



HAL
open science

Étude théorique de la dynamique électronique au cours de collisions entre des ions et des cibles atomiques hautement excitées

Abdelmalek Taoutioui

► **To cite this version:**

Abdelmalek Taoutioui. Étude théorique de la dynamique électronique au cours de collisions entre des ions et des cibles atomiques hautement excitées. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université; Université Moulay Ismaïl (Meknès, Maroc), 2018. Français. NNT: 2018SORUS323 . tel-02864787

HAL Id: tel-02864787

<https://theses.hal.science/tel-02864787>

Submitted on 11 Jun 2020

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

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



THÈSE DE DOCTORAT DE PHYSIQUE ET CHIMIE PHYSIQUE

DE SORBONNE UNIVERSITÉ

École doctorale : Chimie Physique et Analytique de Paris Centre (Paris)

ET

L'UNIVERSITÉ MOULAY ISMAIL

École doctorale : Sciences Physiques et Ingénieries (Meknès)

Titre de la thèse :

**Étude théorique de la dynamique électronique au
cours de collisions entre des ions et des cibles
atomiques hautement excitées**

Présentée par Abdelmalek TAOUTIOUI

soutenance avril 2018 devant le jury composé de :

Alain DUBOIS	Professeur d'Universités	Directeur de thèse
Abdelkader MAKHOUTE	Professeur d'Universités	Directeur de thèse
Amine CASSIMI	Directeur de Recherche	Rapporteur
Youssef TAHRI	Professeur d'Universités	Rapporteur
Mimoun ZAZOUI	Professeur d'Universités	Rapporteur
Olivier PARISEL	Directeur de Recherche	
Driss KHALIL	Professeur d'Universités	
Mabrouk BENHAMOU	Professeur d'Universités	

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction générale	3
1.1	Contexte général	3
1.2	Les collisions ion-atome	7
1.2.1	Les processus électroniques au cours d'une collision ion-atome	7
1.2.2	Classifications des collisions : régime de vitesse	9
1.2.3	Les approches théoriques pour l'étude de la capture électronique	10
1.2.3.1	Capture dans le régime des grandes vitesses	11
1.2.3.2	Capture dans le régime des basses vitesses	12
1.2.3.3	Capture dans le régime des vitesses intermédiaires	13
2	Description classique des collisions ion-atome : méthode CTMC	15
2.1	Les équations du mouvement	16
2.2	Initialisation de la cible et du projectile	22
2.2.1	L'atome hydrogénoïde classique	22
2.2.1.1	Traitement statistique des trajectoires électroniques	28
2.2.2	L'ion projectile	34
2.3	Identification des différents processus électroniques	35
2.3.1	Section efficace totale	36
3	Description semi-classique des collisions ion-atome : méthode SCAOCC	41
3.1	Position du problème	42
3.2	Dynamique du centre de masse	43
3.3	Dynamique nucléaire : description classique	43
3.4	Dynamique électronique : équation eikonale	44
3.5	Résolution non-perturbative de l'équation eikonale	46
3.5.1	Les états stationnaires asymptotiques	48
3.5.2	Le système d'équations couplées équivalent à l'équation eikonale	50
3.5.3	Mise en œuvre	53
3.5.3.1	Choix et optimisation de la base	53
3.5.3.2	Résolution numérique du système d'équations couplées	55

3.6	Section efficace totale	55
4	Résultats de l'approche classique CTMC	57
4.1	Implémentation numérique de CTMC	57
4.1.1	Générateur de nombres aléatoires	57
4.1.2	Conditions initiales	58
4.1.2.1	Cible	58
4.1.2.2	Projectile	59
4.1.3	Calcul des sections efficaces totales	66
4.2	Résultats et discussions	66
4.2.1	Sections efficaces totales de capture pour les collisions $H^+ + H(n)$	67
4.2.1.1	Cas de la cible $H(n = 1)$	67
4.2.1.2	Cas des cibles excitées $H(n = 2 - 7)$	68
4.2.1.3	Cas des cibles $H(n\ell)$	72
4.2.2	Lois d'échelle pour la capture pour les collisions $H^+ + H(n)$	74
4.2.2.1	Loi d'échelle de Janev	74
4.2.2.2	Loi d'échelle CTMC	75
4.2.3	Sections efficaces partielles : capture vers les états excités	76
4.2.3.1	Cas de la collision $H^+ + H(1s)$	77
4.2.3.2	Cas des collisions $H^+ + H(n)$	79
5	Résultats de l'approche semi-classique non-perturbative	81
5.1	Introduction	81
5.2	Implémentation des calculs	81
5.2.1	Fonctions gaussiennes et base d'états atomiques	82
5.2.2	Probabilités de transition et paramètre d'impact b_{max}	84
5.2.3	Calcul des sections efficaces	89
5.3	Résultats et discussions	89
5.4	Sections efficaces totales et discussions	89
5.4.1	Cas de la collision $H^+ + H(1s)$	89
5.4.2	Cas de la collision $H^+ + H(n = 2)$	90
5.4.3	Cas de la collision $H^+ + H(n = 3)$	93
5.5	La loi d'échelle sur les SET de la capture	97
5.6	Sections efficaces partielles : capture vers les états excités	99
5.6.1	Cas de la collision $H^+ + H(n = 1)$	99
5.6.2	Cas de la collision $H^+ + H(n = 2)$	103
5.6.2.1	$H^+ + H(2s)$	103
5.6.2.2	$H^+ + H(2p)$	104
5.6.3	Cas de la collision $H^+ + H(n = 3)$	104
5.6.3.1	$H^+ + H(3s)$	104
5.6.3.2	$H^+ + H(3p)$	105
5.6.3.3	$H^+ + H(3d)$	107
A	Système d'unités atomiques	113

B	Résolution numérique d'un système d'équations couplées	115
B.1	Les équations différentielles linéaires ordinaires	115
B.2	Le système différentiel linéaire	116
B.3	Résolution numérique	116
B.3.1	Méthodes d'Euler	117
B.3.2	Méthodes Runge-Kutta	117
B.4	Pas adaptative et contrôle de précision	119
C	Sections efficaces de capture résolue en n et ℓ	121
C.1	Cas des collisions : $H^+ + H(2s) \rightarrow H(n\ell) + H^+$	121
C.2	Cas des collisions : $H^+ + H(2p) \rightarrow H(n\ell) + H^+$	123
C.3	Cas des collisions : $H^+ + H(3s) \rightarrow H(n\ell) + H^+$	124
C.4	Cas des collisions : $H^+ + H(3p) \rightarrow H(n\ell) + H^+$	125
C.5	Cas des collisions : $H^+ + H(3d) \rightarrow H(n\ell) + H^+$	126

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Contexte général

La compréhension des processus électroniques ayant lieu au cours de collisions atomiques et moléculaires présente un intérêt important pour la modélisation des nombreux phénomènes observés dans des systèmes complexes tels que les milieux atmosphériques, astrophysiques et biologiques [1-3]. Ces processus se manifestent au niveau microscopique mais jouent un rôle déterminant sur l'évolution et les propriétés physiques, chimiques ou physico-chimiques de ces systèmes macroscopiques. D'un point de vue fondamental, les collisions sont également des "laboratoires" privilégiés pour l'étude de systèmes quantiques à N-corps et de leur dynamique. Les aspects fondamentaux et applicatifs qui touchent l'étude des collisions ont donc stimulé l'essor de vastes domaines de recherche depuis l'avènement de la mécanique quantique ; ces travaux ont aussi abouti assez naturellement dans les années 90 à l'extension des méthodologies (et de l'instrumentation) utilisées pour l'étude des systèmes atomiques et moléculaires en champs laser intenses et ultra-brefs [4]. En particulier, les collisions ion-atome sont d'une importance majeure dans les domaines déjà cités plus haut qui nécessitent la compréhension et la modélisation des processus électroniques qui se manifestent au cours des collisions. Dans ce contexte, l'originalité de

notre travail se situe dans l'étude de collisions entre un ion et une cible atomique excitée qui s'avèrent être un thème important, et peu étudié jusqu'à maintenant, en physique des plasmas de fusion.

Ce travail de thèse en cotutelle entre l'Université Pierre et Marie Curie et l'Université Moulay Ismail a été monté dans le cadre du Programme Doctoral International «Modélisation des Systèmes Complexes» (PDI MSC), financé par l'Institut de Recherche pour le Développement IRD, Bondy France. Cette thèse prend sa motivation des projets de fusion nucléaire tels que JET (Joint European Torus) et ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), réacteurs expérimentaux de recherche pour la maîtrise de la fusion. Le soleil est un véritable réacteur thermonucléaire qui est la source d'énergie la plus abondante dans notre système solaire. Celle-ci est produite principalement par fusion nucléaire transmise à notre planète par rayonnement. La production de l'énergie par fusion est le but des réacteurs de fusion tokamak dont nous soulignons qu'en 1991, à Abingdon (Angleterre), les chercheurs du JET ont réussi, pour la première fois, à obtenir une quantité considérable d'énergie électrique de l'ordre de 2,0 MW produite par fusion nucléaire.¹ Cette première correspondait à une avancée cruciale dans le développement de la fusion en tant qu'une nouvelle source d'énergie importante. Grâce à cette expérience historique, l'effort réalisé au cours de longues décennies par un grand nombre de physiciens a amené des avancées technologiques et scientifiques telles que l'objectif d'énergie de fusion n'est plus vain. Bien sûr, ce n'est pas encore la fin de l'effort, car un nouveau projet appelé DEMO (Réacteur de DEMONstration) représenterait une révolution dans la technologie de fusion [5], avec comme objectif de produire plus de 5 GW (voir la figure ci-dessous).

1. Le réacteur ITER à Cadarache (France), inauguré en 2007, devrait produire plus de 500 MW d'énergie thermique.

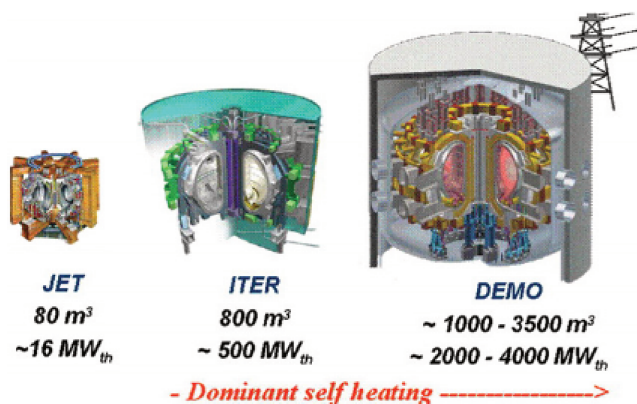


FIGURE 1.1: Image extraite de [6] montrant le progrès des réacteurs tokamak en taille et en production d'énergie.

Après cette réalisation, il restera à finaliser l'ingénierie pour la production commerciale d'énergie électrique et thermique à partir du processus de fusion. Cela représentera l'aboutissement d'une idée et d'un projet des plus ambitieux menés par des physiciens et des ingénieurs en reliant des phénomènes physiques fondamentaux à la création efficace d'une nouvelle énergie propre et abondante pour les besoins de l'humanité comme alternative aux énergies polluantes, sources du réchauffement climatique que nous observons de façon de plus en plus évidente.

Dans les recherches liées à la fusion thermonucléaire, le rôle des collisions ion-atome est d'une grande importance, et notamment les collisions entre les ions multi-chargés et l'atome d'hydrogène et ses isotopes (carburant des tokamaks). Ces ions proviennent en partie des matériaux de l'enceinte de confinement (mur, divertor), par érosion en raison des très hautes températures du plasma qui peut atteindre 2×10^8 degrés Celsius, c'est-à-dire environ dix fois plus élevées que celles présentes au centre du Soleil. Il y a également d'autres ions multi-chargés qui sont extrinsèques au plasma car injectés pour diagnostiquer le milieu (température, densités, vitesse de rotation du plasma, ...) [7].

La spectroscopie d'émission par faisceau d'atomes neutres (spécialement hydrogène, deutérium, lithium) devient un diagnostic du plasma répandu [8, 9]. Cependant, ces diagnostics sont délicats à mettre en œuvre car sensibles aux valeurs des sections efficaces des processus (pas toujours connues avec précision) et de l'état électronique des neutres impliqués dans les collisions et dont une proportion non négligeable se trouve dans des états excités. Il est par conséquent important d'étudier les collisions entre les états excités de

l'atome d'hydrogène et les ions du plasma (protons, ions impuretés), pour les meilleures caractérisation et compréhension du plasma.

Dans la recherche sur la fusion, nous mettons l'accent sur la spectroscopie d'émission de faisceau, et particulièrement sur l'injection de faisceaux d'atomes d'hydrogène (pour le chauffage et diagnostic), qui contiennent une proportion non négligeable d'atomes dans des états excités [9]. Ces atomes sont aussi présents de part la dynamique du système dans le plasma de bord, qui est la partie la plus froide du plasma, en contact direct avec le mur de l'enceinte du réacteur. Les collisions à basses vitesses y sont dominantes de telle sorte que les processus de capture soient largement dominants, avec la contribution non négligeable de la capture à partir de ces états excités de l'hydrogène.

L'objectif de notre travail a donc été d'obtenir des données théoriques qualitatives fiables sur ces processus de transfert électronique. Dans ce but, nous avons utilisé deux méthodes non perturbatives, l'une semiclassique (SCAOCC) et l'autre classique (CTMC), pour décrire les processus électroniques ayant lieu au cours de collisions $H^+ - H(n)$. Si les collisions impliquant l'atome d'hydrogène dans son état fondamental ont été abondamment étudiées, les résultats pour $n > 1$ sont parcellaires car très complexes à obtenir. Nous avons développé un code sur la bases de la méthode CTMC qui nous a permis d'obtenir des résultats jusqu'à $n = 7$ pour la capture mais aussi l'excitation et l'ionisation. La méthode semiclassique qui décrit quantiquement la dynamique du nuage électronique est plus difficile à mettre en œuvre et n'a pu être utilisée que pour les plus bas états excités. L'utilisation conjointe de deux méthodes différentes nous a permis de reporter des résultats, les comparer et discuter la fiabilité de ceux-ci.

Le manuscrit est organisé comme suit. Après un paragraphe, ci-dessous, dédié à l'état de l'art de la capture électronique dans les collisions ion-atome, les chapitres deux et trois présentent successivement une description détaillée de l'approche statistique classique CTMC et un résumé de l'approche semiclassique non-perturbative de type close coupling. Dans les quatrième et cinquième chapitres, nous présentons les résultats obtenus à partir des deux approches non-perturbatives adoptées dans ce projet. Une conclusion générale suivie de la présentation de quelques perspectives à notre travail et deux annexes finalisent le manuscrit.

Le long de ce manuscrit, nous adoptons le système des unités atomiques sauf quand indiqué explicitement.

1.2 Les collisions ion-atome

Des avancées importantes de la physique moderne, et particulièrement de la physique atomique et moléculaire, ont été faites dans le contexte de la physique des collisions, phénomènes utilisés comme l'une des principales stratégies d'étude de la structure de la matière à des niveaux fondamentaux très différents, allant des zones à interactions parfaitement connues (physique atomique et processus électroniques) aux champs avec potentiels phénoménologiquement postulés (physique nucléaire et processus de désintégration). Depuis les travaux expérimentaux de Rutherford jusqu'à maintenant, la physique des collisions ion-atome a joué un rôle crucial pour les physiciens expérimentateurs et théoriciens, avec notamment le développement de nombreuses approches théoriques, classiques, quantiques et semi-classiques pour la compréhension des phénomènes observés expérimentalement.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons brièvement une description générale des collisions ion-atome et les approches essentielles développées afin de comprendre en fonction du régime de vitesse le comportement des processus électroniques se manifestant lors de ces collisions.

1.2.1 Les processus électroniques au cours d'une collision ion-atome

En physique atomique et moléculaire, on désigne par collision l'interaction entre deux particules, atomes ou molécules, neutres ou chargés, en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Dans la suite, par facilité de langage et en considérant des conditions expérimentales habituelles, nous identifierons ces particules en tant que projectile ou cible. On peut différencier deux types de collision :

Collisions élastiques : la cible et le projectile gardent le même état quantique qu'ils

avaient avant la collision. L'interaction se résume simplement à la diffusion du projectile sur la cible.

Collisions inélastiques : les partenaires de la collision subissent une modification de leurs états quantiques au cours de la collision.

Les processus électroniques induits lors d'une collision inélastique ion-atome ou ion-molécule sont soit des processus simples qui mettent en jeu un seul électron (comme dans le cas de cibles mono-électroniques, soit des processus multiples impliquant plusieurs électrons et qui peuvent se manifester dans le cas des cibles polyélectroniques. Les processus monoélectroniques sont

La capture électronique : lors de son passage au voisinage de la cible atomique, l'ion projectile peut capturer un électron de la cible vers un état lié du projectile. Ce processus est appelé également transfert électronique.

L'ionisation : le passage de l'ion projectile au voisinage de la cible peut causer à la cible un arrachement d'un électron vers état du continuum.

L'excitation électronique : l'ion projectile cause un réarrangement du cortège électronique de la cible.

Pour des cibles polyélectroniques, deux électrons ou plus peuvent être impliqués dans la dynamique de collision et les processus simples peuvent se combiner en processus multiples tels que la double ionisation, la double capture, le transfert-excitation, le transfert-ionisation, ... Cependant ces derniers sont souvent moins probables que les processus simples.

Pendant une collision entre un ion nu de vitesse d'incidence v et une cible hydrogénoïde pour laquelle l'électron est caractérisé par une vitesse moyenne v_e , les processus électroniques simples peuvent être représentés sous la forme schématique de la figure (1.1) ci-dessous

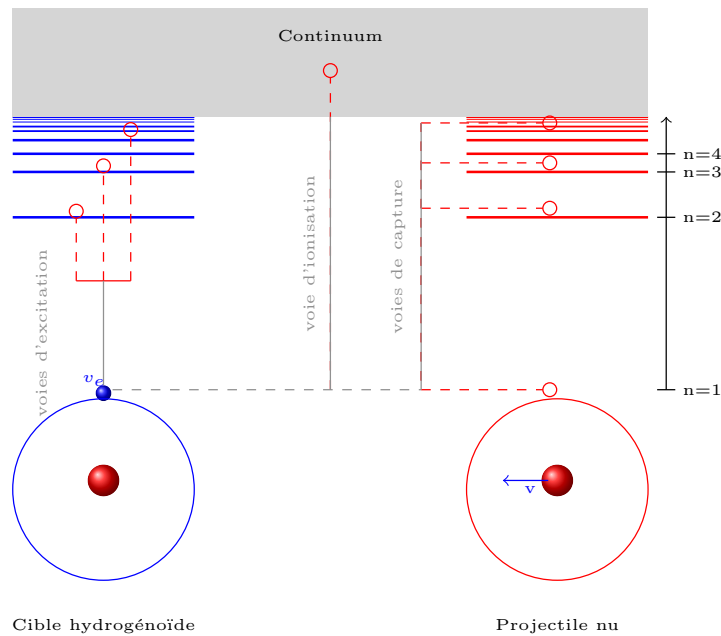
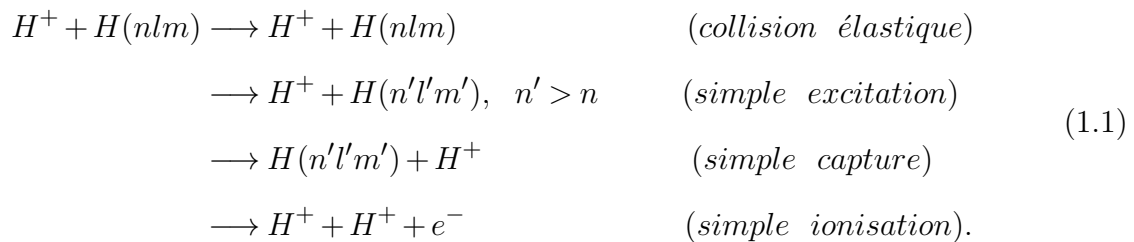


FIGURE 1.2: *Processus électroniques induits au cours d'une collision entre un ion nu et un système hydrogénoïde.*

Dans le cas du système de collision *benchmark* proton-hydrogène, ces processus électroniques peuvent être représentés par les équations caractéristiques suivantes



1.2.2 Classifications des collisions : régime de vitesse

L'étude des collisions entre systèmes atomiques et moléculaire (collisions ion-atome, ion-molécule et atome-atome) est plus complexe que celle liée aux collisions impliquant des électrons projectiles, telles que les collisions électron-atome, en raison de la diversité des voies de réactions ouvertes. Sauf à très basse vitesse, l'énergie disponible dans le système est importante, les noyaux étant caractérisés par des masses beaucoup plus élevées que celle de l'électron. L'énergie associée au mouvement relatif du projectile par rapport à

la cible est appelée également *énergie de collision* et la vitesse relative correspondante est appelée *vitesse de collision*, v . Cette énergie reste au-dessus des seuils des processus inélastiques même à de faibles vitesses de collision, sauf dans le régime adiabatique (très basses vitesses, $v < 0.01$ u.a. typiquement pour des structures de faible numéro atomique).² Par conséquent, la vitesse de collision constitue un paramètre très important pour classer et caractériser les collisions non-relativistes ($v \ll c$); c'est aussi l'un des paramètres importants qui détermine le domaine de validité d'une approximation ou d'un type approche théorique. En fait, c'est la valeur de v par rapport à la vitesse moyenne v_e de l'électron actif qui permet de distinguer trois régimes de vitesse :

Régime des basses vitesses ($v \ll v_e$) : la vitesse de collision est petite par rapport à la vitesse de l'électron et les processus de capture dominant l'ionisation et l'excitation. Il est naturel et efficace de décrire le système de collision comme une molécule transitoire.

