités n_0 et δn , en particulier, au bord de la fenêtre numérique radiale (cf. figure 5.6.1). Lorsque cet aliasing est trop conséquent le calcul auto-cohérent, à l'équilibre ou pour la réponse dynamique, peut échouer.

Une autre difficulté dans l'étude de la réponse du continuum, peut être identifiée au regard du schéma (4.7.1), résumant les différentes transitions autorisées. Dès que la fréquence du champ perturbateur ω dépasse le seuil d'ionisation d'un état lié, certains états du continuum entrent en "résonance" avec cet état lié. En pratique, cela signifie qu'au moins une des fonctions induites du continuum possède rigoureusement la même énergie et le même moment orbital que l'état d'équilibre ionisé. En conséquence, les fonctions homogènes de la méthode de Green, g_o et g_i , qui vérifient respectivement la condition limite en $r \rightarrow 0$ et en $r \rightarrow \infty$, sont identiques et égales à la fonction P_0 de l'orbitale liée :

$$\{E_0 < 0, l_0\} = \{E_1 - \hbar\omega, l_1\} \implies g_o = g_i = P_0 \quad (5.6.4)$$

Le Wronskien $\mathcal{W}\{g_o, g_i\}$ intervenant dans la méthode de Green s'annule alors, ne permettant plus de déterminer la fonction induite P_1^- pour les fonctions du continuum : $\{E_{0i} + \hbar\omega > 0, l_{0i} \pm 1 > 0\} / i \in \text{lié}$.

5.6.1 Echantillonnage du continuum à l'équilibre

Avant d'aborder la condition d'échantillonnage en énergie du continuum pour l'étude de la réponse dynamique, nous revenons sur l'échantillonnage effectué à l'équilibre, pour déterminer la densité électronique n_0^f correspondant au continuum :

$$4\pi r^2 n_0^f(r) = 2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{\infty} dE f_E |P_{E,l}(r)|^2 \quad (5.6.5)$$

où l'intégration en énergie doit être effectuée, en principe, pour chaque moment orbital $l \in \mathbb{N}$. En pratique, la contribution des moments orbitaux les plus élevés est négligeable.

Dans la référence [Blenski 95], une décomposition est proposée pour réduire le nombre de moments l à considérer, en faisant intervenir les fonctions d'onde de l'ordre (0), pour lesquelles $V = 0$, on obtient :

$$4\pi r^2 n_0^f(r) = 2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{\infty} dE f_E \left(|P_{E,l}(r)|^2 - |P_{E,l}^{(0)}(r)|^2 \right) + 2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{\infty} dE f_E |P_{E,l}^{(0)}(r)|^2 \quad (5.6.6)$$

Loin de l'ion central, les fonctions d'onde s'écrivent en terme de fonction de Bessel et de sinusoides déphasées (cf. 5.1.19, 5.1.20), avec $\phi_{E,l}^{(0)} = 0$ pour les ondes planes. Pour l'ordre (1), le déphasage $\phi_{E,l}$ tend vers 0 pour les valeurs élevées du moment l ou de l'énergie E . Ainsi, la première intégrale peut être évaluée pour un nombre assez restreint de moments orbitaux, typiquement $l \leq 10$, et avec une troncature en énergie. La seconde intégrale dans (5.6.6) peut être évaluée à l'aire de la relation sur les fonctions de Bessel :

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(z) = 1 \quad (5.6.7)$$

et vaut $4\pi r^2 n_0^{(0)}(r)$.

Pour évaluer la première intégrale dans (5.6.6) il faut d'une part, déterminer le domaine d'intégration $E \in [0, E_\infty]$, et d'autre part, échantillonner cet intervalle en énergie ΔE . Loin de l'ion central, les fonctions d'ondes vérifient (cf. 5.1.20) :

$$P_{E,l}(r \rightarrow \infty) = A_E \sin\left(k_E r - l\frac{\pi}{2} + \phi_{E,l}\right) \quad (5.6.8)$$

deux fonctions proches en énergie finissent donc par diverger de plus de 2π , au niveau de l'argument du sinus, pour peu que l'on choisisse un rayon r suffisamment grand. On établit alors la condition d'échantillonnage en énergie, en imposant le déphasage maximal $\delta\phi_{max}$ toléré pour $r = r_\infty$, entre deux fonctions consécutives en énergie $P_{E,l}$ et $P_{E+\Delta E,l}$. Ce déphasage vise à garantir un nombre minimum de points par période $N_{2\pi}$:

$$\delta\phi_{max} = \frac{2\pi}{N_{2\pi}} \quad (5.6.9)$$

En négligeant tout d'abord les variations du déphasage asymptotique, $\phi_{E,l}$, propre à chaque fonction d'onde, la densité (5.6.5) est obtenue pour les grands rayons en additionnant des fonctions $|P_{E,l}(r)|^2$, semblables à $\sin(2k_E r)$. L'écart en énergie permettant de respecter le déphasage maximal est alors donné en terme de fréquence spatiale, k_E , par :

$$\delta\phi_{max} = [2k_{E+\Delta E} - 2k_E] r_\infty \quad (5.6.10)$$

Si l'on construit le maillage en énergie $E(k)$ de manière à rendre constante, entre deux énergies consécutives, la différence $k_{E+\Delta E} - k_E = \Delta_0 k$, alors le critère de déphasage s'écrit :

$$\Delta_0 k = \frac{\delta\phi_{max}}{2r_\infty} \quad \forall E \quad (5.6.11)$$

Ainsi, l'échantillonnage en énergie le plus approprié pour le continuum est un échantillonnage à pas constant en terme de fréquence spatiale k . On évite alors le phénomène d'aliasing lié au sous-échantillonnage et on évite également le sur-échantillonnage qui augmente le coût numérique sans améliorer la précision.

Dans l'implémentation du modèle VAAQP (cf. chap. 2 et [Piron 09, Piron 11]), l'échantillonnage du continuum à pas constant sur k est utilisé, en première approximation. Néanmoins, pour certains paramètres physiques, il s'avère que les variations du déphasage asymptotique $\phi_{E,l}$ ne sont pas négligeables pour toutes les énergies $E \in [0, E_\infty]$. Par exemple, lorsque un état lié passe dans le continuum, par ionisation par pression, le déphasage $\phi_{E,l}$ présente des variations rapides au voisinage du seuil, la condition (5.6.11) est alors insuffisante. La solution adoptée est alors d'appliquer, dans un second temps, un pas plus fin dans les plages d'énergie problématiques,

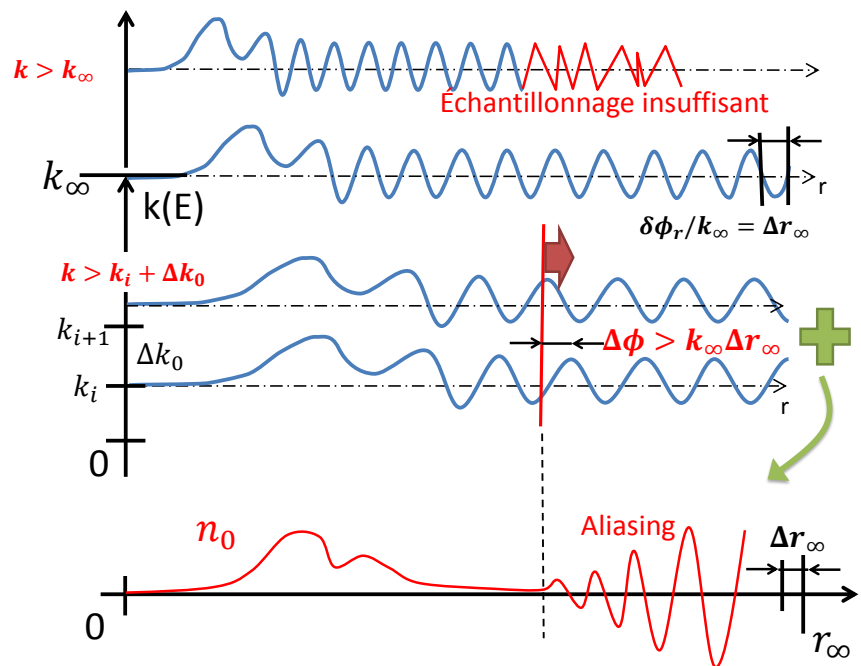


FIGURE 5.6.1 : Schéma résumant quelques contraintes dans la définition du maillage énergétique permettant l'échantillonnage du continuum à l'équilibre. D'abord, l'énergie maximale $E_\infty(k_\infty)$ est limitée par la résolution du maillage radial Δr . Ensuite, deux fonctions d'onde consécutives en énergie, ne doivent pas être trop distantes, afin que leur somme (par intégration sur l'énergie) n'incorpore pas un aliasing dans la densité, au bord de la fenêtre radiale. Le pas en énergie Δk est alors lié à la taille de la fenêtre spatiale r_∞ .

après les avoir identifiées.

Comme schématisé sur la figure (5.6.1) le maillage spatial, permettant le calcul des fonctions d'onde, et le maillage énergétique ne sont pas indépendants. La formule (5.6.11) montre que le pas énergétique $\Delta_0 k$ est lié à la taille de la fenêtre radiale r_∞ . De même, l'énergie maximale $E_\infty(k_\infty)$, du continuum échantillonné, est liée au plus grand pas utilisé dans la grille spatiale : Δr_∞ , obtenu, dans notre cas, en bord de fenêtre radiale :

$$\Delta r_\infty < \delta\phi_r / k_\infty \quad (5.6.12)$$

où $2\pi/\delta\phi_r$ doit être supérieur au nombre minimal de points par période nécessaire pour intégrer, avec la méthode de Numerov, les comportements sinusoidaux présentant les variations les plus rapides, c'est-à-dire, à l'équilibre, $\sin(k_\infty r)$.

5.6.2 Echantillonnage en énergie pour la réponse dynamique

Pour la réponse du continuum, la densité induite s'exprime à l'aide des fonctions d'équilibre et de leurs fonctions induites (cf. (5.6.1)). Pour évaluer le maillage en énergie à employer, on assimile les fonctions P_0 et P_1 à leurs formes asymptotiques, typiquement $\sin(k_0 r)$, et $\sin(k_1 r)$ ou $\exp(-k_1 r)$. On exige alors que le produit $P_0 P_1$ respecte la condition de déphasage maximal $\delta\phi_{max}$. Pour cette étude, il faut distinguer les différentes transitions possibles $E_1 = E_0 \pm \omega$ (cf. fig. 4.7.1).

Transitions vers une énergie supérieure : $E_1 = E_0 + \omega$

Dans le cas $E_1 = E_0 + \omega$, les fonctions induites P_1^+ , sont toutes d'énergies positives. Comme pour le cas à l'équilibre (sec. 5.6.1), on considère deux fonctions d'équilibre consécutives en énergie : E_0 et $E_0 + \Delta E$, correspondant en terme de fréquence spatiale, à k_0 et $k_0 + \Delta k$. Le produit $P_0 P_1^+$ introduit alors deux fréquences spatiales :

$$P_0 P_1^+ (r \rightarrow \infty) \leftrightarrow \sin(k_0 r) \sin(k_1 r) \quad (5.6.13)$$

$$\leftrightarrow \sin((k_0 + k_1) r) + \sin((k_1 - k_0) r) \quad (5.6.14)$$

une fréquence rapide $k_1 + k_0$, de type porteuse, et une fréquence lente $k_1 - k_0$, de type modulation. La condition de déphasage s'écrit alors respectivement pour ces deux fréquences :

$$[k_1(E_0 + \Delta E) \pm k_0(E_0 + \Delta E)] - [k_1(E_0) \pm k_0(E_0)] = \frac{\delta\phi_{max}}{r_\infty} \quad (5.6.15)$$

A partir de la relation entre k et E (on omet ici les facteurs \hbar et m pour ne pas alourdir l'écriture) :

$$k_0 = \sqrt{2E_0} \quad k_1 = \sqrt{2(E_0 + \omega)} \quad (5.6.16)$$

$$\begin{array}{c} E_1 = E_0 + \omega \\ \xrightarrow{\quad} \\ k_0 + \Delta k = \sqrt{2(E_0 + \Delta E)} \quad k_1 + \Delta k' = \sqrt{2(E_0 + \Delta E + \omega)} \end{array} \quad (5.6.17)$$

on peut réécrire la condition de déphasage (5.6.15) :

$$\Delta k' \pm \Delta k = \frac{\delta\phi_{max}}{r_\infty} \quad (5.6.18)$$

$$\sqrt{(k_0 + \Delta k)^2 + 2\omega} - \sqrt{k_0^2 + 2\omega} \pm \Delta k = \frac{\delta\phi_{max}}{r_\infty} \quad (5.6.19)$$

En supposant que Δk est petit devant ω , ce qui est justifié dans notre étude, puisque $\omega \geq \omega_p > 0$, on peut simplifier la différence des racines carrées intervenant dans l'équation précédente en introduisant la limite du taux d'accroissement. On obtient alors :

$$\Delta k = \frac{\delta\phi_{max}}{r_\infty} \left(\frac{k_0}{\sqrt{k_0^2 + 2\omega}} \pm 1 \right)^{-1} \quad (5.6.20)$$

La condition (5.6.20) donne le plus grand écart Δk acceptable, entre les deux fonctions d'équilibre d'énergie $E_0(k_0)$ et $E_0(k_0 + \Delta k)$, pour permettre de vérifier la condition de déphasage maximal entre les fonctions $P_0 P_1^+(E_0)$ et $P_0 P_1^+(E_0(k_0 + \Delta k))$. Il s'agit alors de comparer cette condition avec la condition d'équilibre (5.6.11) pour éventuellement adapter le maillage constant $\Delta_0 k$ du continuum à l'équilibre, en accord avec la condition la plus contraignante :

$$\Delta k = 2 \left(\frac{k_0}{\sqrt{k_0^2 + 2\omega}} \pm 1 \right)^{-1} \Delta_0 k \quad \text{pour } E_1 = E_0 + \omega \quad (5.6.21)$$

D'après la relation précédente, pour tout k_0 parcourant le continuum $\Delta k > \Delta_0 k$, la condition d'échantillonnage pour le calcul d'équilibre est donc toujours plus exigeante, que la condition pour le calcul dynamique. On peut alors directement utiliser l'échantillonnage du continuum à l'équilibre pour traiter les transitions $E_1 = E_0 + \omega$, sans risquer d'introduire un aliasing dans la densité induite.

A la limite des hautes énergies, $k_0 \rightarrow \infty$, la contribution de ω à l'énergie de la fonction induite devient négligeable. Comme on pouvait s'y attendre, la relation (5.6.21) donne alors respectivement, $\Delta k \approx \Delta_0 k$ pour la fréquence de type porteuse (signe + dans (5.6.21)) et $\Delta k \rightarrow \infty$ pour la fréquence de type modulation (signe -).

Transitions vers une énergie inférieure : $E_1 = E_0 - \omega$

Pour le cas $E_1 = E_0 - \omega$, les fonctions induites P_1^- , correspondant aux orbitales d'énergie $0 < E_0 < \omega$, ont une énergie E_1 négative (cf. schéma 4.7.1). Pour les grands rayons, ces fonctions sont exponentiellement amorties et donc non oscillantes. La condition d'échantillonnage en énergie de $P_0 P_1^-$ s'établit alors uniquement en considérant la fonction d'équilibre, d'où :

$$\Delta k = \frac{\delta\phi_{max}}{r_\infty} = 2\Delta_0 k \quad \text{pour } E_1 = E_0 - \omega < 0 \quad (5.6.22)$$

De nouveau la condition obtenue est moins exigeante que la condition d'équilibre, on peut donc également utiliser le maillage d'équilibre. D'après la formule précédente il est même possible de ne garder qu'une maille sur deux, à condition qu'il n'y ait pas de résonance pour ϕ_{E_0, l_0} , sans perdre pour autant en précision.

Pour $E_0 > \omega$ les fonctions induites sont d'énergies positives. Il suffit alors de reprendre la dérivation effectuée pour le cas $E_1 = E_0 + \omega$, en remplaçant ω par $-\omega$ dans les calculs. A la fin, on aboutit à :

$$\Delta k = 2 \left(\frac{k_0}{\sqrt{k_0^2 - 2\omega}} \pm 1 \right)^{-1} \Delta_0 k \quad \text{pour } E_1 = E_0 - \omega > 0 \quad (5.6.23)$$

Dans ce cas précis, la relation précédente montre que pour les fonctions induites d'énergie proche du seuil, on a $\Delta k \ll \Delta_0 k$. Cela signifie que le respect du déphasage maximal $\delta\phi_{max}$ entre les

fonctions $P_0P_1^- (E_0 \approx \omega^+)$ et $P_0P_1^- (E_0 \approx (k_0(\omega^+) + \Delta k))$ n'est pas réalisé si on utilise pour Δk la valeur du maillage du continuum à l'équilibre $\Delta_0 k$.

Il est alors nécessaire de raffiner le maillage d'équilibre, en calculant de nouvelles fonctions P_0 pour des énergies intermédiaires, de manière à satisfaire la condition (5.6.23). Sans cette précaution le calcul de l'intégrale $\int dE_0 P_0P_1^- (E_0)$ par discrétisation est entaché d'erreurs, et on retrouve alors par suite un aliasing très prononcé lors du calcul de la densité induite.

En accord avec la formule (5.6.23), au voisinage du seuil, pour $k_0^2 \approx 2\omega$, on obtient $\Delta k \approx 0\Delta_0 k$. Le maillage en énergie à utiliser doit alors être, en principe, infiniment fin pour $E_0 \rightarrow \omega^+$. Néanmoins, il faut nuancer cette conclusion en rappelant que la formule (5.6.23), tout comme la formule (5.6.21), est obtenue en introduisant un taux d'accroissement pour simplifier la différence des racines carrées (5.6.19). Or, dans le cas $E_1 = E_0 - \omega$ avec $E_0 \rightarrow \omega^+$, le terme $k_0^2 - 2\omega$ est de l'ordre de Δk . Ce dernier ne peut alors plus être vu comme un infinitésimal permettant d'introduire le taux d'accroissement. En effectuant le calcul, sans introduire le taux d'accroissement précédent, on trouve :

$$\Delta k|_{k_1 \rightarrow 0^+} = \frac{2(\Delta_0 k)^2}{k_0} \quad (5.6.24)$$

qui est bien fini au niveau du seuil, comme on pouvait s'y attendre.

Nous illustrons notre discussion de cette section sur la figure 5.6.2. Pour les deux types de transitions $E_1 = E_0 \pm \omega$, on reporte sur cette figure, la répercussion de l'utilisation d'un écart en énergie égale à $\Delta_0 k$ pour les orbitales de l'équilibre, sur l'écart $\Delta k(k_0, \Delta_0 k)$ entre les fonctions induites correspondantes. Pour les transitions $E_1 = E_0 - \omega$, on obtient $\Delta k < \Delta_0 k$, il est alors nécessaire de réduire l'écart en énergie entre les fonctions de l'équilibre $P_0(E_0)$, $P_0(E_0 + \Delta E)$ afin de limiter le déphasage entre les fonctions induites correspondantes $P_1(E_1)$ et $P_1(E_1 + \Delta E)$.

5.6.3 Améliorations : perspectives

Le traitement du continuum tel que nous l'avons présenté dans la section précédente est la méthode la plus rapide à mettre en place. Après avoir défini une grille radiale et un maillage en énergie, les différentes orbitales et leurs fonctions induites sont intégrées spatialement. La densité à l'équilibre et la densité induite s'obtiennent ensuite en intégrant sur l'énergie les différentes contributions issues de ces orbitales. Néanmoins, cette approche est sujette à quelques limitations.

Tout d'abord, les fonctions P_0 et P_1 sont limitées en énergie par la condition d'échantillonnage de la grille radiale $\Delta r < \delta\phi_r/k_\infty$. Cette limite en énergie pose problème pour les fonctions induites, dans les transitions $E_1 = E_0 + \omega$, en effet, l'énergie induite E_1 est alors supérieure à la limite énergétique E_∞ , correspondant aux orbitales à l'équilibre. Pour pouvoir calculer les fonctions P_1 , il faut donc prévoir un maillage radial plus fin que celui de l'équilibre : $\Delta r < \delta\phi_r/k(E_\infty + \hbar\omega)$. Cependant, la condition précédente implique nécessairement un choix restreint sur les fréquences ω du champ extérieur.

Pour le maillage en énergie, à Δk constant, au regard de la condition sur les fonctions d'onde d'équilibre : $\Delta k < \delta\phi_{max}/r_\infty$, on constate qu'à E_∞ fixé, le nombre de points à utiliser est proportionnel à la taille de la fenêtre radiale. Dans la mesure où nous utilisons une grande fenêtre radiale, pour permettre aux comportements asymptotiques de s'installer, le nombre de fonctions d'onde à calculer est important (typiquement plusieurs milliers pour tout le continuum).

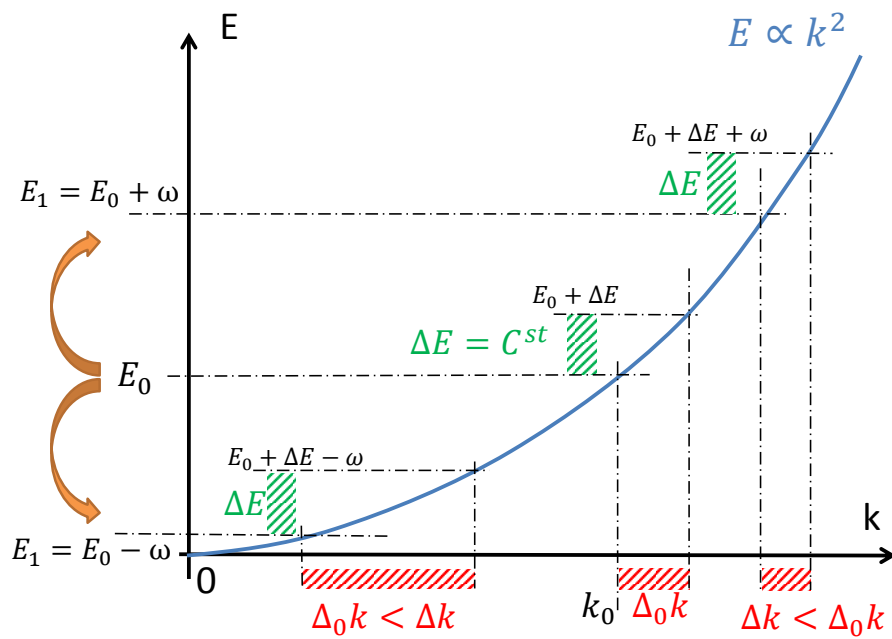


FIGURE 5.6.2 : Evolution des fréquences spatiales k des fonctions induites correspondant à deux fonctions d'équilibre consécutives en énergie $\{E_0, E_0 + \Delta E\}$. Pour les deux types de transitions : $E_1 = E_0 \pm \omega$, l'écart en énergie entre les fonctions induites reste égale à ΔE , mais l'écart en fréquence Δk varie en fonction du type de transition considérée. Pour les transitions $E_1 = E_0 + \omega$, $\Delta k < \Delta_0 k$, le désaccord de phase entre $P_1^+(E_0)$ et $P_1^+(E_0 + \Delta E)$ est plus faible que pour les fonctions d'équilibre. Pour la transition $E_1 = E_0 - \omega$, $\Delta k > \Delta_0 k$, le désaccord de phase entre $P_1^-(E_0)$ et $P_1^-(E_0 + \Delta E)$ est plus important que pour les fonctions d'équilibre. Dans ce cas, il n'est alors plus possible de se contenter du maillage du continuum issu du calcul de l'équilibre.

Approche phase-amplitude

Dans certains codes atomiques, le calcul des fonctions d'onde du continuum est effectué au moyen de leur représentation phase-amplitude : $P_0(r) = A_E(r) \sin(k_E r + \phi_E(r))$. Il s'agit alors d'intégrer l'amplitude $A_E(r)$ et la phase $\phi_E(r)$, qui ont l'avantage d'être lentement variables et non oscillantes. Il devient alors possible d'utiliser un maillage radial moins exigeant, comme montré dans la référence [Bar-Shalom 96], le gain numérique peut être considérable, en comparaison d'une intégration numérique directe avec le schéma de Numerov.