Régime des vitesses intermédiaires ($v \approx v_e$) : la vitesse de collision est comparable à v_e . Tous les processus électroniques sont du même ordre de grandeur; ils sont en compétition – on dit qu'ils sont couplés – et par conséquent, c'est la région la plus difficile à étudier théoriquement.

Régime des grandes vitesses ($v \gg v_e$) : dans ce dernier régime, la vitesse de collision est grande par rapport à v_e , les processus d'ionisation et d'excitation dominant la capture électronique. Le temps effectif de collision entre le projectile et l'électron est très court et cette interaction peut être traitée perturbativement.

1.2.3 Les approches théoriques pour l'étude de la capture électronique

Le processus de capture électronique a intéressé les physiciens depuis sa mise en évidence par Henderson [10]. Son histoire a commencé en 1922 avec les travaux de ce physicien qui cherchait à détecter des particules α (He^{2+}) de basses vitesses. Pour ce faire, il utilisait une source radioactif de radium émettant des particules α rapides qu'il cherchait à ralentir par une feuille de mica. En plus des particules α diffusées par la

2. Cette énergie est celle calculée dans le référentiel du centre de masse $E_{CM} = \frac{1}{2}\mu v^2$, avec μ la masse réduite du système. Néanmoins, l'ion est généralement le projectile dans les études expérimentales et la vitesse de collision est la vitesse d'impact de l'ion de telle sorte que les résultats sont souvent donnés en fonction de l'énergie dans le référentiel du laboratoire, $E = \frac{1}{2}M_p v^2$, avec M_p la masse du projectile.

feuille, il détecta la formation d'hélium une fois ionisé et neutre. Cette expérience est la première qui a mis en évidence le processus de simple et double capture électronique. En 1924, Rutherford [11] refit l'expérience en utilisant un détecteur à scintillation, cette technique spectroscopique étant plus précise que celle utilisée par Henderson, et confirma ses résultats.

Les travaux sur la capture électronique ont été très nombreux tout au long du développement de la physique des accélérateurs qui donnait une nouvelle impulsion au sujet par la production d'ions de différentes vitesses. Cette application a permis d'approfondir la connaissance sur ce nouveau processus dans différents régimes d'énergie. Quant à son étude théorique, la tâche était complexe de telle sorte que de nombreux traitements classiques, quantiques et semi-classiques et approximations ont été développés pour décrire le comportement de ce processus dans les collisions ion-atome.

1.2.3.1 Capture dans le régime des grandes vitesses

Le premier modèle qui a permis à expliquer le comportement de la section efficace totale de la capture électronique à grande vitesse est celui connu sous le nom du modèle classique de Thomas [12]. Ce dernier modélise la capture par deux collisions de type Rutherford : la première se passe entre l'ion projectile et l'électron de la cible, tandis que la deuxième se passe entre l'électron et le noyau de la cible. Il est important de mentionner que l'état initial et l'état final ne sont pas décrits par des états liés dans ce modèle, néanmoins, celui-ci est en accord avec les résultats expérimentaux pour la capture à partir de l'état fondamental d'hydrogène avec l'évolution de la section efficace totale est proportionnelle à v^{-11} .

Le premier traitement quantique de la capture a été initié par Oppenheimer en 1928 [13] et repris par Brinkmann et Kramers en 1930 [14] qui ont utilisé la première approximation de Born dans laquelle le potentiel internucléaire est omis. Cette approximation est connue sous l'acronyme OBK (Oppenheimer-Brinkmann-Kramers) et dévoile que la section efficace totale est proportionnelle à v^{-12} . En 1955, près de trente ans après la publication de résultats de Thomas, Drisko a trouvé que ce mécanisme de double diffusion peut se formaliser dans le traitement perturbatif de Born, au second ordre [15]. Par suite, la convergence de la série perturbative de Born a été analysée par Dettmann et Leibfried [16, 17], qui

ont montré que le terme de la deuxième approximation de Born (double diffusion) fournit en effet la principale dépendance en vitesse v^{-11} . La série perturbative de Born a été également étudiée par Shakeshaft [18] qui a démontré l'équivalence entre le mécanisme de double diffusion décrit par la mécanique quantique et celui décrit classiquement par Thomas. Compte tenu de l'importance du mécanisme de double diffusion, tout traitement théorique à haute vitesse devrait contenir un tel terme. Néanmoins, en raison des difficultés liées à l'évaluation d'intégrales multidimensionnelles intervenant dans le formalisme, la deuxième approximation de Born n'a été évaluée originellement que pour le cas le plus simple de la transition 1s-1s au cours de collision $H^+ - H$. [19]. En raison de l'insuffisance de la première approximation de Born à grande vitesse et de la difficulté d'évaluer le terme du second ordre, différents traitements approchés de diffusion multiple ont été proposés, en particulier l'Approximation Impulsion (Impulse Approximation) [20–22], l'Onde du Continuum Distordue CDW (Continuum Distorted Wave) [23–28] et l'État Intermédiaire du Continuum (CIS) (Continuum Intermediate-State) [29].

1.2.3.2 Capture dans le régime des basses vitesses

Le développement perturbative en série de Born de la fonction d'onde de collision fournit une solution approchée de l'équation de Schrödinger du système de collision. Comme nous avons mentionné précédemment, cette approximation n'est valable que pour les faibles interactions, en intensité et/ou durée, comme dans le cas des grandes vitesses. Pour le régime des vitesses intermédiaires et des basses vitesses, ce développement ne peut pas être appliqué car il nécessiterait des calculs à des ordres supérieurs à l'ordre 2 en raison de la durée des interactions mises en œuvre dans la zone de collision. Il est nécessaire de faire recours à la résolution non perturbative de l'équation de Schrödinger ou d'adopter d'autres types d'approximations, adéquates pour le présent régime. Lorsque la vitesse est bien inférieure à la vitesse de l'électron lié initialement à la cible, on peut décrire naturellement le système de collision comme un complexe moléculaire formé temporairement lors de la collision. La capture peut être alors considérée comme la mise en commun transitoire d'un électron entre les noyaux lorsque ceux-ci sont proches et son passage sur le projectile lorsque le système se dissocie. La distance internucléaire (R) entre la cible et le projectile et les croisements évités entre courbes d'énergie moléculaire (CEM)

jouent un rôle très important dans ce domaine. A basses vitesses, le système de collision se comporte adiabatiquement mais des transitions non-adiabatiques peuvent avoir lieu lorsque la dynamique du système couple les CEM.

Dans ce régime de vitesse, différentes approches théoriques, quantiques ou semiclassiques, voire des modèles classiques, ont été développés. Pour les très basses vitesses, la méthode quantique PSS (Perturbed Stationary State) [30, 31], basée sur un développement en ondes partielles, a été largement utilisée. Hunter [32] a montré que l'étude de la capture par la méthode PSS est valide pour des énergies de collision E comprises dans l'intervalle $10^{-4} \leq E \leq 10$ eV/u pour la collision proton-hydrogène (décrite par des états de l'ion moléculaire H_2^+). Notons que ce modèle ne vérifie pas l'invariance galiléenne, c'est-à-dire que les résultats issues de cette approche dépendent de l'origine du référentiel prise dans la description de la collision. Pour des vitesses au-delà de 10 eV/u, la méthode semi-classique dite du paramètre d'impact peut être utilisée, en utilisant la même approche, moléculaire, que PSS pour décrire la structure électronique du système. Le traitement semi-classique permet d'alléger l'étude des collisions, le mouvement nucléaire étant décrit classiquement et l'évolution de la structure électronique étant obtenue par la résolution de l'équation du Schrödinger dépendante du temps. La validité du traitement semiclassique a été justifié par Bates et al. [32, 33].

On peut également mentionner entre autres approches un modèle classique simple utilisé pour décrire le processus de la capture électronique pour des projectiles hautement chargés ou des cibles excitées avant la collision. Ce modèle, appelé *Classical Over-Barrier*, est basé sur l'hypothèse que la capture peut avoir lieu pour des distances internucléaires R inférieures à une distance R_0 pour laquelle l'énergie de liaison de l'électron actif est égale au sommet de la barrière de potentiel formée entre la cible et le projectile [34–37]. A cette distance R_0 et en deçà, l'électron peut passer de la cible au projectile et rester sur ce dernier avec une probabilité qui dépend du rapport de sa vitesse orbitale avec la vitesse d'impact.

1.2.3.3 Capture dans le régime des vitesses intermédiaires

Lorsque la vitesse de collision et la vitesse de l'électron dans l'état initial du système sont du même ordre de grandeur, toutes les voies de réactions sont ouvertes et sont en

compétition. Dans ce domaine, une approche fiable pour décrire la capture électronique est complexe à formuler car les couplages non-adiabatiques entre états sont forts et les temps de collision assez longs : il est nécessaire d'utiliser des méthodes non perturbatives pour décrire les processus électroniques ayant lieu au cours de la collision. Le problème est habituellement traité dans l'approximation du paramètre d'impact dans laquelle le mouvement nucléaire relatif entre la cible et le projectile est décrit par des trajectoires rectilignes uniformes. Le problème se ramène alors à une équation purement électronique appelée équation eikonale, équivalente à l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Le traitement logique pour résoudre celle-ci consiste à développer la fonction d'onde électronique sur une base de fonctions adaptées à décrire l'évolution du système. Des bases d'orbitales moléculaires peuvent être utilisées mais ce sont les développements sur des orbitales atomiques qui sont les plus adaptés dans le régime intermédiaire : différents traitements ont été développés dans ce cadre, avec des décompositions bi-centriques, *two center expansion* (des orbitales sont centrées à la fois sur la cible et le projectile), ou tri-centriques (*Triple center expansion*) pour des cibles moléculaires diatomiques ou pour prendre en compte des mécanismes actifs lorsque cible et projectile sont proches (des orbitales de l'Atome Unifié sont centrées entre les deux partenaires) , voir par exemple [38–40].

Dans ce régime de vitesse, il est intéressant également de citer l'approche classique CTMC (Classical Trajectory Monte Carlo) [41], basée sur un traitement classique de tous les degrés de liberté du système. Cette méthode est facile à implémenter numériquement par rapport aux méthodes quantiques ou semi-classiques, et sert à traiter des collisions quasi-impossibles à décrire par des traitements semi-classiques non perturbatifs qui peuvent nécessiter des bases très étendues impliquant des calculs extrêmement longs, comme dans le cas des cibles excitées [42]. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons décrire avec précision les deux méthodes, semiclassique et classiques, citées ci-dessus.

CHAPITRE 2

DESCRIPTION CLASSIQUE DES COLLISIONS ION-ATOME : MÉTHODE CTMC

Le développement de la méthode statistique CTMC (Classical Trajectory Monte Carlo) remonte au travail de Hirschfelder, Eyring et Topley [43] en 1933 concernant l'étude des réactions d'échange d'atome entre un atome d'hydrogène/deutérium et une molécule de dihydrogène (deutéree). Ils modélisent l'état vibrationnel de la molécule H_3 par une seule trajectoire classique calculée point par point à l'aide d'une calculatrice mécanique à partir des équations classiques du mouvement. Après la révolution numérique et l'apparition des ordinateurs, cette méthode a été utilisée pour un grand nombre de systèmes chimiques afin de déterminer les sections efficaces totales de réactions chimiques, les constantes de vitesse et les énergies d'activation correspondantes [44].

En physique atomique, la méthode CTMC a été introduite pour la première fois par Abrines et Percival [41] afin de calculer les sections efficaces totales de capture électronique et d'ionisation de l'atome d'hydrogène par impact de protons. L'originale de ce travail était l'introduction de l'équation de Kepler et du modèle de Bohr–Sommerfeld

(trajectoires elliptiques) pour décrire classiquement l'état initial de l'atome d'hydrogène [41, 42]. Une excellente description de cette méthode est aussi donnée par Percival et Richards [45]. La méthode a été ensuite intensivement utilisée, notamment pour la première fois par Olson et Salop pour modéliser les collisions d'ions nus (impurétés des tokamaks) avec l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental [46]. Notons que la procédure d'initialisation utilisée par Olson et Salop dans ce premier travail ne génère pas une distribution statistique uniforme pour l'excentricité de l'ellipse, ce biais ayant été remarqué et corrigé par Cohen [47]. Elle a été également étendue [48] au cas des cibles poly-électroniques à un électron actif par l'introduction de potentiels modèles pour lesquels l'initialisation des trajectoires initiales a été redéfinie ; en effet les interactions entre les partenaires de la collision ne sont plus coulombiennes dans ce cas de telle sorte que l'atome ne peut pas être traité comme étant un problème de Kepler.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter en détail la description de la méthode CTMC dans le cas de distributions microcanoniques suivant l'ordre

- (i) les équations du mouvement ;
- (ii) la procédure d'initialisation de la cible et du projectile ;
- (iii) la classification des différents processus électroniques en fin de collision.

2.1 Les équations du mouvement

Afin d'établir les équations modélisant le système collisionnel, nous adopterons le formalisme hamiltonien de la mécanique classique. L'état d'une particule à un instant t dans l'espace de phase est déterminé par la connaissance de ses variables dynamiques, sa position et son moment (impulsion) conjugué, qui sont des variables indépendantes selon la mécanique hamiltonienne. La dynamique d'une seule particule est décrite par 6 variables indépendantes, trois coordonnées pour la position et trois autres pour le moment conjugué, de telle sorte que l'état d'un système à N particules est déterminé par $6N$ variables indépendantes dans un référentiel quelconque.

Notre travail concerne un système à trois corps formé de l'ion (nu) projectile P de masse m_P et de charge q_P , le noyau de la cible T de masse m_T et de charge q_T et de l'électron e de masse m_e et de charge q_e . Le système est considéré fermé et ne subit donc aucune

force extérieure ; les partenaires de la collision sont considérés comme des points matériels (sans structure) se déplaçant à des vitesses non-relativistes.

Les vecteurs positions \vec{r}_P , \vec{r}_T et \vec{r}_e sont respectivement les coordonnées de l'ion projectile P , du noyau de la cible T et de l'électron e dans un référentiel fixe quelconque (voir figure 2.1). Les vecteurs \vec{P}_P , \vec{P}_T et \vec{P}_e désignent respectivement les moments conjugués correspondants.

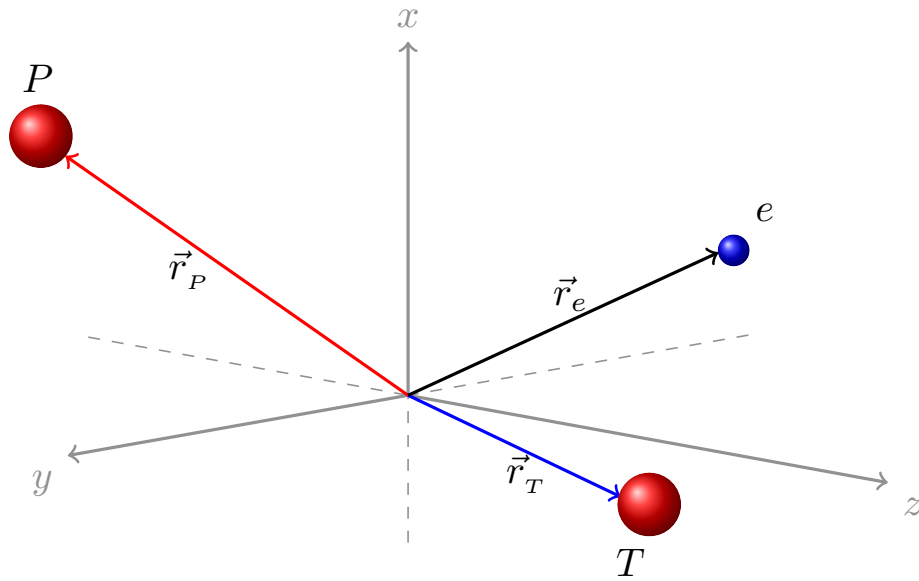


FIGURE 2.1: Schématisation de vecteurs positions \vec{r}_P , \vec{r}_T et \vec{r}_e dans le référentiel fixe.

L'Hamiltonien du système de collision dans le référentiel du laboratoire s'écrit

$$H = \frac{P_P^2}{2m_P} + \frac{P_T^2}{2m_T} + \frac{P_e^2}{2m_e} + V(r, x, s), \quad (2.1)$$

avec les distances de séparation entre les partenaires de la collision données par

$$\begin{aligned} r &= \|\vec{r}\| = \|\vec{r}_e - \vec{r}_T\| \\ x &= \|\vec{x}\| = \|\vec{r}_e - \vec{r}_P\| \\ s &= \|\vec{s}\| = \|\vec{r}_T - \vec{r}_P\|. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Il est commode d'étudier le système de collision constitué de trois particules en introduisant les coordonnées de Jacobi où le mouvement relatif de la première particule est étudié

par rapport à celui du deuxième et le mouvement du troisième est repéré dans le centre de masse du sous-système formé par les deux premières. Si nous choisissons l'origine des coordonnées placée au centre de masse du système global, l'étude de la dynamique des trois corps se réduit à celle de deux corps. Par ailleurs, dans le cas d'un système à trois corps, il y a trois choix possibles de paires de coordonnées de Jacobi, comme l'illustre la figure (2.2) ci-dessous

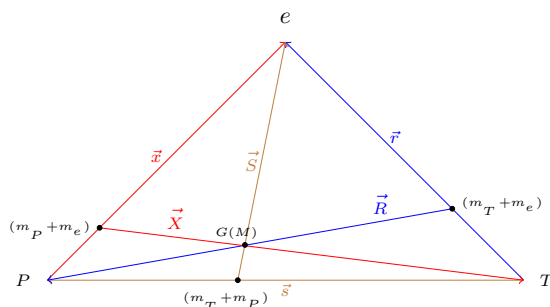


FIGURE 2.2: Les trois paires de coordonnées de Jacobi (\vec{r}, \vec{R}) , (\vec{x}, \vec{X}) et (\vec{s}, \vec{S}) pour un système à trois corps.

Le choix des coordonnées de Jacobi est une étape importante pour définir le système, suivant l'objectif de l'étude. La paire (\vec{r}, \vec{R}) (voir figure (2.3)) est adaptée à la description d'un état du système de collision où l'électron est lié au noyau cible T ; il est adapté pour décrire l'excitation de la cible mais aussi l'état initial du système dans lequel le projectile P est éloigné de la cible. Nous allons donc écrire les équations du mouvement à partir de ces coordonnées, sachant qu'un changement de coordonnées de Jacobi est aisément faisable par exemple pour décrire et caractériser la capture électronique.

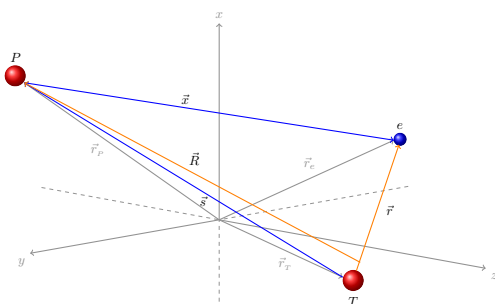


FIGURE 2.3: Les coordonnées de Jacobi (\vec{r}, \vec{R}) décrivant l'état initial du système de collision.

Les vecteurs positions \vec{r} et \vec{R} ainsi que celui du centre de masse \vec{R}_{cm} sont donnés par la transformation suivante

$$\begin{aligned}\vec{r} &= \vec{r}_e - \vec{r}_T \\ \vec{R} &= \vec{r}_P - \frac{m_T \vec{r}_T + m_e \vec{r}_e}{m_T + m_e} \\ \vec{R}_{cm} &= \frac{m_P \vec{r}_P + m_T \vec{r}_T + m_e \vec{r}_e}{M},\end{aligned}\tag{2.3}$$

avec la masse totale du système $M = m_P + m_T + m_e$. La transformation inverse est donnée par

$$\begin{aligned}\vec{r}_T &= -\frac{m_e}{m_e + m_T} \vec{r} - \frac{m_P}{M} \vec{R} + \vec{R}_{cm} \\ \vec{r}_e &= \frac{m_T}{m_e + m_T} \vec{r} - \frac{m_P}{M} \vec{R} + \vec{R}_{cm} \\ \vec{r}_P &= \frac{m_T + m_e}{M} \vec{R} + \vec{R}_{cm}.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Nous désignons par les vecteurs \vec{p} , \vec{P} et \vec{P}_{cm} les moments conjugués des vecteurs positions \vec{r} , \vec{R} et \vec{R}_{cm} respectivement. Les moments \vec{P}_P , \vec{P}_T et \vec{P}_e peuvent être exprimés en fonction de \vec{p} , \vec{P} , et \vec{P}_{cm} en partant de la différentielle totale des vecteurs positions \vec{r} , \vec{R} et \vec{R}_{cm} .