On peut alors, par exemple, envisager de considérer une fenêtre numérique r_∞ plus grande, et une limite énergétique $E_\infty + \omega$ plus élevée, ce qui permettrait d'étudier la réponse atomique sur une gamme de fréquence plus étendue. La perspective d'augmentation de r_∞ est potentiellement intéressante pour notre étude de réponse dynamique, où une difficulté importante provient du comportement de potentiel induit dans la limite des grands rayons.

Néanmoins la mise en place d'une méthode phase-amplitude n'est pas aisée, ceci, à cause de la résolution des équations phase-amplitude, qui n'est pas aussi stable que la résolution de l'équation de Schrödinger. En particulier, l'équation différentielle régissant l'évolution de la phase est non-linéaire (cf. [Bar-Shalom 96, Piron 09]) :

$$A_E''(r) + k^2(r) A_E(r) - \frac{\Theta^2}{A_E^3(r)} = 0 \quad (5.6.25)$$

$$\phi_E'(r) = -\frac{\Theta}{A_E^2(r)} \quad (5.6.26)$$

où Θ est une constante et avec $k^2(r) = 2m(E + V(r))/\hbar^2 - l_0(l_0 + 1)/r^2$. Dans le cadre de la réponse dynamique du continuum il y a encore deux limitations importantes à l'implémentation d'une telle méthode.

Tout d'abord, les méthodes phase-amplitude de la littérature ont été développées pour calculer les fonctions d'équilibre du continuum. Dans le cas de la réponse dynamique, la première difficulté consiste donc à généraliser ces méthodes en tenant compte du terme source.

La seconde difficulté, provient de la réponse du continuum qui introduit des comportements complexes dans le potentiel induit. Comme nous avons pu le voir avec la méthode de Sternheimer (sec. 5.3.4) le comportement asymptotique des fonctions induites est alors inconnu. Le choix de la forme à adopter pour une décomposition phase-amplitude est alors problématique.

En conclusion, bien qu'une approche de type phase-amplitude apparaisse nettement souhaitable à terme, pour notre étude de réponse dynamique du continuum, sa mise en place nécessite probablement des développements très importants. Nous n'avons donc pas pu retenir cette option, pour l'instant.

5.6.4 Résonances libre→lié

Une fois que le continuum a été correctement échantillonné en énergie, il s'agit de calculer les différentes fonctions induites P_1 , puis, la densité induite n_1 est alors obtenue en intégrant sur l'énergie les différentes contributions de ces fonctions, selon la formule (5.6.1). Néanmoins, cette intégration sur l'énergie ne peut pas toujours être effectuée directement.

Dans le cas où la fréquence du champ perturbateur, ω , est supérieure au seuil d'ionisation d'un état lié $P_b(E_b, l_b)$, une transition lié→libre est possible. Symétriquement, cela signifie que parmi le continuum de transition libre→lié, il existe une fonction induite, $P_1^-(E_b, l_b)$, qui possède,

en théorie, la même énergie et le même moment orbital que l'état lié $P_b(E_b, l_b)$, l'orbitale du continuum correspondant à la fonction induite est alors $P_0(E_b + \omega, l_c = l_b \pm 1)$.

Dans la suite, nous désignerons ce phénomène comme étant une "résonance", la situation correspondante est illustrée sur la figure 5.6.3. Lorsque ω est supérieur au seuil d'ionisation d'un état lié, une seule résonance intervient dans le cas d'un état s , et deux résonances interviennent dans les autres cas, correspondant aux deux valeurs possibles $l_c = l_b \pm 1$.

Lorsque l'énergie d'une fonction induite est de plus en plus proche d'une résonance, avec $E_1 = E_0 - \omega$, les solutions homogènes g_o et g_i qui vérifient respectivement la condition limite pour $r \rightarrow 0$, et pour $r \rightarrow \infty$, deviennent de plus en plus similaires. Dans le cas extrême, où l'on considère l'énergie de la résonance, $E_1 = E_b$, les deux fonctions g_o et g_i , sont identiques à l'orbitale liée P_b , à un facteur multiplicatif près :

$$g_o(E_1, r) \propto g_i(E_1, r) \propto P_b(r) \quad \text{avec } E_1 = E_b \quad (5.6.27)$$

Dès lors, si l'on tente de calculer la fonction induite $P_1^-(E_b, l_b)$, au niveau de la résonance, on trouve pour le Wronskien $\mathcal{W}\{g_o, g_i\} = 0$. Il n'est alors plus possible d'appliquer la méthode de Green (sec. 5.4) et de déterminer la fonction induite. De même pour la méthode de Sternheimer, le système linéaire (5.3.11) devient non inversible, et cette méthode ne peut pas davantage être appliquée.

En fait, la fonction induite résonnante $P_1^-(E_b, l_b)$ n'est pas une fonction, mais une distribution. En effet, de part et d'autre de la résonance les fonctions homogènes g_o et g_i évoluent peu, alors que dans le même temps, le Wronskien s'annule pour la résonance. En conséquence, d'après la formule (5.4.6), les fonctions induites $P_1^-(E_1, l_b)$ divergent en amplitude pour $E_1 \rightarrow E_b$.

De plus, pour les situations que nous avons étudiées, nous avons pu noter que le Wronskien changeait de signe de part et d'autre de la résonance (cf. figure 5.6.3). Les fonctions $P_1^-(E_b + \delta_E, l_b)$ et $P_1^-(E_b - \delta_E, l_b)$ sont alors de signe opposé, et divergentes en amplitude pour $\delta_E \rightarrow 0$. Il n'est alors pas même possible de construire $P_1^-(E_b, l_b)$ comme la limite d'une suite de fonctions.

Réexpression de la densité induite avec la fonction de Green

Dans la mesure où les fonctions induites divergent en amplitude, de part et d'autre de la résonance, il n'est pas possible de calculer directement, à l'aide de la relation issue de la formule (5.6.1), la densité induite, δn_{res} , correspondant à une portion de continuum encadrant la résonance, $E_{01} < \epsilon_b + \omega < E_{02}$:

$$4\pi r^2 \delta n_{res}(r) = 2 \max(l_1, l_0) \int_{E_1}^{E_2} dE f_E P_0(r, E) P_1^*(r, E - \omega) \quad (5.6.28)$$

Il est alors nécessaire d'évaluer cette contribution à la densité induite par une autre approche, permettant de ne pas recourir au calcul de la fonction induite P_1 .

Pour cela, on peut chercher à réexprimer la fonction induite $P_1^*(r, E - \omega)$, directement à l'aide de la fonction de Green retardée G_R (4.4.2) de l'équation de Schrödinger. On rappelle tout d'abord l'expression de la fonction induite ψ_1 (4.4.9) en fonction de G_R , dont on rappelle également la représentation spectrale :

$$\psi_{1i}^-(\mathbf{r}, \omega) = e \int d\mathbf{r}' G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{0i} - \hbar\omega) \psi_{0i}(\mathbf{r}') \varphi^*(\mathbf{r}', \omega) \quad (5.6.29)$$

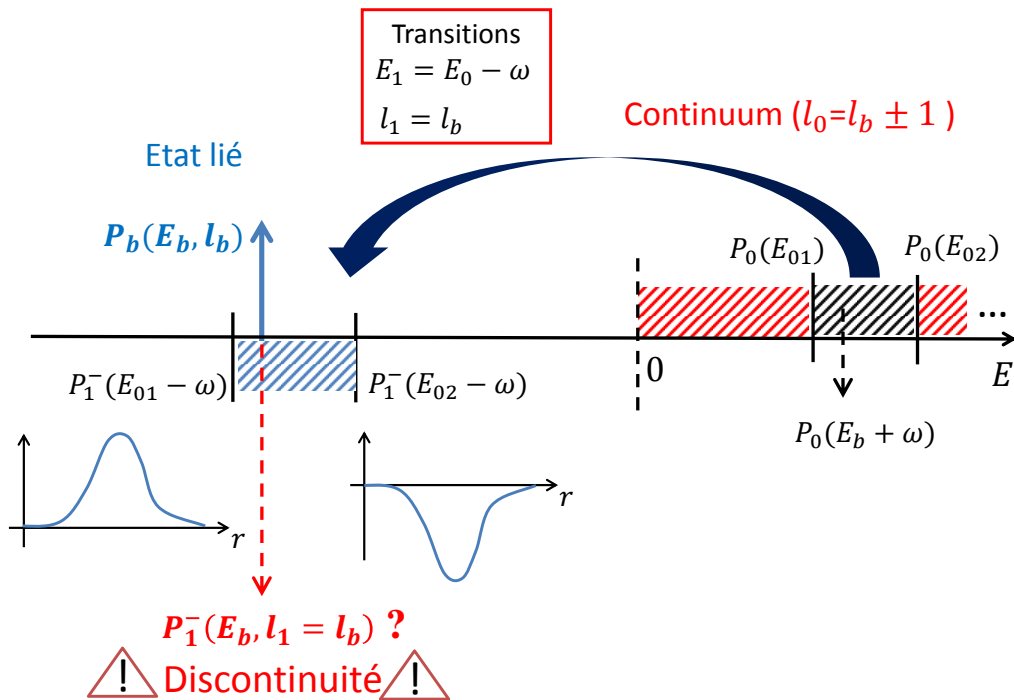


FIGURE 5.6.3 : Schéma d'une résonance libre→lié. Une fonction induite du continuum $P_1^-(E_1 = E_b, l_1 = l_b)$ possède les mêmes nombres caractéristiques qu'une orbitale liée $P_b(E_b, l_b)$ et ne peut alors pas être calculée par les méthodes de Green et de Sternheimer. De plus, De part et d'autre de cette "résonance", les fonctions induites sont de signe opposé, et divergentes en amplitude à proximité de la résonance. La contribution à la densité induite de la petite portion de continuum entourant la résonance est alors non négligeable, mais ne peut pas être évaluée directement.

$$G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_i \frac{\psi_{0i}(\mathbf{r}) \psi_{0i}(\mathbf{r}')^*}{E_{0i} - (E + i\delta)} \quad (5.6.30)$$

Dans le cas d'un atome-moyen dans un plasma, le système à l'équilibre est à symétrie sphérique, la fonction de Green admet alors la décomposition :

$$G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_{l,m} Y_m^l(\mathbf{e}_r) Y_m^l(\mathbf{e}_{r'}) G_{R,l}(r, r', E) \quad (5.6.31)$$

$$G_{R,l}(r, r', E) = \frac{1}{rr'} \sum_{i/l} \frac{P_{0i}(r) P_{0i}^*(r')}{E_{0i} - (E + i\delta)} \quad (5.6.32)$$

où la somme indicée i/l est effectuée sur tous les états $i = \{E_0, l_0\}$ tels que $l_0 = l$. Par des développements similaires à ceux que nous avons effectués à la section (4.7.1), pour déterminer l'expression radiale de la densité induite, on obtient :

$$\frac{P_1(r, E - \omega)}{r} = \int_0^\infty dr' r'^2 G_{R,l}(r, r', E) \frac{P_0(r', E)}{r'} \varphi^*(r', \omega) \quad (5.6.33)$$

Dans le voisinage énergétique de la résonance, $E_0 - \omega \approx \epsilon_b$, la composante $G_{R,l}$, de la fonction de Green, est équivalente à son seul terme divergent :

$$G_{R,l}(r, r', E - \omega \approx \epsilon_b) = \frac{1}{rr'} \frac{P_b(r) P_b^*(r')}{\epsilon_b - (E - \omega + i\delta)} \quad (5.6.34)$$

On peut alors effectuer le calcul de la densité δn_{res} (5.6.28) :

$$4\pi r^2 \delta n_{res}(r) = 2 \max(l_1, l_0) \int_{E_1}^{E_2} dE f_E P_0(r, E) \left(\int_0^\infty dr' \frac{P_b(r) P_b^*(r')}{\epsilon_b - (E - \omega + i\delta)} P_0(r', E) \varphi^*(r', \omega) \right)^* \quad (5.6.35)$$

$$= 2 \max(l_1, l_0) \int_0^\infty dr' \varphi(r', \omega) P_b^*(r) P_b(r') \int_{E_1}^{E_2} dE f_E \left(\frac{P_0^*(r, E) P_0(r', E)}{\epsilon_b - (E - \omega + i\delta)} \right)^* \quad (5.6.36)$$

A la limite $|E_2 - E_1| \rightarrow 0$ on obtient ensuite :

$$4\pi r^2 \delta n_{res}(r) = 2 \max(l_1, l_0) f_{\epsilon_b + \omega} P_0(r, \epsilon_b + \omega) P_b^*(r) \int_0^\infty dr' \varphi(r', \omega) P_b(r') P_0^*(r', \epsilon_b + \omega) \int_{E_1}^{E_2} dE \left(\frac{1}{\epsilon_b - (E - \omega + i\delta)} \right)^* \quad (5.6.37)$$

A l'aide de la formule

$$\frac{1}{x - x_0 \pm i\epsilon} = \text{vp} \left(\frac{1}{x - x_0} \right) \mp i\pi \delta(x - x_0) \quad (5.6.38)$$

On trouve alors :

$$\int_{E_1}^{E_2} dE \left(\frac{1}{\epsilon_b - (E - \omega + i\delta)} \right)^* = - \int_{E_1}^{E_2} dE \text{vp} \left(\frac{1}{E - \omega - \epsilon_b} \right) - i\pi \quad (5.6.39)$$

$$= - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\int_{E_1}^{\epsilon_b + \omega - \epsilon} \frac{dE}{E - \omega - \epsilon_b} + \int_{\epsilon_b + \omega + \epsilon}^{E_2} \frac{dE}{E - \omega - \epsilon_b} \right] - i\pi \quad (5.6.40)$$

$$= - \ln \left| \frac{E_2 - \epsilon_b - \omega}{E_1 - \epsilon_b - \omega} \right| - i\pi \quad (5.6.41)$$

Finalement on obtient la contribution à la densité induite, pour la portion de continuum encadrant la résonance, $E_1 < \epsilon_b + \omega < E_2$, et pour la transitions $l_1 = l_b$:

$$4\pi r^2 \delta n_{res}(r) = -2 \max(l_1, l_0) f_{\epsilon_b + \omega} P_0(r, \epsilon_b + \omega) P_b^*(r) \int_0^\infty dr' \varphi(r', \omega) P_b(r') P_0^*(r', \epsilon_b + \omega) \left(\ln \left| \frac{E_2 - \epsilon_b - \omega}{E_1 - \epsilon_b - \omega} \right| + i\pi \right) \quad (5.6.42)$$

Dans la mesure où l'orbitale P_b est liée, et donc localisée à proximité de l'ion central, l'intégrale intervenant dans la formule précédente peut être facilement évaluée. L'équation (5.6.42) montre que la réponse de la portion du continuum à proximité de la résonance, est bien finie, comme espéré, et ce, malgré le comportement divergeant en amplitude des fonctions induites P_1 de part et d'autre de la résonance.

L'équation (5.6.42) est obtenue à la limite $|E_2 - E_1| \rightarrow 0$, c'est-à-dire, lorsque la taille du domaine encadrant la résonance tend vers 0. Or, au mieux, E_1 et E_2 sont deux points consécutifs du maillage en énergie du continuum, la différence $E_2 - E_1$ est donc finie et non nulle. Il peut alors être utile de revoir les développements précédents en introduisant, dans l'équation (5.6.36), le développement de Taylor de $P_0^*(r, E) P_0(r', E)$ pour $E \approx \epsilon_b + \omega$, la limitation du développement à l'ordre 0 aboutissant à l'expression (5.6.42).

Pour une fonction $f(x)$, admettant un développement de Taylor en x_0 , l'application de la distribution (5.6.38) au terme d'ordre $n \geq 1$, donne :

$$\int_{x_0-a}^{x_0+b} \frac{dx}{x - x_0 \pm i\epsilon} (x - x_0)^n \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} = \frac{f^{(n)}(x_0)}{n(n!)} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left([(x - x_0)^n]_{x_0-a}^{x_0-\epsilon} + [(x - x_0)^n]_{x_0+\epsilon}^{x_0+b} \right) \quad (5.6.43)$$

$$= \frac{f^{(n)}(x_0)}{n(n!)} [b^n - (-a)^n] \quad (5.6.44)$$

En utilisant ce développement, limité au premier ordre, dans (5.6.36), et en notant $\mathcal{E}_c = \epsilon_b + \omega$, on obtient pour la densité induite :

$$4\pi r^2 \delta n_{res}(r) = -2 \max(l_1, l_0) P_b^*(r) \int_0^\infty dr' \varphi(r', \omega) P_b(r') \left[f_{\mathcal{E}_c} P_0(r, \mathcal{E}_c) P_0^*(r', \mathcal{E}_c) \left(\ln \left| \frac{E_2 - \mathcal{E}_c}{E_1 - \mathcal{E}_c} \right| + i\pi \right) + \frac{d}{dE} (f_E P_0(r, E) P_0^*(r', E)) \Big|_{E=\mathcal{E}_c} (E_2 - E_1) \right] \quad (5.6.45)$$

Ainsi, la correction apportée par le premier ordre dans le développement de Taylor est proportionnelle à la taille de la portion de continuum encadrant la résonance.

Evaluation par contournement dans le plan complexe

Une autre possibilité que nous pourrions envisager pour évaluer numériquement δn_{res} serait de contourner, dans le plan complexe, la singularité présente pour $E - \omega = \epsilon_b$. Pour cela, on ajoute une partie imaginaire finie dans ω , et on détermine les fonctions induites entourant la résonance, dans le demi-plan complexe supérieur, en utilisant la méthode de Green (sec. 5.4) et le schéma de Numerov. Par exemple, on peut déterminer plusieurs fonctions $P_1(r, (\epsilon_b + \omega)(1 + \epsilon e^{i\phi}))$, avec

$\epsilon \ll 1$ et $\phi \in [-\pi, 0]$. Il n'y a alors pas de discontinuité entre deux fonctions P_1 proches en énergie, contrairement au cas où E_1 parcourt l'axe réel. La densité induite est alors obtenue selon la formule (5.6.28), en effectuant l'intégration pour les énergies complexes $E = (\epsilon_b + \omega) (1 + \epsilon e^{i\phi})$ et à l'aide du théorème des résidus (cf. par exemple [Appel 08]).

Cette méthode peut constituer une alternative aux formules (5.6.42, 5.6.45), néanmoins, elle comporte quelques inconvénients. Tout d'abord, pour initialiser les fonctions homogènes, nécessaire dans la méthode de Green, il faut utiliser des fonctions de Bessel d'argument complexe, potentiellement moins bien implémentées que pour un argument réel.

Ensuite, l'intégration le long du contour dans le plan complexe peut être sujette à des erreurs numériques importantes, puisque l'on somme des fonctions P_1 de grande amplitude, pour obtenir à la fin une petite contribution, à la densité induite.

Chapitre 6

Réponse dynamique quantique : résultats numériques

Résumé

Ce chapitre est consacré aux tests numériques et aux premiers résultats de l'implémentation de la théorie de réponse dynamique auto-cohérente d'un atome dans un plasma quantique, présentée dans les chapitres 4 et 5.

Nous commençons par l'étude de la photo-extinction pour les atomes des gaz rares, correspondant à la limite où l'environnement plasma peut être négligé. Nous comparons nos résultats à ceux de la référence [Zangwill 80] ainsi qu'aux spectres expérimentaux. Nous profitons de cette étude pour aborder l'influence du traitement auto-cohérent sur les spectres, en effectuant la comparaison avec les spectres obtenus dans l'approximation de la réponse des particules indépendantes.

Nous présentons ensuite, les premiers résultats de la réponse dynamique auto-cohérente de l'atome-moyen quantique variationnel dans un plasma, dans le cas de l'aluminium. Nous revenons sur la règle de somme permettant le calcul du dipôle atomique, et discutons sa vérification numérique dans le cas quantique.

Puis, nous comparons la réponse auto-cohérente et la réponse des électrons indépendants, évaluant ainsi la contribution des effets collectifs, à la polarisabilité atomique. Dans cette étude, nous distinguons la réponse des électrons liés et des électrons libres, afin d'identifier au mieux l'influence du traitement auto-cohérent.

Ensuite, à partir du comportement asymptotique de la densité induite, nous établissons une relation de dispersion pour les ondes électroniques collectives, qui dissipent l'énergie du champ extérieur au cours de sa propagation dans le plasma. Nous terminons par évaluer les contributions respectives dans le calcul de la photo-extinction, de la composante homogène du plasma, et de la réponse localisée dans le voisinage des différents centres ioniques du plasma.

Nous présentons ensuite les conclusions de notre étude ainsi que les perspectives pour les futurs développements.

6.1 Etude préliminaire : les gaz rares

Avant d'aborder la réponse auto-cohérente de l'atome-moyen dans un plasma, nous considérons d'abord le cas où le plasma est absent, $\omega_p = 0$, ce qui revient à étudier un système atomique isolé et neutre. Dans l'étude théorique de la référence [Zangwill 80], les éléments considérés appartiennent aux gaz rares (Hélium, Néon, Argon, Krypton, Xénon, Radon). Pour ces éléments, la dernière couche électronique est une couche p pleine, de sorte que ces atomes sont peu prompts à former des liaisons chimiques. L'hypothèse d'un système à symétrie sphérique, présentant un potentiel atomique central $V(r)$, est alors particulièrement bien adaptée, et les effets moléculaires, négligeables.

Nous étudions les atomes des gaz rares, par la théorie DFT-LDA présentée dans le chapitre 2, et en présence d'une perturbation dynamique, à l'aide de la théorie exposée dans le chapitre 4. Comme pour les références [Zangwill 80, Mahan 90] nous utilisons le potentiel local d'échange-corrélation issu de la référence [Gunnarsson 76], et donné ici en unité Hartree :

$$V_{xc}(\mathbf{r}[n]) = \frac{1}{2} \left[-\frac{1.222}{r_s(\mathbf{r})} - 0.0666 \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s(\mathbf{r})} \right) \right] \quad (6.1.1)$$

$$\frac{1}{n} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \quad (6.1.2)$$

En plus des études théoriques précédentes [Zangwill 80, Mahan 90], il existe, pour les gaz rares, des spectres expérimentaux [Marr 76, HAENSEL 69], auxquels nous pouvons comparer les résultats de nos calculs. Cette étude constitue alors une validation préalable de notre implémentation, avant d'aborder la réponse dynamique du continuum, qui intervient lorsque l'environnement plasma est ajouté.

6.1.1 Calcul de la photo-absorption

En l'absence d'environnement plasma, la section-efficace d'extinction de photons est, d'après la formule (4.3.21) :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi\omega \text{Im}(\alpha)}{c} \quad (6.1.3)$$

Dans le cas de l'approximation de la réponse des particules indépendantes, la partie imaginaire de la polarisabilité est donnée en terme d'éléments de matrice (4.3.27), à l'aide des orbitales électroniques individuelles :

$$\text{Im}\alpha_{indep} = 2e^2 \sum_{i,j} f_i |\langle \psi_{0j} | z | \psi_{0i} \rangle|^2 (\delta(E_{0i} - E_{0j} + \hbar\omega) - \delta(E_{0j} - E_{0i} + \hbar\omega)) \quad (6.1.4)$$

Dans l'approche auto-cohérente (Self Consistent Field), nous rappelons que la polarisabilité est reliée à la densité induite, cf. (4.3.12) :

$$\alpha_{SCF} = \frac{1}{e\mathcal{E}_{ex}} \int d\mathbf{r} z \delta n(\mathbf{r}, \omega) \quad (6.1.5)$$

obtenue après le calcul des composantes perturbées des orbitales selon la relation (4.4.7). Pour un système atomique isolé, la densité induite est localisée à proximité de l'ion central, de sorte que l'intégrale apparaissant dans la formule (6.1.5) est absolument convergente, et peut alors être évaluée numériquement.

Dans la recherche de l'auto-cohérence, en cours d'itération, le cas particulier où le potentiel induit φ_{ind} est supposé nul, correspond à la réponse des particules indépendantes (cf. chapitre 4 fig. 4.2.1). Nous avons alors pu vérifier dans nos différents calculs que nous retrouvons bien la valeur donnée par la formule (6.1.4).

Nous présentons quelques résultats de nos calculs, pour le cas du néon (fig. 6.1.1), de l'argon (fig. 6.1.2), et du xénon (fig. 6.1.3), au voisinage d'un seuil pour un état individuel. On regroupe les énergies des différentes orbitales dans le tableau (6.1).