Exprimés en coordonnées cartésiennes

$$\begin{aligned}\frac{dx_P}{dt} &= \frac{\partial x_P}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial x_P}{\partial X} \frac{dX}{dt} + \frac{\partial x_P}{\partial X_{cm}} \frac{dX_{cm}}{dt} \\ \frac{dx_e}{dt} &= \frac{\partial x_e}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial x_e}{\partial X} \frac{dX}{dt} + \frac{\partial x_e}{\partial X_{cm}} \frac{dX_{cm}}{dt} \\ \frac{dx_T}{dt} &= \frac{\partial x_T}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial x_T}{\partial X} \frac{dX}{dt} + \frac{\partial x_T}{\partial X_{cm}} \frac{dX_{cm}}{dt}\end{aligned}\tag{2.5}$$

(idem pour Y/y et Z/z), nous aboutissons aux transformations qui lient les moments définis suivant le système de coordonnées de Jacobi choisi et les moments définis dans un référentiel fixe,

$$\begin{aligned}\vec{P}_P &= m_P \dot{\vec{r}}_P = \vec{P} + \frac{m_P}{M} \vec{P}_{cm} \\ \vec{P}_T &= m_T \dot{\vec{r}}_T = -\vec{p} - \frac{m_T}{m_e + m_T} \vec{P} + \frac{m_T}{M} \vec{P}_{cm} \\ \vec{P}_e &= m_e \dot{\vec{r}}_e = \vec{p} - \frac{m_e}{m_e + m_T} \vec{P} + \frac{m_e}{M} \vec{P}_{cm},\end{aligned}\tag{2.6}$$

et les transformations inverses suivantes

$$\begin{aligned}\vec{p} &= \mu_{Te} \dot{\vec{r}} = \frac{m_T}{m_T + m_e} \vec{P}_e - \frac{m_e}{m_T + m_e} \vec{P}_T \\ \vec{P} &= \mu_{P,Te} \dot{\vec{R}} = \frac{m_e + m_T}{M} \vec{P}_P - \frac{m_P}{M} (\vec{P}_T + \vec{P}_e) \\ \vec{P}_{cm} &= M \dot{\vec{R}}_{cm} = \vec{P}_P + \vec{P}_T + \vec{P}_e\end{aligned}\quad (2.7)$$

avec les masses réduites

$$\mu_{Te} = \frac{m_e m_T}{m_e + m_T} \quad \text{et} \quad \mu_{P,Te} = \frac{m_P (m_e + m_T)}{M}. \quad (2.8)$$

Les transformations (2.3), (2.4), (2.6) et (2.7) servent à passer du référentiel fixe quelconque à celui du centre de masse et vice-versa. L'Hamiltonien H du système s'écrit alors en fonction des nouvelles variables sous la forme

$$H(r, R, R_{cm}, p, P, P_{cm}) = \frac{p^2}{2\mu_{Te}} + \frac{P^2}{2\mu_{P,Te}} + \frac{P_{cm}^2}{2M} + \frac{q_e q_T}{r} + \frac{q_e q_P}{x} + \frac{q_P q_T}{s}, \quad (2.9)$$

avec r , x , et s données par

$$\begin{aligned}r &= \|\vec{r}\| \\ x &= \left\| \frac{m_T}{m_e + m_T} \vec{r} - \vec{R} \right\| \\ s &= \left\| \frac{m_e}{m_e + m_T} \vec{r} + \vec{R} \right\|.\end{aligned}\quad (2.10)$$

En l'absence de forces extérieures et suivant le deuxième théorème de König de l'énergie cinétique [49], le mouvement de l'ensemble, repéré par son centre de masse, est une translation : \vec{P}_{cm} est une constante du mouvement ($\frac{d\vec{P}_{cm}}{dt} = 0$) qui ne présente pas d'intérêt dans notre étude. Par conséquent notre système à trois corps se restreint bien à un système à deux corps dont les variables dynamiques sont le vecteur \vec{r} , de moment conjugué \vec{p} , et \vec{R} , de moment conjugué \vec{P} . Par conséquent, l'Hamiltonien \mathcal{H} propre à notre système de collision s'écrit

$$\mathcal{H}(r, R, p, P) = \frac{p^2}{2\mu_{Te}} + \frac{P^2}{2\mu_{P,Te}} + \frac{q_e q_T}{r} + \frac{q_e q_P}{x} + \frac{q_P q_T}{s}, \quad (2.11)$$

ou encore

$$\mathcal{H} = H - T_{cm} = T + V, \quad (2.12)$$

avec

$$T_{cm} = \frac{P_{cm}^2}{2M} \quad , \quad T = \frac{p^2}{2\mu_{Te}} + \frac{P^2}{2\mu_{P,Te}} \quad \text{et} \quad V = V_{Te}(r) + V_{Pe}(x) + V_{PT}(s). \quad (2.13)$$

La dynamique de collision est déterminée par la connaissance des variables dynamiques \vec{r} et \vec{R} et leurs moments conjugués \vec{p} et \vec{P} à chaque instant dont l'évolution dans le temps est définie par l'ensemble des équations canoniques de Hamilton

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{\partial T}{\partial p_i} \quad ; \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_i} = -\frac{\partial V}{\partial r_i}, i = 1, 2, 3 \\ \frac{dR_i}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_i} = \frac{\partial T}{\partial P_i} \quad ; \quad \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R_i} = -\frac{\partial V}{\partial R_i}, i = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (2.14)$$

où r_i , R_i , p_i et P_i représentent respectivement les trois composantes cartésiennes des vecteurs $\vec{r}(x_r, y_r, z_r)$, $\vec{p}(p_x, p_y, p_z)$, $\vec{R}(x_R, y_R, z_R)$ et $\vec{P}(P_x, P_y, P_z)$. En adoptant la notation mentionnée ci-dessus et par dérivation de (2.14), nous obtenons finalement un système de 12 équations différentielles couplées gouvernant la dynamique du système de collision formé d'un ion projectile et d'une cible hydrogénoïde

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{x}_r &= \frac{1}{\mu_{Te}} p_x \\ \dot{y}_r &= \frac{1}{\mu_{Te}} p_y \\ \dot{z}_r &= \frac{1}{\mu_{Te}} p_z \\ \dot{p}_x &= \frac{q_e q_T}{r^3} x_r + \frac{m_T}{m_e + m_T} \left(\frac{m_T}{m_e + m_T} x_r - x_R \right) \frac{q_e q_P}{x^3} + \frac{m_T}{m_e + m_T} \left(\frac{m_e}{m_e + m_T} x_r + x_R \right) \frac{q_P q_T}{s^3} \\ \dot{p}_y &= \frac{q_e q_T}{r^3} y_r + \frac{m_T}{m_e + m_T} \left(\frac{m_T}{m_e + m_T} y_r - y_R \right) \frac{q_e q_P}{x^3} + \frac{m_T}{m_e + m_T} \left(\frac{m_e}{m_e + m_T} y_r + y_R \right) \frac{q_P q_T}{s^3} \\ \dot{p}_z &= \frac{q_e q_T}{r^3} z_r + \frac{m_T}{m_e + m_T} \left(\frac{m_T}{m_e + m_T} z_r - z_R \right) \frac{q_e q_P}{x^3} + \frac{m_T}{m_e + m_T} \left(\frac{m_e}{m_e + m_T} z_r + z_R \right) \frac{q_P q_T}{s^3} \\ \dot{x}_R &= \frac{1}{\mu_{P,Te}} P_x \\ \dot{y}_R &= \frac{1}{\mu_{P,Te}} P_y \\ \dot{z}_R &= \frac{1}{\mu_{P,Te}} P_z \\ \dot{P}_x &= -\left(\frac{m_T}{m_e + m_T} x_r - x_R \right) \frac{q_e q_P}{x^3} + \left(\frac{m_e}{m_e + m_T} x_r + x_R \right) \frac{q_P q_T}{s^3} \\ \dot{P}_y &= -\left(\frac{m_T}{m_e + m_T} y_r - y_R \right) \frac{q_e q_P}{x^3} + \left(\frac{m_e}{m_e + m_T} y_r + y_R \right) \frac{q_P q_T}{s^3} \\ \dot{P}_z &= -\left(\frac{m_T}{m_e + m_T} z_r - z_R \right) \frac{q_e q_P}{x^3} + \left(\frac{m_e}{m_e + m_T} z_r + z_R \right) \frac{q_P q_T}{s^3}. \end{aligned} \right. \quad (2.15)$$

2.2 Initialisation de la cible et du projectile

La résolution numérique du système d'équations (2.15) est faite par une méthode numérique robuste de type Runge-Kutta d'ordre 5 à pas adaptatif (voir Annexe B). La première étape consiste à définir les conditions initiales du système, c'est-à-dire la valeur des variables dynamiques \vec{r} et \vec{R} et leurs moments conjugués \vec{p} et \vec{P} en début de collision ($t = 0$ arbitrairement). Cette étape représente un point essentiel du modèle classique utilisé pour décrire l'état initial de la cible hydrogénoïde, l'initialisation de la position et de l'impulsion de l'ion projectile étant déterminée simplement par la géométrie de collision adoptée.

2.2.1 L'atome hydrogénoïde classique

Le mouvement classique d'une particule sous l'action d'une force centrale attractive a été étudié initialement par Newton qui mit au point la théorie de la gravitation à partir des lois de Kepler qui définissent la nature elliptique des orbites des planètes autour du soleil. Par analogie avec le système solaire, la cible hydrogénoïde peut être considérée comme un très petit système solaire dont l'électron représente l'une des planètes et le noyau le soleil. Cette analogie a été adoptée par Rutherford pour donner un cadre physique et mathématique à son modèle de l'atome après sa fameuse expérience qui a conduit à la découverte du noyau. Dans son modèle planétaire, Rutherford a supposé les électrons suivaient des orbites fermées autour du noyau et étaient donc soumis à une accélération. Ce modèle a été rejeté dans un premier temps à cause de sa contradiction avec l'électrodynamique maxwellienne, une particule chargée soumise à une accélération devant émettre du rayonnement et donc perdre régulièrement de l'énergie. Ce modèle a été repris par Nils Bohr pour décrire l'atome d'hydrogène : il a introduit l'hypothèse audacieuse de trajectoires circulaires stables de l'électron en quantifiant le moment cinétique. Avec son modèle, N. Bohr a réussi à expliquer l'origine des raies spectrales de l'atome d'hydrogène mais n'a pas pu l'étendre aux atomes poly-électroniques.

Dans notre étude, nous allons reprendre le modèle planétaire de Bohr-Sommerfeld dans lequel l'électron suit des orbites elliptiques et le noyau se trouve à l'un des foyers de l'orbite, voir figure 2.4, l'énergie du système étant fixée aux valeurs, exactes, données

par le traitement quantique (ou le modèle de Bohr). L'ellipse peut être définie par son excentricité ϵ qui caractérise sa forme ou son degré d'ellipticité : nous avons par définition

$$\epsilon = \frac{c}{a}, \quad (2.16)$$

où $2a$ mesure son grand axe et c la distance des foyers au milieu de l'ellipse. La valeur de l'excentricité est comprise dans l'intervalle $[0, 1[$ pour des orbites fermées, $\epsilon = 0$ correspondant aux orbites circulaires.

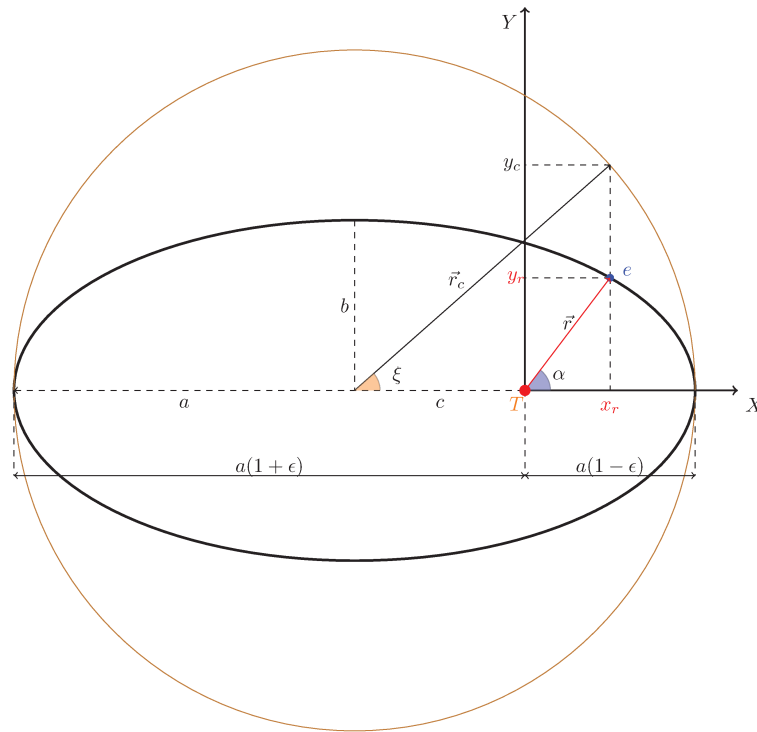


FIGURE 2.4: *Caractéristiques géométriques d'une ellipse : a et b sont respectivement la longueur du demi-grand axe et du demi-petit axe de l'ellipse.*

Dans un premier temps, nous considérons un électron effectuant une trajectoire elliptique définie dans le plan XOY (voir figure 2.4) et caractérisée par les coordonnées cartésiennes, en position x_r et y_r et en vitesse \dot{x}_r et \dot{y}_r . Les coordonnées x_r et y_r peuvent se déduire géométriquement de la figure (2.4) : en utilisant la relation de Pythagore, la coordonnée y_c (sur le cercle de rayon a) est donnée par

$$y_c^2 = a^2 - (c + x_r)^2, \quad (2.17)$$

et, à partir de l'équation cartésienne d'une ellipse, on obtient la coordonnée y_r correspondant à l'abscisse x_r sous la forme

$$y_r = \frac{b}{a} \sqrt{a^2 - (c + x_r)^2} = \sqrt{1 - \epsilon^2} y_c. \quad (2.18)$$

D'après la figure (2.4) nous avons aussi les relations trigonométriques suivantes

$$\sin(\xi) = \frac{y_c}{a}; \quad \cos(\xi) = \frac{x + c}{a}. \quad (2.19)$$

de telle sorte que les coordonnées x_r et y_r peuvent être exprimées en fonction de l'angle excentrique ξ et de l'excentricité

$$\begin{aligned} x_r &= a(\cos\xi - \epsilon) \\ y_r &= a\sqrt{1 - \epsilon^2} \sin\xi. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Par conséquent, la distance r d'un des foyers à l'ellipse s'écrit

$$r = a(1 - \epsilon \cos(\xi)). \quad (2.21)$$

Pour ce qui concerne les vitesses \dot{x}_r et \dot{y}_r , elles se déduisent par dérivation de x_r et y_r par rapport au temps,

$$\begin{aligned} \dot{x}_r &= \frac{dx_r}{dt} \\ \dot{y}_r &= \frac{dy_r}{dt} \end{aligned} \quad (2.22)$$

qui peuvent être calculées à partir de l'équation horaire de Kepler

$$\mathcal{M} = \omega t = \xi - \epsilon \sin \xi, \quad (2.23)$$

où \mathcal{M} est l'anomalie moyenne. Les expressions (2.22) peuvent alors s'écrire comme

$$\begin{aligned} \frac{dx_r}{dt} &= \frac{dx_r}{d\xi} \frac{d\xi}{dt} \\ \frac{dy_r}{dt} &= \frac{dy_r}{d\xi} \frac{d\xi}{dt}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

où

$$\frac{d\xi}{dt} = \omega(1 - \epsilon \cos(\xi))^{-1}. \quad (2.25)$$

d'après l'équation de Kepler. Nous substituons (2.25) dans (2.24) et par dérivation par rapport à ξ , les vitesses \dot{x}_r et \dot{y}_r sont données finalement par

$$\begin{aligned} \dot{x}_r &= -v_0 \sin(\xi)(1 - \epsilon \cos(\xi))^{-1} \\ \dot{y}_r &= v_0(1 - \epsilon^2)^{\frac{1}{2}} \cos(\xi)(1 - \epsilon \cos(\xi))^{-1}, \end{aligned} \quad (2.26)$$

avec, $v_0 = a\omega$. Les constantes a et v_0 peuvent être déterminées en considérant le cas particulier où l'orbite de Kepler est un cercle ($\epsilon = 0$), à savoir

$$E = \frac{1}{2}\mu_{Te}v_0^2 + \frac{q_e q_T}{a}, \quad (2.27)$$

et en utilisant le théorème de Viriel pour les systèmes coulombiens, $E(\equiv E_{total}) = \frac{1}{2}E_p = -E_c$, nous avons

$$a = \frac{1}{2} \frac{q_e q_T}{E} \quad (2.28)$$

et

$$v_0 = \sqrt{\frac{-2E}{\mu_{Te}}}. \quad (2.29)$$

Nous pouvons déduire de ces relations l'expression du moment cinétique classique ℓ_c

$$\ell_c = \|\vec{r} \wedge \vec{p}\| = \frac{\mu_{Te}}{2} \frac{q_e q_T}{E} \sqrt{\frac{-2E}{\mu_{Te}}(1 - \epsilon^2)}. \quad (2.30)$$

Pour l'atome d'hydrogène ($q_e = -1$ et $q_T = 1$), l'énergie E_n d'un niveau quelconque caractérisé par le nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, \dots$ s'écrit

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad (2.31)$$

de telle sorte que par substitution de (2.31) dans (2.30) nous trouvons une forme simple qui lie le moment cinétique classique à l'excentricité de l'ellipse

$$\epsilon^2 = 1 - \frac{1}{\mu_{Te}} \left(\frac{\ell_c}{n} \right)^2. \quad (2.32)$$

Pour décrire un état initial $H(n)$, sans distinction de moment cinétique, l'excentricité peut être comprise dans l'intervalle $[0, 1[$. Néanmoins, si l'objectif est de décrire un état classique équivalent à $H(n\ell)$ où ℓ est le nombre quantique orbital, l'équation (2.32) qui relie le moment cinétique ℓ_c et l'excentricité permet de conclure que ℓ_c est compris dans l'intervalle $0 < \ell_c \leq n$. Cette relation classique est différente de celle obtenue par la théorie quantique qui donne $0 \leq \ell \leq n - 1$. D'après la théorie quantique, pour un niveau n , il y a n sous-couches, chacune dégénérée $2\ell + 1$ fois (sans tenir compte du spin de l'électron). Pour décrire classiquement un état $H(n\ell)$ et pour préserver le poids relatif des différentes sous-couches dans une couche donnée, nous utiliserons la règle de "quantification" proposée par Becker et MacKellar [50, 51], et dans laquelle, pour une valeur de ℓ donnée, les ellipses sont caractérisées par une excentricité telle que

$$(1 - (\ell + 1)^2/n^2) < \epsilon^2 \leq (1 - \ell^2/n^2) \quad (2.33)$$

Finalement, l'ellipse que nous avons choisie dans le plan XOY ($O \equiv T$) doit être orientée arbitrairement dans l'espace pour modéliser classiquement un atome d'hydrogène. Pour ce faire, les vecteurs \vec{r} et \vec{p} sont multipliés par la matrice de rotation A associée aux trois angles d'Euler : la précession ψ , la nutation θ et la rotation propre φ . Ces derniers permettent de définir l'orientation d'un solide dans l'espace qui est l'ellipse dans notre cas. D'après la figure 2.5, la rotation autour de l'axe (OZ) définit l'angle de *précession* ψ ce qui permet d'obtenir le repère ($OX'Y'Z'$). Le deuxième angle d'Euler θ est obtenu par la rotation de l'ellipse autour de l'axe (OY'), le repère résultant cette fois est celui noté ($OX''Y'Z'$). Le dernier angle est *la rotation propre* φ , celui-ci est obtenu par rotation de l'ellipse autour de l'axe (OZ').

$$\begin{bmatrix}
 \cos(\psi) \cos(\varphi) - \sin(\psi) \cos(\theta) \sin(\varphi) & -\cos(\psi) \sin(\varphi) - \sin(\psi) \cos(\theta) \cos(\varphi) & \sin(\psi) \sin(\theta) \\
 \sin(\psi) \cos(\varphi) + \cos(\psi) \cos(\theta) \sin(\varphi) & -\sin(\psi) \sin(\varphi) + \cos(\psi) \cos(\theta) \cos(\varphi) & -\cos(\psi) \sin(\theta) \\
 \sin(\theta) \sin(\varphi) & \sin(\theta) \cos(\varphi) & \cos(\theta)
 \end{bmatrix}
 \quad (2.34)$$

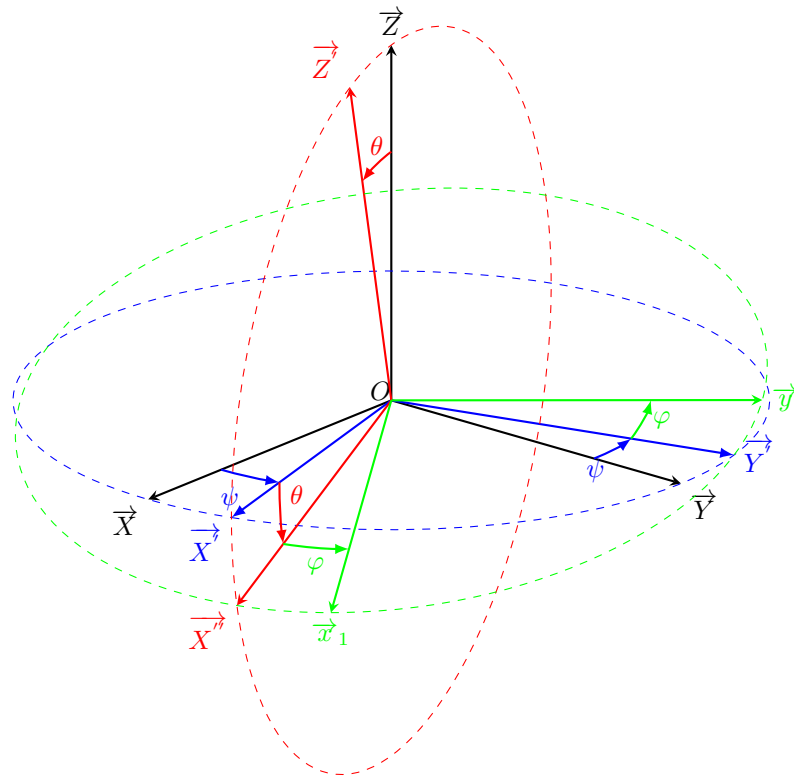


FIGURE 2.5: Schéma illustrant les trois angles d'Euler ψ , θ et φ .

Les trois angles peuvent être choisis dans leur intervalle de définition respectif (voir plus bas) de telle sorte que la procédure décrite permette de définir les conditions initiales, en position \vec{r} et impulsion \vec{p} , d'un électron se déplaçant sur une orbite elliptique associée à une énergie donnée par l'expression (2.31)

$$\vec{r} = A(\psi, \theta, \varphi) \begin{pmatrix} a(\cos(\xi) - \epsilon) \\ a(1 - \epsilon^2)^{\frac{1}{2}} \sin(\xi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{p} = A(\psi, \theta, \varphi) \begin{pmatrix} -p_0 \sin(\xi)/(1 - \epsilon \cos(\xi)) \\ p_0(1 - \epsilon^2)^{\frac{1}{2}} \cos(\xi)/(1 - \epsilon \cos(\xi)) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

En résumé, une trajectoire elliptique de l'électron se prépare en trois étapes : premièrement le choix de l'excentricité ϵ et l'anomalie moyenne \mathcal{M} de l'ellipse, deuxièmement la résolution numérique de l'équation de Kepler afin de trouver l'angle ξ et troisièmement l'orientation arbitraire de l'ellipse dans l'espace. Pour $H(n\ell)$, cela se fait par un tirage au sort (méthode Monte Carlo) des cinq paramètres $\epsilon^2, \psi, \cos(\theta), \varphi$ et \mathcal{M} définis dans les intervalles

$$1 - \frac{(\ell + 1)^2}{n^2} < \epsilon^2 \leq 1 - \frac{\ell^2}{n^2}; \quad -\pi \leq \psi \leq \pi; \quad -1 \leq \cos(\theta) \leq 1; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \quad 0 \leq \mathcal{M} \leq 2\pi \quad (2.36)$$

de telle sorte que, pour une énergie donnée, les trajectoires ainsi initiées couvrent de façon uniforme l'ensemble de l'espace des phases accessible à l'électron dans le champ du noyau.

2.2.1.1 Traitement statistique des trajectoires électroniques

En mécanique quantique, l'état d'un système est décrit par une fonction d'onde qui possède un caractère probabiliste car la connaissance de celle-ci permet de déduire la distribution radiale et en impulsion de l'électron dans l'atome. Classiquement, une seule trajectoire ne peut pas décrire ou représenter l'état initial d'un système hydrogéoïde de telle sorte qu'un traitement statistique est nécessaire pour définir un ensemble de trajectoires possibles décrivant l'état du système à une énergie donnée E , suivant l'approche choisie dans notre travail et décrite ci-dessous.

En physique statistique la notion d'ensemble microcanonique est utilisée pour décrire un système isolé constitué d'un grand nombre de particules interagissant entre elles; ce système est décrit par une densité de probabilité d'états ρ (ou simplement densité d'états) obéissant à l'équation de Liouville [52] qui donne l'évolution temporelle de cette densité

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}. \quad (2.37)$$

Considérant un système hydrogénoïde isolée initialement, son énergie est une constante de mouvement, d'où

$$\{H(r, p), \rho\} = 0 \quad (2.38)$$

avec la densité ρ vérifiant l'équation (2.38) qui s'exprime sous la forme d'une distribution de Dirac

$$\rho(r, p, E) = K \delta\left(\frac{p^2}{2\mu_{Te}} - \frac{1}{r} - E\right) \quad (2.39)$$

avec K une constante de normalisation.

La probabilité de trouver le système dans un volume élémentaire $d\tau = dr^3 dp^3$ de l'espace de phase est donnée par

$$dw = \rho(r, p, E) d\tau. \quad (2.40)$$

de telle sorte que la densité de probabilité ρ vérifie la condition

$$\int dw = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r, p, E) d\tau = 1, \quad (2.41)$$

La condition (2.41) permet de déterminer la constante de normalisation : en exprimant le volume élémentaire dans le système des coordonnées sphériques, nous avons

$$\frac{K}{(4\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\left(\frac{p^2}{2\mu_{Te}} - \frac{1}{r} - E\right) p^2 r^2 dp dr = 1. \quad (2.42)$$

Le but dans cette section est la détermination analytique de la distribution microcanonique, en position r et en impulsion p . La distribution radiale $\rho(r, E)$ est calculée par intégration de la densité d'états sur tout l'espace de \vec{p} , c'est-à-dire

$$\rho(r, E) = r^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\left(\frac{p^2}{2\mu_{Te}} - \frac{1}{r} - E\right) dp^3, \quad (2.43)$$

et, de façon similaire, la distribution du moment $\rho(p, E)$ est obtenue par intégration de la densité d'états dans tout l'espace de \vec{r}

$$\rho(p, E) = p^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \delta\left(\frac{p^2}{2\mu_{Te}} - \frac{1}{r} - E\right) dr^3. \quad (2.44)$$

Pour effectuer cette évaluation, nous rappelons d'abord l'identité mathématique suivante

$$\delta(g(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|g'(x_i)|} \quad (2.45)$$

où les x_i sont les racines (supposées réelles) de la fonction $g(x)$. La relation (2.45) est équivalente à la forme intégrale suivante

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(g(x))dx = \sum_i \frac{f(x_i)}{|g'(x_i)|}, \quad (2.46)$$

qui permet de calculer les intégrales (2.42) et (2.43). En utilisant (2.46), la distribution microcanonique radiale s'écrit

$$\rho(r, E) = \frac{16}{\pi R_0^3} r^2 \left(\frac{R_0}{r} - 1\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.47)$$

avec, $R_0 = \frac{q_T}{|E|}$, et la distribution en impulsion est donnée par

$$\rho(p, E) = \frac{32}{\pi P_0^3} p^2 \left(\left(\frac{p}{P_0}\right)^2 + 1\right)^{-4} \quad (2.48)$$

avec $P_0 = 2\mu_{Te} |E|$. Le calcul détaillé étant donné dans Abrines et Percival [41].

Pour l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, $E = -0.5$ u.a., la distribution classique de la quantité de mouvement (2.48) est identique à la distribution quantique, voir le cadre supérieur de la figure (2.6). Par contre, la distribution classique radiale correspondante présente de fortes disparités avec la distribution quantique (cadre inférieur de la figure (2.6)) : elle présente une coupure pour $r = 2$ u.a., $r > 2$ correspondant à une zone interdite classiquement, alors que la densité quantique décroît exponentiellement. Remarquons dans la figure (2.6) que les résultats de notre échantillonnage Monte Carlo décrit plus haut (marqués par des carrés) coïncident avec les deux formules données en (2.47) et (2.48), validant notre procédure d'initiation. C'est cette approche, microcanonique, que nous avons choisie de suivre dans notre travail, l'équivalence des distributions classique et quantique en quantité de mouvement ayant été reconnue essentielle pour obtenir un accord raisonnable entre calculs classiques et quantiques dans la simulation de collisions atomiques et moléculaires. Néanmoins, d'autres approches ont été proposées pour remédier à l'insuffisance classique quant à la distribution radiale. Tout particulièrement, Olson

et Hardie [53] ont proposé une distribution, appelée *distribution hydrogénoïde*, afin de pouvoir inclure des zones de l'espace classiquement interdites dans la distribution microcanonique, le but étant de construire une distribution radiale proche de celle donnée par la mécanique quantique. Ces auteurs proposent une distribution construite par une combinaison linéaire de distributions microcanoniques d'énergies E_i prises au voisinage de l'énergie de liaison de la couche considérée de telle sorte

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N a_i \rho(r, E_i) \quad (2.49)$$

et,

$$\rho(p) = \sum_{i=1}^N a_i \rho(p, E_i). \quad (2.50)$$

avec a_i les poids (probabilités) correspondants et $\sum_i a_i = 1$. Ces derniers sont calculés en utilisant la méthode des moindres carrés pour ajuster au mieux la distribution radiale quantique. Olson et Hardie ont utilisé huit distributions microcanoniques ($N = 8$) pour décrire l'état fondamental H(1s) :

$-E_i$	a_i
2.0000	0.0160
1.0000	0.0984
0.6667	0.1923
0.5000	0.2185
0.4000	0.1849
0.3333	0.1349
0.2857	0.0920
0.2500	0.0630

Cette distribution a été utilisée récemment pour décrire la cible d'hydrogène H(1s) et H(n=2) afin d'étudier les processus de la capture électronique et l'ionisation par impact d'ions multi-chargés [54–58]. Cette méthode ne peut pas être utilisée pour des états hautement excités, d'énergie voisines et s'étendant à de grandes distances du noyau. C'est la raison pour laquelle nous adoptons une distribution microcanonique unique, d'énergie égale à l'énergie de liaison exacte. Ce modèle permet de conserver exacte l'énergie de

l'état considéré et, pour des états hautement excités (faiblement liés), devrait constituer une bonne approximation de la limite quantique, suivant le principe de correspondance de N. Bohr, voir [42].

D'un point de vue pratique, la densité d'états ρ est définie par un ensemble de N trajectoires, chaque d'entre elles étant caractérisée par un vecteur position \vec{r}_j et une impulsion conjuguée \vec{p}_j qui sont choisis initialement via les cinq variables aléatoires mentionnées précédemment, alors nous avons

$$\rho(r, p, E) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \delta(\vec{p} - \vec{p}_j). \quad (2.51)$$

Dans les figures (2.7) et (2.8), nous représentons les distributions radiales et en impulsion qui modélisent classiquement les états $H(2s)$, $H(2p)$, $H(3s)$, $H(3p)$ et $H(3d)$. Elles sont comparées avec celles données par la mécanique quantique. Nous pouvons constater que l'état $H(2p)$ est mieux décrit classiquement que l'état $H(2s)$, sa distribution classique en p étant très similaire à son équivalente quantique. D'après (2.8), nous pouvons conclure que pour des états d'un même niveau n , ceux correspondant à un nombre quantique orbital plus élevé, sont mieux décrits classiquement, la structure nodale des états de $\ell < n - 1$ disparaissant dans l'approche classique. Cette conclusion a déjà été mentionnée par Becker et MacKellar [50, 51].

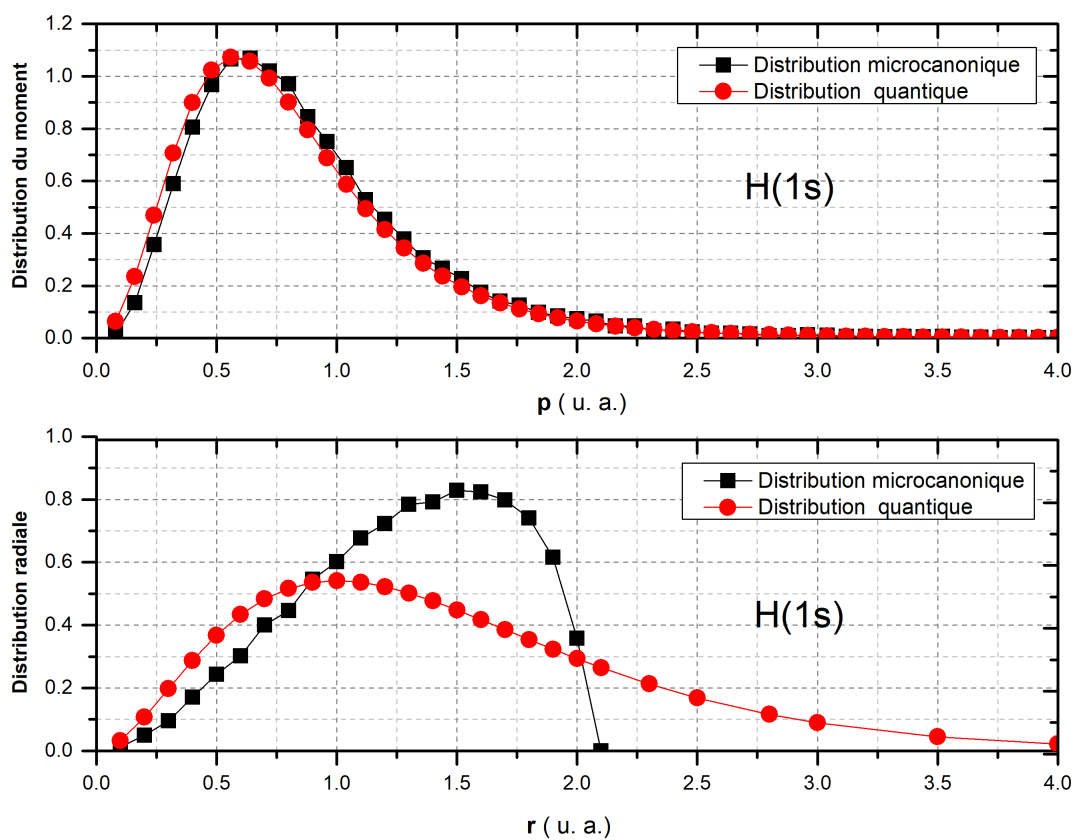


FIGURE 2.6: *Distribution quantique et microcanonique de r et de p pour l'état $H(1s)$.*

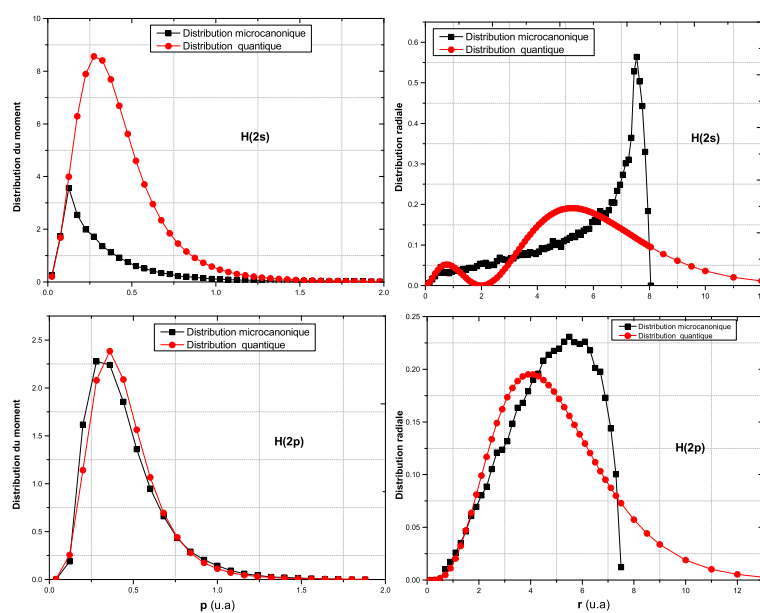


FIGURE 2.7: *Distribution quantique et microcanonique de r et de p pour les états $H(2s)$ et $H(2p)$.*

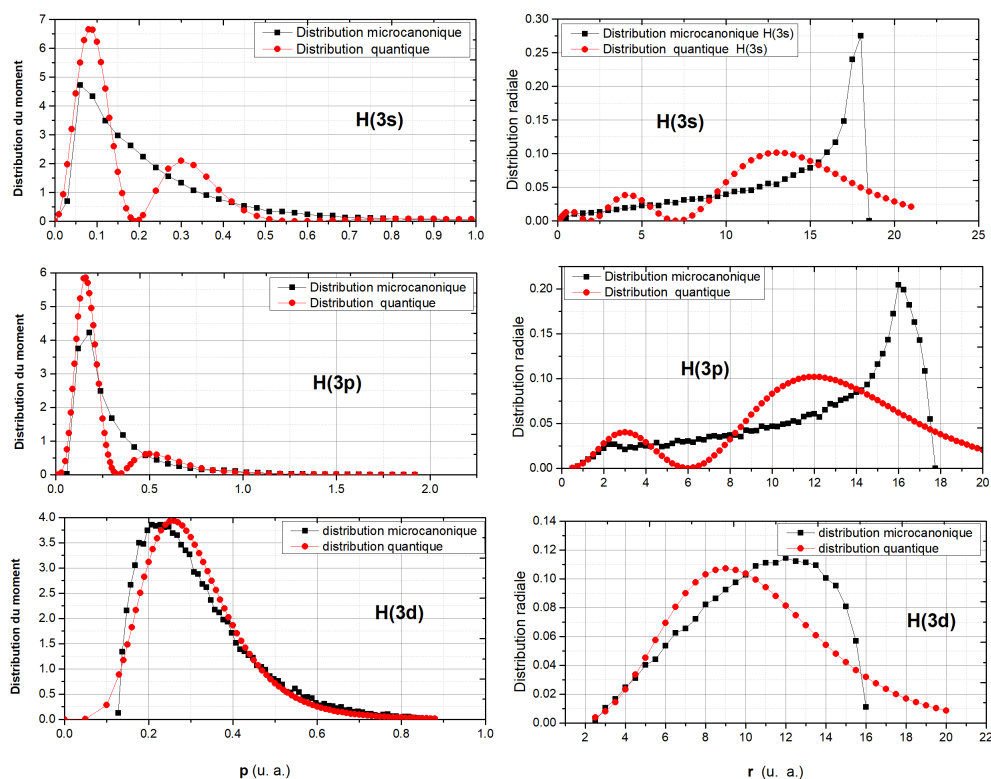


FIGURE 2.8: *Distribution quantique et microcanonique de r et de p pour les états $H(3s)$, $H(3p)$ et $H(3d)$.*

2.2.2 L'ion projectile

Le projectile est caractérisé par sa vitesse relative v par rapport au centre de masse de la cible. Nous adoptons la géométrie cylindrique pour décrire la collision entre l'ion projectile et la cible hydrogénoïde, c'est-à-dire l'axe OZ étant défini par la vitesse \vec{v} , comme illustré dans la figure (2.9).

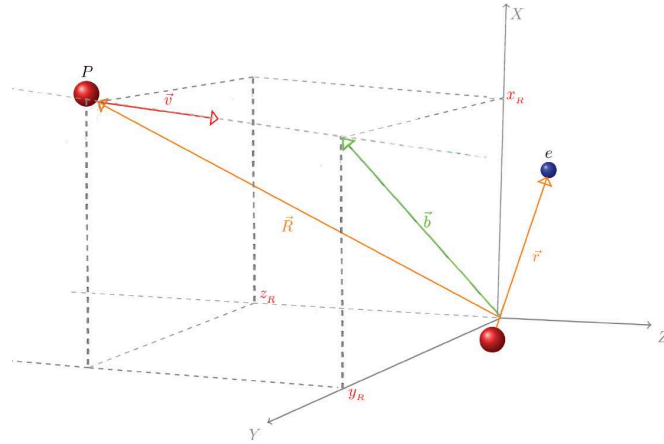


FIGURE 2.9: Géométrie de la collision du projectile avec la cible hydrogénoïde.

Dans ce cas, il suffit de calculer les probabilités de collision pour des trajectoires définies initialement dans un plan d'incidence, appelé plan de collision et pris dans notre cas comme le plan (XOZ) ($y_R = 0$, voir Figure (2.9)), défini donc par la vitesse \vec{v} et le paramètre d'impact \vec{b} .¹ Alors, les conditions initiales des variables dynamiques \vec{R} et \vec{P} s'écrivent

$$\vec{R} = \begin{pmatrix} b \\ 0 \\ -Z_R \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{P} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \mu_{P,T_e} v \end{pmatrix}, \quad (2.52)$$

où la distance R est choisie initialement de telle sorte que l'interaction de l'ion projectile avec la cible peut être négligée, $Z_R > 0$ grand, typiquement supérieure à 100 u.a.

2.3 Identification des différents processus électroniques

Pour chacune des trajectoires caractérisées par les conditions initiales décrites plus haut, les équations du mouvement sont intégrées jusqu'à un temps (appelé fin de collision par

1. Le paramètre d'impact est défini dans les conditions initiales et ne correspond pas à la distance de moindre approche dans la méthode CTMC, la dynamique des trois particules n'étant pas contrainte. Ce n'est pas le cas de la méthode semiclassique décrite dans le prochain chapitre.

commodité) tel que le système atomique (électron + noyau cible ou projectile) peut être considéré stationnaire. Trois différents processus peuvent être alors distingués. Le premier correspond à un cas où l'électron reste lié au noyau de la cible : autrement dit, c'est une excitation de la cible ou un processus élastique. Le deuxième processus concerne les trajectoires pour lesquelles l'électron est capturé par l'ion projectile (transfert électronique) ; dans ce cas, l'électron passe d'un état lié sur la cible à un état lié sur le projectile. Troisièmement, si aucun de ces deux processus ne se produisent, c'est l'ionisation de la cible qui a eu lieu. En fait, au cours de la collision entre l'atome d'hydrogène et le proton projectile, l'électron se meut sous l'influence des potentiels V_{Te} et V_{Pe} qui correspondent à des forces attractives sur l'électron : dans la zone de collision, il y a en effet une compétition entre le proton projectile et le proton de la cible qui conduit à l'un des trois processus électroniques mentionnés au-dessus. Pour distinguer ces derniers en fin de collision, l'énergie de la cible E_{Te} et celle de système formé par l'ion projectile et l'électron de la cible désignée par E_{Pe} doivent être évaluées

$$\begin{aligned} E_{Te} &= \frac{p^2}{2\mu_{Te}} + V_{Te}(r) \\ E_{Pe} &= \frac{1}{2}\mu_{Pe} \left(\frac{\vec{p}}{m_e} - \frac{\vec{P}}{\mu_{P,Te}} \right)^2 + V_{Pe}(x). \end{aligned} \quad (2.53)$$

L'identification des processus se fait alors suivant les trois conditions suivantes :

- (a) $E_{Te} < 0$ et $E_{Pe} > 0$, une excitation ou une collision élastique ;
- (b) $E_{Te} \geq 0$ et $E_{Pe} \geq 0$, une ionisation de la cible ;
- (c) $E_{Te} > 0$ et $E_{Pe} < 0$, une capture électronique.