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
Ne	30.32	1.335	0.510	(0.0027)		
Ar	113.8	10.81	8.457	0.894	0.393	(0.010)

	1s	2s	2p	3s	3p	3d
	4s	4p	4d	5s	5p	6s
Kr	510.0	66.30	60.03	9.328	7.099	3.087
	0.831	0.356		(0.015)		
Xe	1209	183.3	172.6	37.42	32.88	24.39
	6.691	5.076	2.299	0.681	0.319	(0.016)

TABLE 6.1 : Energies en Hartree [Ha], des niveaux électroniques individuels pour les gaz rares, avec le terme d'échange-corrélation (6.1.1). On écrit l'énergie des orbitales inoccupées entre parenthèse.

Dans le cas du néon et de l'argon, on représente les sections-efficaces de photo-extinction, dans l'approximation de la réponse des particules indépendantes (6.1.4) et dans le traitement auto-cohérent RPA (6.1.5), au voisinage du premier seuil d'ionisation, c'est-à-dire, respectivement pour les niveaux ($2p$) et ($3p$). Sur les figures correspondantes fig. (6.1.1, 6.1.2), on note un écart entre le niveau du seuil expérimental et la valeur obtenue dans nos calculs. L'énergie seuil calculée correspond à l'énergie de l'orbitale LDA occupée la moins liée, et est donc identique pour la réponse des particules indépendantes et l'approche RPA.

Pour un système atomique isolé, traité dans le cadre de la DFT, l'énergie de l'orbitale occupée la moins liée correspond au seuil d'ionisation (cf. [Almbladh 85] et [Mahan 90] chap. 4). Cette propriété est, en partie, perdue dans le traitement LDA, à cause de l'approximation effectuée sur la fonctionnelle d'échange-corrélation. Une source d'erreur importante sur les énergies des orbitales électroniques est le traitement de l'auto-interaction ; le potentiel de Hartree introduit pour chaque électron une énergie d'interaction avec lui-même (cf. chapitre 2). Dans l'approche DFT, cette énergie excédentaire est formellement retirée par le potentiel d'échange-corrélation. Néanmoins, en pratique, la formulation du potentiel V_{xc} dans le traitement LDA, ne permet pas de retirer la contribution répulsive de l'auto-interaction. Les orbitales sont alors moins liées, en particulier, pour les niveaux les moins profonds, et en conséquence, le seuil d'ionisation est abaissé.

Dans une couche électronique, l'effet de l'auto-interaction sera, a priori, plus sensible si le nombre total d'électrons du système est faible. En effet, dans ce cas, l'erreur commise en terme d'écart relatif, par l'approximation de Hartree, dans le calcul du potentiel $V_H[n]$, possède une répercussion plus importante. Ainsi, l'écart relatif entre le seuil calculé et expérimental est plus important dans le cas du néon, 55%, que dans le cas de l'argon, 48%, en raison du plus faible nombre d'électrons dans le cas du néon.

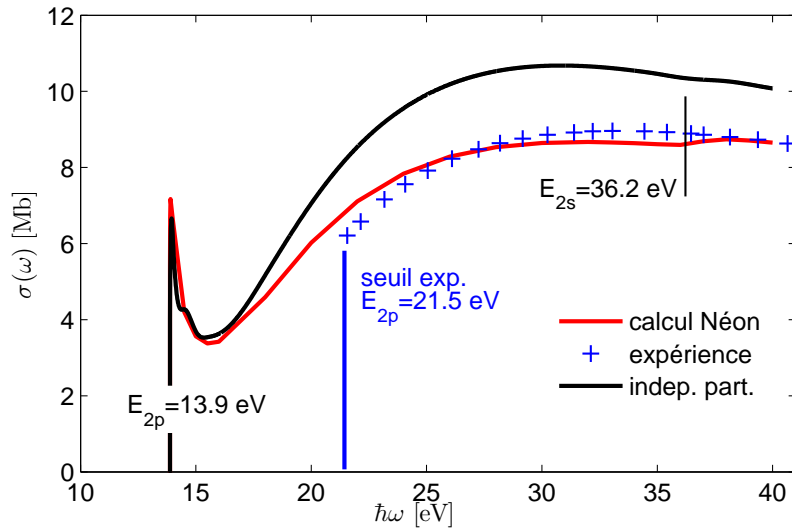


FIGURE 6.1.1 : Section-efficace de photo-absorption, dans le cas du néon, au voisinage du seuil $2p$. On reporte les données issues de l'expérience [Marr 76], les résultats du calcul auto-cohérent, et ceux issus de l'approximation de la réponse des particules indépendantes. L'énergie du seuil est nettement sous-évaluée au regard du seuil expérimental. On note un faible écart entre la réponse des particules indépendantes et le calcul auto-cohérent.

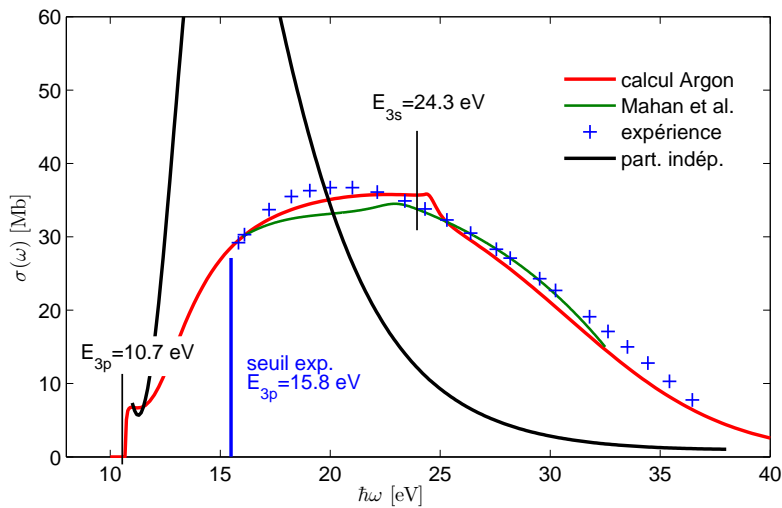


FIGURE 6.1.2 : Section-efficace de photo-absorption dans le cas de l'argon, au voisinage du seuil $3p$. On reporte les données expérimentales [Marr 76], notre calcul auto-cohérent et celui de [Mahan 90], ainsi que le calcul pour la réponse des particules indépendantes. On note un écart important en amplitude entre la réponse des particules indépendantes et le calcul auto-cohérent.

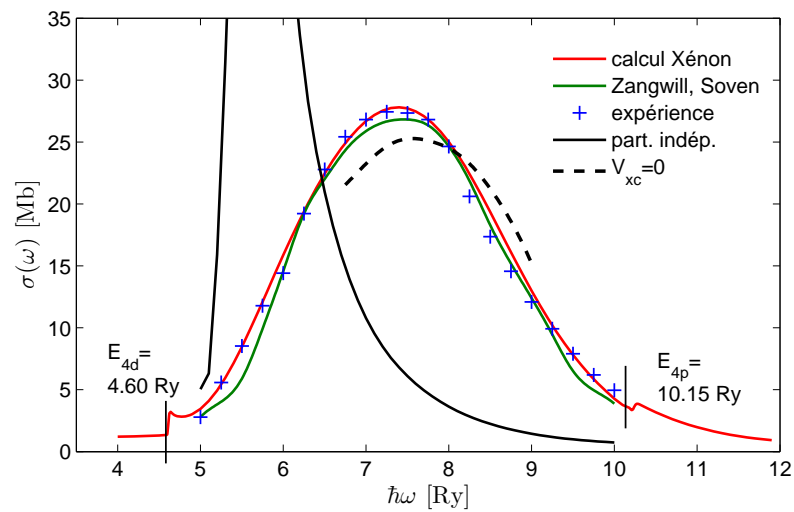


FIGURE 6.1.3 : Section-efficace de photo-absorption pour le xénon. On reporte les résultats expérimentaux [HAENSEL 69], notre calcul auto-cohérent et celui de [Zangwill 80], ainsi que le calcul pour la réponse des particules indépendantes. On représente également les résultats pour un calcul auto-cohérent sans terme d'échange corrélation. On note un écart important en amplitude et en position entre les maxima respectifs du calcul auto-cohérent et du calcul des particules indépendantes. On constate également que l'essentiel des effets de l'échange-corrélation semble modélisé par la prise en compte du potentiel LDA $V_{xc}(n(r))$

Sur les figures (6.1.1, 6.1.2 et 6.1.3) on représente simultanément les sections-efficaces de photo-extinction obtenues dans l'approximation de la réponse des particules indépendantes et dans le cas du traitement auto-cohérent RPA. L'écart entre les spectres obtenus à l'aide de ces deux approches apparaît d'autant plus important que le numéro atomique est élevé. Ceci s'explique par le fait que le traitement auto-cohérent introduit des effets d'écrantage dynamiques, liés à la réponse collective des électrons. Lorsqu'il y a peu d'électrons, chaque électron est directement sensible au champ dynamique perturbateur, l'écrantage est alors faible. Au contraire, en présence de nombreux électrons, toutes les orbitales ne répondent pas en phase avec la perturbation, le champ extérieur est alors écranté. Ceci peut modifier de manière très importante le champ effectif perçu par certaines orbitales et donc affecter le spectre.

Dans le cas du néon, il y a peu d'électrons, l'écart entre la réponse des particules indépendantes et la réponse auto-cohérente est au plus de l'ordre de 20%. Pour l'argon et le xénon, qui comprennent davantage d'électrons, l'écart entre les deux approches devient très significatif. Pour le xénon on note même un déplacement du maximum d'absorption.

La déformation du spectre, entre l'approche des particules indépendantes et le calcul auto-cohérent, s'effectue en accord avec la règle de compressibilité (cf. par exemple [Mahan 90, Johnson 06]) :

$$\int_0^\infty d\omega \sigma_{ext}^{(1)}(\omega) = \frac{2\pi^2 Z e^2}{mc} \quad (6.1.6)$$

de sorte que l'aire totale sous le spectre est conservée. On peut voir sur les figures (6.1.2, 6.1.3), que le traitement auto-cohérent déforme certaines structures du spectre en conservant en partie l'aire sous ces structures.

6.2 Réponse auto-cohérente avec continuum

Dans le cas de la réponse dynamique d'un atome-moyen dans un plasma, il faut ajouter à la réponse des états liés celle des fonctions d'onde du continuum, délocalisées. Ceci est effectué sur la base du changement de variable (sec. 4.5) et au moyen des méthodes numériques exposées dans le chapitre 5.

Nous effectuons nos premiers calculs auto-cohérents pour l'aluminium à la densité du solide et à la température de 10eV. Les principaux résultats du calcul à l'équilibre, avec le code VAAQP, sont regroupés dans le tableau 6.2. Pour cette étude, nous utilisons le terme d'échange de Kohn-Sham (2.3.25).

On représente l'allure de la densité induite et du potentiel induit issus du calcul auto-cohérent sur la figure (6.2.1). Pour les différents cas étudiés, on remarque que lorsque l'on s'éloigne de l'ion central, la densité induite est rapidement amortie. On ne retrouve alors pas le comportement lentement décroissant, pour la densité et le potentiel induits, observé avec le modèle semi-classique du chapitre 3. A titre de comparaison, dans le cas semi-classique, les fonctions $r^2 \delta n$ et $r^2 \varphi_{ind}$ ne sont pas d'amplitude finie à la limite des grands rayons (cf. fig. 3.6.1).

La rapide décroissance de la densité électronique facilite la résolution numérique, lorsque δn est amortie, les oscillations dans le potentiel induit deviennent négligeables, φ_{ind} présente alors un comportement dipolaire. Dans ce cas, les fonctions d'onde induites ψ_{1i} sont obtenues, par la méthode de Green (sec. 5.4), et en évaluant les intégrales impropres I_∞ (sec. 5.4.3) pour un

$n_i = 2.7g.cm^{-3}$	$T = 10eV$	$Z^* = 2.21$	$\hbar\omega_p = 0.498 [Ha]$	$\mu_0/T = -0.117$				
		1s	2s	2p				
E_{0i}		54.62	3.408	2.038				
$f(E_{0i})$		1.00	0.9641	0.8722				
continuum l_0	1	2	3	4	5	6	7	...
$\int d\mathbf{r} [n_{l_0}(r) - n_{i_0}^{(0)}]$	0.051	0.324	0.356	0.068	0.003	0.0006	$8 \cdot 10^{-5}$...

TABLE 6.2 : Principaux paramètres du calcul d'équilibre. On reporte les énergies en Hartree et le facteur statistique des niveaux liés, ainsi que la contribution en charge apportée par les états du continuum de moment l_0 . Cette contribution chute pour les moments élevés, la troncature retenue pour le continuum est ici $l_0 \leq 10$.

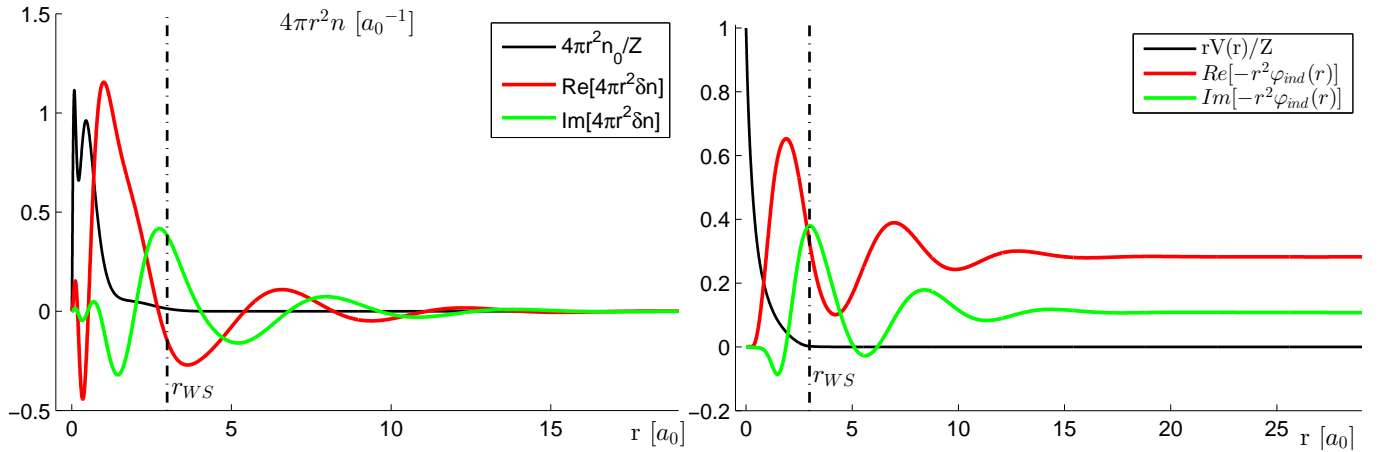


FIGURE 6.2.1 : Comportement de la densité induite δn et du potentiel induit φ_{ind} , exemple pour $\hbar\omega = 2.0Ha \approx 4\hbar\omega_p$. Lorsque l'on s'éloigne de l'ion central, la densité induite est amortie. A la limite des grands rayons, le potentiel induit est alors assimilable à un dipôle.

potentiel dipolaire, voire directement en négligeant ce terme, si la boîte radiale $r \in [0, r_\infty]$ est suffisamment grande.

Dans le cas d'une densité induite rapidement décroissante, il est aussi possible d'évaluer le dipôle atomique directement à partir de sa définition, c'est-à-dire, à partir de la valeur limite du dipôle partiel :

$$p_\omega^{(1)}(r) = -e \int_{\|\mathbf{r}'\| \leq r} \mathbf{dr}' z' \delta n(\mathbf{r}') \quad (6.2.1)$$

obtenue à une distance finie. Dans ce cas, le dipôle atomique peut également être obtenu à partir du potentiel induit, à distance finie, comme étant la limite asymptotique de :

$$p_\omega^{(1)}(r) = r^2 \varphi_{ind}(r) \quad (6.2.2)$$

par exemple, sur la figure (6.2.1), la valeur asymptotique est atteinte pour $r \gtrsim 15a_0$.

6.3 Test de la règle de somme dans le cas quantique

Dans la mesure où le dipôle atomique peut être obtenu par les formules (6.2.1, 6.2.2) il est possible de tester la règle de somme (cf. sec. 4.6 et eq. (4.6.21)) :

$$p_\omega^{(1)} = \frac{-e}{m(\omega^2 - \omega_p^2)} \left[\int \mathbf{dr} \frac{\partial n_0}{\partial z} e\varphi - \int \mathbf{dr} \delta n \frac{\partial eV}{\partial z} \right] \quad (6.3.1)$$

de manière similaire à notre étude semi-classique (sec. 3.8.2). Pour cela, le dipôle atomique peut être évalué à partir de la valeur limite de la fonction :

$$p_\omega^{(1)}(r) = \frac{-e}{m(\omega^2 - \omega_p^2)} \left[\int_{\|\mathbf{r}'\| \leq r} \mathbf{dr} \frac{\partial n_0}{\partial z} e\varphi - \int_{\|\mathbf{r}'\| \leq r} \mathbf{dr} \delta n \frac{\partial eV}{\partial z} \right] \quad (6.3.2)$$

où la limite est atteinte pour $r \gtrsim r_{WS}$, lorsque les gradients des grandeurs d'équilibre deviennent négligeables. Dans le cas quantique, bien que n_0 et V soient écrantés par l'environnement plasma, la neutralité n'est exigée que dans l'ensemble du plasma. Ainsi, les gradients de n_0 et V ne sont pas nuls en dehors de la sphère de Wigner-Seitz, et le dipôle atomique n'est donc pas exactement obtenu dès le rayon de Wigner-Seitz.

Sur la figure (6.3.1) on représente les trois fonctions (6.2.1, 6.2.2, 6.3.2) ayant pour valeur limite théorique le dipôle atomique $p_\omega^{(1)}$. Pour le cas présenté sur la figure (6.3.1), à la limite des grands rayons, ces trois fonctions aboutissent à la même valeur ; la règle de somme (6.3.1) est donc vérifiée pour $\omega \approx 20\omega_p$.

La densité induite est usuellement construite à partir de plusieurs milliers de fonctions induites ψ_{1i} (4.4.7), elles-mêmes obtenues à l'aide du changement de variable (sec. 4.5). L'échantillonnage en énergie du continuum et le changement de variable sont deux sources d'erreurs numériques qui se répercutent dans le calcul de δn . La règle de somme est alors vérifiée avec une précision plus faible que dans le cas semi-classique, pour l'exemple de la figure (6.3.1) l'écart relatif avec les deux autres fonctions est de l'ordre de 10^{-3} . L'écart relatif entre les valeurs (6.2.1) et (6.2.2) est nettement plus faible, de l'ordre de 10^{-6} , puisque φ_{ind} est directement calculé à partir de δn , via l'équation de Poisson, sans ajout d'erreurs numériques importantes.

Sur la figure (6.3.1) on voit que la règle de somme permet d'évaluer le dipôle atomique dans un volume plus restreint que les deux autres formules (6.2.1, 6.2.2). De plus, dans le cas non exclu, où la densité induite viendrait à présenter un comportement lentement décroissant, en $\sin(r)/r$,

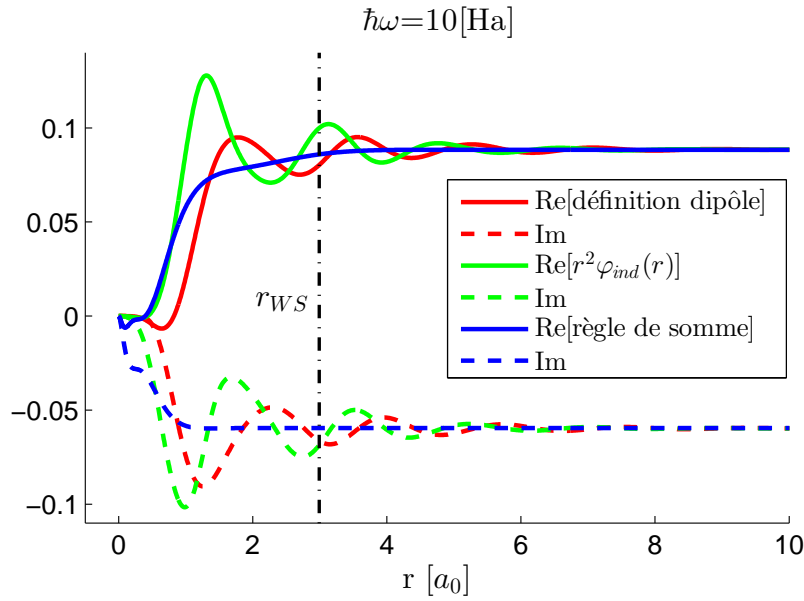


FIGURE 6.3.1 : Evaluation des dipôles partiels $p_\omega(r)$ obtenus à partir de la définition du dipôle (6.2.1), du potentiel induit (6.2.2), et de la règle de somme (6.3.2). On représente les parties réelles en trait continu et les parties imaginaires en pointillé. Pour le cas présenté, $\hbar\omega = 10Ha$, et la règle de somme est vérifiée avec un écart relatif de 10^{-3} .

pour certaines situations physiques, seule la règle de somme permettrait alors de calculer le dipôle atomique.

6.3.1 Traitement des intégrales de surface

Un point important de la dérivation de la règle de somme, aussi bien dans le cas semi-classique (sec. 3.8) que dans le cas quantique (sec. 4.6), concerne l'évaluation des intégrales de surface, introduites par les différentes intégrations par parties, à partir du comportement du potentiel induit infiniment loin de l'ion central. Il s'agit alors de vérifier numériquement le traitement théorique, que nous avons effectué pour évaluer ces intégrales, et consistant à conserver dans le potentiel induit le terme dipolaire, solution de l'équation de Laplace, et à négliger les solutions de l'équation de Poisson, de type retardé.

La prise en compte du terme dipolaire dans les intégrales de surface a pour conséquence d'introduire un facteur $\epsilon_0^{(0)} = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ dans l'expression de la règle de somme. Dans le cas semi-classique du chapitre 3, nous avons pu vérifier avec précision dans nos calculs numériques la présence de ce facteur $\epsilon_0^{(0)}$ (cf. sec. 3.8.2). Dans le cas de la réponse quantique, pour $\omega \gg \omega_p$ la correction apportée par $\epsilon_0^{(0)}$ est inférieure à la précision avec laquelle la règle de somme est vérifiée. Pour pouvoir tester la présence de ce terme, il est alors préférable de considérer la limite $\omega \rightarrow \omega_p$, où son influence devient déterminante.

Sur la figure (6.3.2), on représente, pour $\omega \approx 1.1\omega_p$, les dipôles partiels $p_\omega(r)$ obtenus à partir de la règle de somme et à partir de la règle de somme modifiée, où le facteur $\epsilon_0^{(0)}$ est retiré :

$$p_\omega^{(1)} = \frac{-e}{m\omega^2} \left[\int \mathbf{dr} \frac{\partial n_0}{\partial z} e\varphi - \int \mathbf{dr} \delta n \frac{\partial eV}{\partial z} \right] \quad (6.3.3)$$

avec la formulation à distance finie :

$$p_{\omega}^{(1)}(r) = \frac{-e}{m\omega^2} \left[\int_{\|\mathbf{r}'\| \leq r} \mathbf{dr} \frac{\partial n_0}{\partial z} e\varphi - \int_{\|\mathbf{r}'\| \leq r} \mathbf{dr} \delta n \frac{\partial eV}{\partial z} \right] \quad (6.3.4)$$

Sur cette figure (6.3.2), on constate que la formule (6.3.2) surestime la valeur de $p_{\omega}^{(1)}$ de près d'un facteur 5 vis-à-vis des valeurs obtenues à l'aide des formules (6.2.1, 6.2.2). Dans le même temps, la valeur du dipôle obtenue à l'aide de la formule (6.3.4) est compatible avec les valeurs issues de (6.2.1) et (6.2.2).