Remarquons finalement que certaines trajectoires aboutissent aux conditions $E_{Te} < 0$ et $E_{Pe} < 0$ qui ne correspondent pas au cas de la création d'une molécule (système instable classiquement) mais à des trajectoires pour lesquelles l'électron est lent et très faiblement lié à l'un ou l'autre des centres. Dans ce cas, les trajectoires sont relancées pour aboutir sans ambiguïté à la condition a ou b ci-dessus.

2.3.1 Section efficace totale

Le concept de section efficace a été introduit par Rutherford pour interpréter ses expériences décrivant l'interaction de particules alpha (He^{2+}) avec une feuille d'or. En

physique des collisions, elle correspond à une grandeur accessible à la fois à la théorie et à l'expérience. Un faisceau "projectile" formé d'ions (atomiques ou moléculaires) supposé monocinétique (chaque ion possède la même vitesse initiale) est dirigé sur une cible constituée d'atomes (molécules) neutres ou chargé(e)s, cette direction de propagation définissant l'axe des OZ (voir la figure (2.10)). Dans le cas où la cible est atomique, la collision possède une symétrie cylindrique et la section efficace est définie comme étant la surface de disque dans le plan XOY (figure (2.9)) de telle sorte si l'ion projectile la traverse, il subit une interaction avec la cible conduisant au processus électronique étudié.

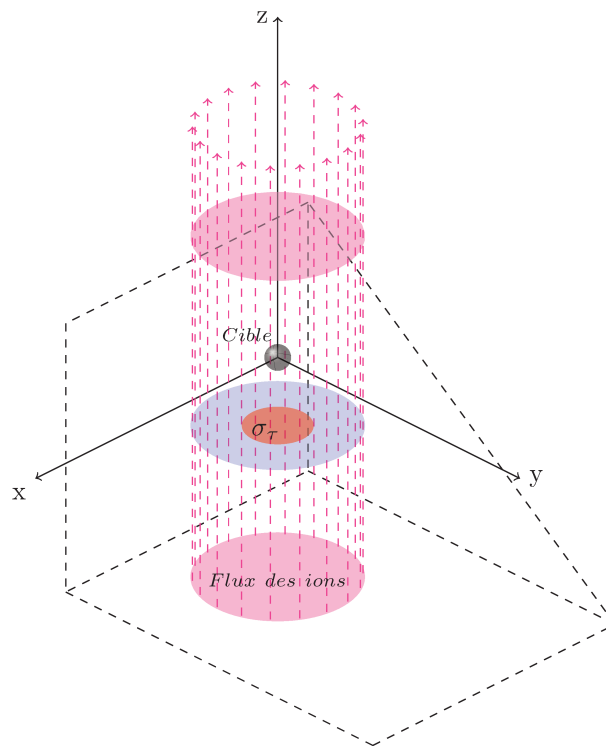


FIGURE 2.10: Géométrie cylindrique de la section efficace totale.

Nous désignons par N_τ , le nombre d'ions incidents interagissant avec une cible atomique unique par unité du temps pour produire l'événement τ et N le nombre totale des ions arrivant sur la cible par unité du temps. La section efficace totale σ_τ du processus τ (capture, ionisation, ...) dépend de la vitesse d'impact et est définie comme étant le facteur de proportionnalité entre N_τ produisant l'événement τ et le flux total F d'ions incidents [59]; nous avons donc

$$N_\tau = \sigma_\tau(v)F, \quad (2.54)$$

où $F = \frac{N}{S}$ est par définition le nombre de particules traversant une surface unité (placée perpendiculairement à la vitesse d'impact) par unité du temps. Pour une section efficace élémentaire, nous avons alors

$$d\sigma_\tau(v) = \frac{N_\tau}{N} ds, \quad (2.55)$$

où ds est un élément de surface et le rapport $\frac{N_\tau}{N}$ est assimilé à la probabilité du processus considéré et sera noté P_τ dans la suite : l'équation (2.55) devient

$$d\sigma_\tau(v) = P_\tau ds \quad (2.56)$$

Dans le cas d'une cible atomique, la collision possède une symétrie cylindrique. Il est donc commode d'exprimer l'élément de surface ds en coordonnées cylindriques. Partant de ces considérations, la section efficace totale s'écrit

$$\sigma_\tau(v) = \int_0^\infty db \int_0^{2\pi} d\varphi P_\tau(b, \varphi). \quad (2.57)$$

avec les coordonnées cylindriques b (paramètre d'impact) et φ , comme illustrés dans la figure (2.9). En outre, la probabilité P_τ ne dépend pas de l'angle φ de telle sorte que l'équation (2.57) devient

$$\sigma_\tau(v) = 2\pi \int_0^\infty P_\tau(b) b db. \quad (2.58)$$

Dans la pratique, le processus inélastique étudié τ ne peut pas avoir lieu au-delà d'une certaine valeur du paramètre d'impact, notée b_{max} , où seules des collisions élastiques n'ont lieu. L'intégration sur le paramètre d'impact b se fait donc effectivement dans l'intervalle $[0, b_{max}]$.

Dans l'approche CTMC, l'intégrale est évaluée dans une approche statistique de type Monte-Carlo, soit en considérant la probabilité indépendante du paramètre d'impact (compris entre 0 et b_{max}), et évaluée comme le rapport entre le nombre de trajectoires N_τ ayant abouti au processus considéré et le nombre total N de trajectoires lancées. La section efficace totale s'écrit alors

$$\sigma_\tau(v) = \pi b_{max}^2 \frac{N_\tau}{N} \quad (2.59)$$

et est évaluée à une incertitude statistique près donnée par

$$\Delta\sigma_\tau = \sigma_\tau \sqrt{\frac{N - N_\tau}{NN_\tau}}, \quad (2.60)$$

Quand le nombre N très grand ($N \gg N_\tau$), l'incertitude relative s'évalue approximativement comme $\frac{\Delta\sigma_\tau}{\sigma_\tau} \approx 1/\sqrt{N_\tau}$.

CHAPITRE 3

DESCRIPTION SEMI-CLASSIQUE DES COLLISIONS ION-ATOME : MÉTHODE SCAOCC

Une collision entre un ion nu et un système atomique hydrogénoïde constitue le système dynamique quantique à trois corps le plus fondamental, comme nous avons discuté dans les deux premiers chapitres. Ces systèmes collisionnels n'admettent pas de solutions analytiques, bien qu'ils correspondent aux systèmes les plus simples de la physique des collisions atomiques. L'étude purement quantique non-perturbative de ces systèmes est donc très complexe aux faibles énergies d'impact et même quasi-impossible au-delà sans approximation. Les très faibles valeurs du rapport entre la masse des électrons et celles des noyaux ainsi que, pour des énergies d'impact supérieures à quelques eV, de la longueur d'onde de de Broglie correspondant au mouvement relatif des partenaires de la collision permettent d'introduire l'approximation du paramètre d'impact, utilisée initialement par Bates et McCarroll en 1958 [60] dans le contexte des collisions ion-atome. Cette approche permet de simplifier l'étude en traitant classiquement le mouvement nucléaire par des trajectoires rectilignes uniformes. Dans ce cadre, l'équation de Schrödinger du système

à trois corps se réduit à une équation de Schrödinger dépendante du temps (équation eikonale) régissant le mouvement électronique.

Dans ce chapitre, nous allons présenter la description semi-classique des collisions ion-atome pour des systèmes à trois corps dans le cadre de l'approximation du paramètre d'impact. La résolution de l'équation eikonale dans une approche non perturbative, dit de *close-coupling*, sera décrite en détail dans un formalisme où la fonction d'onde de diffusion est développée sur un ensemble d'orbitales atomiques (AO) centrées sur les deux partenaires de la collision : c'est la méthode SCAOCC. Nous allons adopter les mêmes notations que dans les précédents chapitres.

3.1 Position du problème

Dans l'espace des positions, l'opérateur hamiltonien pour un système de collision ion-atome mono-électronique s'écrit

$$\hat{H}_{tot} = -\frac{1}{2M} \nabla_{\vec{R}_{cm}}^2 - \frac{1}{2\mu_{P,Te}} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{1}{2\mu_{Te}} \nabla_{\vec{r}}^2 + \hat{V}_{Te}(r) + \hat{V}_{Pe}(x) + \hat{V}_{TP}(s), \quad (3.1)$$

avec \hat{V}_{Te} , \hat{V}_{Pe} et \hat{V}_{TP} les potentiels coulombiens respectivement entre le noyau de la cible et l'électron, entre l'ion projectile et l'électron et entre le noyau de la cible et l'ion projectile. \hat{H}_{tot} ne dépend pas explicitement du temps de telle sorte que la fonction d'onde de la collision Ψ obéit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}_{tot} \Psi(\vec{r}, \vec{R}, \vec{R}_{cm}) = E_{tot} \Psi(\vec{r}, \vec{R}, \vec{R}_{cm}), \quad (3.2)$$

la fonction d'onde dépendante du temps s'écrivant sous la forme triviale suivante

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}, \vec{R}_{cm}, t) = \Psi(\vec{r}, \vec{R}, \vec{R}_{cm}) e^{-iE_{tot}t}.$$

Suivant le système de coordonnées de Jacobi choisi comme dans le cas classique, nous pouvons distinguer trois mouvements : le mouvement de l'ensemble décrit par les coordonnées \vec{R}_{cm} , le mouvement relative (\vec{R}) du projectile par rapport au centre de masse de la cible et le mouvement électronique caractérisé par \vec{r} . Dans la suite, nous allons discuter chaque mouvement successivement.

3.2 Dynamique du centre de masse

Le système de collision est considéré isolé, ce qui signifie l'absence d'interaction avec l'extérieur. Le mouvement de l'ensemble traduit par \vec{R}_{cm} est donc une translation dans l'espace des positions qui est décrite par une onde plane de vecteur d'onde \vec{k}_{cm} ($\vec{P}_{cm} = \hbar\vec{k}_{cm}$) de telle sorte que la solution de l'équation (3.2) s'écrit sous la forme

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, \vec{R}_{cm}) = \hat{\psi}(\vec{r}, \vec{R}) e^{i\vec{k}_{cm} \cdot \vec{R}_{cm}}. \quad (3.3)$$

En remplaçant cette nouvelle forme de Ψ dans l'équation (3.2), cette dernière se réduit à une équation décrivant juste le mouvement nucléaire et celui de l'électron,

$$\hat{H}\hat{\psi}(\vec{r}, \vec{R}) = E\hat{\psi}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3.4)$$

avec $E = E_{total} - E_{cm}$ et $\hat{H} = \hat{H}_{tot} + \frac{1}{2M}\nabla_{\vec{R}_{cm}}^2$. Cette nouvelle fonction d'onde $\hat{\psi}$ contient l'information sur la dynamique de la collision ion-atome, le mouvement de l'ensemble n'influençant pas cette dernière.

3.3 Dynamique nucléaire : description classique

D'après la théorie ondulatoire de Louis de Broglie [59], une particule massique en mouvement peut être associée à une longueur d'onde λ_d , dite de de Broglie, donnée dans notre cas par

$$\lambda_d = \frac{2\pi}{\mu_{P,Te}v}, \quad (3.5)$$

avec v la vitesse relative du projectile vis-à-vis de la cible. Pour des vitesses $v > 0.01$ u.a., c'est-à-dire des énergies de collision supérieures à quelques eV,¹ λ_d est très inférieure à l'unité atomique, c'est-à-dire très inférieure à la taille a de la zone effective de collision, $a \gg \lambda_d$. Dans ces conditions, la description de ce mouvement peut être considérée classiquement. De plus, dans le régime de vitesse considéré, la quantité de mouvement P du projectile relativement à la cible est beaucoup plus grande que celle de l'électron, p , de même que l'énergie transférée à l'électron (souvent appelée Q dans la littérature)

1. Pour des collisions ion-atome, $\mu_{P,Te} \geq 1000$ u.a.

reste négligeable devant celle du mouvement relatif projectile-cible ; on peut alors écrire $E \approx \frac{1}{2\mu_{P,T_e}} P^2$. Au cours de la collision, la vitesse \vec{v} peut donc être considérée constante, à la fois en module et en direction (très faible angle de diffusion). Le mouvement relatif projectile-cible peut alors être décrit classiquement par des trajectoires rectilignes uniformes

$$\vec{R}(t) = \vec{b} + \vec{v} t \quad (3.6)$$

avec \vec{b} le paramètre d'impact, voir figure (2.9).

C'est la limite classique ($\hbar \rightarrow 0$, $\lambda_d \rightarrow 0$) d'un traitement quantique qui décrirait ce mouvement comme un paquet d'ondes infiniment étroit dans l'espace des positions et constitué d'ondes planes centrées sur le vecteur d'onde \vec{k} donné par

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_d} = P \quad (3.7)$$

Nous allons montrer dans la prochaine section que, dans ces conditions, une unique onde plane de vecteur d'onde \vec{k} permet de retrouver l'équation de Schrödinger dépendante du temps qui régit alors la collision, le temps étant introduit dans l'hamiltonien au travers de la variable \vec{R} [61].

Notons finalement que d'après la relation (3.5), plus la vitesse relative v est grande, plus l'approximation classique est applicable ; cela sera le cas dans le domaine d'énergie d'impact considéré dans notre étude.

3.4 Dynamique électronique : équation eikonale

Comme nous l'avons présenté dans la section précédente, la dynamique du projectile par rapport à la cible est décrite classiquement, par des trajectoires rectilignes uniformes. Cette approximation permet de découpler ce mouvement de la dynamique électronique mais évidemment pas l'inverse. Elle constitue le cœur de la méthode du paramètre d'impact et permet d'introduire dans l'équation (3.4) de façon cohérente une onde plane décrivant le mouvement nucléaire de telle sorte que la fonction d'onde $\hat{\psi}$ s'exprime sous la forme

$$\hat{\psi}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (3.8)$$

Par substitution de l'expression (3.11) dans l'équation (3.4), on obtient

$$-\frac{1}{2\mu_{P,Te}} \left(\nabla_{\vec{R}}^2 + 2i\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} \right) \psi(\vec{r}, \vec{R}) + \tilde{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (3.9)$$

avec

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2\mu_{Te}} \nabla_{\vec{r}}^2 + \hat{V}_{Pe} + \hat{V}_{Te} + \hat{V}_{PT}. \quad (3.10)$$

Dans le domaine d'énergie considéré dans cette approche, la vitesse d'impact est suffisamment grande de telle sorte que la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ peut être considérée variant lentement en \vec{R} en comparaison du terme $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$. Il apparaît donc que

$$|\nabla_{\vec{R}}^2 \psi(\vec{r}, \vec{R})| \ll |\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} \psi(\vec{r}, \vec{R})|, \quad (3.11)$$

de telle sorte que l'équation (3.4) s'écrive finalement

$$\left(\tilde{H} - i\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} \right) \psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0. \quad (3.12)$$

L'équation (3.6) correspondant à l'approximation des trajectoires rectilignes uniformes permet d'écrire

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}} = v \frac{\partial}{\partial t}. \quad (3.13)$$

En substituant l'équation (3.13) dans l'équation (3.12), nous obtenons

$$\left(\tilde{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.14)$$

qui est appelée *équation eikonale* par analogie avec l'équation fondamentale de l'optique géométrique qui, à partir de l'optique ondulatoire, montre la limite classique qui permet de décrire la lumière avec la notion de rayons lumineux. Il est remarquable que cette équation qui découle d'une approche semi-classique et de l'approximation des trajectoires rectilignes uniformes, a une expression identique à l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Remarquons également que l'opérateur hamiltonien \tilde{H} est équivalent à celui apparaissant naturellement dans l'approximation de Born-Oppenheimer pour le traitement d'une molécule ou ion moléculaire diatomique monoélectronique.

Le potentiel V_{TP} n'agit pas sur l'électron et n'influence donc pas directement l'évolution

de la fonction d'onde électronique dans l'approximation semi-classique. Nous avons mentionné que le projectile peut être décrit par une onde plane de telle sorte que ce potentiel ne modifie que la phase l'onde plane : on peut donc se débarrasser de ce terme par la transformation de phase suivante

$$\psi(\vec{r}, t) = \tilde{\psi}(\vec{r}, t) e^{-i \int_{-\infty}^t V_{PT}(t') dt'} . \quad (3.15)$$

En substituant l'expression (3.15) dans l'équation eikonale (3.14), on trouve l'équation eikonale purement électronique

$$\left(H_e - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\psi}(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.16)$$

avec

$$H_e = -\frac{1}{2\mu_{Te}} \nabla_r^2 + \hat{V}_{Te} + \hat{V}_{Pe} \quad (3.17)$$

L'équation (3.17) porte toute l'information sur la dynamique électronique mais ne décrit pas la diffusion du projectile et ne permet donc pas d'obtenir directement les sections efficaces différentielles en angle de diffusion. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés uniquement aux calculs des sections efficaces intégrales et nous ne présenterons pas le formalisme qui permet de lier les résultats semi-classiques (amplitudes de probabilité, comme présentées plus bas) aux amplitudes de diffusion, voir par exemple [62].

3.5 Résolution non-perturbative de l'équation eikonale

Dans les méthodes non-perturbatives pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps (équation eikonale dans notre cas), l'idée est de couvrir autant que possible l'ensemble de l'espace accessible à l'électron au cours de la dynamique. Ces méthodes se décomposent en deux types :

- discrétisation de la fonction d'onde dans l'espace des positions (ou des moments). Elle ne sera connue que sur les points d'une grille la plus étendue et dense possible ;
- discrétisation de la fonction d'onde dans l'espace des états accessibles au système.

Dans les deux cas, la méthode va bien au-delà des traitements perturbatifs mais nécessite le plus souvent des approximations pratiques, notamment numériques mais également sur la taille de l'espace couvert, et donc d'effectuer des tests de convergence sur les résultats obtenus.

Dans notre travail, nous avons utilisé le second type de traitement, souvent appelé formalisme de *close-coupling* (ou *coupled-channel*), pour lequel l'idée est de décomposer la fonction d'onde électronique dans une base de l'espace de Hilbert des états du système, le problème se réduisant à la recherche des coefficients de décomposition dans cette base [63, 64]. Ceux-ci sont trouvés en général en résolvant un système d'équations différentielles couplées.

Sur la base de Hilbert $\{\xi_k\}$, la fonction d'onde électronique $\tilde{\psi}$ s'écrit comme une combinaison linéaire

$$\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^N a_k(t) \xi_k(\vec{r}, t), \quad (3.18)$$

avec les coefficients du développement a_k qui représentent les amplitudes de probabilité de trouver à un instant t donné le système dans l'un des états k , représentés par les fonctions ξ_k qui peuvent inclure des phases temporelles triviales.

Une base d'un espace vectoriel de dimension finie se définit par une famille *libre* de vecteurs qui appartiennent à cet espace et qui sont linéairement indépendants les uns des autres et non-nuls. Quant à l'orthogonalité des vecteurs de base, elle n'est considérée que comme une complication supplémentaire : dans un cas général, elle se définit par la matrice dite de *recouvrement* S dont les éléments s'écrivent

$$S_{k'k} = \langle \xi_{k'} | \xi_k \rangle. \quad (3.19)$$

Dans le cas où la base est dite orthonormée, c'est-à-dire

$$\langle \xi_{k'} | \xi_k \rangle = \delta_{k'k}, \quad (3.20)$$

la matrice S est égale à la matrice identité mais, dans la suite, nous allons considérer une base $\{\xi_k\}$ généralement non-orthogonale et adaptée aux processus électroniques que nous voulons décrire, c'est-à-dire principalement le transfert d'un électron, d'un état de la cible vers un état du projectile. La décomposition (3.18) peut être mono-centrique (en

anglais, *single-center expansion*) [65] lorsqu'elle prend en compte uniquement l'ensemble des états de la cible (sur laquelle l'électron est localisé avant la collision) : elle ne permet pas de décrire de façon pratique la capture électronique, qui demanderait une très large base de Hilbert incluant les états du continuum, rendant la convergence des résultats quasi-impossible, notamment dans le cas où le processus de capture est dominant. Pour surpasser cette limitation, il est nécessaire et pratique d'utiliser une décomposition bi-centrique (*two-center expansion*) [38, 39] dans laquelle l'espace de Hilbert est divisé en deux sous-espaces. Le premier est centré sur la cible, et est défini par le projecteur

$$\mathcal{T} = \sum_{k=1}^{N_T} |\xi_k^T\rangle\langle\xi_k^T|, \quad (3.21)$$

et contient toutes les voies d'excitation électronique possibles ainsi qu'une partie des voies possible d'ionisation. Le second sous-espace est centré sur l'ion projectile en mouvement et est défini par le projecteur

$$\mathcal{P} = \sum_{k=1}^{N_P} |\xi_k^P\rangle\langle\xi_k^P|, \quad (3.22)$$

ce dernier couvrant toutes les voies possibles de la capture électronique, ainsi qu'une partie complémentaire de l'ionisation. Les états de ces deux sous-espaces doivent être tous linéairement indépendants

$$\mathcal{T}.\mathcal{P} = 0. \quad (3.23)$$

C'est ce type de base que nous avons choisi, la fonction $\tilde{\psi}$ s'exprimant alors dans la forme plus explicite

$$\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^{N_T} a_k^T(t) \xi_k^T(\vec{r}, t) + \sum_{k=1}^{N_P} a_k^P(t) \xi_k^P(\vec{x}, t) \quad (3.24)$$

que nous allons détailler dans la suite.