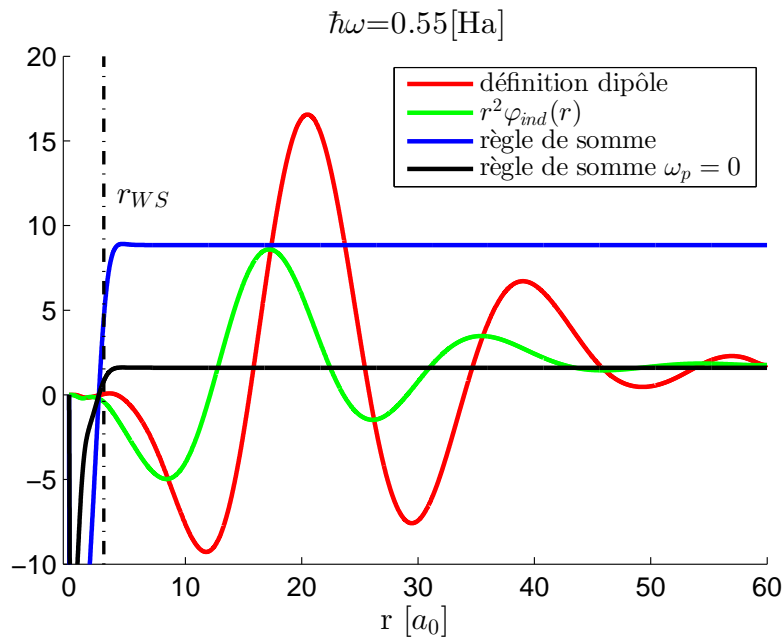


FIGURE 6.3.2 : Evaluation du dipôle partiel $p_{\omega}(r)$ à partir des valeurs asymptotiques de la définition du dipôle (6.2.1), du potentiel induit (6.2.2), de la règle de somme (6.3.2) et de la règle de somme modifiée (6.3.4), ne comportant pas le facteur $\epsilon_0 = 1 - \omega_p^2/\omega^2$. Pour le cas présenté, $\hbar\omega \approx 1.1\omega_p$, on constate que la valeur de dipôle obtenue d'après la règle de somme modifiée est en accord avec les valeurs issues de (6.2.1) et (6.2.2). En revanche le dipôle donné par la règle de somme s'écarte nettement des trois autres valeurs.

Pour $\omega \approx 1.1\omega_p$, la densité induite est encore amortie lorsque l'on s'éloigne de l'ion central, mais cet amortissement s'effectue sur des distances beaucoup plus grandes que dans le cas de la figure (6.3.1), où $\omega \approx 20\omega_p$. Pour $\omega \approx 1.1\omega_p$, la boîte radiale, choisie lors du calcul de l'équilibre, est un peu trop petite pour permettre d'atteindre précisément les valeurs asymptotiques pour les formules (6.2.1) et (6.2.2). La règle de somme modifiée ne peut alors pas être vérifiée avec une bonne précision. Néanmoins, sur la figure (6.3.2), l'expression modifiée (6.3.4) semble nettement plus appropriée que la règle de somme originelle (6.3.2).

L'intérêt d'une formule, telle que la règle de somme, qui permet d'évaluer le dipôle atomique dans un volume proche de l'ion central, apparaît encore plus clairement sur la figure (6.3.2) que sur la figure (6.3.1), où δn était amortie sur une distance beaucoup plus courte.

Rôle du schéma numérique

L'absence du facteur ϵ_0 , dans nos calculs numériques, ne signifie pas pour autant que la règle de somme (6.3.1) de la section 4.6 soit erronée. En effet, la règle de somme (6.3.1) donne une expression, en terme d'intégrales localisées, pour le dipôle du système constitué d'un ion et de l'environnement plasma infini l'entourant.

Or, dans la méthode de résolution utilisée dans le cas quantique, la densité induite est calculée à partir de la susceptibilité des électrons indépendants χ_0 et d'un potentiel dynamique φ , auquel les électrons répondent individuellement. Dans cette approche, dans l'approximation dipolaire, la réponse en terme de densité, de la composante homogène du plasma, est nulle au sens des fonctions, mais pas au sens des distributions (cf. sec. B.1). Dès lors, lorsque les calculs sont effectués à distance finie, ce qui est nécessairement le cas, la contribution de la réponse de la composante homogène est absente du calcul numérique de δn , et par suite, absente du calcul du dipôle.

Ainsi, avec cette méthode de résolution, l'évaluation numérique de l'intégrale $\int \mathbf{dr}' z' \delta n(\mathbf{r}')$ ne permet pas d'obtenir directement le dipôle du système ion-plasma. Pour cela, il est nécessaire d'inclure la réponse de la composante homogène, en renormalisant par ϵ_0 le dipôle, obtenu numériquement. En tenant compte de cette observation, on obtient pour la règle de somme (4.6.21) du chapitre 4 :

$$\frac{\int_{\|\mathbf{r}'\| \leq \infty} \mathbf{dr}' z' \delta n(\mathbf{r}')}{\epsilon_0} = \frac{1}{m(\omega^2 - \omega_p^2)} \left[\int \mathbf{dr} \frac{\partial n_0}{\partial z} e\varphi - \int \mathbf{dr} \delta n \frac{\partial eV}{\partial z} \right] \quad (6.3.5)$$

En multipliant de chaque côté par ϵ_0 , on retrouve bien l'expression de la règle de somme (6.3.3), telle que nous avons pu la vérifier, dans nos calculs numériques.

Cas semi-classique - perspectives

Dans le cas semi-classique, nous avons pu vérifier que le facteur $1 - \omega_p^2/\omega^2$ était directement présent dans les calculs numériques. En effet, dans ce cas, la méthode de résolution est différente du cas quantique. Le gaz d'électrons à l'équilibre y est décrit, dans tout l'espace, par une équation d'état reliant localement le potentiel $V(\mathbf{r})$ et la densité électronique totale $n_0(\mathbf{r})$. Dans ce modèle, la réponse dynamique auto-cohérente, du système ion-plasma, est obtenue à l'aide d'un système couplé, dont les coefficients font intervenir les caractéristiques locales du gaz d'électrons à l'équilibre, comme n_0 et ses dérivées.

Contrairement au cas quantique, il ne semble pas possible d'identifier une susceptibilité des particules indépendantes, dans le cas semi-classique. Ainsi, aucune fonction semblable à χ_0 ne vient retirer la réponse de la composante homogène, dans l'étude dynamique du système ion-plasma. En appliquant les bonnes conditions aux limites (cf. sec. 3.6), le dipôle correspondant à ce système ion-plasma est alors directement obtenu à distance finie, sans avoir à effectuer de renormalisation.

Dans le cas quantique, il serait intéressant de disposer d'une méthode de résolution, similaire à l'approche semi-classique, où la réponse de la composante homogène ferait partie intégrante des calculs numériques. Pour cela, un point de départ serait de chercher à faire intervenir, dans la nouvelle méthode de résolution, l'opérateur $K\chi_0$, plutôt que l'opérateur χ_0 , qui supprime la contribution de la composante homogène, suivi de l'opérateur K , comme c'est actuellement le cas dans nos calculs. Concrètement, cela devrait se traduire par l'application de nouvelles

conditions aux limites pour les fonctions induites P_1 , par exemple, en modifiant la valeur des intégrales impropres I_∞ , suite à l'introduction de comportements lentement décroissants dans le potentiel induit (cf sec. 5.4.3 annexe sec. C).

Dans la mesure où la méthode actuelle de résolution retire la réponse de la composante homogène, alors, si on ne tient pas compte du facteur de renormalisation, il devient possible d'effectuer un calcul de polarisabilité atomique en dessous de la fréquence plasma, pour $\omega < \omega_p$. Au contraire, lorsque ce facteur est présent, la réponse du plasma homogène empêche la propagation du rayonnement dans le plasma pour de telles fréquences.

6.3.2 Règle de somme partielle

Bien que la règle de somme (6.3.3) soit vérifiée dans nos calculs numériques pour certaines fréquences, cf. fig. (6.3.1, 6.3.2), cette relation n'est actuellement pas vérifiée avec une précision satisfaisante pour l'ensemble du spectre.

Au voisinage des seuils $2p$ et $2s$, pour les fréquences $E_{2p} < \hbar\omega \lesssim 5Ha$, la règle de somme (6.3.3) n'est vérifiée qu'à une dizaine de pour cent près, voire, parfois avec une précision inférieure. Pour mettre en évidence l'origine de cet écart, il est nécessaire d'effectuer une distinction dans la règle de somme, entre la contribution des états liés et celle des états du continuum.

Les opérations impliquées dans la dérivation de la règle de somme (sec. 4.6) sont effectuées au niveau des orbitales individuelles. Pour obtenir la règle de somme, une sommation est effectuée sur l'ensemble du spectre $\{\psi_{0i}\}$. Si on choisit de n'effectuer cette somme que pour une portion réduite du spectre, notée C (par exemple, une portion du Continuum), on obtient alors l'expression :

$$-e \int \mathbf{dr} z \delta n_c = \frac{-e}{m\omega^2} \left[\int \mathbf{dr} \frac{\partial n_{0c}}{\partial z} e\varphi - \int \mathbf{dr} \delta n_c \frac{\partial eV}{\partial z} \right] + \frac{4\pi n_{0c}^{(0)} e^2}{m\omega^2} \left((p_\omega^{(1)}) \right) \quad (6.3.6)$$

où le dipôle mis entre double parenthèse provient des intégrales de surface, considérées infiniment éloignées de l'ion central, de sorte que dans nos calculs à distance finie, la relation (6.3.6) s'écrit :

$$-e \int_{\|\mathbf{r}\| \leq \infty} \mathbf{dr} z \delta n_c = \frac{-e}{m\omega^2} \left[\int \mathbf{dr} \frac{\partial n_{0c}}{\partial z} e\varphi - \int \mathbf{dr} \delta n_c \frac{\partial eV}{\partial z} \right] \quad (6.3.7)$$

et la densité induite δn_c (4.4.7) et la densité d'équilibre n_{0c} vérifient, respectivement :

$$\delta n_c = 2 \sum_{i \in C} f_i \left(\psi_{0i}^* \psi_{1i}^+ + \psi_{0i} \psi_{1i}^{-*} \right) \quad (6.3.8)$$

$$n_{0c} = 2 \sum_{i \in C} f_i |\psi_{0i}|^2 \quad (6.3.9)$$

Suivant la dérivation (sec. 4.6), la formule (6.3.6) est soumise au développement de l'intégrale de surface (4.6.14), qui nécessite de choisir C de manière à ce que n_{0c} possède une valeur asymptotique $n_{0c}^{(0)}$. Dans ce cas, le gradient $\partial_z n_{0c}$ est localisé à proximité de l'ion central, et la formule (6.3.6) possède alors une réelle utilité. Par exemple, on peut choisir l'ensemble des états du continuum ayant pour moment orbital l_0 , ou simplement un unique état lié.

La règle de somme (6.3.6) fait intervenir à la fois le dipôle total $p_\omega^{(1)}$, correspondant au potentiel φ , et le dipôle partiel (membre de gauche), correspondant à la réponse d'un ensemble d'orbitales du spectre d'équilibre. On peut alors tester la relation (6.3.7), d'une part pour l'ensemble des états liés, et d'autre part pour l'ensemble des états libres, ce dernier cas est illustré sur la figure (6.3.3).

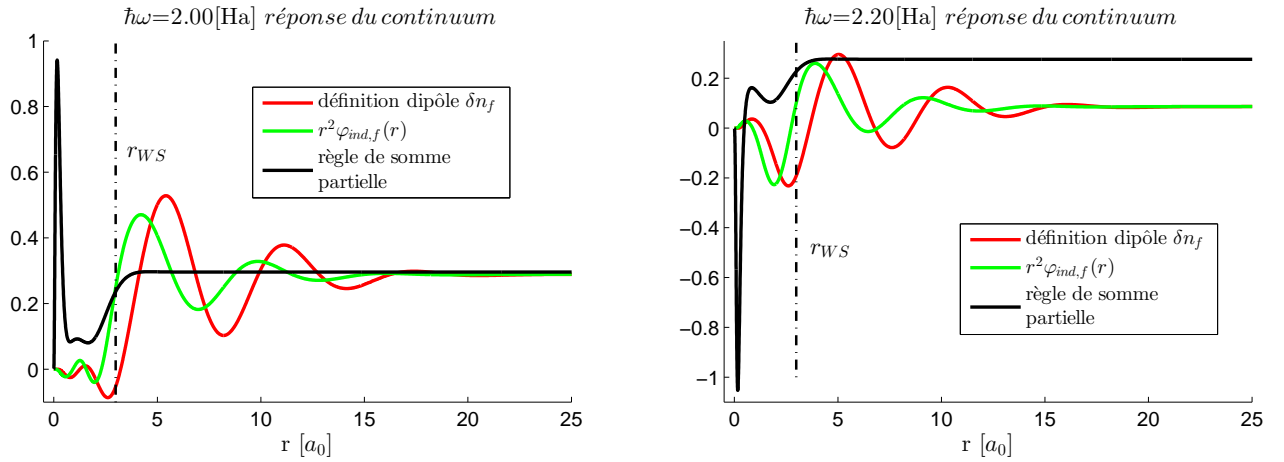


FIGURE 6.3.3 : Test de la règle de somme partielle (6.3.7), pour les états du continuum, de part et d'autre du seuil $2p$, on représente uniquement les parties réelles. Juste au-dessous du seuil, la règle de somme est vérifiée, tandis qu'au-dessus du seuil, le calcul auto-cohérent ne permet plus de vérifier la règle de somme.

Dans le cas où l'on considère l'ensemble des états liés, la formule (6.3.7) est vérifiée au-dessous et au-dessus du seuil $2p$, avec une précision de l'ordre de 10^{-4} en écart relatif. Dans le cas des états libres, on constate sur la figure (6.3.3) que la formule (6.3.7) n'est vérifiée qu'en dessous du seuil $2p$. Ceci suggère un problème numérique en lien avec les résonances, particulièrement impliquées au voisinage des seuils.

Pour un état p deux résonances avec le continuum interviennent : $(l_0 = 0) \rightarrow 2p$ et $(l_0 = 2) \rightarrow 2p$. D'après notre étude (sec. 5.3.2), sur le comportement des solutions particulières de l'équation de Schrödinger à la limite $r \rightarrow 0$, avec le changement de variable (sec. 4.5) les fonctions induites $l_{1i} = l_{0i} - 1$ vérifient :

$$P_{1i}(r \rightarrow 0) \propto r^{l_{1i}+1} \quad \text{si } l_{1i} = l_{0i} - 1 \quad (6.3.10)$$

$$P_{1i}(r \rightarrow 0) \propto r^{l_{1i}} \quad \text{si } l_{1i} = l_{0i} + 1 \quad (6.3.11)$$

Dans le cas $l_0 = 0$, la composante correspondante dans la densité induite vérifie donc :

$$4\pi r^2 \delta n_{(l_0=0) \rightarrow 2p}^\Delta(r \rightarrow 0) \propto [P_{0i} P_{1i}](r \rightarrow 0) \quad (6.3.12)$$

$$\propto r^2 \quad (6.3.13)$$

Ceci signifie que le terme proportionnel à $\partial_z V$, divergent à l'origine, qui est introduit par le changement de variable (cf. 4.5.14 et 4.5.11), provoque l'apparition d'une composante constante dans la densité induite δn^Δ , à la limite des faibles rayons. En principe, ce terme constant doit être retiré de la densité induite totale δn par la composante analytique δn^0 (4.5.13) du changement de variable. Cependant, l'amplitude divergente des fonctions induites, à proximité de la résonance, et le traitement numérique (cf. sec. 5.6.4) de l'intervalle encadrant la résonance, ici $E_{2p} + \omega \in [E_1, E_2]$, introduisent des erreurs numériques. Dès lors, la densité induite totale $\delta n = \delta n^0 + \delta n^\Delta$ conserve une composante constante, en raison de ces erreurs numériques.

Or, comme visible dans les formules (6.3.3, 6.3.7), la règle de somme implique la dérivée du potentiel d'équilibre $\partial_z V$, proportionnelle à Z/r^2 pour les faibles rayons. En conséquence,

l'évaluation de la deuxième intégrale dans la règle de somme, faisant intervenir $\partial_z V$ et δn , est particulièrement sensible à toute erreur sur la densité induite, commise pour les faibles rayons.

Actuellement, les dérivées dP_0/dE , intervenant dans l'expression de la densité induite pour la résonance (5.6.45), n'ont pas été incluses dans notre traitement numérique des résonances. L'absence de ces termes contribue alors à l'erreur commise lors de l'évaluation du dipôle via la règle de somme, lorsqu'une résonance est impliquée, cf. fig. 6.3.3.

En plus d'être potentiellement le seul recours pour calculer le dipôle atomique, dans l'hypothèse où δn présenterait un comportement non amorti en $\sin(r)/r$, la règle de somme s'avère être un outil important pour garantir la précision du calcul auto-cohérent. D'une part, elle souligne les erreurs numériques au niveau des faibles rayons, d'autre part, elle permet, grâce aux gradients localisés $\partial_z V$ et $\partial_z n_0$, de vérifier à proximité de l'ion central, les conditions aux limites imposées loin de ce dernier, à la limite des grands rayons. La vérification de la règle de somme pour l'ensemble du spectre apparaît donc comme un élément capital dans la validation du calcul auto-cohérent.

6.4 Relation de dispersion pour les ondes électroniques

Dans le cas de l'étude semi-classique du chapitre 3, la densité induite présente un comportement lentement décroissant loin de l'ion central. Dans la région asymptotique, la densité induite vérifie :

$$\delta n(r) \propto h_1^{(1)}(\kappa r) \quad (6.4.1)$$

où le lien avec les formules (3.5.11, 3.5.12) du chapitre 3 est donné par :

$$\kappa(\omega) = \sqrt{-\alpha(\omega)^2} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\vartheta_0^{(0)}} \left(\frac{\omega^2}{\omega_p^2} - 1 \right)} \quad (6.4.2)$$

$$k_1(z) = -\frac{i\pi}{2} h_1^{(1)}(iz) \quad (6.4.3)$$

Dans ce cas semi-classique, la relation de dispersion (6.4.2) pour les ondes électroniques sortantes est connue et assez simple dans sa formulation. La lente décroissance de la densité induite dans ce modèle est une conséquence du fait que $\kappa(\omega)$ y est réel.

Comme exposé sur la figure (6.2.1), dans le cas de la réponse dynamique quantique, la densité induite présente un comportement amorti. Un amortissement exponentiel de δn peut être imposé dans le modèle semi-classique, à la condition de supposer que $\kappa(\omega)$ comporte une partie imaginaire positive finie, et non juste infinitésimale.

Sur la base de ce constat, et au regard de l'allure de la densité induite sur la figure (6.2.1), on peut chercher à évaluer si la densité induite présente également le comportement (6.4.1), dans le cas quantique, avec $\kappa(\omega)$ complexe. Cette étude présente également un intérêt car l'expression de la densité et du potentiel induit à l'aide de fonction de Hankel, met en évidence le lien existant entre δn et φ_{ind} pour les grands rayons. Si l'on suppose que dans la région asymptotique δn et φ_{ind} vérifient :

$$\delta n(r) = C_{\delta n} h_1^{(1)}(\kappa r) \quad (6.4.4)$$

$$\varphi_{ind}(r) = C_{\varphi_{ind}} h_1^{(1)}(\kappa r) + \frac{p_\omega}{r^2} \quad (6.4.5)$$

alors les valeurs des amplitudes $C_{\delta n}$ et $C_{\varphi_{ind}}$ sont reliées. En effet, la composante du potentiel induit $\varphi_{el,ind}$, liée à l'opérateur Coulombien, et la densité induite δn , vérifient l'équation de Poisson :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r^2} + \kappa^2 \right] (r\varphi_{el,ind}) = 4\pi e r \delta n + \kappa^2 r \varphi_{el,ind} \quad (6.4.6)$$

on en déduit, dans la région asymptotique :

$$4\pi e C_{\delta n} = -\kappa^2 C_{\varphi_{el,ind}} \quad (6.4.7)$$

En incluant en plus le terme d'échange-corrélation :

$$e\varphi_{ind}(r, \omega) = e\varphi_{el,ind} - \left. \frac{\delta V_{xc}(n)}{\delta n} \right|_{n_0(r)} \delta n(r, \omega) \quad (6.4.8)$$

on obtient finalement :

$$C_{\varphi_{ind}} = -C_{\delta n} \left(\frac{4\pi e}{\kappa^2} + \left. \frac{\delta V_{xc}(n)}{\delta n} \right|_{n_0(r)} \right) \quad (6.4.9)$$

Dans le cas semi-classique, la relation (6.4.9), sans terme d'échange-corrélation, était déjà utilisée pour retirer le comportement en $\sin(r)/r$ dans le potentiel induit (cf. 3.5.13), permettant ensuite de déterminer plus facilement le dipôle.

Dans l'étude de la réponse du plasma quantique, nous ne disposons pas, a priori, d'une relation de dispersion telle que (6.4.2). Pour un champ perturbateur à la fréquence ω , plusieurs fréquences spatiales κ peuvent alors entrer dans la construction de δn , voire, un continuum de fréquence.

Dans l'étude qui suit, nous supposons que, comme dans le modèle semi-classique, la densité induite admet la forme asymptotique (6.4.4). Nous cherchons alors à déterminer si cette hypothèse d'une unique fréquence est valide.

Sous l'hypothèse mono-fréquentielle, la densité induite vérifie dans la région asymptotique :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r^2} + \kappa^2 \right] (C_{\delta n} r h_1^{(1)}(\kappa r)) = 0 \quad (6.4.10)$$

On définit alors la fonction $\kappa(r)$ telle que :

$$-\frac{\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \right] (r\delta n(r))}{r\delta n(r)} = \kappa^2(r) \quad (6.4.11)$$

A proximité de l'ion central, pour $r \lesssim r_{WS}$, la densité induite n'a pas encore atteint sa forme asymptotique, $\kappa(r)$ dépend alors clairement de la position. Dans la limite des grands rayons, si notre hypothèse mono-fréquentielle est justifiée, on doit observer une valeur asymptotique $\kappa(\omega)$, correspondant à la valeur de la relation de dispersion obtenue à la fréquence ω , pour les ondes électroniques sortantes. Nous représentons la fonction $\kappa^2(r)$ sur la figure 6.4.1, pour $\hbar\omega = 2Ha$.

Sur la figure 6.4.1, on constate que, comme attendu, $\kappa^2(r)$ présente des variations importantes pour $r < r_{WS}$. Contrairement au cas de la réponse du modèle semi-classique de l'atome-moyen Thomas-Fermi (TFAA), le début de la région asymptotique n'est ici pas exactement délimité par r_{WS} . En effet, la neutralité n'est assurée dans le modèle VAAQP que pour l'ensemble de l'espace, ainsi, la densité n_0 et le potentiel V présentent des variations en dehors de la sphère de Wigner-Seitz, repoussant alors le début de la région asymptotique, pour les grandeurs induites. La fonction $\kappa^2(r)$ présente alors encore des variations importantes jusqu'à $r \approx 2r_{WS}$. Au-delà,

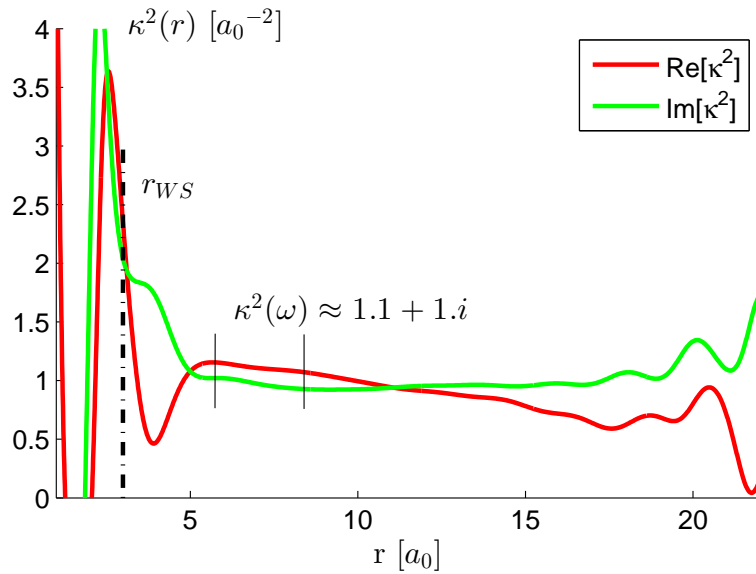


FIGURE 6.4.1 : Evolution de la fonction $\kappa^2(r)$ définie par la relation (6.4.11). On distingue la zone non-asymptotique $r < 2r_{WS}$, la zone asymptotique proche $r \in [2r_{WS}, 5r_{WS}]$, et la région asymptotique lointaine, sensible aux imprécisions numériques. La fréquence utilisée pour le calcul auto-cohérent de la densité induite est $\hbar\omega = 2.0Ha \approx 4\omega_p$.

dans la zone asymptotique proche, $r \in [2r_{WS}, 5r_{WS}]$, on note la présence d'un plateau pour $\kappa^2(r)$, avec néanmoins un faible comportement affine semblant présent dans la partie réelle.