3.5.1 Les états stationnaires asymptotiques

Revenons à l'équation eikonale (3.16) pour laquelle nous avons choisi d'étudier le mouvement électronique dans le référentiel de la cible (qui porte l'état électronique initiale de la

collision). Comme nous avons montré dans le chapitre précédent, nous avons les vecteurs

$$\begin{aligned}\vec{x} &= \frac{m_T}{m_e + m_T} \vec{r} - \vec{R} \\ \vec{s} &= \frac{m_e}{m_e + m_T} \vec{r} + \vec{R}.\end{aligned}\tag{3.25}$$

qui peuvent s'écrire en négligeant la masse de l'électron devant celles des deux noyaux sous la forme

$$\begin{aligned}\vec{x} &= \vec{r} - \vec{R} \\ \vec{s} &= \vec{R}.\end{aligned}\tag{3.26}$$

Il s'en déduit également $\mu_{Te} \simeq \mu_{Pe} \simeq m_e$ de telle sorte que l'Hamiltonien électronique H_e peut s'écrire sous la forme

$$H_e = h_T + \hat{V}_{Pe} = h_P + \hat{V}_{Te},\tag{3.27}$$

avec $h_T = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + \hat{V}_{Te}$ et $h_P = -\frac{1}{2}\nabla_x^2 + \hat{V}_{Pe}$ étant respectivement les Hamiltoniens de la cible et du système formé par l'ion projectile et l'électron. En tenant compte de ces dernières considérations, la solution de l'équation eikonale peut s'exprimer asymptotiquement ($R \rightarrow +\infty$) à l'aide des états orthonormés φ_k^T (φ_k^P) obtenus par diagonalisation de l'opérateur h_T (h_P) pour lequel le potentiel \hat{V}_{Pe} (\hat{V}_{Te}) est considéré comme une perturbation. De façon plus explicite, dans la limite où la cible et le projectile sont infiniment séparés ($t \rightarrow \pm\infty$, c'est-à-dire avant ou après la collision), le système peut se trouver dans des états décrits par des fonctions d'onde du type $\hat{\varphi}_k^T(\vec{r}, t)$ (centrées sur la cible) ou $\hat{\varphi}_k^P(\vec{x}, t)$ (centrées sur le projectile en mouvement) et qui sont solutions des équations, respectivement,

$$\left(h_T - i \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\vec{r}}\right) \hat{\varphi}_k^T(\vec{r}, t) = 0.\tag{3.28}$$

et

$$\left(h_P - i \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\vec{x}} + i\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}}\right) \hat{\varphi}_k^P(\vec{x}, t) = 0.\tag{3.29}$$

Cette dernière équation prend en compte le fait que le projectile ayant capturé l'électron dans un état donné se déplace à une vitesse \vec{v} constante par rapport au référentiel lié à la cible. Les solutions de cette équation dans le référentiel de la cible s'écrivent donc

$$\hat{\varphi}_k^P(\vec{x}, t) = F(\vec{r}, t) \hat{\varphi}_k^P(\vec{x}, t),\tag{3.30}$$

où $F(\vec{r}, t) = e^{i\vec{v}\cdot\vec{r} - i\frac{1}{2}v^2t}$ est appelé facteur de translation électronique (electron translation factor) [60]. Ce terme permet d'assurer l'invariance galiléenne des résultats et fait disparaître des couplages non physiques (de type dipolaire) dans les équations qui découlent de l'équation eikonale. Il est donc pratique de considérer la base de Hilbert ξ_k formée par les états φ_k^T et φ_k^P , la solution de l'équation eikonale se décomposant alors dans cette base sous la forme

$$\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^{N_T} a_k^T(t) \hat{\varphi}_k^T(\vec{r}, t) + \sum_{k=1}^{N_P} a_k^P(t) \hat{\varphi}_k^P(\vec{x}, t) \quad (3.31)$$

avec

$$\hat{\varphi}_k^T(\vec{r}, t) = \varphi_k^T(\vec{r}) e^{-i\epsilon_k^T t} \quad (3.32)$$

et

$$\hat{\varphi}_k^P(\vec{x}, t) = \varphi_k^P(\vec{x}) e^{i\vec{v}\cdot\vec{r}} e^{-i(\epsilon_k^P + \frac{1}{2}v^2)t}. \quad (3.33)$$

Initialement l'électron se trouve dans un état $i \equiv nlm$ du spectre de la cible et de fonction d'onde φ_i^T ; nous avons alors

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} |\langle \hat{\varphi}_i^T(\vec{r}, t) | \tilde{\psi}(\vec{r}, t) \rangle|^2 = |a_i^T(t)|^2 = 1. \quad (3.34)$$

3.5.2 Le système d'équations couplées équivalent à l'équation eikonale

En projetant l'équation (3.16) successivement sur le sous-espace des états de la cible ($n = 1, \dots, N_T$) et sur celui des états du projectiles ($m = 1, \dots, N_P$), respectivement

$$\langle \hat{\varphi}_n^T | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \tilde{\psi}(\vec{r}, t) \rangle = 0 \quad (3.35)$$

$$\langle \hat{\varphi}_m^P | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \tilde{\psi}(\vec{r}, t) \rangle = 0 \quad (3.36)$$

et en substituant la fonction d'onde totale $\hat{\psi}$ par son expression (3.31-33) dans les équations (3.35) et (3.36), l'équation eikonale s'exprime alors sous la forme d'un système

d'équations différentielles couplées

$$\begin{aligned}
& -i \sum_{k=1}^{N_T} \dot{a}_k^T(t) \langle \hat{\varphi}_n^T | \hat{\varphi}_k^T \rangle - i \sum_{k=1}^{N_P} \dot{a}_k^P(t) \langle \hat{\varphi}_n^T | \hat{\varphi}_k^P \rangle + \\
& \sum_{k=1}^{N_T} a_k^T(t) \langle \hat{\varphi}_n^T | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \hat{\varphi}_k^T \rangle + \sum_{k=1}^{N_P} a_k^P(t) \langle \hat{\varphi}_n^T | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \hat{\varphi}_k^P \rangle = 0
\end{aligned} \tag{3.37}$$

et

$$\begin{aligned}
& -i \sum_{k=1}^{N_T} \dot{a}_k^T(t) \langle \hat{\varphi}_m^P | \hat{\varphi}_k^T \rangle - i \sum_{k=1}^{N_P} \dot{a}_k^P(t) \langle \hat{\varphi}_m^P | \hat{\varphi}_k^P \rangle + \\
& \sum_{k=1}^{N_T} a_k^T(t) \langle \hat{\varphi}_m^P | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \hat{\varphi}_k^T \rangle + \sum_{k=1}^{N_P} a_k^P(t) \langle \hat{\varphi}_m^P | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \hat{\varphi}_k^P \rangle = 0.
\end{aligned} \tag{3.38}$$

Ce système peut s'écrire sous forme matricielle suivante

$$\frac{d}{dt} \underline{a} = -i \underline{S}^{-1} \underline{M} \underline{a}, \tag{3.39}$$

où \underline{a} est le vecteur colonne dont les éléments sont les amplitudes $a_k^T(t)$ et $a_k^P(t)$ et \underline{S} est la matrice (carrée) de recouvrement donnée par

$$\underline{S} = \begin{pmatrix}
\varphi_1^T & \dots & \varphi_{N_T}^T & \varphi_1^P & \dots & \varphi_{N_P}^P \\
\varphi_1^T \left(\begin{array}{ccc|ccc}
S_{11}^{TT} & \dots & S_{1N_T}^{TT} & S_{11}^{TP} & \dots & S_{1N_P}^{TP} \\
S_{21}^{TT} & \dots & S_{2N_T}^{TT} & S_{21}^{TP} & \dots & S_{2N_P}^{TP} \\
\vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
\hline
S_{N_T 1}^{TT} & \dots & S_{N_T N_T}^{TT} & S_{N_T 1}^{TP} & \dots & S_{N_T N_P}^{TP} \\
S_{11}^{PT} & \dots & S_{1N_T}^{PT} & S_{11}^{PP} & \dots & S_{1N_P}^{PP} \\
S_{21}^{PT} & \dots & S_{2N_T}^{PT} & S_{21}^{PP} & \dots & S_{2N_P}^{PP} \\
\vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
S_{N_P 1}^{PT} & \dots & S_{N_P N_T}^{PT} & S_{N_P 1}^{PP} & \dots & S_{N_P N_P}^{PP}
\end{array} \right)
\end{pmatrix}$$

avec les éléments de matrice des blocs S^{TT} , S^{TP} , S^{PT} et S^{PP} (à un instant t donné) qui s'exprime sous la forme suivante,

$$\begin{aligned}
 S_{nm}^{TT}(t) &= \langle \varphi_n^T | \varphi_m^T \rangle e^{i(\epsilon_n^T - \epsilon_m^T)t} = \delta_{nm} \\
 S_{nm}^{TP}(t) &= \langle \varphi_n^T | e^{i\vec{v}\cdot\vec{r}} | \varphi_m^P \rangle e^{i(\epsilon_n^T - \epsilon_m^P - \frac{1}{2}v^2)t} \\
 S_{nm}^{PT}(t) &= \langle \varphi_n^P | e^{-i\vec{v}\cdot\vec{r}} | \varphi_m^T \rangle e^{i(\epsilon_n^P + \frac{1}{2}v^2 - \epsilon_m^T)t} \\
 S_{nm}^{PP}(t) &= \langle \varphi_n^P | \varphi_m^P \rangle e^{i(\epsilon_n^P - \epsilon_m^P)t} = \delta_{nm}
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

La matrice carrée $\underline{\underline{M}}$ est dite de couplage et s'écrit

$$\underline{\underline{M}} = \begin{array}{c} \varphi_1^T \\ \varphi_2^T \\ \vdots \\ \varphi_{N_T}^T \\ \hline \varphi_1^P \\ \varphi_2^P \\ \vdots \\ \varphi_{N_P}^P \end{array} \left(\begin{array}{ccc|ccc} \varphi_1^T & \cdots & \varphi_{N_T}^T & \varphi_1^P & \cdots & \varphi_{N_P}^P \\ M_{11}^{TT} & \cdots & M_{1N_T}^{TT} & M_{11}^{TP} & \cdots & M_{1N_P}^{TP} \\ M_{21}^{TT} & \cdots & M_{2N_T}^{TT} & M_{21}^{TP} & \cdots & M_{2N_P}^{TP} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ M_{N_T 1}^{TT} & \cdots & M_{N_T N_T}^{TT} & M_{N_T 1}^{TP} & \cdots & M_{N_T N_P}^{TP} \\ \hline M_{11}^{PT} & \cdots & M_{1N_T}^{PT} & M_{11}^{PP} & \cdots & M_{1N_P}^{PP} \\ M_{21}^{PT} & \cdots & M_{2N_T}^{PT} & M_{21}^{PP} & \cdots & M_{2N_P}^{PP} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ M_{N_T 1}^{PT} & \cdots & M_{N_T N_T}^{PT} & M_{N_T 1}^{PP} & \cdots & M_{N_T N_P}^{PP} \end{array} \right)$$

avec les éléments de matrice des blocs M^{TT} , M^{TP} , M^{PT} et M^{PP} donnés par

$$\begin{aligned}
 M_{nm}^{TT}(t) &= \langle \hat{\varphi}_n^T | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \hat{\varphi}_m^T \rangle = \langle \varphi_n^T | V^P | \varphi_m^T \rangle e^{i(\epsilon_n^T - \epsilon_m^T)t} \\
 M_{nm}^{TP}(t) &= \langle \hat{\varphi}_n^T | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \hat{\varphi}_m^P \rangle = \langle \varphi_n^T | e^{i\vec{v}\cdot\vec{r}} (H_e - \epsilon_m^P) | \varphi_m^P \rangle e^{i(\epsilon_n^T - \epsilon_m^P - \frac{1}{2}v^2)t} \\
 M_{nm}^{PT}(t) &= \langle \hat{\varphi}_n^P | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \hat{\varphi}_m^T \rangle = \langle \varphi_n^P | e^{-i\vec{v}\cdot\vec{r}} (H_e - \epsilon_m^T) | \varphi_m^T \rangle e^{i(\epsilon_n^P + \frac{1}{2}v^2 - \epsilon_m^T)t} \\
 M_{nm}^{PP}(t) &= \langle \hat{\varphi}_n^P | H_e - i \frac{\partial}{\partial t} | \hat{\varphi}_m^P \rangle = \langle \varphi_n^P | V^T | \varphi_m^P \rangle e^{i(\epsilon_n^P - \epsilon_m^P)t}
 \end{aligned} \tag{3.41}$$

Ces éléments de matrice font apparaître des termes de couplage complexes et longs à évaluer, comme par exemple les termes bi-centriques incluant le facteur de phase électro-nique, pour les opérateur V^T , V^P et ∇^2 .

3.5.3 Mise en œuvre

Le calcul des amplitudes de transition a_i^T et a_i^P nécessite la résolution numérique du système d'équations différentielles couplées (3.39). Pour cela, nous avons utilisé deux codes différents qui ont été rédigés en langage fortran dans notre équipe. Nous devons souligner que ces calculs demandent un temps important de préparation et d'optimisation (à réaliser en étapes successives par l'utilisateur), le temps de calcul effectif des équations couplées étant l'étape lourde, mais automatique, qui peut demander des semaines de CPU sur des clusters de calcul parallèle. Nous allons seulement ici donner les deux grandes étapes techniques qui résument la résolution de ces équations.

3.5.3.1 Choix et optimisation de la base

C'est la première étape du calcul. Elle est cruciale et longue à mettre en œuvre car trois paramètres guident l'obtention des états de la base : (i) la bonne description des états atomiques (notamment en énergie), (ii) le nombre de ces états à prendre en compte pour la convergence des calculs dynamiques et (iii) le facteur limitant qu'est le temps de calcul lorsque les états sont utilisés dans la résolutions des équations (3.39).

Les orbitales atomiques $\{\varphi_k^{T,P}\}$ sont construites par diagonalisation des Hamiltoniens $h_{T,P}$ dans une base des fonctions de carré-sommable. En chimie quantique, deux types de fonctions sont généralement utilisées : les orbitales de Slater connue sous l'abréviation anglaise STO (Slater Type Orbitals) et celle des orbitales de Gauss (GTO pour Gaussian Type Orbitals). Ces deux types de fonctions ont été utilisés dans les codes de l'équipe mais ce sont uniquement les GTOs que j'ai utilisées dans mon travail, celles-ci permettant des formulations plus compacts (et donc des temps de calcul inférieurs) des éléments de matrice nécessaires à évaluer pour la résolution de (3.39), voir [66, 67].

Les orbitales atomiques s'écrivent sous la forme

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.42)$$

avec $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ les harmoniques sphériques (utilisées dans leur forme réelle) et $R_{n\ell}$ la fonction radiale que l'on écrit comme

$$R_{n\ell}(r) = \frac{1}{r} u_{n\ell}(r) \quad (3.43)$$

Les fonctions radiales $u_{n\ell}$ obéissent à l'équation de Schrödinger stationnaire, soit, pour la cible,

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{Te}(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \epsilon_n^T \right) u_{n\ell}^T(r) = 0, \quad (3.44)$$

et pour le projectile

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V_{Pe}(x) - \frac{\ell(\ell+1)}{x^2} - \epsilon_n^P \right) u_{n\ell}^P(x) = 0, \quad (3.45)$$

Les énergies ϵ_n et fonctions radiales $u_{n\ell}$ sont obtenues par diagonalisation des opérateurs hamiltoniens de la cible et le projectile isolées sur un ensemble de N fonctions GTO

$$u_{n\ell}^T(r) = r^\ell \sum_i^N c_i^T e^{-\alpha_i^T r^2} \quad (3.46)$$

et

$$u_{n\ell}^P(x) = x^\ell \sum_i^N c_i^P e^{-\alpha_i^P x^2}, \quad (3.47)$$

les exposants α_i étant choisis pour chaque type d'orbitales atomiques (s, p, d, \dots) pour optimiser les énergies obtenues et minimiser le nombre N de GTO nécessaires, pour des critères de précision et de taille donnés. Pour ce faire, deux méthodes ont été utilisées : (i) tirage aléatoire de tous les exposants dans un intervalle donné, couplé à une méthode d'optimisation appelée algorithme génétique et qui a été présentée dans la thèse de Nicolas Sisourat [68], (ii) exposants définis par une suite géométrique dans un intervalle optimisé [67]. Cette procédure crée des orbitales atomiques quasi-similaires aux résultats exacts (systèmes hydrogénoïdes) et des pseudo-états d'énergie négatives ou positives simulant des états des états de Rydberg ou des états du continuum. On les appelle aussi absorbeurs de probabilité et bien que ne pouvant pas être identifiés à des états réels, ils permettent, à moindre coût, de faire converger les résultats. Quant à la convergence des bases utilisées, elle sera discutée dans le cinquième chapitre.

3.5.3.2 Résolution numérique du système d'équations couplées

Après l'obtention des états et pseudo-états $\varphi_k^{T,P}$, les éléments des matrices \underline{S} et \underline{M} (voir par exemple [66, 67]) sont évaluées sur une grille couvrant la zone effective de collision dans laquelle la dynamique électronique n'est pas stabilisée. Après avoir défini les conditions initiales de la collision (vitesse et paramètre d'impact, état peuplé initialement), le système des équations différentielles système d'équations (3.39) est résolu numériquement à l'aide d'une méthode très robuste de type prédicteur-correcteur, développée et implémentée par Shampine et Gordon [69]. Pour une précision souhaitée des résultats, cette méthode adapte automatiquement le pas au fur et à mesure de la propagation et nécessite à des temps arbitraires l'évaluation des matrices, cette dernière étant faite par interpolation à partir des calculs réalisés sur la grille temporelle. Comme déjà indiqué, pour une trajectoire donnée (caractérisée par un paramètre d'impact), les temps de calcul peuvent aller de quelques minutes à plusieurs jours, la mémoire vive nécessaire dépassant le plus souvent 200Go pour de larges bases d'états permettant la convergence des états.

3.6 Section efficace totale

A la fin de la collision, pour chaque trajectoire, les amplitudes a_k^T et a_k^P nous permettent de calculer la probabilité de la transition de l'état initial i vers un état final f quelconque qui est donnée par

$$P_{i \rightarrow f}(b, v) = \lim_{t \rightarrow +\infty} |a_f^{T,P}(t)|^2. \quad (3.48)$$

En raison de la symétrie cylindrique du système vis-à-vis de la direction de propagation du projectile vis-à-vis de la cible, la section efficace totale pour un processus inélastique $i \rightarrow f$ donnée s'exprime sous la forme suivante

$$\sigma_{i \rightarrow k}(v) = 2\pi \int_0^{+\infty} P_{i \rightarrow k}(b) b db, \quad (3.49)$$

la borne supérieure d'intégration se limitant toujours à une valeur finie (b_{max}) au-delà de laquelle la probabilité de transition est nulle. Pour une vitesse d'impact donnée, le calcul des sections efficaces totales des processus décrits dans la base d'états utilisés, est réalisé à partir des résultats obtenus pour un ensemble de paramètres d'impact b compris

dans l'intervalle $]0, b_{max}]$ en évaluant l'intégrale de l'équation (3.49) par la méthode de Simpson, en interpolant les probabilités sur une grille plus fine de paramètres d'impact pour évaluer la précision de l'intégration. Finalement, l'obtention de la section efficace de capture totale nécessite simplement de sommer les sections efficaces qui correspondent à toutes les transitions vers les états liés du projectile inclus dans la base utilisée.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS DE L'APPROCHE CLASSIQUE CTMC

L'étape de la mise en œuvre de l'approche statistique CTMC est essentielle et doit être faite soigneusement pour éviter des problèmes numériques ou des effets liés à un mauvais échantillonnage statistique du système de collision dans son état initial (avant la collision). Dans ce chapitre, une première partie décrira l'implémentation numérique de l'approche classique CTMC à distribution microcanonique, notre code étant rédigé en Fortran 90. La seconde partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus à l'aide de cette approche CTMC et qui seront comparés avec les données théoriques et expérimentales existantes.

4.1 Implémentation numérique de CTMC

4.1.1 Générateur de nombres aléatoires

Les méthodes Monte-Carlo désignent une famille de méthodes algorithmiques ciblant à calculer une valeur numérique approchée d'un phénomène moyennant des *procédés*

aléatoires, c'est-à-dire une stratégie probabiliste. Les simulations Monte Carlo utilisent des algorithmes générateurs de nombres aléatoires, capables de générer des séquences de nombres ne présentant aucun lien entre eux et sans périodicité, ou tout au moins avec une période suffisamment longue pour ne pas pouvoir entacher la qualité statistique des résultats. De fait la séquence est finie et on parle de nombres pseudo-aléatoires. De plus, cette génération est contrôlable (au travers du seed qui initie la séquence) et permet de tester les programmes en utilisant la même séquence de nombres générés. Ceux-ci sont souvent générés dans un intervalle donné (par exemple $[0,1]$), leurs distribution sur l'ensemble de l'intervalle devant être uniforme.