Pour les plus grands rayons, $r > 5r_{WS}$, la fonction $\kappa^2(r)$ présente de nouveau des variations importantes. Néanmoins, ces oscillations se produisent dans la zone où la densité induite est devenue négligeable (cf. fig. 6.2.1) et correspondent donc à des erreurs numériques résiduelles. L'opération (6.4.11) appliquée à la densité induite, met particulièrement en évidence ces erreurs résiduelles, lorsque la densité induite devient très faible. Il est possible d'annuler ces oscillations, en densifiant le maillage en énergie, cependant, ceci représente un surcoût numérique, et n'améliore pas le calcul de la densité induite, dans la région utile.

Pour $r \in [2r_{WS}, 3r_{WS}]$ $\kappa^2(r)$ présente un plateau assez bien marqué, dont on peut déduire la valeur de $\kappa(\omega)$. Ceci semble confirmer l'hypothèse que dans le modèle quantique, la densité induite se comporte dans la limite des grands rayons, comme une unique fonction de Hankel à paramètre κ complexe, au moins en première approximation. Lorsque l'on considère d'autres fréquences pour le champ perturbateur, pour $\hbar\omega > 5Ha$ le comportement affine est pratiquement absent de $\text{Re}[\kappa^2(r)]$. En revanche, pour les fréquences les plus faibles, $\hbar\omega < 2Ha$, le comportement affine apparaît assez marqué. On estime alors la valeur de $\kappa(\omega)$ à partir de la zone la plus plate, $r \in [2r_{WS}, 3r_{WS}]$, comme illustré sur la figure (6.4.1).

Sur la figure (6.4.2), on représente la relation de dispersion $\kappa(\omega)$ obtenue pour différentes valeurs de ω . Bien que la détermination de $\kappa(\omega)$ néglige le comportement affine dans $\kappa(r)$, et soit donc assez approximative, on peut quand même relever quelques éléments intéressants sur la figure (6.4.2).

Tout d'abord, lorsque ω diminue la partie réelle de $\kappa(\omega)$ diminue également. Cela signifie que les oscillations, dans la densité induite, présentent une périodicité spatiale plus grande. La

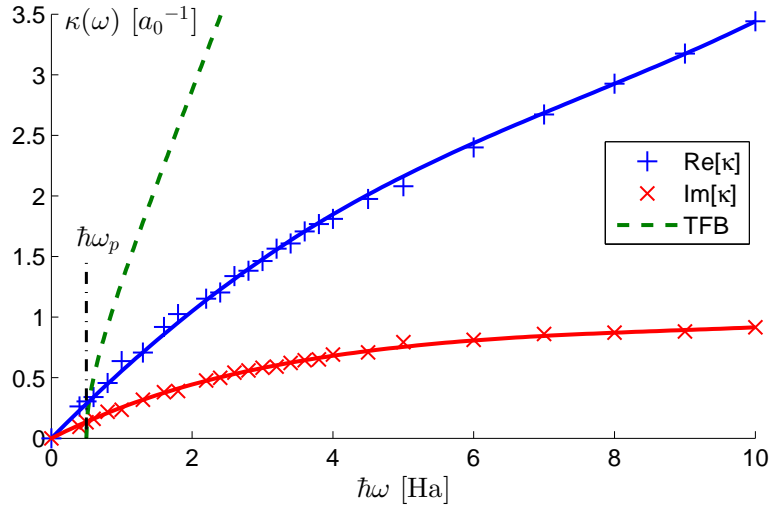


FIGURE 6.4.2 : Relation de dispersion $\kappa(\omega)$ pour les ondes collectives électroniques sortantes. Lorsque ω diminue, la partie réelle et la partie imaginaire de $\kappa(\omega)$ diminuent également. Ainsi, δn est moins amortie, et présente des oscillations de plus faible fréquence spatiale, qui tendent à s'étendre à tout l'espace lorsque $\kappa(\omega) \rightarrow 0$. On représente également la relation de dispersion (6.4.2) issue du modèle semi-classique. Contrairement au cas semi-classique, dans le cas quantique $\kappa(\omega)$ semble présenter un zéro en $\omega = 0$ et non en $\omega = \omega_p$.

partie imaginaire de $\kappa(\omega)$ diminue également avec la fréquence, ce qui signifie que la densité induite est de moins en moins amortie dans la limite des faibles fréquences ω . Ainsi, lorsque la fréquence diminue la densité induite a tendance à s'étendre vers les grands rayons. A la limite où $\text{Im}(\kappa(\omega)) = 0$, la densité induite présente un comportement oscillant, de type $\sin(r)/r$.

Dans le cas semi-classique, la relation de dispersion présente un zéro au niveau de la fréquence plasma $\kappa(\omega_p) = 0$. Pour $\omega \rightarrow \omega_p$, le dipôle du système ion-plasma est alors divergent en amplitude, et proportionnel à $1/\sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}$ (cf. sec. 3.9.3). Sur la figure (6.4.2), il apparaît que la relation de dispersion dans le cas quantique ne semble pas présenter de zéro en ω_p mais plutôt en $\omega = 0$, à la limite où les charges libres du plasma répondent à un champ électrique constant.

Cette observation rejoint nos discussions de la section 6.3, sur la règle de somme. Avec la méthode de résolution actuelle, à l'aide de l'opérateur χ_0 , la réponse de la composante homogène du système ion-plasma est absente du calcul numérique. Pour l'instant, la contribution de cette composante est prise en compte en renormalisant le dipôle issu des calculs numériques.

L'absence de zéro en ω_p pour la fonction κ , sur la figure (6.4.2), semble indiquer que la fréquence plasma ne serait pas une fréquence particulière, pour le système atomique actuellement pris en compte dans nos calculs numériques. Cependant, pour ω voisin de ω_p la densité induite et la potentiel induit deviennent non négligeables en bord de boîte, pour $r \approx r_\infty$, de sorte que l'on ne peut pas totalement exclure un problème dans la gestion des conditions limites pour le calcul des fonctions d'ondes induites. Le comportement affine observé dans la partie réelle de $\kappa(r)$ est également un signe incitant à revoir le calcul des intégrales impropres (cf. sec. 5.4.3) pour tenir compte de l'influence des composantes de type Hankel, dans φ_{ind} , sur le calcul des fonctions induites ψ_{1i} .

Il n'est pas non plus exclu que la réponse de la composante homogène du système ion-plasma

ne soit pas pleinement prise en compte par la simple renormalisation du dipôle, actuellement appliquée. Pour vérifier ce point il faudrait disposer d'une méthode numérique basée sur l'application de l'opérateur $K\chi_0$ (cf. notre discussion section 6.3.1).

6.5 Calcul de section-efficace

A partir de la polarisabilité, obtenue dans l'approximation de la réponse des particules indépendantes, ou dans le schéma auto-cohérent, on peut évaluer la section-efficace d'extinction de photons. Les effets collectifs apparaissent alors comme les corrections apportées par le calcul auto-cohérent par rapport à la réponse des particules indépendantes.

Pour cette étude, nous considérons également la section-efficace d'extinction obtenue avec un autre code, SCO [Blenski 97, Blenski 00]. Le code SCO suit un modèle hybride entre les approches détaillées de la structure atomique et les approches de type atome-moyen. Sur la base d'un calcul d'atome-moyen (similaire au modèle de Rozsnyai [Rozsnyai 72], cf. sec. 2.4) SCO identifie les configurations électroniques les plus probables et évalue leur énergie. Les configurations sont ensuite calculées dans l'approximation Hartree-Fock (cf. sec. 2.3.1). Pour le calcul du spectre les configurations d'énergie proche, devant $k_B T$, sont regroupées en supraconfiguration [Bar-Shalom 89]. Dans le code SCO, le spectre *lié – lié* et *lié – libre* est évalué à partir du calcul des configurations, tandis que les transitions *libre – libre* sont prises en compte selon le modèle de la réponse des électrons indépendants.

Sur la figure (6.5.1), on présente pour l'aluminium, à la densité du solide $2.7g.cm^{-3}$, les sections-efficaces d'extinction de photons obtenues avec la réponse des particules indépendantes et avec l'approche auto-cohérente. On représente également le spectre issu du code SCO, et le spectre correspondant à l'atome-moyen utilisé par SCO, obtenu selon la réponse des particules indépendantes. Pour pouvoir comparer nos sections-efficaces avec le spectre SCO, nous utilisons la formule (6.1.3), normalement valable en l'absence d'environnement plasma.

Sur la figure (6.5.1), on constate que les deux spectres issus de l'approximation de la réponse des particules indépendantes, respectivement pour le modèle VAAQP et pour le modèle d'atome-moyen utilisé par le code SCO, présentent une allure assez similaire. Les deux modèles d'atome-moyen étant différents, l'énergie de l'orbitale $2p$ diffère entre les modèles, et donc la position du seuil $2p$ et l'allure de la section-efficace à proximité du seuil diffèrent également.

Entre les seuils $2p$ et $2s$, le spectre issu du code SCO s'écarte des spectres issus des autres modèles, mettant en évidence l'influence du type de modélisation choisi pour la structure atomique, sur le calcul de la photo-absorption au voisinage des seuils. Pour les fréquences les plus élevées, les différents modèles aboutissent tous à un comportement similaire de la section-efficace, en $1/\omega^3$.

Pour le modèle VAAQP, le spectre issu du calcul auto-cohérent diffère globalement peu du spectre issu des particules indépendantes. Cette observation peut être mise en regard avec les différents spectres calculés dans le cas du néon fig. (6.1.1), pour lequel nous avons noté le faible rôle de l'auto-cohérence. En effet, pour la situation étudiée, l'aluminium présente une configuration atomique pour les états liés très proche de celle du néon (cf. tab. 6.2). Pour mettre davantage en évidence un phénomène collectif de polarisation dynamique dans un plasma, il faudrait probablement considérer un élément plus lourd que l'aluminium, et, par exemple, choisir la densité n_i et la température T de manière à approcher la configuration du xénon.

Dans le spectre auto-cohérent (6.5.1), entre les seuils $2p$ et $2s$, on relève la présence de plu-

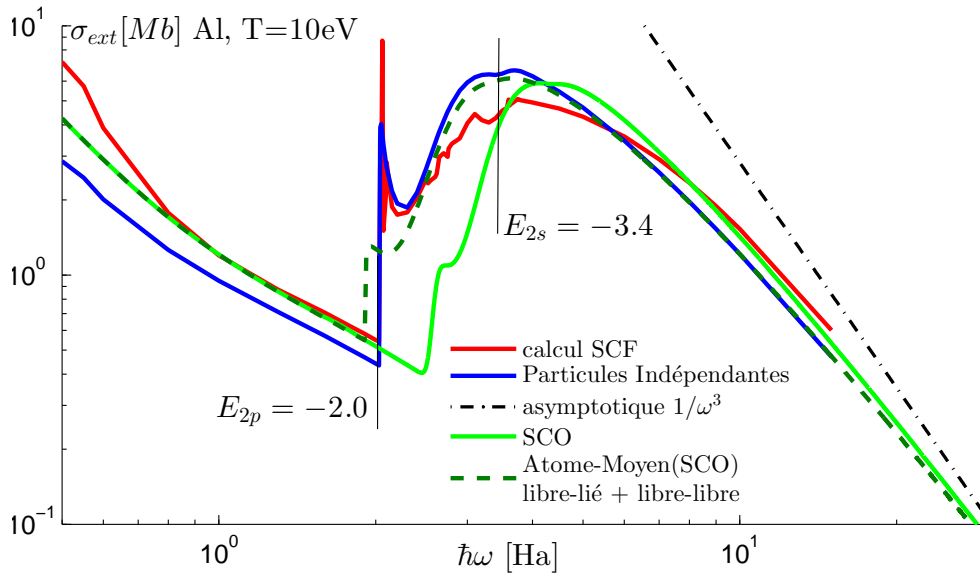


FIGURE 6.5.1 : Sections-efficaces d’extinction de photons, calculées pour le modèle VAAQP, avec la formule (6.1.3), dans le cas du schéma auto-cohérent (SCF), et dans l’approximation de la réponse des particules indépendantes. On reporte également la section-efficace issue du code SCO ainsi que celle issue de la réponse, dans l’approximation des électrons indépendants, du modèle d’atome-moyen utilisé par SCO.

sieurs structures de faible amplitude, absentes des autres spectres, plus lisses. Une explication possible pour la présence de ces structures est la prise en compte par le schéma auto-cohérent de l’interaction de configuration, absente du calcul avec le code SCO.

Formellement, l’auto-cohérence permet de construire la susceptibilité χ du système corrélé à N -électrons à partir de la susceptibilité des électrons indépendants χ_0 , et donc de prendre en compte l’interaction de configuration. Cependant, tout comme le potentiel d’échange-corrélation ne s’avère pas en mesure de retirer l’énergie d’auto-interaction, dans le cas de l’équilibre, il n’est pas encore certain que le traitement auto-cohérent dans le formalisme DFT, permette d’inclure l’interaction de configuration, propre aux approches détaillées. Cette observation demande donc à être confirmée par une étude conjointe.

Un autre frein à l’identification définitive de la prise en compte de l’interaction de configuration par notre formalisme, repose sur notre discussion de la section 6.3.2. Comme mentionné dans cette section, entre les seuils $2p$ et $2s$, les erreurs numériques dans le traitement des résonances, ne permettent pas de vérifier la règle de somme pour la réponse des états du continuum. Dès lors, la validité du calcul auto-cohérent ne peut pas encore être pleinement garantie. Les structures observées entre les seuils $2p$ et $2s$ peuvent alors également provenir du calcul, en partie erroné, des résonances.

Pour les fréquences les plus faibles, $\hbar\omega < 2Ha$, on note un écart supérieur à 20% entre le spectre auto-cohérent, et les spectres de type particules indépendantes. Cet écart semble augmenter lorsque la fréquence diminue, et pour $\omega \approx \omega_p$, la section-efficace devient plus de deux fois plus élevée dans l’approche auto-cohérente que dans le cas de la réponse des particules indépendantes. Ainsi, pour ces fréquences, on peut considérer que les effets collectifs prédominent. Ceci rejoint

alors notre observation (sec. 3.9.3), effectuée dans le cadre de l'étude semi-classique, qui concluait à la prédominance systématique des effets collectifs à proximité de la fréquence plasma.

Néanmoins, les fréquences les plus faibles, correspondent également aux fréquences pour lesquelles φ_{ind} et n_{ind} deviennent non négligeables en bord de boîte radiale, pour $r \approx r_\infty$. La densité et le potentiel induits comportent alors des erreurs, liées à la non prise en compte, en dehors de $r \in [0, r_\infty]$, de la composante Hankel dans φ_{ind} pour le calcul des fonctions induites ψ_{1i} .

L'utilisation d'une boîte radiale de très grande taille, avec au moins $r > 100a_0$, semblerait souhaitable pour confirmer cette prédominance des effets collectifs pour les faibles fréquences. Cependant, ce calcul est assez délicat, car pour étudier la photo-absorption à la limite des faibles fréquences, le potentiel d'équilibre $V(r)$ doit être calculé avec précision. En effet, les états majoritairement impliqués pour les faibles fréquences sont les orbitales ψ_{0i} et les fonctions induites, d'énergie proche du seuil : $E_{0i}, E_{1i} \approx 0$, or, pour ces faibles énergies, les fonctions d'onde sont particulièrement sensibles à toute imprécision dans le calcul de V .

6.5.1 Décomposition lié/libre

Une question importante dans l'étude du rôle du schéma auto-cohérent RPA, consiste à savoir comment la réponse des états liés et la réponse des états libres sont respectivement affectées par l'auto-cohérence. On peut effectuer cette étude en calculant la densité induite partielle (6.3.8) pour les états liés δn_b et pour les états du continuum δn_f , avec $\delta n = \delta n_b + \delta n_f$. On représente sur la figure (6.5.2) les sections-efficaces obtenues à l'aide de ces différentes densités induites, et avec la formule (6.1.3).

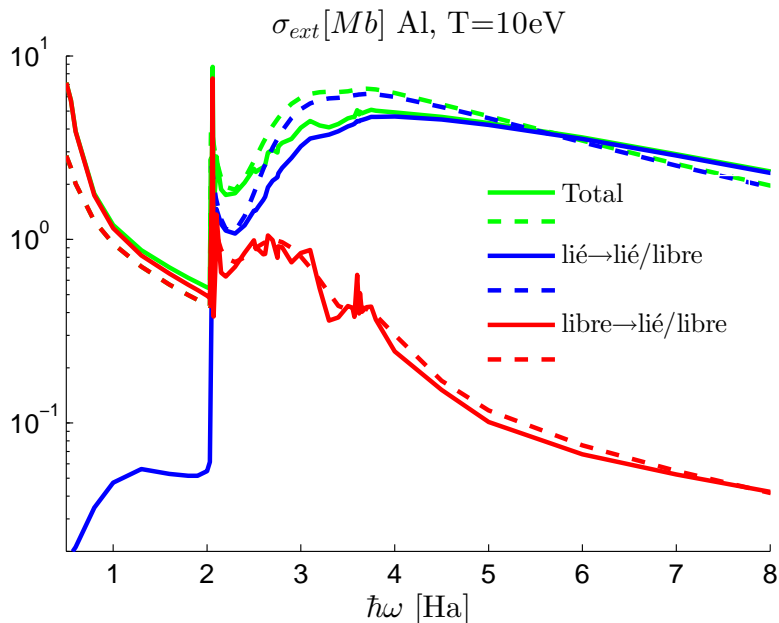


FIGURE 6.5.2 : Contributions à la section-efficace d'extinction de photons (6.1.3) des différentes transitions : respectivement au départ des états liés δn_b , au départ des états libres δn_f , et totale $\delta n = \delta n_b + \delta n_f$. On représente les résultats issus du calcul auto-cohérent en trait plein, et ceux provenant de la réponse des particules indépendantes en pointillé.

Comme dans le cas de la section-efficace totale (fig. 6.5.1), on note sur la figure (6.5.2) que la section-efficace correspondant à la réponse des états liés $lié \rightarrow lié/libre$, et la section-efficace correspondant à la réponse des états libres $libre \rightarrow lié/libre$, sont peu sensibles au traitement auto-cohérent pour notre situation d'étude : aluminium à densité du solide.

La section-efficace pour les états liés présente un aspect assez régulier et est davantage impactée par le traitement auto-cohérent que la section-efficace pour les libres. L'écart relatif entre la section-efficace auto-cohérente et celle des particules indépendantes, est au maximum pour les liés de l'ordre de 50%, pour $\hbar\omega \in [3, 4] Ha$. En dessous du seuil $2p$ la section-efficace des particules indépendantes est nulle pour les états liés, mise à part la contribution des transitions $lié \rightarrow lié$, de nature discrète dans notre modèle sans élargissement. En revanche, dans l'approche auto-cohérente, la réponse du continuum conduit à l'apparition d'une partie imaginaire dans φ_{ind} . En conséquence, dans l'approche auto-cohérente, les états libres participent également à la polarisation dynamique, même en dessous du seuil $2p$. On note même la présence d'un maximum local aux alentours de $1.4Ha$, correspondant à la différence d'énergie entre les niveaux discrets $2p$ et $2s$, et ce, malgré le fait que notre modèle ne comporte pas d'élargissement pour les niveaux discrets.

Dans le cas de la réponse des états du continuum, la section-efficace présente un aspect très irrégulier entre les seuils $2p$ et $2s$, avec la présence de nombreuses structures. Comme discuté précédemment (cf. sec. 6.5), il est pour l'instant prématuré d'attribuer avec certitude la présence de ces structures à la prise en compte de l'interaction de configuration. Il est probable que les variations les plus rapides soient à mettre au compte des erreurs numériques, mais que les tendances globales, comme les deux structures $\hbar\omega \in [2.2, 3.2] Ha$ et $\hbar\omega \in [3.3, 3.7] Ha$, subsisteront après la résolution des différents problèmes numériques.

Au niveau du seuil $2p$ on relève une transition rapide entre un régime dominé par les transitions au départ des états du continuum : $libre \rightarrow lié/libre$, pour les faibles fréquences, et un régime dominé par les transitions au départ des états liés, aux fréquences plus élevées. Ce changement de régime s'accompagne d'un pic dans la section-efficace relative aux états libres. Ce pic peut être dû soit au traitement problématique de la résonance ($l_0 = 0$) $\rightarrow 2p$ (cf. sec. 6.3.2), soit à un couplage important entre le niveau $2p$ et le continuum en raison du franchissement du premier seuil. Le plus probable étant qu'un couplage entre le niveau $2p$ et le continuum existe bien, mais soit masqué par les erreurs numériques. Là encore, la mise en place d'un traitement numérique plus précis pour les résonances, permettra de conclure.

Une fois que ce traitement numérique aura été validé, à l'aide de la règle de somme, il sera possible d'effectuer une étude à plus grande échelle, similaire à notre étude semi-classique (cf. sec. 3.9.3). On pourra alors étudier l'évolution des sections-efficaces de photo-extinction en fonction de l'espèce atomique Z , de la densité ionique n_i , et de la température T , ainsi que l'influence du terme d'échange-corrélation utilisé. Il sera alors possible d'analyser dans les différents cas, quelles régions du spectre présentent un écart important entre la réponse des électrons indépendants et la réponse auto-cohérente RPA. En particulier, il s'agira alors de mettre en évidence si les effets collectifs peuvent être prédominants à proximité de ω_p , et si, plus loin de la fréquence plasma, la réponse des électrons du continuum peut conduire à des effets collectifs non négligeables dans la polarisation dynamique.

6.5.2 Influence du milieu de propagation

Le calcul de la section-efficace à l'aide de la formule (6.1.3) considère que le système atomique, de polarisabilité α , est dans le vide. Dans le cas d'un atome immergé dans un milieu, comme un

plasma, il s'agit de tenir compte de la susceptibilité électrique du milieu de propagation. Suivant notre dérivation de la section 4.3.3, pour un milieu peu absorbant, dans lequel la perturbation dipolaire est susceptible de se propager, on trouve :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi\sqrt{\epsilon^{(0)}}\omega\text{Im}(\alpha)}{c\sqrt{1+4\pi n_i\text{Re}(\alpha)}} \quad (6.5.1)$$

Dans le cas où la densité ionique est faible, $n_i\text{Re}(\alpha) \ll 1$, on obtient l'expression de la référence [Felderhof 95b] :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi\sqrt{\epsilon^{(0)}}\omega\text{Im}(\alpha)}{c} \quad (6.5.2)$$

Par rapport à l'expression dans le vide (6.1.3) la section-efficace (6.5.1) est modifiée par deux facteurs $\sqrt{\epsilon^{(0)}}$ et $1/\sqrt{1+4\pi n_i\text{Re}(\alpha)}$, correspondant respectivement aux électrons libres du plasma homogène, et à la réponse localisée à proximité des différents centres ioniques.

Sur la figure (6.5.3) on représente les sections-efficaces obtenues avec l'expression (6.1.3), et lorsque le facteur $\sqrt{\epsilon^{(0)}}$ est ajouté. L'influence du facteur $\sqrt{\epsilon^{(0)}}$, quoique limitée aux faibles fréquences, est importante à la limite $\omega \rightarrow \omega_p$.

A proximité de la fréquence plasma, si on ne tient pas compte, dans le calcul du dipôle atomique α , du facteur de renormalisation $\epsilon^{(0)}$, qui provient de la composante infinie du système ion-plasma (cf. sec. 6.3.1), on trouve une valeur finie pour α à la limite $\omega \rightarrow \omega_p$. Dans ce cas, la section-efficace d'extinction de photons vérifie $\sigma_{ext}(\omega \rightarrow \omega_p) \propto \sqrt{\epsilon^{(0)}}$ (cf. fig. 6.5.3).

Avec le facteur de renormalisation, la polarisabilité, $\alpha = \alpha_{num}/\epsilon^{(0)}$, diverge à la limite $\omega \rightarrow \omega_p$, la section-efficace est alors également divergente pour cette limite : $\sigma_{ext}(\omega \rightarrow \omega_p) \propto 1/\sqrt{\epsilon^{(0)}}$. Ainsi, il semble que dans le cas quantique, on ne retrouve pas le résultat du modèle semi-classique (cf. [Felderhof 95a] et chap. 3), pour lequel la singularité présente dans α et le facteur $\sqrt{\epsilon^{(0)}}$ présent dans la formule (6.5.2) se compensent à la limite $\omega \rightarrow \omega_p$. Néanmoins, comme nous l'avons déjà souligné, les calculs à basse fréquence sont délicats et ne permettent pas, pour l'instant, de vérifier la règle de somme avec une bonne précision. L'établissement du comportement de la section-efficace à proximité de la fréquence plasma demande donc encore quelques développements.

Sur la figure (6.5.3), on présente également l'évolution, en fonction de la fréquence ω , du facteur $1/\sqrt{1+4\pi n_i\text{Re}(\alpha)}$, correspondant à la contribution, à la susceptibilité du milieu, de la réponse des différents centres atomiques immergés dans le plasma. Pour notre cas d'étude, l'influence de la correction apportée par la prise en compte de ce facteur $1/\sqrt{1+4\pi n_i\text{Re}(\alpha)}$, est limitée à quelques pour cent (cf. fig. 6.5.3). Pour que cette correction devienne importante il faudrait que la partie réelle de la polarisabilité vérifie :

$$1 + 4\pi n_i\text{Re}[\alpha(\omega)] \approx 0 \quad (6.5.3)$$

Néanmoins, dans ce cas, il n'est plus possible d'effectuer le développement de Taylor, tel que nous l'avons utilisé section (4.3.3) avec $1 \gg 4\pi n_i\text{Re}[\alpha(\omega)]$, pour obtenir l'expression (4.3.21) de la section-efficace. Dans le cas où $4\pi n_i\text{Re}[\alpha(\omega)] \approx -1$, la section-efficace peut quand même être évaluée, au moins numériquement, directement à l'aide des formules (4.3.17, 4.3.18).

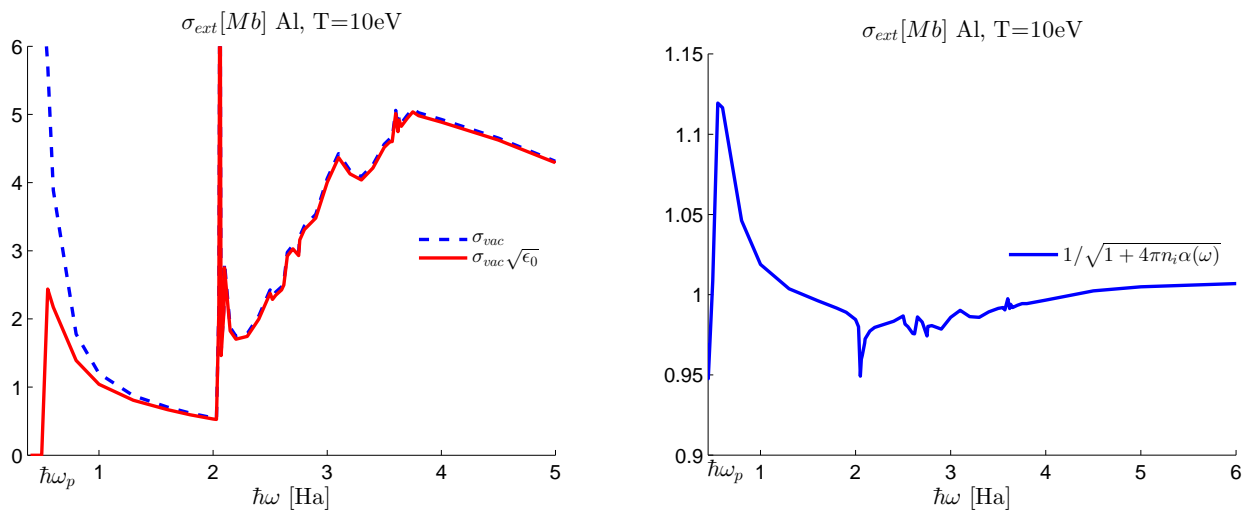


FIGURE 6.5.3 : Comparaison des sections-efficaces de photo-extinction pour un atome supposé dans le vide (cf. également fig. 6.5.1 et fig. 6.5.2), et pour un atome immergé dans un plasma, obtenue en prenant en compte le facteur $\sqrt{\epsilon_0}$ présent dans la formule (6.5.1). Pour le cas étudié, l'influence du facteur $\sqrt{1+4\pi n_i\alpha}$, également présent dans la formule (6.5.1), est limitée à quelques pour cent.

Conclusion et perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le calcul des propriétés radiatives de la matière dense, partiellement ionisée. Dans la modélisation de ce régime, une des principales difficultés concerne le traitement des électrons libres, qui sont délocalisés dans le plasma, et ne peuvent donc pas être directement attribués à un centre ionique particulier. De plus, afin d'éviter les inconsistances dans le calcul des spectres de photo-extinction, l'ensemble des électrons du plasma, liés et libres, doivent être décrits dans un même formalisme.

Dans ce manuscrit, nous avons présenté le calcul de la photo-extinction dans les plasmas, à l'aide de la théorie de la réponse linéaire dynamique de deux modèles variationnels d'atome-moyen, l'un semi-classique et l'autre quantique, traitant les électrons liés et libres dans un même cadre. Ce traitement cohérent des électrons a été rendu possible grâce au formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT), et à sa généralisation pour les situations dépendant du temps, qui décrit la réponse dynamique d'un système atomique via un schéma auto-cohérent, liant la densité électronique et le potentiel induits. Le développement en cluster nous a permis d'effectuer cette étude dans le cas d'un atome dans un plasma, en retirant la composante homogène infinie du plasma.

Nous avons commencé par implémenter le modèle semi-classique d'un atome immergé dans un plasma, et sa réponse dynamique à l'aide de l'hydrodynamique de Bloch. Dans ce modèle, les électrons sont assimilés en chaque position au gaz de Fermi, la densité électronique et le potentiel électrostatique sont alors localement reliés.

Nous avons pu comparer nos résultats à un précédent modèle d'une impureté immergée dans un plasma, et nous avons présenté les premiers calculs de réponse dynamique à température finie de l'atome-moyen variationnel de Thomas-Fermi. La réponse dynamique de l'atome-moyen permet alors de modéliser la réponse du plasma sans effectuer de distinction entre électrons liés et libres, dans le gaz de Fermi.

Dans le cadre du modèle semi-classique de Thomas-Fermi-Bloch (TFB), nous avons présenté la dérivation d'une nouvelle règle de somme, qui exprime le dipôle atomique à partir des gradients localisés de la densité et du potentiel électrostatique d'équilibre. Dans ce modèle semi-classique, la densité et le potentiel induits présentent un comportement lentement décroissant, de type sinus cardinal, dans la région asymptotique. La règle de somme, qui reformule le dipôle en terme d'intégrales absolument convergentes, permet alors l'évaluation numérique directe du dipôle atomique. Grâce à la méthode de résolution du schéma auto-cohérent, en terme de coefficients asymptotiques, nous avons pu vérifier la validité du calcul numérique du dipôle par la règle de somme, en comparant cette valeur au coefficient dipolaire issu du calcul auto-cohérent.

Sur la base d'une identification formelle, nous avons distingué dans la règle de somme : une contribution correspondant au processus de Bremsstrahlung, et une contribution correspondant aux effets collectifs. La comparaison de ces deux termes, pour une large gamme de paramètres physiques, révèle que ces effets collectifs prédominent systématiquement à proximité de la fré-

quence plasma. Néanmoins, dans le modèle auto-cohérent TFB, il ne semble pas possible de faire apparaître la réponse des électrons, à la limite où ceux-ci sont supposés répondre indépendamment au champ perturbateur. Dès lors, la définition des effets collectifs, effectuée d'un point de vue formel, ne possède qu'une portée limitée. L'absence de structure atomique avec des couches électroniques, et donc la non prise en compte des transitions lié-lié, est également une limitation de cette description semi-classique.

Nous avons ensuite mis en œuvre la réponse dynamique de l'atome-moyen variationnel quantique (VAAQP). Pour cette étude, il s'est avéré nécessaire de revoir les méthodes de la littérature, développées pour calculer la réponse des orbitales liées, pour adapter ces méthodes au calcul de la réponse des orbitales délocalisées du continuum, présentes dans le cas d'un atome dans un plasma. Cette étude a permis d'identifier la nécessité de prendre en compte le comportement asymptotique du potentiel induit, lorsque celui-ci n'est pas négligeable au bord de la région radiale utilisée dans les calculs numériques. Ce cas se pose en particulier dans l'hypothèse d'un potentiel induit présentant un comportement lentement décroissant, comme dans le cas de la réponse semi-classique. Pour la réponse des orbitales du continuum, il a également été nécessaire d'implémenter un changement de variable permettant de retirer la contribution du champ extérieur dans le potentiel dynamique total. Il a aussi fallu développer une méthode permettant d'obtenir la réponse d'une portion de continuum lorsqu'une transition vers un état lié est autorisée, phénomène que nous avons qualifié de résonance.

A l'issue de nos premiers calculs, il est apparu que, pour les cas considérés, la densité induite présente un comportement amorti. En conséquence, le terme le plus lentement décroissant dans le potentiel induit est le terme dipolaire. Pour ces comportements, une première mise en œuvre numérique s'avère alors moins complexe qu'attendu. La rapide décroissance de la densité et du potentiel induits autorise l'évaluation du dipôle atomique directement à partir de ces grandeurs induites. Il est alors possible de comparer cette valeur, au dipôle obtenu à l'aide de la règle de somme, formellement identique à la règle de somme du modèle semi-classique.

Néanmoins, dans le modèle quantique, la susceptibilité du système d'électrons considérés indépendants est clairement identifiée et intervient directement au cours des itérations du calcul auto-cohérent. A cause de la forme de cette susceptibilité, et de la méthode numérique de solution utilisée, le dipôle induit n'est pas correctement renormalisé à la limite des grands rayons. Dès lors, pour pouvoir vérifier la règle de somme, dans les calculs numériques, il faut retirer, de l'expression formelle de la règle de somme, le facteur correspondant à la fonction diélectrique du plasma froid. Nous avons alors pu tester et vérifier la règle de somme, dans nos calculs numériques.

Nous avons ensuite tenté de vérifier la règle de somme pour l'ensemble du spectre, et avons constaté une erreur significative au-dessus des seuils d'ionisation. Nous avons pu attribuer l'origine de cet écart au changement de variable, qui introduit, à la limite des faibles rayons, un comportement divergent dans le terme source de l'équation de Schrödinger inhomogène. Les imprécisions numériques, inhérentes à une telle divergence, se répercute ensuite dans le traitement numérique des résonances, impliquées au-dessus des seuils. Nous avons également constaté que la règle de somme n'était pas vérifiée, avec une bonne précision, pour les faibles fréquences, lorsque le potentiel induit devient non négligeable au bord de la fenêtre radiale. Ainsi, dans cette étude, la règle de somme s'est révélée être un outil efficace, voire indispensable, pour la vérification du calcul auto-cohérent, grâce à sa capacité à mettre en lumière à la fois les erreurs commises à proximité de l'ion central et loin de celui-ci.

Nous avons ensuite effectué un premier calcul de spectre, dans le cas de l'aluminium, en compa-

rant la polarisabilité issue de la réponse des particules indépendantes, à la polarisabilité calculée selon le schéma auto-cohérent, qui introduit les effets collectifs via la polarisation dynamique. Pour cette étude nous avons également ajouté les résultats obtenus avec le code SCO, qui utilise le formalisme des supraconfigurations pour calculer les spectres de photo-absorption, ainsi que le spectre issu du modèle d'atome-moyen utilisé par SCO, et calculé dans l'approximation de la réponse des particules indépendantes.

Nous avons pu constater que le spectre auto-cohérent était globalement peu éloigné des autres spectres, ce qui était attendu pour une configuration électronique similaire au néon, où les effets de polarisation dynamique, et donc les effets collectifs, sont limités. Néanmoins, nous avons pu noter dans ce spectre la présence de plusieurs structures de faible amplitude, absentes des autres spectres, plus lisses.

Ces structures sont très probablement attribuables à la prise en compte de l'interaction de configuration par le schéma auto-cohérent, mais elles peuvent également être dues, en partie, aux erreurs numériques résiduelles, liées au changement de variable et au traitement des résonances. Avant de confirmer cette observation, il faudra donc améliorer au préalable le traitement numérique des résonances, ce qui pourra être validé par une meilleure vérification de la règle de somme au-dessus des seuils.

Le travail présenté dans ce manuscrit a démontré la faisabilité du calcul auto-cohérent de réponse dynamique d'un atome dans un plasma quantique. Cette étude ouvre la voie à plusieurs directions de recherche où il est désormais possible d'effectuer davantage d'analyses plus poussées.

A court terme, il est tout d'abord nécessaire de résoudre le problème du traitement des résonances, avant d'effectuer davantage d'études de cas. Il sera alors possible de comparer plus en détail les spectres auto-cohérent à ceux obtenus dans la réponse des particules indépendantes, et donc d'évaluer la contribution des effets collectifs. On peut, par exemple, imaginer effectuer une étude similaire à notre étude semi-classique, en évaluant le poids des effets collectifs pour différentes situations physiques. On pourra également envisager des cas d'études avec des configurations électroniques plus riches pour les états liés, ou encore, étudier les couplages entre les états liés et le continuum, lorsqu'un niveau lié disparaît par ionisation par pression. La comparaison entre les effets de polarisation dynamique pour les électrons liés et pour les électrons libres, prendrait alors tout son sens.

Parmi les objectifs, à plus long terme, on peut compter l'identification, et l'interprétation de l'interaction de configuration. Cette étude demande un travail plus approfondi, où il sera nécessaire de relier le formalisme DFT et les résultats issus de calculs détaillés de la structure atomique. Une autre possibilité offerte par notre formalisme, et que nous avons déjà commencé à exploiter, consiste en le calcul de relations de dispersion dans les plasmas denses. Cette étude permettrait d'analyser comment l'énergie est progressivement dissipée dans le plasma par les ondes électroniques collectives.

Annexes

Annexe A

Méthodes numériques - Rappels mathématiques

A.1 Principe de causalité et conventions

Le principe de causalité stipule que l'effet ne peut pas précéder la cause. Dans l'étude de la réponse d'un système à une perturbation $F(t)$, une observable $A(t)$ du système est relié à la perturbation par la fonction de réponse K :

$$A(t) = \int dt' K(t, t') F(t) \quad (\text{A.1.1})$$

Une conséquence du principe de causalité est que la fonction de réponse comporte dans son expression le facteur $\vartheta(t - t')$, correspondant à la fonction de Heaviside :

$$\vartheta(t - t') = \begin{cases} 1 & \text{si } t > t' \\ 0 & \text{si } t < t' \end{cases} \quad (\text{A.1.2})$$

$$\vartheta(t - t') = -\frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega(t-t')}}{\omega + i\delta} d\omega \quad (\text{A.1.3})$$

avec δ un infinitésimal réel positif. Comme le montre l'expression (A.1.3), la prise en compte du principe de causalité peut se traduire par l'ajout d'un infinitésimal dans la fréquence $\omega \rightarrow \omega + i\delta$. Cet infinitésimal intervient ensuite dans l'expression de la transformée de Fourier de la fonction de réponse K , c'est-à-dire, la fonction de réponse fréquentielle, comme par exemple, la susceptibilité électrique.

Dans l'étude de la réponse linéaire d'un système à une perturbation dynamique, on est amené à étudier la réponse harmonique du système, ce qui est généralement réalisé dans le domaine spectral, en terme de transformées de Fourier. Pour les transformées de Fourier spatiales et temporelles, nous utilisons dans ce manuscrit la convention :

$$f(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.1.4})$$

$$f(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{A.1.5})$$

$$f(\omega) = \int dt f(t) e^{i\omega t} \quad (\text{A.1.6})$$

$$f(t) = \int \frac{d\omega}{2\pi} f(\omega) e^{-i\omega t} \quad (\text{A.1.7})$$

Dans la convention précédente, la fonction $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$ correspond alors à une onde plane sortante (causale). Dans l'équation (A.1.6), le changement $\omega \rightarrow \omega + i\delta$, provenant du principe de causalité, permet d'assurer l'intégrabilité de l'intégrale.

Une conséquence du principe de causalité est que la susceptibilité $\chi(\omega)$, ou plus généralement la fonction de réponse fréquentielle, est finie pour ω appartenant au demi-plan complexe supérieur $\text{Im}(\omega) > 0$, on parle de fonction analytique sur \mathbb{C}^+ (cf. [Alastuey 08, Nussenzveig 72]). Lorsque la susceptibilité ne comporte pas de pôles sur l'axe réel, celle-ci vérifie alors les relations de Kramers-Kronig :

$$\text{Im}\chi(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Re}\chi(\omega')}{(\omega' - \omega)} d\omega' \quad (\text{A.1.8})$$

$$\text{Re}\chi(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im}\chi(\omega')}{(\omega' - \omega)} d\omega' \quad (\text{A.1.9})$$

Grâce à ces deux relations il est possible de calculer la susceptibilité complexe à partir uniquement de la connaissance de sa partie réelle ou imaginaire. Ceci est généralement utilisé pour obtenir la relation de dispersion ou l'indice optique, à partir du calcul de la partie dissipative $\text{Im}\chi(\omega)$ (cf. [Johnson 06, Kubo 57, Greenwood 58]).

En présence d'un pôle sur l'axe réel, en $\omega = \omega_0$, les formules (A.1.8, A.1.9) sont modifiées par le contournement du pôle dans le plan complexe, soit :

$$\text{Im}\chi(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Re}\chi(\omega')}{(\omega' - \omega)} d\omega' - \frac{\text{Im}(\text{Res}[\chi(z), z = \omega_0])}{\omega_0 - \omega} \quad (\text{A.1.10})$$

$$\text{Re}\chi(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im}\chi(\omega')}{(\omega' - \omega)} d\omega' - \frac{\text{Re}(\text{Res}[\chi(z), z = \omega_0])}{\omega_0 - \omega} \quad (\text{A.1.11})$$

où intervient le résidu de la susceptibilité au niveau du pôle.

Dans le cas d'un plasma répondant à un champ électrique, la perturbation ne peut pas se propager pour les fréquences les plus faibles. La susceptibilité comporte alors une coupure, typiquement pour $\omega \leq \omega_p$.

A.2 Dérivation de la Méthode de Numerov

La méthode de Numerov est une méthode numérique permettant l'intégration d'équations différentielles du second ordre, sans terme de dérivée première, c'est-à-dire, de la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + A(x) \right] y(x) = s(x) \quad (\text{A.2.1})$$

Cette méthode possède deux avantages majeurs : elle est précise, et numériquement peu coûteuse. Du point de vue de la précision, si h est le pas d'intégration, l'erreur commise dans y , sur un pas d'intégration, est de l'ordre de $\mathcal{O}(h^5)$. La méthode est également peu coûteuse : l'intégration est réalisée de proche en proche et la détermination de la prochaine valeur de l'inconnue, y_{i+1} , est établie à partir d'une relation simple, impliquant uniquement les deux précédentes valeurs : y_i et y_{i-1} .

Dans la dérivation originelle (cf. [Noumeroff 23]), le terme source était absent de l'équation (A.2.1), $s(x) = 0$, et $A(x)$ était une fonction. Nous considérons ici le cas d'un système différentiel,

$s(x)$ et $y(x)$ sont donc des vecteurs, et $A(x)$ est une matrice, tous discrétisés sur un maillage $\{x_i\}$. Pour simplifier la dérivation, nous considérons ici le cas d'un maillage régulier, c'est-à-dire : $x_n = x_0 + nh$.

Tout d'abord, on écrit le développement de Taylor de y , au voisinage d'une position x_i , et jusqu'à l'ordre 5 :

$$y(x_i \pm h) = y(x_i) \pm hy^{(1)}(x_i) + \frac{h^2}{2!}y^{(2)}(x_i) \pm \frac{h^3}{3!}y^{(3)}(x_i) + \frac{h^4}{4!}y^{(4)}(x_i) \pm \frac{h^5}{5!}y^{(5)}(x_i) + \mathcal{O}(h^6) \quad (\text{A.2.2})$$

En additionnant les développements de $y(x_i + h)$ et $y(x_i - h)$, on obtient à l'aide de l'équation différentielle (A.2.1) :

$$y(x_i + h) + y(x_i - h) = 2 \left(y(x_i) + \frac{h^2}{2!} [s(x_i) - A(x_i)y(x_i)] + \frac{h^4}{4!}y^{(4)}(x_i) \right) + \mathcal{O}(h^6) \quad (\text{A.2.3})$$

On exprime ensuite $y^{(4)}(x_i)$ à l'aide de l'équation différentielle (A.2.1) et du schéma de dérivation :

$$y^{(2)}(x_i) = \frac{y(x_i + h) - 2y(x_i) + y(x_i - h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2) \quad (\text{A.2.4})$$

ce qui permet d'obtenir :

$$y^{(4)}(x_i) = \frac{s(x_i + h) - 2s(x_i) + s(x_i - h)}{h^2} - \frac{[Ay](x_i + h) - 2[Ay](x_i) + [Ay](x_i - h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2) \quad (\text{A.2.5})$$

En remplaçant $y^{(4)}(x_i)$ dans l'équation (A.2.3), et en utilisant la notation condensée $y_i = y(x_i)$, on obtient :

$$y_{i+1} = 2y_i - y_{i-1} + \frac{h^2}{12}(s_{i+1} - 10s_i + s_{i-1}) - \frac{h^2}{12}(A_{i+1}y_{i+1} - 10A_iy_i + A_{i-1}y_{i-1}) + \mathcal{O}(h^6) \quad (\text{A.2.6})$$

soit finalement :

$$y_{i+1} = \left(\text{Id} + \frac{h^2}{12}A_{i+1} \right)^{-1} \left(2y_i - y_{i-1} + \frac{h^2}{12}[10A_iy_i - A_{i-1}y_{i-1} + s_{i+1} - 10s_i + s_{i-1}] \right) + \mathcal{O}(h^6) \quad (\text{A.2.7})$$

Dans nos calculs, nous utilisons ce schéma numérique, dans sa version scalaire pour intégrer les équations de Schrödinger homogènes et inhomogènes (cf. chap. 5), et dans sa version matricielle pour intégrer le système différentiel (3.4.4, 3.4.5) du chapitre 3.

A.3 Fonction de Green et conditions aux limites

Nous revenons ici sur la dérivation de l'expression (5.4.6) de la solution particulière, utilisée dans la méthode de Green pour l'intégration de l'équation de Schrödinger inhomogène (cf. chap 5). Il s'agit de vérifier, d'une part que cette fonction est bien solution de l'équation avec terme source, et d'autre part que la solution obtenue vérifie bien les bonnes conditions aux limites.

On étudie la résolution sur l'intervalle $[a, b]$ d'une équation différentielle linéaire du second degré, s'écrivant sous la forme :

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + p(x) \frac{d}{dx} + q(x) \right] y(x) = s(x) \quad (\text{A.3.1})$$

Soit g_a et g_b deux solutions homogènes de l'équation différentielle précédente, on commence par vérifier qu'une solution particulière est obtenue en définissant une fonction y_p , telle que :

$$y_p(x) = g_b(x) \int^x dx' \frac{g_a(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} - g_a(x) \int^x dx' \frac{g_b(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} \quad (\text{A.3.2})$$

où $\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x) = g_a(x) g_b'(x) - g_a'(x) g_b(x)$ est le Wronskien relatif aux deux solutions homogènes g_a et g_b . A partir de (A.3.2), les deux premières dérivées de y_p sont :

$$y_p'(x) = g_b'(x) \int^x dx' \frac{g_a(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} - g_a'(x) \int^x dx' \frac{g_b(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} \quad (\text{A.3.3})$$

$$y_p''(x) = g_b''(x) \int^x dx' \frac{g_a(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} - g_a''(x) \int^x dx' \frac{g_b(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} + s(x) \quad (\text{A.3.4})$$

Grâce à la relation différentielle vérifiée par les fonctions homogènes g_a et g_b , on peut alors vérifier que y_p est bien solution de l'équation différentielle (A.3.1) :

$$\begin{aligned} [y_p'' + py_p' + qy_p](x) &= [g_b'' + pg_b' + qg_b](x) \int^x dx' \left[\frac{g_a s}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}} \right](x') \\ &\quad - [g_a'' + pg_a' + qg_a](x) \int^x dx' \left[\frac{g_b s}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}} \right](x') + s(x) \end{aligned} \quad (\text{A.3.5})$$

$$= s(x) \quad (\text{A.3.6})$$

La fonction y_p de l'équation (A.3.2) est définie à l'aide de deux primitives, quelconques, qui introduisent deux constantes indéterminées. Cette formulation de y_p exprime alors l'ensemble des solutions de l'équation différentielle (A.3.1).