Toute version du langage de programmation Fortran possède un générateur de nombres pseudo-aléatoires (RNG) intrinsèque qui peut être appelé en utilisant la syntaxe *call random_number(x)* où x est le nombre pseudo-aléatoire, celui-ci est un nombre réel généré par défaut tel que $0 \leq x \leq 1$. Si les nombres pseudo-aléatoires qui doivent être utilisés dans le problème physique ont un ensemble de définition compris dans un intervalle borné $[a,b]$, la transformation se fait de façon simple

$$\begin{aligned} & \text{call random_number}(x) \\ & x = (b - a) \times x + a. \end{aligned} \tag{4.1}$$

C'est donc le RNG du compilateur fortran que nous avons exploité pour accomplir la tâche de la génération des nombres aléatoires dans notre code.

4.1.2 Conditions initiales

L'étape qui précède l'intégration numérique des équations du mouvement (voir système d'équations couplées (2.15)) est l'initialisation des variables dynamiques (2.35) et (2.52) qui sont exprimées en fonction des paramètres (2.36) à tirer aléatoirement.

4.1.2.1 Cible

Pour la trajectoire de l'électron initialement sur la cible, l'échantillonnage de l'excentricité et de l'anomalie moyenne est fait premièrement par le RNG : ceci de résoudre numérique

l'équation du temps de Kepler (2.36) qui est réalisée par la méthode numérique Newton-Raphson pour l'inconnue qu'est l'angle excentrique. Après la résolution de celle-ci, les conditions initiales (2.35) sont fixées numériquement. L'échantillonnage des trois angles d'Euler est fait ensuite et ces valeurs sont appliquées pour initialiser les variables dynamiques et permettre une orientation quelconque dans l'espace à trois dimensions de l'ellipse.

4.1.2.2 Projectile

D'après l'expression des variables dynamiques (2.52), l'initialisation du projectile repose, pour une vitesse d'impact donnée, sur la détermination de la distance initiale qui sépare le projectile à la cible et l'échantillonnage de la valeur du paramètre d'impact (par le RNG).

a- Distance de séparation initiale R_0

Pour une collision $H^+ + H(n)$ ou $H^+ + H(nl)$, il est nécessaire de déterminer la distance de séparation initiale adéquate entre le projectile et le centre de masse de la cible : cette distance doit être suffisamment grande, mais sans excès pour éviter des temps de calcul inutilement excessifs, pour que les potentiels V_{Pe} et V_{PT} puissent être considérés comme de faibles perturbations pour la trajectoire liée de l'électron autour du noyau-cible. D'après la géométrie de collision adoptée dans cette étude (Figure 2.9), la distance R_0 entre la cible et le centre de masse de la cible au temps initial t_i de collision (fixé par simplicité à $t_i = 0$) s'écrit

$$R_0^2 = b^2 + Z_R^2. \quad (4.2)$$

Dans le cas d'une collision entre un ion nu (de charge q_P) et l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, Olson et Salop [46] ont évalué à l'aide de tests de convergence que cette distance peut s'exprimer sous la forme suivante

$$R_0 = 10q_P a_0, \quad (4.3)$$

avec a_0 le rayon de la première orbite de Bohr. En ce qui concerne nos simulations impliquant des états initialement excités de la cible et caractérisés par le nombre quantique

n , la distance initiale a été évaluée approximativement comme

$$R_0 = 50q_P n^2. \quad (4.4)$$

Ce critère est plus strict que celui de Olson et Salop mais assure la convergence des résultats pour tous les états initiaux considérés. Finalement nous arrivons à l'expression de Z_R qui caractérise la position du projectile suivant l'axe parallèle à la vitesse d'impact

$$-Z_R = -\sqrt{R_0^2 - b^2}. \quad (4.5)$$

b- Paramètre d'impact maximal b_{max}

Le paramètre d'impact est déterminé en tirant aléatoirement b^2 dans l'intervalle $[0, b_{max}^2]$, avec b_{max} la valeur au delà de laquelle le processus étudié a une probabilité nulle d'avoir lieu.¹ De nouveau, cette valeur, doit être fixée suffisamment grande pour assurer la qualité des résultats ($b \rightarrow +\infty$ dans l'absolu) mais sans excès pour éviter des temps de calculs exagérément longs, puisque la méthode de tirage aléatoire "favorise" les trajectoires à grandes valeurs de b . La détermination de b_{max} est donc une étape essentielle avant tout calcul de sections efficaces. Pour chaque vitesse considérée et chaque type d'état atomique initial, celui-ci a été déterminé par des séries de tests de convergence pour assurer un choix optimal permettant d'économiser le temps de calcul.

En particulier pour le cas des collisions avec une cible excitée $H(n)$, de très nombreux tests doivent être réalisés : ceux-ci sont particulièrement longs car les temps de calcul deviennent très grands pour n croissant, et évidemment pour des hautes vitesses pour lesquelles les sections efficaces (et donc les probabilités) sont très faibles. Pour éviter de réaliser cette pénible procédure pour chaque vitesse considérée, nous avons analysé et comparé les différents b_{max} pour les états excités $H(n)$ pour quelques valeurs typiques de vitesses et nous en avons tiré deux simples relations pour l'estimation de la valeur de b_{max} : pour les basses vitesses, nous avons estimé la valeur de b_{max} comme suit

$$b_{max} = 5n^2 \quad (4.6)$$

1. Il faut noter que, pour b suffisamment grand, la probabilité des processus s'annule plus brusquement dans la méthode CTMC que dans les méthodes semi-classiques où la décroissance est approximativement exponentielle.

alors qu'au-delà l'expression ci-dessous a été retenue

$$b_{max} = 4,5n/v \quad (4.7)$$

Afin d'illustrer ces deux relations, nous présentons dans les figures (4.1), (4.2) et (4.3) les probabilités de capture en fonction du paramètre d'impact pour les cibles $H(n = 1)$, $H(n = 2)$ et $H(n = 7)$, respectivement. La valeur de b_{max} calculée par la relation (4.6) est marquée par une ligne verticale en pointillé alors que celle calculée par la relation (4.7) l'est par une ligne verticale en trait plein. Comme nous pouvons remarquer dans les graphes **(a)**, la valeur de b_{max} estimée par la relation (4.6) (cas des basses vitesses) est très pratique car elle se compare bien avec les résultats des tests. Pour les vitesses intermédiaires les graphes **(b)** et **(c)** montre un excellent accord avec la relation (4.7). En revanche, pour les vitesses supérieures à ≈ 0.5 *u.a.* (graphes **(d)**) la relation (4.7) ne réussit pas à bien estimer la valeur optimal de b_{max} et ces calculs ont nécessité une vigilance accrue pour en assurer la convergence, à la fois statistique et liée à des valeurs trop faibles de b_{max} .

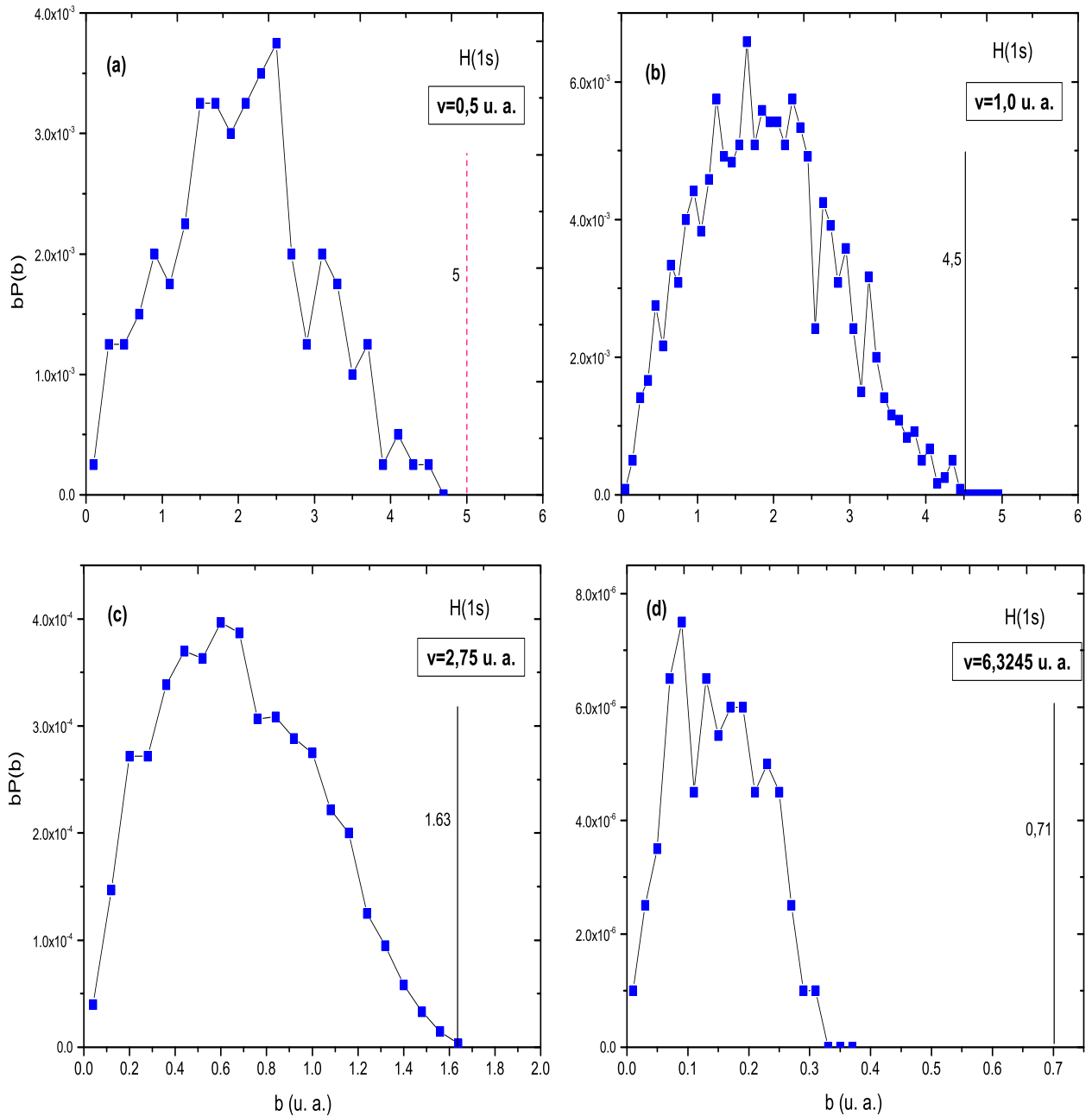


FIGURE 4.1: Probabilité réduite, $bP(b)$, de capture électronique pour la collision $H^+ + H(n=1)$ en fonction du paramètre d'impact pour une basse vitesse (a); deux vitesses intermédiaires (b) et (c); une grande vitesse (d).

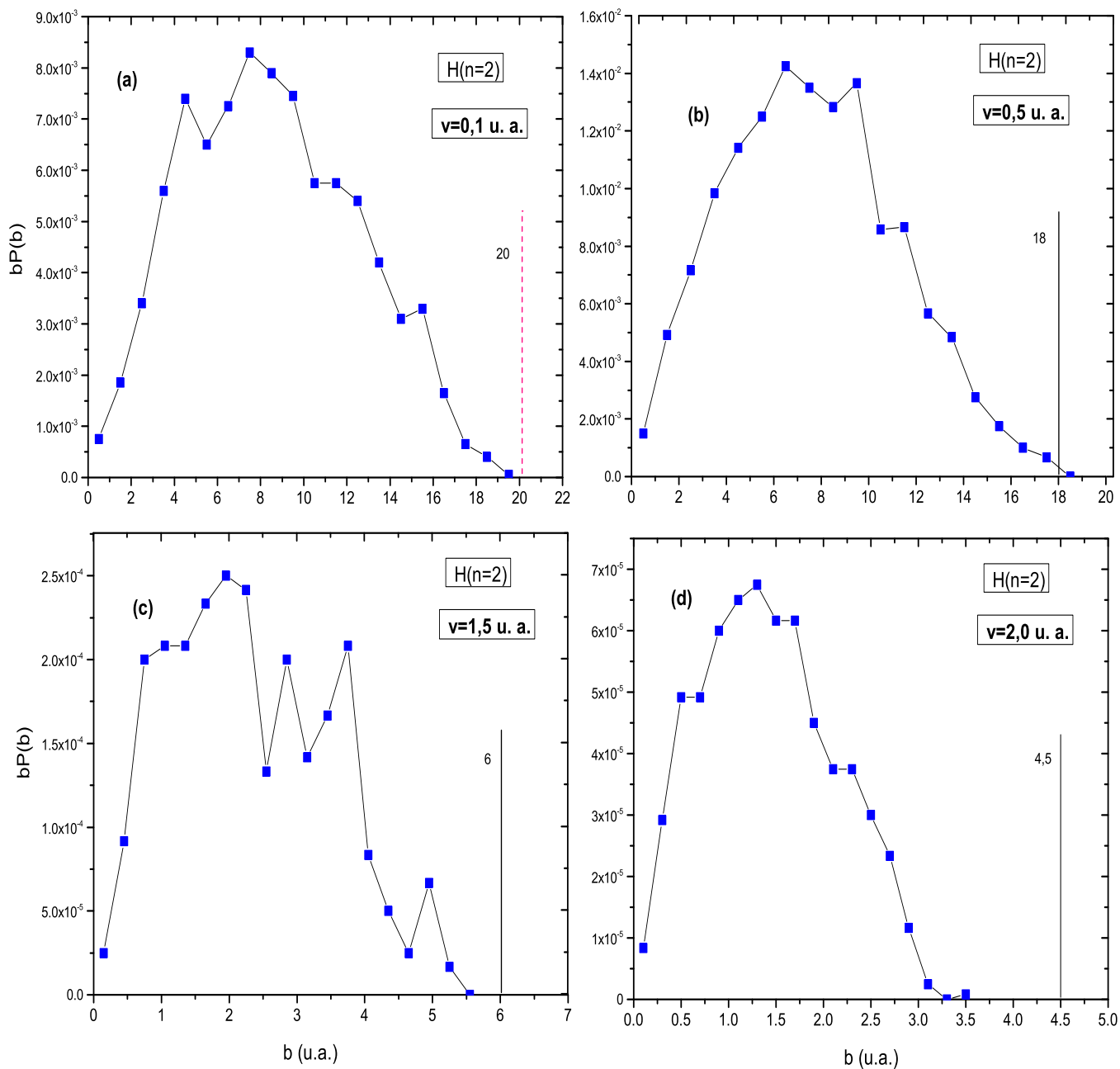


FIGURE 4.2: Probabilité réduite, $bP(b)$, de capture électronique pour la collision $H^+ + H(n=2)$ en fonction du paramètre d'impact pour une basse vitesse (a); deux vitesses intermédiaires (b) et (c); une grande vitesse (d).

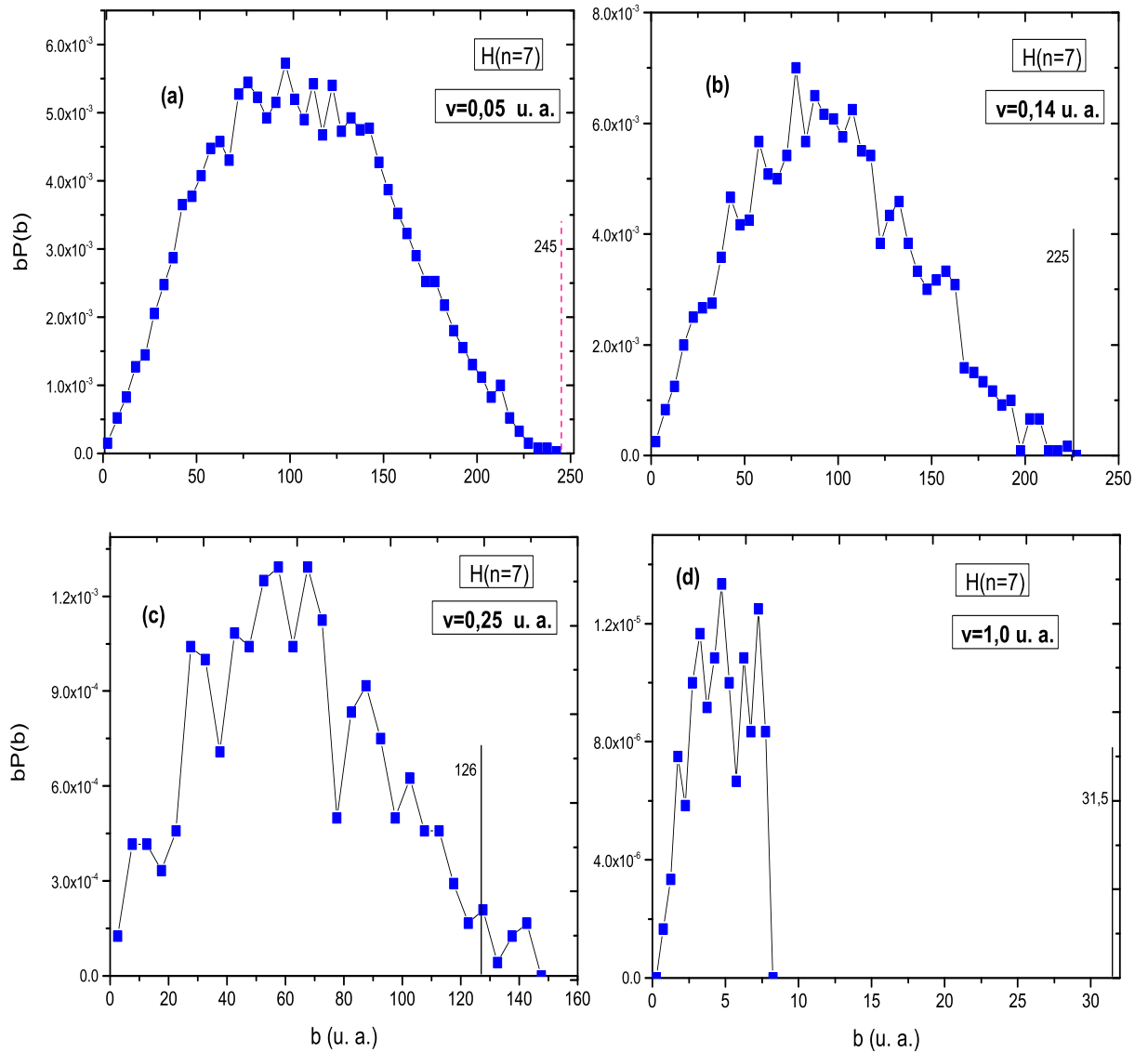


FIGURE 4.3: Probabilité réduite, $bP(b)$, de capture électronique pour la collision $H^+ + H(n=7)$ en fonction du paramètre d'impact pour une basse vitesse (a); deux vitesses intermédiaires (b) et (c); une grande vitesse (d).

c- Résolution numérique

Le système d'équations couplées (2.15) régit la dynamique de collision entre un ion nu et un atome hydrogénoïde dans un état classique donné. La résolution de ces équations différentielles a été réalisée par une méthode numérique robuste qui doit assurer une précision

des calculs tout au long des trajectoires, en assurant des temps de calcul raisonnable : nous avons choisi une méthode de type Runge-Kutta à pas variable qui se base sur le schéma de Cash-Karp (voir *Annexe B*). Celle-ci est disponible dans le *Numerical Recipes* [70] sous le nom de subroutine ODEINT. En effet, la discrétisation de l'intervalle temporelle est une étape très importante dans les méthodes numériques pour résoudre des équations différentielles couplées. Dans notre cas, en absence du projectile, les équations du mouvements s'intègre de façon précise pendant une période longue (typiquement supérieure à $t_f - t_i$) en utilisant la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 avec un pas fixe raisonnable. En présence du projectile en mouvement, les interactions varient brutalement et il faut alors un pas bien plus petit qui augmente de façon prohibitive les temps de calcul. C'est la raison pour laquelle nous avons été obligé d'implanter un méthode à pas variable (ODEINT) qui permet de garantir une précision équivalente des résultats avec des gains importants en temps de calcul.

Le système d'équations couplées est initialisé à l'instant initial $t_i = 0$ suivant la procédure décrite plus haut et doit être résolu pas à pas sur un intervalle de temps $[t_i, t_f]$ suffisamment long pour assurer que le projectile et la cible soient suffisamment éloignés l'un de l'autre pour que ces deux systèmes n'interagissent quasiment pas : les processus électroniques ayant eu éventuellement lieu peuvent être alors bien identifiés (voir Eqs. (2.53) et les conditions au-dessous) de telle sorte que les valeurs des sections efficaces correspondantes soient convergées (indépendantes de la valeur de t_f). Le temps final t_f peut être approximativement évalué par la relation

$$t_f = R(t_f)/v \quad (4.8)$$

où la distance $R(t_f)$ est la distance entre le projectile et la cible qui assura la convergence des résultats. Olson et Salop ont estimé cette grandeur $R(t_f)$ à $10^3 q_p a_0$ pour l'impact d'un ion de charge q_p sur l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Pour les cibles initialement excitées $H(n)$, nous avons généralisé cette relation sous la forme suivante

$$R(t_f) = 10^3 a_n, \quad (4.9)$$

avec a_n le rayon de l'orbite de Bohr pour l'hydrogène excité $H(n)$ ($a_n = n^2 a_0$).