Dans la formule (A.3.2), on choisit de retenir les deux primitives s'annulant respectivement en a et en b , la solution particulière $y_p^{a,b}$ ainsi définie s'écrit :

$$y_p^{a,b}(x) = g_b(x) \int_a^x dx' \frac{g_a(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} - g_a(x) \int_b^x dx' \frac{g_b(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} \quad (\text{A.3.7})$$

De plus, on considère que les deux fonctions homogènes g_a et g_b ont été choisies de manière à vérifier un comportement spécifique, respectivement en a et en b , par exemple, $g_a(a) = 0$ et $g_b(b) = 0$.

On tente alors d'évaluer le comportement de la solution particulière $y_p^{a,b}$ aux niveaux des deux limites. Si on suppose que le terme source $s(x)$ est suffisamment rapidement convergent (vers 0) en a et en b pour permettre de négliger l'intégrable dont le domaine d'intégration se réduit, alors on obtient :

$$y_p^{a,b}(x \rightarrow a) = g_a(x) \int_a^b dx' \frac{g_b(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} \quad \text{d'où : } y_p^{a,b}(x \rightarrow a) \propto g_a(x) \quad (\text{A.3.8})$$

$$y_p^{a,b}(x \rightarrow b) = g_b(x) \int_a^b dx' \frac{g_a(x') s(x')}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} \quad \text{d'où : } y_p^{a,b}(x \rightarrow b) \propto g_b(x) \quad (\text{A.3.9})$$

La solution particulière $y_p^{a,b}$ vérifie alors bien les mêmes conditions aux limites imposées aux deux fonctions homogènes.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, la solution particulière ne suit pas toujours le comportement des fonctions homogènes aux niveaux des limites, ainsi, dans notre étude sec.

5.3.2, pour certains termes sources, le comportement homogène n'était pas prédominant dans la solution particulière pour $r \rightarrow 0$. Néanmoins, la construction de la solution particulière à partir des fonctions g_a et g_b permet de s'assurer que le comportement de $y_p^{a,b}$ s'éloigne le moins possible de la fonction g_a , pour $x \rightarrow a$, et de la fonction g_b , pour $x \rightarrow b$.

De manière condensée, on peut écrire :

$$y_p^{a,b}(x) = \int_a^b dx' G(x, x') s(x') \quad (\text{A.3.10})$$

$$G(x, x') = \frac{g_a(x_{<}) g_b(x_{>})}{\mathcal{W}\{g_a, g_b\}(x')} \quad (\text{A.3.11})$$

Avec $x_{<} = \min(x, x')$, $x_{>} = \max(x, x')$.

Dans le cas particulier de l'équation de Schrödinger inhomogène, l'intervalle d'intégration est $r \in [0, \infty]$. Les fonctions homogènes g_o et g_i sont choisies de manière à vérifier respectivement $g_o(0) = 0$ et $g_i(r \rightarrow \infty) = 0$. Cette dernière condition correspond à l'application du principe de causalité et aboutit au choix d'une onde sortante $g_i(r \rightarrow \infty) \propto e^{i(k+i\delta)r}$ pour les fonctions libres. La fonction d'onde induite ainsi définie respecte alors bien les différents principes physiques : elle est intégrable en 0, et elle ne précède pas la perturbation qui l'a créée (réponse causale).

Enfin, puisque l'équation de Schrödinger ne comporte pas de terme de dérivée première, le Wronskien est constant et peut donc être sorti de l'intégrande. On retrouve alors la formulation de l'équation (5.4.6).

Annexe B

Développements quantiques - Rappels

B.1 Réponse du plasma homogène : Fonction de Lindhard et renormalisation

Dans le cadre du développement en cluster (cf. sec. 4.2.3), à l'ordre (0), le plasma est infini et homogène. En l'absence de centres diffuseurs, à l'ordre (0), les fonctions d'onde mono-électroniques sont les ondes planes. La susceptibilité $\chi_0^{(0)}$ des électrons libres, considérés indépendants, est alors évaluable par la formule de Lindhard (cf. par exemple [Lindhard 54, Kim 99, Khanna 76]) :

$$\chi_0^{(0)}(k, \omega) = 2 \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{f_q - f_{q+k}}{\hbar\omega - [E_{q+k} - E_q] + i\delta} \quad (\text{B.1.1})$$

Bien qu'il s'agisse de la susceptibilité d'un milieu particulièrement simple : le gaz homogène d'électrons, la fonction de Lindhard n'est pas facilement calculable, en dehors de l'approximation dipolaire, c'est-à-dire : pour $k \rightarrow 0$.

Dans le cadre de notre approche auto-cohérente RPA, la réponse des électrons supposés indépendants $\chi_0^{(0)}$, donnée par la formule de Lindhard, est utilisée pour déterminer la susceptibilité auto-cohérente $\chi^{(0)}(k, \omega)$ du gaz homogène :

$$\chi^{(0)}(k, \omega) = \chi_0^{(0)}(k, \omega) \frac{1}{1 - K(k) \chi_0^{(0)}(k, \omega)} \quad (\text{B.1.2})$$

où intervient le produit entre les deux opérateurs $K(k)$ et $\chi_0^{(0)}(k, \omega)$. On pourra trouver, dans la littérature, quelques développements analytiques concernant la fonction $\chi^{(0)}(k, \omega)$, étudiée dans différentes limites (cf. par exemple [Gouedard 78, Maynard 82]).

Approximation dipolaire

Dans la limite de l'approximation dipolaire, on est amené à supposer un vecteur d'onde petit devant les dimensions du système perturbé, soit, pour un plasma, $k \rightarrow 0$. Le développement de la fonction de Lindhard pour les faibles k donne :

$$\chi_0^{(0)}(k, \omega) = \frac{n_0^{(0)}}{m\omega^2} k^2 + O(k^4) \quad (\text{B.1.3})$$

Pour un gaz homogène d'électrons, l'opérateur \hat{K} (4.2.23, 4.2.24) ne dépend que de la distance relative $\mathbf{r}-\mathbf{r}'$, pour la partie coulombienne, et est constant, pour la contribution liée à l'interaction

d'échange-corrélation :

$$\left[\hat{K} \delta n^{(0)} \right] (\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \left[\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta n} (n_0^{(0)}) \delta (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] \delta n^{(0)} (\mathbf{r}', \omega) \quad (\text{B.1.4})$$

Sa transformée de Fourier est alors :

$$K(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta n} (n_0^{(0)}) \quad (\text{B.1.5})$$

On peut ensuite évaluer, dans l'approximation dipolaire, le produit :

$$K(k) \chi_0^{(0)}(k, \omega) = \omega_p^2 / \omega^2 + O(k^2) \quad (\text{B.1.6})$$

on en déduit alors les expressions de la susceptibilité auto-cohérente $\chi^{(0)}(k, \omega)$ (B.1.2) et de l'opérateur auto-cohérent pour le champ induit $K(k) \chi^{(0)}(k, \omega)$:

$$\chi^{(0)}(k, \omega) = \frac{n_0^{(0)}}{m(\omega^2 - \omega_p^2)} k^2 + O(k^4) \quad (\text{B.1.7})$$

$$K(k) \chi^{(0)}(k, \omega) = \frac{\omega_p^2 / \omega^2}{1 - \omega_p^2 / \omega^2} + O(k^2) \quad (\text{B.1.8})$$

Renormalisation du champ perturbateur dans le plasma

Dans le domaine spectral, si on tente de calculer la densité induite, la transformée de Fourier du potentiel extérieur $\varphi_{ex}(\mathbf{r}, \omega) = \mathcal{E}_{ex} z$ intervient :

$$\delta n^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) = -e \chi^{(0)}(k, \omega) \varphi_{ex}(\mathbf{k}, \omega) \quad (\text{B.1.9})$$

pour évaluer $\varphi_{ex}(\mathbf{k}, \omega)$ on considère la règle de dérivation des transformées de Fourier, issue du théorème de dérivation sous le signe somme, soit :

$$\varphi_{ex}(\mathbf{k}, \omega) = \mathcal{E}_{ex} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} z \quad (\text{B.1.10})$$

$$= \mathcal{E}_{ex} i \frac{\partial}{\partial k_z} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{B.1.11})$$

$$= \mathcal{E}_{ex} i (2\pi)^3 \frac{\partial}{\partial k_z} \delta(\mathbf{k}) \quad (\text{B.1.12})$$

Ainsi, dans la limite dipolaire, la transformée de Fourier du champ extérieur est une distribution, non assimilable à une fonction. Dès lors, puisque la susceptibilité $\chi^{(0)}$ (B.1.7) est proportionnelle à k^2 , alors la densité induite, correspondant à la réponse du gaz homogène, est une distribution, qui est nulle au sens des fonctions :

$$\delta n^{(0)}(\mathbf{k}, \omega) = -e \chi^{(0)}(k, \omega) \varphi_{ex}(\mathbf{k}, \omega) \propto k^2 \frac{\partial}{\partial k_z} \delta(\mathbf{k}) \quad (\text{B.1.13})$$

$$\delta n^{(0)}(\mathbf{r}, \omega) = 0 \quad (\text{B.1.14})$$

Dans la limite dipolaire, il n'y a donc pas de densité induite correspondant à la réponse de la composante homogène du plasma, de densité $n_0^{(0)}$.

En revanche, puisque $K(k) \chi^{(0)}$ est une constante, le potentiel induit est non nul, et est obtenu directement selon :

$$\varphi_{ind}^{(0)}(\mathbf{r}, \omega) = K(k) \chi^{(0)}(k, \omega) \text{TF} [\varphi_{ex}(\mathbf{k}, \omega)] \quad (\text{B.1.15})$$

$$= \frac{\omega_p^2 / \omega^2}{1 - \omega_p^2 / \omega^2} \mathcal{E}_{ex} z \quad (\text{B.1.16})$$

$$= \tilde{\mathcal{E}}_{ex} z \quad (\text{B.1.17})$$

Ainsi, la réponse de la composante homogène du plasma, donnée par l'ordre (0), conduit à la renormalisation du champ extérieur lors de sa propagation dans le plasma :

$$\varphi^{(0)} = \varphi_{ex} + \varphi_{ind}^{(0)} = \frac{\varphi_{ex}}{1 - \omega_p^2 / \omega^2} = \varphi_{ex} / \epsilon_0^{(0)} \quad (\text{B.1.18})$$

Bien que cette renormalisation provienne de la réponse auto-cohérente du plasma infini, la composante homogène du plasma ne peut pas induire de densité dynamique, comme nous l'avons vu. Cela signifie que le facteur de renormalisation $\epsilon_0^{(0)}$ ne peut pas être introduit par les itérations successives d'une procédure numérique qui évalue la densité induite à partir de χ_0 , puis le potentiel induit correspondant.

Dans l'étude de la réponse dynamique de l'atome-moyen, à l'ordre (1) du développement en cluster, il faut alors distinguer, d'une part, la réponse du système atomique au champ renormalisé $e\tilde{\mathcal{E}}_{ex}z$, qui est localisée à proximité du système, et d'autre part, la réponse macroscopique de l'ensemble du plasma, incluant la composante infinie du plasma.

B.2 Représentation spectrale de la fonction de Green

Dans le cadre de la réponse linéaire dynamique on est amené à ajouter à l'Hamiltonien d'équilibre H_0 , un Hamiltonien H_1 , correspondant à la perturbation d'ordre 1. L'équation de Schrödinger, dans sa formulation stationnaire, s'écrit alors pour une orbitale électronique individuelle :

$$[H_0 + H_1] (\psi_{0i} + \delta\psi_i) = (E_{0i} + \delta E_i) (\psi_{0i} + \delta\psi_i) \quad (\text{B.2.1})$$

En tenant compte de la relation vérifiée à l'ordre 0 : $H_0\psi_{0i} = E_{0i}\psi_{0i}$, et en ne conservant dans l'équation précédente que les contributions d'ordre 1, on obtient :

$$\begin{aligned} [H_0 - E_{0i}] \delta\psi_i &= -H_1\psi_{0i} + \delta E_i\psi_{0i} \\ &\equiv s_i \end{aligned} \quad (\text{B.2.2})$$

où s_i est le terme source.

Le système précédent est linéaire, il peut être abordé à l'aide de l'approche de la fonction de Green G (cf. [Arfken 12, Appel 08, Alastuey 08]). En représentation spatiale, la fonction de Green G correspondant à l'équation (B.2.2) vérifie :

$$(H_0 - E) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{B.2.3})$$

et permet de construire la solution de l'équation avec terme source :

$$(H_0 - E) \delta\psi_i(\mathbf{r}) = s_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.2.4})$$

$$\delta\psi_i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) s_i(\mathbf{r}') \quad (\text{B.2.5})$$

Fonction de Green retardée

Pour obtenir la solution physique de l'équation (B.2.2), la fonction de Green doit être construite de manière à vérifier un certain nombre de conditions, imposées au système perturbé. En particulier, la fonction de Green doit vérifier le principe de causalité (sec. A.1), elle est alors dite retardée : G_R . Dans nos conventions, cela revient à ajouter un infinitésimal de partie imaginaire positive, $i\delta$, tel que :

$$(H_0 - (E + i\delta)) G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{B.2.6})$$

Il est alors possible de construire la fonction de Green, à partir de l'équation aux valeurs propres et en exprimant le delta de Dirac sur la base complète de l'opérateur H_0 :

$$[H_0 - (E + i\delta)] \psi_{0i}(\mathbf{r}) = (E_{0i} - (E + i\delta)) \psi_{0i}(\mathbf{r}) \quad (\text{B.2.7})$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_i \psi_{0i}(\mathbf{r}) \psi_{0i}^*(\mathbf{r}') \quad (\text{B.2.8})$$

Finalement, la fonction de Green retardée G_R , souvent aussi appelée propagateur, vérifie :

$$G_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_i \frac{\psi_{0i}(\mathbf{r}) \psi_{0i}^*(\mathbf{r}')}{E_{0i} - (E + i\delta)} \quad (\text{B.2.9})$$

Annexe C

Evaluation des Intégrales impropres pour la méthode de Green

Dans le calcul des fonctions induites P_{1i} par la méthode de Green (cf. sec. 5.4), intervient une intégrale avec un domaine d'intégration de taille infinie :

$$I_\infty \equiv -\frac{2me}{\hbar^2} \int_{r_\infty}^{\infty} dr' [g_i \varphi P_{0i}](r') \quad (\text{C.0.1})$$

où g_i est la solution homogène inward, correspondant à P_{1i} , P_{0i} est la fonction d'équilibre, et φ est le potentiel dynamique utilisé dans l'équation de Schrödinger inhomogène. Pour les grands rayons, φ est assimilable au potentiel induit :

$$\varphi_{ind} = \frac{p_\omega}{r^2} + \varphi_R(r) \quad (\text{C.0.2})$$

où le potentiel retardé φ_R est de la forme $\varphi = \sum_\kappa C_\kappa h_1^{(1)}(\kappa r)$, avec $h_1^{(1)}$ la fonction de Hankel de première espèce d'ordre 1.

Lorsque la fonction P_{0i} est liée, l'intégrande $g_i \varphi P_{0i}$ est rapidement décroissant, la contribution de l'intégrale I_∞ dans le calcul de P_{1i} est alors négligeable. On considère donc des fonctions d'équilibre du continuum, de forme asymptotique :

$$P_0(r \rightarrow \infty) = C_{0j} r j_{l_0}(k_0 r) + C_{0y} r y_{l_0}(k_0 r) \quad (\text{C.0.3})$$

on rappelle également la forme du développement asymptotique pour la fonction homogène (cf. chap. 5) :

$$\begin{aligned} g_i(r \rightarrow \infty) &= C_{1k} r k_{l_1}(k_1 r) && \text{si } E_1 < 0 \\ g_i(r \rightarrow \infty) &= C_{1h} r h_{l_1}^{(1)}(k_1 r) && \text{si } E_1 > 0 \end{aligned}$$

où les coefficients C sont les différentes amplitudes asymptotiques.

Afin d'évaluer l'intégrale I_∞ , par un calcul numérique direct, on prolonge la grille numérique au-delà de r_∞ , et on cherche à déterminer les intégrales I^{dip} et I^κ correspondant respectivement aux deux comportements $1/r^2$ et $h_1^{(1)}(\kappa r)$, présents dans φ_{ind} . Pour les deux types d'intégrales I^{dip} et I^κ , il s'agit de déterminer les caractéristiques de la nouvelle région numérique à utiliser, à savoir, rayon maximal r_{max} et pas Δr . Pour cela, il faut d'abord déterminer sur quelle distance l'intégrande est amorti et quelles sont les échelles spatiales de ses variations, entre temps. Pour

effectuer cette analyse qualitative, on remplacera les fonctions de Bessel, intervenant dans l'expression asymptotique de P_{0i} et g_i , par leur forme en terme d'exponentielles ou de sinusoides, plus propice à cette identification.

C.1 Intégrales impropres pour le terme dipolaire

La contribution directement évaluable dans I_∞ , sans analyse spectrale de φ_{ind} , correspond au terme dipolaire p_ω/r^2 présent dans le potentiel induit (5.4.14). En effet, la forme de ce terme est connue, seule son amplitude p_ω évolue au cours des différentes itérations nécessaires pour obtenir la réponse dynamique auto-cohérente, à ω fixé.

D'une manière générale, le calcul de l'intégrale impropre I_∞^{dip} , correspondant au dipôle dans φ_{ind} , nécessite l'évaluation de plusieurs intégrales de la forme :

$$I_{f,g}^{dip} = \int_{r_\infty}^{\infty} dr' f_{l_1}(k_1 r') g_{l_0}(k_0 r') \quad (C.1.1)$$

où les fonctions f_{l_1} et g_{l_0} sont une des fonctions de Bessel modifiées. La fonction f_{l_1} correspond à la fonction homogène induite g_i , il s'agit donc soit de la fonction $h_{l_1}^{(1)}$, soit de la fonction k_{l_1} . La fonction g_{l_0} correspond soit à la fonction j_{l_0} , soit à la fonction y_{l_0} intervenant dans la formule (C.0.3). En fonction de la transition considérée, les différents cas possibles sont donc :

$$I_\infty^{dip} = p_\omega C_{1h} \left[C_{0j} I_{h,j}^{dip} + C_{0y} I_{h,y}^{dip} \right] \quad \text{pour } E_1 > 0 \quad (C.1.2)$$

$$I_\infty^{dip} = p_\omega C_{1k} \left[C_{0j} I_{k,j}^{dip} + C_{0y} I_{k,y}^{dip} \right] \quad \text{pour } E_1 < 0 \quad (C.1.3)$$

où, par souci de lisibilité, on ne reporte pas les différents moments angulaires.

Evaluation numérique pour les transitions libre→lié

Afin de déterminer le maillage radial à utiliser dans le cas des transitions libre→lié, ce qui correspond à l'équation (C.1.3), les intégrales impropres peuvent être rapprochées de la forme asymptotique :

$$I_{k,j}^{dip}, I_{k,y}^{dip} \leftrightarrow \int_{r_\infty}^{\infty} dr' \frac{e^{-k_1 r'}}{r'^2} \sin(k_0 r') \quad (C.1.4)$$

L'enveloppe de l'intégrande, c'est-à-dire, la partie non oscillante $e^{-k_1 r'}/r'^2$, permet de déterminer le rayon maximum r_{max} , tandis que le sinus impose le choix du pas à employer pour le nouveau maillage radial.

En fonction de la valeur de k_1 , les deux fonctions $e^{-k_1 r'}$ et $1/r'^2$ présentent une longueur caractéristique d'amortissement très différente. Une approximation consiste alors à évaluer l'intégrale de l'enveloppe $e^{-k_1 r'}/r'^2$ avec une seule de ces deux fonctions, tout en considérant l'autre constante, la valeur de cette dernière étant choisie pour $r = r_\infty$.

En imposant l'erreur relative maximale C_{err} , commise en évaluant l'intégrale de l'enveloppe sur $[r_\infty, r_{max}]$ au lieu de $[r_\infty, \infty]$, on obtient, respectivement en intégrant les deux fonctions $e^{-k_1 r'}$ et $1/r'^2$:

$$e^{-k_1 r_{max}} / e^{-k_1 r_\infty} = C_{err} \quad \Rightarrow \quad r_{max} = r_\infty - \frac{\ln(C_{err})}{k_1} \quad (C.1.5)$$

$$\left(1/r_{max}^3\right) / \left(1/r_\infty^3\right) = C_{err} \quad \Rightarrow \quad r_{max} = r_\infty (C_{err})^{-1/3} \quad (C.1.6)$$

On retient alors la valeur de r_{max} la plus faible, correspondant à la fonction qui contribue le plus à l'amortissement de l'enveloppe.

Pour obtenir le pas de la grille Δr , il suffit simplement de choisir le nombre de points, $N_{2\pi}$, permettant d'échantillonner une période de la fonction $\sin(k_0 r')$, on en déduit :

$$\Delta r = \frac{2\pi}{k_0 N_{2\pi}} \quad (\text{C.1.7})$$

Evaluation numérique pour les transitions libre→libre

Dans le cas des transitions libre→libre, correspondant à la relation (C.1.3), les intégrales impropres peuvent être rapprochées de la forme asymptotique :

$$I_{h,j}^{dip}, I_{h,y}^{dip} \leftrightarrow \int_{r_\infty}^{\infty} dr' \frac{1}{r'^2} \sin(k_1 r') \sin(k_0 r') \quad (\text{C.1.8})$$

Le rayon maximal à utiliser pour le nouveau maillage est obtenu par intégration de l'enveloppe $1/r'^2$, ce qui aboutit à la relation (C.1.6) pour r_{max} . Pour les fonctions induites d'énergie importante, $k_1 r_\infty \gg 1$, les intégrales considérées sont donc beaucoup plus lentement décroissantes que pour le cas des transitions libre→lié.

Pour le pas de la grille Δr , il faut considérer la fréquence la plus rapide intervenant dans l'intégrande, soit :

$$\Delta r = \frac{2\pi}{(k_0 + k_1) N_{2\pi}} \quad (\text{C.1.9})$$

Ainsi, comme on pouvait s'y attendre, le traitement des transitions libre→libre est plus exigeant que pour le cas des transitions libre→lié. Pour un même k_1 , la taille de la région numérique $[r_\infty, r_{max}]$ dans le cas libre→libre est, la plupart du temps, très supérieure au cas libre→lié, et, de plus, le pas radial à utiliser est plus fin.

C.2 Intégrales impropres, cas du potentiel retardé

La contribution à I_∞ provenant du potentiel retardé, I_∞^R , peut s'écrire comme une somme d'intégrales I^κ correspondant à chaque fréquence présente dans φ_R :

$$I^\kappa = \int_{r_\infty}^{\infty} dr' r'^2 f_{l_1}(k_1 r') g_{l_0}(k_0 r') h_1^{(1)}(\kappa r') \quad (\text{C.2.1})$$

$$I_\infty^R = C_{fg} \sum_{\kappa} d\kappa C_\kappa I^\kappa \quad (\text{C.2.2})$$

où, dans l'équation (C.2.1), par souci de simplicité, nous n'avons pas reporté les différentes fonctions de Bessel pouvant intervenir en fonction du type de transition considéré (cf. (C.1.2, C.1.3)).

En fonction des différentes valeurs de $\kappa(\omega)$, présentes dans la décomposition spectrale du potentiel retardé, l'évaluation de l'intégrale impropre I^κ s'avère très différente. Lorsque κ comporte une partie imaginaire (nécessairement positive) non infinitésimale, la fonction de Hankel $h_1^{(1)}(\kappa r)$ est exponentiellement amortie, l'intégrale I^κ est alors négligeable.

En revanche, lorsque κ est réel, la fonction de Hankel n'est amortie que comme $1/r$. Dans le cas, le plus problématique, des transitions libre→libre, l'intégrande de I^κ présente un comportement oscillant et très lentement décroissant :

$$I_{h,j}^{\kappa,real}, I_{h,y}^{\kappa,real} \leftrightarrow \int_{r_\infty}^{\infty} dr' \frac{1}{r'} \sin(k_1 r') \sin(k_0 r') \sin(\kappa r) \quad (\text{C.2.3})$$

Or, comme dans le cas de notre étude semi-classique du chapitre 3, lorsque κ est réel, la composante retardée φ_R domine le terme dipolaire, dans la limite des grands rayons. La contribution du potentiel retardé à I_∞ est alors capitale. En suivant le raisonnement que nous avons effectué pour le terme dipolaire, on peut déterminer les paramètres de la grille numérique nécessaire à l'évaluation des intégrales $I^{\kappa,real}$ (C.2.3), soit :

$$\left(1/r_{max}^2\right) / \left(1/r_\infty^2\right) = C_{err} \Rightarrow r_{max} = r_\infty (C_{err})^{-1/2} \quad (\text{C.2.4})$$

$$\Delta r = \frac{2\pi}{(k_0 + k_1 + \kappa) N_{2\pi}} \quad (\text{C.2.5})$$

Ainsi, les paramètres de la grille numérique sont encore plus exigeants que pour le cas des transitions libre→libre avec un potentiel dipolaire. La lente décroissance et le comportement oscillant complexe des intégrales (C.2.3) rendent donc leur évaluation numérique délicate et numériquement coûteuse.

« - C'est bien ici pour le laissez-passer A-39 ?
- A-38 vous voulez dire ! non, pour le laissez-passer A-38...
- Nan, nan, nan, il s'agit bien du laissez-passer A-39, comme stipulé dans la nouvelle circulaire B65.
- la nouvelle circulaire B-65 !?
[...]
- Du calme voyons, du calme, allons.
- Monsieur ?
- Je suis occupé, voyons ! Bon... que désirez-vous ?
- Le laissez-passer A-38.
-Voilà !»

Extrait des douze travaux d'Astérix, de René Goscinny et Albert Uderzo, 1976

« Le chemin du Savoir commence aussitôt que l'on a tourné la page. Le fait d'admettre que l'on ne sait pas tout est le premier pas de notre voyage vers la connaissance »

SOCRATE

« La liberté commence où l'ignorance finit »

Victor HUGO

Bibliographie

- [Abramowitz 65] M. Abramowitz & I. A. Stegun. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables.djvu. Dover Publication, Inc, New York, 1965.
- [Al-Gwaiz 08] A. Al-Gwaiz. Sturm-liouville theory and its applications. Springer Undergraduate Mathematics Series. Springer, 2008. [www](#)
- [Alastuey 08] A. Alastuey, M. Magro & P. Pujol. Physique et outils mathématiques : méthodes et exemples. Savoirs actuels. Série Physique. EDP Sciences, 2008. [www](#)
- [Almbladh 85] C.-O. Almbladh & U. von Barth. *Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues*. Phys. Rev. B, vol. 31, pages 3231–3244, Mar 1985. [www](#)
- [Appel 08] W. Appel. Mathématiques pour la physique et les physiciens. Sciences supérieures. H & K éd., 2008. [www](#)
- [Arfken 12] G.B. Arfken, H.J. Weber & F.E. Harris. Mathematical methods for physicists : A comprehensive guide. Elsevier, 2012. [www](#)
- [Armstrong 72] B.H. Armstrong & R.W. Nicholls. Emission, absorption, and transfer of radiation in heated atmospheres. International series of monographs in natural philosophy. Pergamon Press, 1972. [www](#)
- [Arponen 73] J. Arponen, P. Hautojärvi, R. Nieminen & E. Pajanne. *Charge density and positron annihilation at lattice defects in aluminium*. J. Phys. F : Metal Physics, vol. 3, no. 6, pages 2092–2108, 1973.
- [Atkinson 78] K.E. Atkinson. An introduction to numerical analysis. Wiley, 1978. [www](#)
- [Ball 73] J. A. Ball, J. A. Wheeler & E. L. Firemen. *Photoabsorption and Charge Oscillation of the Thomas–Fermi Atom*. Rev. Mod. Phys., vol. 45, pages 333–352, Jul 1973. [www](#)
- [Bar-Shalom 89] A. Bar-Shalom, J. Oreg, W. H. Goldstein, D. Shvarts & A. Zigler. *Super-transition-arrays : A model for the spectral analysis of hot, dense plasma*. Phys. Rev. A, vol. 40, no. 6, pages 3183–3193, 1989.
- [Bar-Shalom 96] A. Bar-Shalom, M. Klapisch & J. Oreg. *Phase-amplitude algorithms for atomic continuum orbitals and radial integrals*. Comput. Phys. Commun., vol. 93, pages 21–32, 1996.
- [Belkhiri 13] M. Belkhiri & M. Poirier. *Density effects in plasmas : detailed atomic calculations and analytical expressions*. HEDP, vol. HEDP-D-13-00053, pages 1–16, 2013.

- [Bethe 57] H. A. Bethe & E. E. Salpeter. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. Springer-Verlag, Berlin, 1957.
- [Blakemore 76] M. Blakemore, G.A. Evans & J. Hyslop. *Comparison of some methods for evaluating infinite range oscillatory integrals*. *Journal of Computational Physics*, vol. 22, no. 3, pages 352 – 376, 1976. [www](#)
- [Blenski 92] T. Blenski & B. Cichocki. *Linear response of partially ionized, dense plasmas*. *Laser Part. Beams*, vol. 10, no. 2, pages 299–309, 1992.
- [Blenski 95] T. Blenski & K. Ishikawa. *Pressure ionization in the spherical ion-cell model of dense plasmas and a pressure formula in the relativistic Pauli approximation*. *Phys. Rev. E*, vol. 51, pages 4869–4881, 1995.
- [Blenski 97] T. Blenski, A. Grimaldi & F. Perrot. *Hartree-Fock statistical approach to atoms and photoabsorption in plasmas*. *Phys. Rev. E*, vol. 55, no. 5, pages R4889–R4892, 1997.
- [Blenski 00] T. Blenski, A. Grimaldi & F. Perrot. *A superconfiguration code based on the local density approximation*. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 65, no. 1-3, pages 91–100, 2000.
- [Blenski 06] T. Blenski. *On the linear dynamic response of average atom in plasma*. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 99, no. 1-3, pages 84–101, 2006.
- [Blenski 07a] T. Blenski & B. Cichocki. *Variational approach to the average-atom-in-jellium and superconfigurations-in-jellium models with all electrons treated quantum-mechanically*. *High Energy Density Physics*, vol. 3, pages 34–47, 2007.
- [Blenski 07b] T. Blenski & B. Cichocki. *Variational theory of average-atom and superconfigurations in quantum plasmas*. *Phys. Rev. E*, vol. 75, page 056402, 2007.
- [Blenski 13] T. Blenski, R. Piron, C. Caizergues & B. Cichocki. *Models of atoms in plasmas based on common formalism for bound and free electrons*. *High Energy Density Phys.*, vol. 9, pages 687–695, 2013.
- [Bloch 33] F. Bloch. *Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen*. *Zeitschrift für Physik*, vol. 81, pages 363–376, May 1933.
- [Bohm 53] David Bohm & David Pines. *A Collective Description of Electron Interactions : III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas*. *Phys. Rev.*, vol. 92, pages 609–625, Nov 1953. [www](#)
- [Born 27] M. Born & R. Oppenheimer. *Zur Quantentheorie der Molekeln*. *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pages 457–484, 1927. [www](#)
- [Burden 04] R. Burden & J. Faires. *Numerical analysis*. Available Titles CengageNOW Series. Cengage Learning, 2004. [www](#)
- [Caizergues 14] C. Caizergues, T. Blenski & R. Piron. *Linear response of a variational average atom in plasma : Semi-classical model*. *High Energy Density Physics*, vol. 12, no. 0, pages 12 – 20, 2014. [www](#)
- [Coddington 55] E. A. Coddington & N. Levinson. *Theory of Ordinary Differential Equations*. Mc Graw - Hill, 1955.
- [Cohen-Tannoudji 86] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloë. *Mécanique quantique*. 1986.

- [Cowan 81] R. D. Cowan. The theory of atomic structure and spectra. University of California Press, Berkeley, California, 1981.
- [Delcroix 94] J.-L. Delcroix & A. Bers. Physique des Plasmas. InterÉditions / CNRS Éditions, 1994.
- [Dhara 87] Asish K. Dhara & Swapan K. Ghosh. *Density-functional theory for time-dependent systems*. Phys. Rev. A, vol. 35, pages 442–444, Jan 1987. [www](#)
- [Dirac 28] P. A. M. Dirac. *The Quantum Theory of the Electron*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, vol. 117, no. 778, pages 610–624, 1928. [www](#)
- [Dirac 30] P. A. M. Dirac. *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*. Proc. Cambridge Phil. Soc., vol. 26, 1930.
- [Dreizler 90] R. M. Dreizler & E. K. U. Gross. Density Functional Theory – An Approach to the Quantum Many-Body Problem. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [Eaves 74] John O. Eaves & Saul T. Epstein. *Note on the symmetry of perturbed HartreeFock and Xalpha wavefunctions*. The Journal of Chemical Physics, vol. 61, no. 8, 1974.
- [Economou 06] E.N. Economou. Green’s functions in quantum physics. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, 2006. [www](#)
- [Edmonds 96] A.R. Edmonds. Angular momentum in quantum mechanics. Investigations in Physics Series. Princeton University Press, 1996. [www](#)
- [Felderhof 82] B. U. Felderhof, G. W. Ford & E. G. D. Cohen. *Cluster Expansion for the Dielectric Constant of a Polarizable Suspension*. J. Stat. Phys., vol. 28, no. 1, pages 135–164, 1982.
- [Felderhof 95a] B. U. Felderhof, T. Blenski & B. Cichocki. *Collective contribution to the frequency-dependent polarizability of an ion or metallic cluster immersed in a plasma*. Physica A, vol. 217, pages 175–195, 1995.
- [Felderhof 95b] B. U. Felderhof, T. Blenski & B. Cichocki. *Dielectric function of an electron-ion plasma in the optical and X-ray regime*. Physica A, vol. 217, pages 161–174, 1995.
- [Fermi 27] E. Fermi. *Un metodo statistico per la determinazioe di alcune priorieta dell’atome*. Rend. Accad. Naz. Lincei, vol. 6, page 602, 1927.
- [Fetter 03] A. L. Fetter & J. D. Walecka. Quantum Theory of Many-Particle Systems. Dover Publication, Inc, 2003.
- [Feynman 49] R. P. Feynman, N. Metropolis & E. Teller. *Equation of State of Elements Based on the Generalized Fermi-Thomas Theory*. Phys. Rev., vol. 75, no. 10, pages 1561–1573, 1949.
- [Fock 30] V. Fock. *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik, vol. 61, no. 1-2, pages 126–148, 1930. [www](#)
- [Friedel 52] J. Friedel. *XIV. The distribution of electrons round impurities in monovalent metals*. Philosophical Magazine Series 7, vol. 43, no. 337, pages 153–189, 1952. [www](#)

- [Ghosh 88] Swapan K. Ghosh & Asish K. Dhara. *Density-functional theory of many-electron systems subjected to time-dependent electric and magnetic fields*. Phys. Rev. A, vol. 38, pages 1149–1158, Aug 1988. [www](#)
- [Gilles 07] D. Gilles, F. Lambert, J. Cl  rouin & G. Salin. *Yukawa Monte Carlo and Orbital Free Molecular Dynamics approaches for the equation of state and structural properties of hot dense matter*. High Energy Density Physics, vol. 3, no. 1-2, pages 95–98, 2007.
- [Gouedard 78] C. Gouedard & C. Deutsch. *Dense electron-gas response at any degeneracy*. J. Math. Phys., vol. 19, pages 32–38, 1978.
- [Greenwood 58] D. A. Greenwood. *The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals*. Proc. Phys. Soc., vol. 71, pages 585—596, 1958.
- [Grimaldi 85] F. Grimaldi, A. Grimaldi-Lecourt & M. W. C. Dharma-Wardana. *Time-dependent density-functional theory of light absorption in dense plasmas : Application to iron plasma*. Phys. Rev. A, vol. 32, pages 1063–1071, 1985.
- [Gross 85] E. K. U. Gross & Walter Kohn. *Local density-functional theory of frequency-dependent linear response*. Phys. Rev. Lett., vol. 55, pages 2850–2852, Dec 1985. [www](#)
- [Gunnarsson 76] O. Gunnarsson & B. I. Lundqvist. *Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by spin-density functional formalism*. Phys. Rev. B, vol. 13, pages 4274–4298, 1976.
- [HAENSEL 69] R. HAENSEL, G. KEITEL, P. SCHREIBER & C. KUNZ. *Optical Absorption of Solid Krypton and Xenon in the Far Ultraviolet*. Phys. Rev., vol. 188, pages 1375–1380, Dec 1969. [www](#)
- [Hartree 28] D. R. Hartree. *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 24, pages 89–110, 1 1928. [www](#)
- [Hohenberg 64] P. Hohenberg & W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., vol. 136, no. 3B, pages B864–B871, 1964.
- [ISHIKAWA 98a] K. ISHIKAWA & B. U. FELDERHOF. *High-frequency photoabsorption by an ion immersed in a plasma as calculated from Bloch’s hydrodynamic model*. Physica A, vol. 253, pages 541–554, 1998.
- [ISHIKAWA 98b] K. ISHIKAWA, B. U. FELDERHOF, T. BLENSKI & B. CICHOCKI. *Photoabsorption by an ion immersed in a plasma at any temperature*. Journal of Plasma Physics, vol. 60, pages 787–810, 10 1998.
- [Ishikawa 98c] K Ishikawa & B.U Felderhof. *Dielectric response in Bloch s hydrodynamic model of an electron-ion plasma*. Physica A : Statistical Mechanics and its Applications, vol. 250, no. 1-4, pages 506–516, 1998. [www](#)
- [Ishikawa 98d] Kenichi Ishikawa. *Photoabsorption by an ion immersed in a plasma*, volume 25. Verlag der Augustinus Buchhandlung, im Besitz des Verlags Mainz, 1998.
- [Janak 78] J. F. Janak. *Proof that $\partial E \partial n_i = \epsilon$ in density-functional theory*. Phys. Rev. B, vol. 18, pages 7165–7168, Dec 1978. [www](#)

- [Jena 78] P. Jena & K. S. Singwi. *Electronic structure of hydrogen in simple metals*. Phys. Rev. B, vol. 17, no. 9, pages 3518–3524, 1978.
- [Johnson 06] W. R. Johnson, C. Guet & G. F. Bertsch. *Optical properties of plasmas based on an average-atom model*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., vol. 99, no. 1-3, pages 327–340, 2006.
- [Johnson 07] W. R. Johnson. *Atomic Structure Theory : Lectures on Atomic Physics*. Springer, 2007.
- [Kerker 81] G. P. Kerker. *Efficient iteration scheme for self-consistent pseudopotential calculations*. Phys. Rev. B, vol. 23, no. 6, pages 3082–3084, 1981.
- [Khanna 76] F. C. Khanna & H. R. Glyde. *Dynamic susceptibility of Fermi liquids at finite temperature*. Can. J. Phys., vol. 54, pages 648–654, 1976.
- [Kim 99] J. G. Kim, Y.-H. S. Choi, E. K. Lee & S. Lee. *Temperature-dependent free-electron susceptibility for one, two, and three dimensions*. Phys. Rev. B, vol. 59, no. 5, pages 3661–3670, 1999.
- [Kirzhnits 66] D A Kirzhnits & Yu E Lozovik. *Plasma oscillations of the electron shell of the atom*. Sov. Phys. Usp., vol. 9, no. 3, pages 340–345, 1966.
- [Kirzhnits 75] D A Kirzhnits, Yurii E Lozovik & Galina V Shpatakovskaya. *Statistical model of matter*. Soviet Physics Uspekhi, vol. 18, no. 9, page 649, 1975.
[www](#)
- [Kohn 65] W. Kohn & L. J. Sham. *Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., vol. 137, pages 1697–1705, 1965.
- [Kubo 57] R. Kubo. *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*. J. Phys. Soc. Jpn., vol. 12, no. 6, pages 570–586, 1957.
- [Landau 59a] L. D. Landau & E. M. Lifshitz. *Mechanics*. Pergamon Press, 1959.
- [Landau 59b] L. D. Landau & E. M. Lifshitz. *Statistical Physics*. Pergamon Press, 1959.
- [Landau 60] L. D. Landau & E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, 1960.
- [Latter 55] R. Latter. *Temperature Behavior of the Thomas-Fermi Statistical Model for Atoms*. Phys. Rev., vol. 99, no. 6, pages 1854–1870, 1955.
- [Lieberman 79] D. A. Liberman. *Self-consistent field model for condensed matter*. Phys. Rev. B, vol. 20, no. 12, pages 4981–4989, 1979.
- [Lindhard 54] J. Lindhard. *ON THE PROPERTIES OF A GAS OF CHARGED PARTICLES*. Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab Matematisk-fysiske Meddelelser, vol. 28, 1954.
- [Lucas 95] S.K. Lucas. *Evaluating infinite integrals involving products of Bessel functions of arbitrary order*. Journal of Computational and Applied Mathematics, vol. 64, no. 3, pages 269 – 282, 1995. [www](#)
- [Lundqvist 83] S. Lundqvist & N. H. March. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Springer, 1983.
- [MacDonald 79] A. H. MacDonald & S. H. Vosko. *A relativistic density functional formalism*. J. Phys. C : Solid State Physics, vol. 12, page 2977, 1979.

- [Mahan 80] G. D. Mahan. *Modified Sternheimer equation for polarizability*. Phys. Rev. A, vol. 22, pages 1780–1785, Nov 1980. [www](#)
- [Mahan 90] Gerald D. Mahan & K. R. Subbaswamy. *Local density theory of polarizability / gerald d. mahan and k.r. subbaswamy*. Plenum Press New York, 1990.
- [Manninen 75] M. Manninen, R. Nieminen, P. Hautojärvi & J. Arponen. *Electrons and positrons in metal vacancies*. Phys. Rev. B, vol. 12, no. 10, pages 4012–4022, 1975.
- [Manninen 77] M. Manninen, P. Hautojärvi & R. Nieminen. *Screening of light impurities in simple metals*. Solid State Communications, vol. 23, no. 11, pages 795–798, 1977. [www](#)
- [Marr 76] G.V. Marr & J.B. West. *Absolute photoionization cross-section tables for helium, neon, argon, and krypton in the {VUV} spectral regions*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol. 18, no. 5, pages 497 – 508, 1976. [www](#)
- [Maynard 82] Gilles Maynard & Claude Deutsch. *Energy loss and straggling of ions with any velocity in dense plasmas at any temperature*. Phys. Rev. A, vol. 26, pages 665–668, Jul 1982. [www](#)
- [McDougall 38] Edmund C. Stoner J. McDougall. *The Computation of Fermi-Dirac Functions*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, vol. 237, no. 773, pages 67–104, 1938.
- [Mermin 65] N. D. Mermin. *Thermal properties of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev., vol. 137, no. 5A, pages A1441–A1443, 1965.
- [Messiah 59] A. Messiah. *Mécanique quantique*. Numeéro vol. 1 in Mécanique quantique. Dunod, 1959. [www](#)
- [Nieminen 77] R. M. Nieminen. *Interaction between metallic surfaces*. J. Phys. F : Metal Physics, vol. 7, no. 3, pages 375–384, 1977.
- [Nikiforov 05] A. F. Nikiforov, V. G. Novikov & V. B. Uvarov. *Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter*. Birkhauser, 2005.
- [Noumeroff 23] B. Noumeroff. *Méthode nouvelle de la détermination des orbites et le calcul des éphémérides en tenant compte des perturbations*. Publications de l’Observatoire Astrophysique Central de Russie, vol. 2, pages 188–288, 1923.
- [Nussenzweig 72] Nussenzweig. *Causality and dispersion relations*. Mathematics in Science and Engineering. Elsevier Science, 1972. [www](#)
- [Olver 10] F.W.J. Olver, National Institute of Standards & Technology (U.S.). *Nist handbook of mathematical functions*. Cambridge University Press, 2010. [www](#)
- [Pain 02] J.-C. Pain. *Sur la physique atomique des ions dans les plasmas en présence de l’écrantage*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2002. [www](#)
- [Pain 03] Jean-Christophe Pain & Thomas Blenski. *Self-consistent approach for the thermodynamics of ions in dense plasmas in the superconfiguration*

- approximation*. J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer, vol. 81, no. 1-4, pages 355–369, 2003. [www](#)
- [Parr 89] R. G. Parr & W. Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, 1989.
- [Perrot] F. Perrot. *Recherche d'un modèle de structure électronique des plasmas applicable aux calculs d'opacité et d'équation d'état*. Rapport technique, Commissariat à l'Énergie Atomique.
- [Piron 09] R. Piron. *Variational Average-Atom in Quantum Plasmas (VAAQP)*. PhD thesis, École Polytechnique, 2009. dir. : T. Blenski (in french, available at <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00446558/fr/>). [www](#)
- [Piron 11] R. Piron & T. Blenski. *Variational-average-atom-in-quantum-plasmas (VAAQP) code and virial theorem : Equation-of-state and shock-Hugoniot calculations for warm dense Al, Fe, Cu, and Pb*. Phys. Rev. E, vol. 83, page 026403, Feb 2011. [www](#)
- [Popovic 74] Z. D. Popovic & M. J. Stott. *Nonlinear, Self-Consistent Theory of Proton Screening in Metals Applied to Hydrogen in Al and Mg*. Phys. Rev. Lett., vol. 33, pages 1164–1167, Nov 1974. [www](#)
- [Rajagopal 78] A. K. Rajagopal. *Inhomogeneous relativistic electron gas*. J. Phys. C : Solid State Physics, vol. 11, page L943, 1978.
- [Rax 05] J.-M. Rax. Physique des Plasmas. Dunod, 2005.
- [Rozsnyai 72] B. F. Rozsnyai. *Relativistic Hartree-Fock-Slater Calculations for Arbitrary Temperature and Matter Density*. Phys. Rev. A, vol. 5, no. 3, pages 1137–1149, 1972.
- [Runge 84] E. Runge & E. K. U. Gross. *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*. Phys. Rev. Lett., vol. 52, pages 997–1000, 1984.
- [Schiff 68] L. I. Schiff. Quantum Mechanics. Mc Graw - Hill, 1968.
- [Senatore 87] G. Senatore & K. R. Subbaswamy. *Nonlinear response of closed-shell atoms in the density-functional formalism*. Phys. Rev. A, vol. 35, pages 2440–2447, Mar 1987. [www](#)
- [Slater 35] J. C. Slater & H. M. Krutter. *The Thomas-Fermi Method for Metals*. Phys. Rev., vol. 47, pages 559–568, 1935.
- [Slater 51] J. C. Slater. *A Simplification of the Hartree-Fock Method*. Phys. Rev., vol. 81, pages 385–390, Feb 1951. [www](#)
- [Squire 70] W. Squire. Integration for engineers and scientists. Modern analytic and computational methods in science and mathematics. American Elsevier Pub. Co., 1970. [www](#)
- [Starrett 12] C. E. Starrett & D. Saumon. *Fully variational average atom model with ion-ion correlations*. Phys. Rev. E, vol. 85, page 026403, Feb 2012. [www](#)
- [Sternheimer 54] R. M. Sternheimer. *Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions*. Phys. Rev., vol. 96, pages 951–968, Nov 1954. [www](#)
- [Stott 80a] M. J. Stott & E. Zaremba. *Erratum : Linear-response theory within the density-functional formalism : Application to atomic polarizabilities*. Phys. Rev. A, vol. 22, no. 4, page 2293, 1980.

- [Stott 80b] M. J. Stott & E. Zaremba. *Linear-response theory within the density-functional formalism : Application to atomic polarizabilities*. Phys. Rev. A, vol. 21, no. 4, pages 12–23, 1980.
- [Thomas 27] L. H. Thomas. *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23, pages 542–548, 1 1927. [www](#)
- [Unsöld 27] A. Unsöld. *Beiträge zur Quantenmechanik der Atome*. Annalen der Physik, vol. 387, pages 355–393, 1927.
- [Watson 95] G.N. Watson. *A treatise on the theory of bessel functions*. Cambridge Mathematical Library. Cambridge University Press, 1995. [www](#)
- [Zangwill 80] A. Zangwill & Paul Soven. *Density-functional approach to local-field effects in finite systems : Photoabsorption in the rare gases*. Phys. Rev. A, vol. 21, pages 1561–1572, May 1980. [www](#)
- [Zangwill 83a] A. Zangwill. *Density functional theory of nonlinear optical response*. The Journal of Chemical Physics, vol. 78, no. 10, 1983.
- [Zangwill 83b] A. Zangwill. *A Time-Dependent Local Density Approximation of Atomic Photoionization*. In Ingvar Lindgren, Arne Rosén & Sune Svanberg, editeurs, Atomic Physics 8, pages 339–353. Springer US, 1983. [www](#)