4.1.3 Calcul des sections efficaces totales

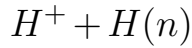
Pour une vitesse d'impact donnée, le système d'équations couplées (2.15) est résolu pour un nombre de trajectoires N et pour chacune d'entre elles six variables aléatoires sont générées pour définir le paramètre d'impact b et les cinq paramètres définissant l'état initial de la cible. Les sections efficaces totales de processus électroniques induits lors de collisions $H^+ + H(n)$ ou $H^+ + H(nl)$ sont alors évaluées suivant l'Eq. (2.59) avec leurs erreurs statistiques données par l'expression (2.60). Plus le nombre de trajectoires N est grand, plus le nombre de trajectoires N_τ ayant abouti à un processus τ donné est élevé de telle sorte que l'incertitude statistique devient petite, suivant la loi $1/\sqrt{N_\tau}$ (voir Eq. (2.60) pour $N \rightarrow \infty$). Dans nos calculs, l'erreur statistique est généralement inférieure à 5%.

Lorsque les sections efficaces du processus étudié sont très faibles ($\ll 10^{-16} \text{ cm}^2$), le nombre N peut être excessivement élevé pour atteindre le critère de 5% de telle sorte que ce dernier a été relaxé dans certains cas.

4.2 Résultats et discussions

Dans cette partie, sont présentés et discutés les résultats obtenus à l'aide de l'approche CTMC. Dans une première étape, les sections efficace totales de capture pour les collisions $H^+ + H(n)$ et $H^+ + H(nl)$ sont présentés. Les sections efficaces partielles, état à état, seront commentées. Finalement, nous discuterons des lois d'échelle pour les sections efficaces totales de capture que suit l'approche CTMC dans le cas des collisions $H^+ + H(n)$.

4.2.1 Sections efficaces totales de capture pour les collisions



4.2.1.1 Cas de la cible $H(n = 1)$

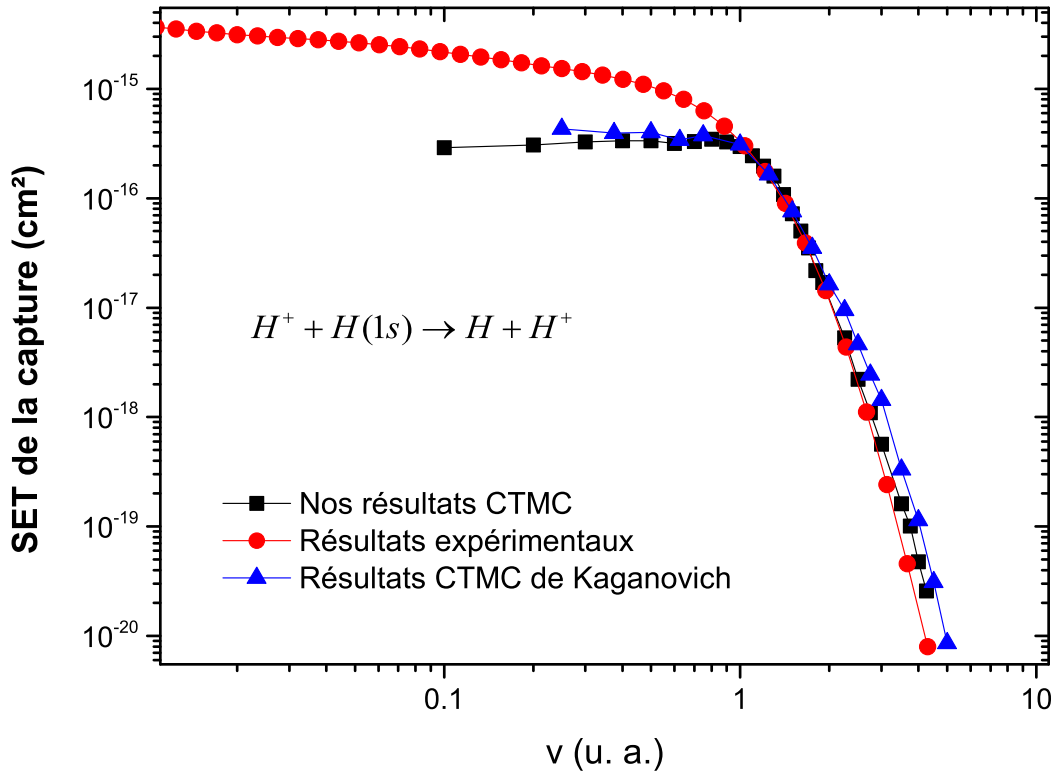


FIGURE 4.4: Sections efficaces totales de capture électronique à partir de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène par des protons, en fonction de la vitesse relative du projectile. Nos calculs : carrés ; Résultats expérimentaux [71] : cercles ; Résultats CTMC de Kaganovich [72] : triangles.

La figure (4.4) présente les sections efficaces totales (SET) de capture en fonction de la vitesse relative du projectile. Nos résultats CTMC (carrés) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de Phaneuf et coll. [71] dans le régime des énergies intermédiaires ($v \approx 1 - 3$). En revanche dans le régime des basses vitesses ($v < 1$) les résultats CTMC présentent un plateau, en fort désaccord avec les résultats expérimentaux qui montrent une croissance régulière pour les vitesses décroissantes, caractéristiques des processus

résonnants dans les systèmes de collision symétriques : dans notre cas, la capture résonnante $H^+ + H(1s) \rightarrow H(1s) + H^+$ domine en effet totalement à basse vitesse (voir par exemple [73]). Par contre, nos résultats se comparent bien à ceux (CTMC) de Kaganovich et coll. [72] malgré des différences liées probablement aux conditions d'initialisation des trajectoires, différentes de celles que nous avons utilisées (notamment pour la distance projectile-cible pour le début et la fin de la dynamique). Il est intéressant de noter que le plateau que nous obtenons pour les basses vitesses est à comparer avec les prédictions du modèle de Bohr-Lindhard [74]. Ce dernier repose sur des arguments classiques qui décrivent le transfert de l'électron d'un centre (hydrogénoïde) à l'autre (ion nu) lorsque que son énergie de liaison est supérieure au sommet de la barrière de potentiel créée par les deux ions se rapprochant [62] : ce modèle donne naissance à la définition d'un rayon de capture R_c et d'une section efficace (géométrique) de capture $\sigma_c = \pi R_c^2 = 36\pi n^4$ u.a. pour les collisions $H^+ - H(n)$. Cette dernière, égale approximativement à $3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ dans notre cas ($n = 1$), est constante dans cette gamme de vitesse, en accord qualitatif avec nos résultats CTMC mais quantitativement plus proche des résultats expérimentaux. Cette observation montre explicitement le principal mécanisme qui décrit classiquement le processus de capture, inclus entre autres dans les simulations classiques plus élaborées CTMC. Le fait que les sections efficaces exactes de capture soient quasiment un ordre de grandeur supérieures aux résultats classiques s'explique par d'autres effets, quantiques, qui ne peuvent être pris en compte dans des simulations classiques : notamment le mécanisme moléculaire de partage de l'électron entre les deux centres (voir par exemple [73]) et le transfert d'électrons par effet tunnel (au travers de la barrière de potentiel évoquée dans le modèle de Bohr-Lindhard). Notons finalement que les résultats CTMC surestiment les sections efficaces totales de capture dans le régime de grandes vitesses ($v \gg 1$), désaccord déjà observé mais difficile à interpréter.

4.2.1.2 Cas des cibles excitées $H(n = 2 - 7)$

A notre connaissance, il n'existe pas de résultats expérimentaux traitant les collisions $H^+ - H$ pour une cible excitée ; alternativement, la théorie a dû anticiper ce type d'études en raison de leurs intérêts dans les projets de fusion par confinement magnétique.

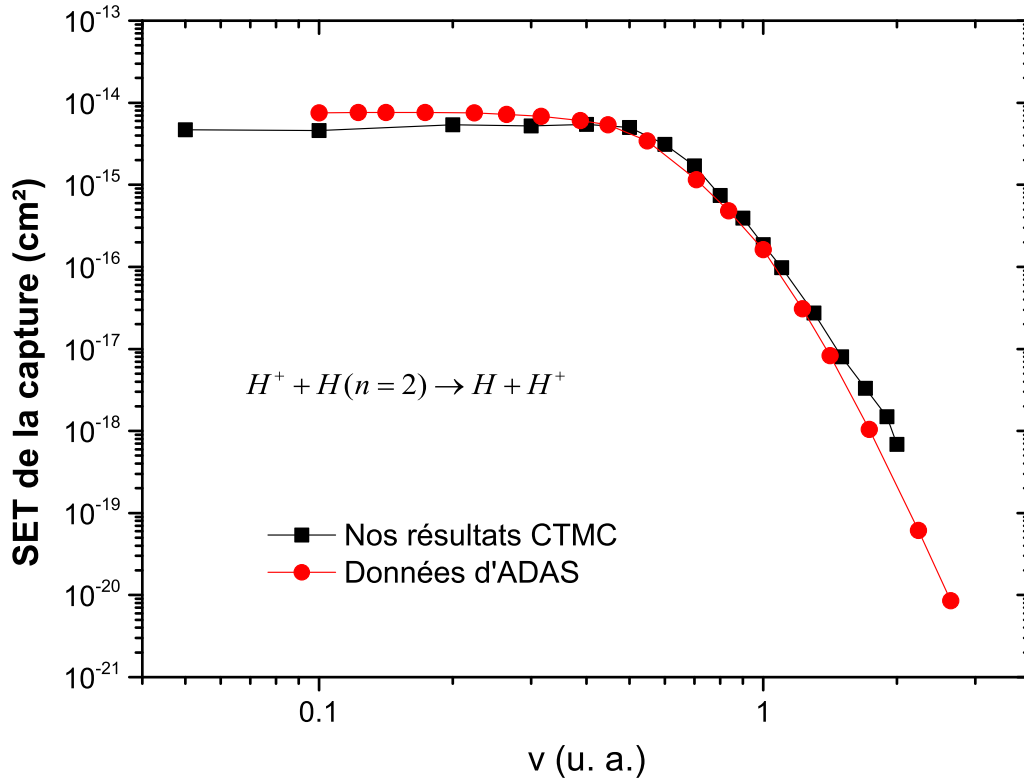


FIGURE 4.5: Sections efficaces totales de capture électronique pour les collisions $H^+ - H(n=2)$ en fonction de la vitesse d'impact. Nos résultats CTMC : carrés ; Données ADAS [75] : cercles.

Les figures (4.5) et (4.6) présentent les sections efficaces de capture électronique en fonction de la vitesse relative du projectile, pour le premier $n=2$ et le second $n=3$ niveau excité de l'hydrogène. Elles sont comparées avec les valeurs recommandées dans la base de données "Atomic Data and Analysis Structure" (ADAS, [75]), organisée par l'Université de Strathclyde en Ecosse. Ce système stocke une compilation de résultats obtenus dans différents travaux théoriques basés sur différentes approches (classiques, semiclassiques perturbatives ou non perturbatives). Les données utilisées dans cette base proviennent souvent d'un travail unique et n'ont donc pas été validés par une analyse comparative critique. Nous remarquons que nos résultats classiques CTMC et ceux stockés dans la base de données d'ADAS [75] sont en accord dans la zone intermédiaire de la gamme de vitesse considérée, les résultats ADAS étant supérieurs aux nôtres à basse vitesse et inférieurs à hautes vitesses. Si cette comparaison valide dans une certaine mesure nos sections

efficaces, elle n'est évidemment pas suffisante. Nous comparerons par conséquent ces résultats avec ceux obtenus par l'approche non-perturbative AOCC et qui seront présentés dans le prochain chapitre.

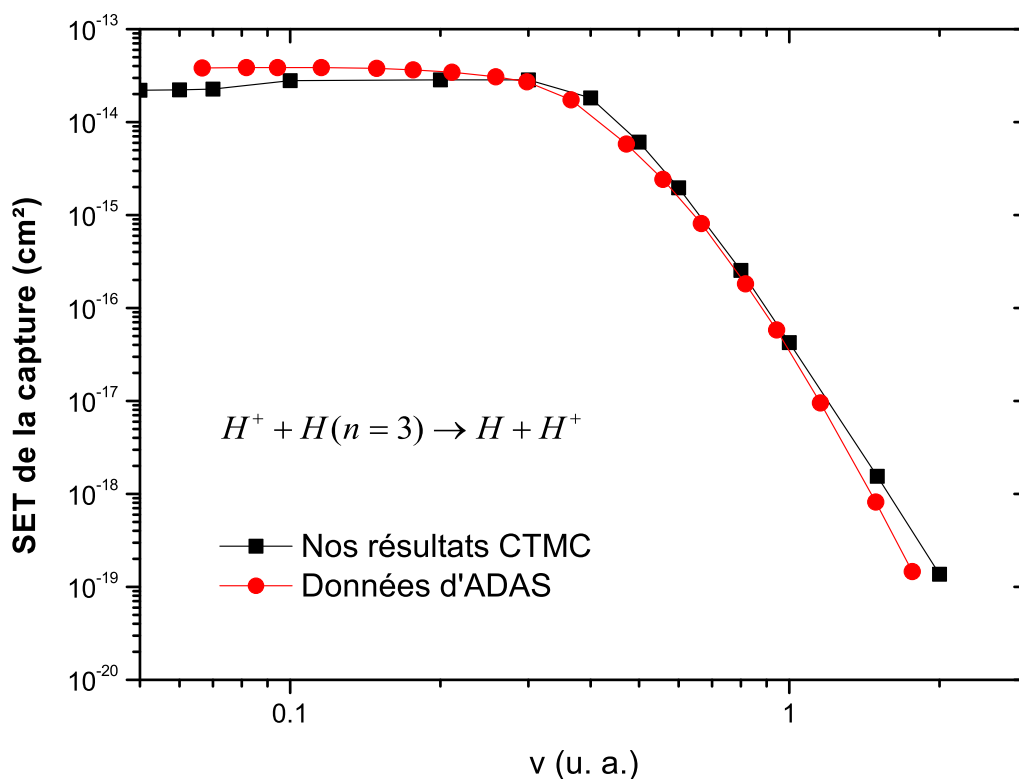


FIGURE 4.6: *Sections efficaces totales de capture électronique pour les collisions $H^+ - H(n=2)$ en fonction de la vitesse d'impact. Nos résultats CTMC : carrés ; Données ADAS [75] : cercles.*

Pour fournir une vision globale de la dynamique de ces collisions impliquant une cible excitée, nous présentons dans la figure (4.7) les sections efficaces totales de la capture pour les sept différents niveaux excités n considérés pour l'hydrogène. Une similitude entre ces courbes est clairement observée, avec deux régimes distincts : un plateau aux basses vitesses suivi d'une décroissance exponentielle. Il apparaît également une augmentation systématique de la valeur des sections efficaces au plateau lorsque n augmente, et, de la même façon, un décalage vers les basses vitesses de la décroissance. Ces caractéristiques

seront discutées dans la suite, après la présentation des sections efficaces du même processus de capture induit à partir d'une cible atomique excitée caractérisée au niveau des sous-couches, $H(n\ell)$.

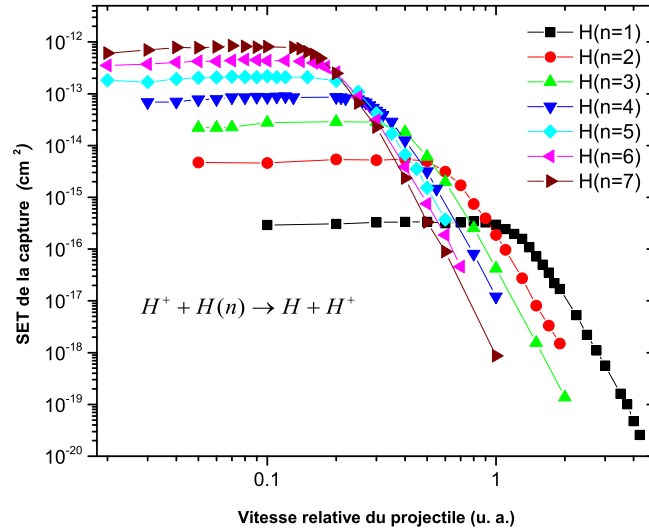


FIGURE 4.7: Sections efficaces totales de capture électronique pour les collisions $H^+ - H(n \leq 7)$ en fonction de la vitesse d'impact. Les différentes courbes correspondent à nos calculs CTMC pour les différents niveaux initiaux considérés pour l'hydrogène cible.

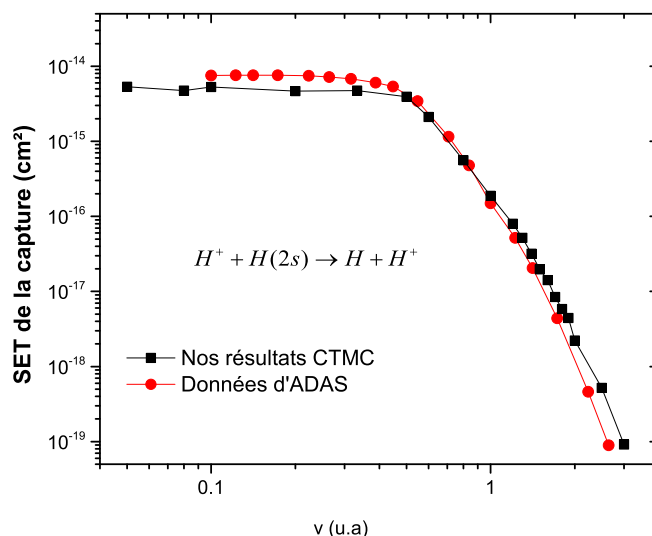
4.2.1.3 Cas des cibles $H(n\ell)$ 

FIGURE 4.8: Sections efficaces totales de capture électronique pour les collisions $H^+ - H(2s)$ en fonction de la vitesse d'impact. Nos résultats CTMC : carrés ; Données ADAS [75] : cercles.

Dans cette partie, nous présentons les résultats CTMC pour la capture électronique dans le cas des cibles $H(2s)$, $H(2p)$, $H(3s)$, $H(3p)$ et $H(3d)$ en adoptant la règle de quantification de Becker et MacKellar [51]. Ces résultats suivent les mêmes tendances que celles présentées dans le cas des états initiaux excités non préparés en ℓ . On observe simplement un meilleur accord entre nos résultats et ceux de ADAS pour un état initial $H(2p)$, par rapport à $H(2s)$. Dans le cas d'une cible préparée en $H(3\ell)$, les trois cas présentés ne présentent pas de différence notable, avec une contribution légèrement dominante dans le régime intermédiaire ($v = 0.333 u.a.$), différente de celle observée aux plus basses et hautes vitesses considérées. Nous remarquons aussi une décroissance moins forte des sections efficaces pour $H(3s)$ et $H(3p)$ pour les vitesses croissantes. Ces résultats seront discutés plus en détail dans le chapitre prochain, en comparaison avec nos résultats semi-classiques.

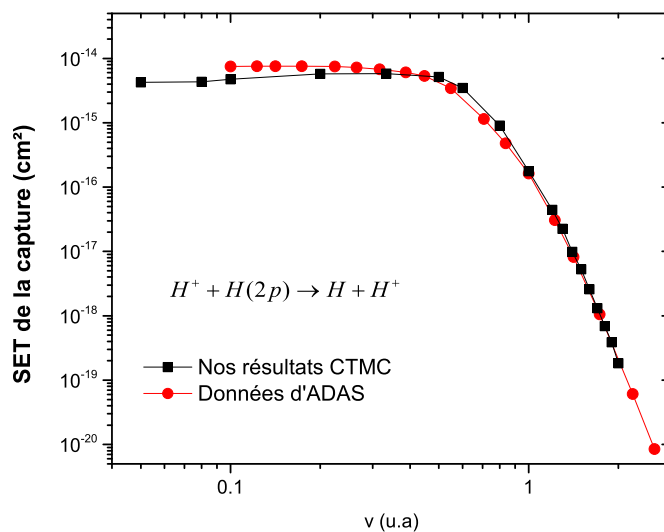


FIGURE 4.9: Sections efficaces totales de capture électronique pour les collisions $H^+ - H(2p)$ en fonction de la vitesse d'impact. Nos résultats CTMC : carrés ; Données ADAS [75] : cercles..

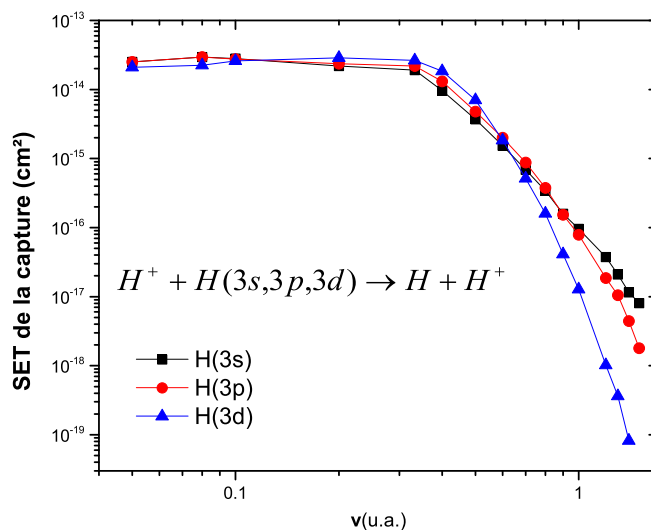


FIGURE 4.10: Nos résultats classiques CTMC pour les sections efficaces totales de la capture électronique à partir des états excités $H(3s)$, $H(3p)$ et $H(3d)$ de l'atome d'hydrogène par des protons en fonction de la vitesse relative du projectile v .

4.2.2 Lois d'échelle pour la capture pour les collisions $H^+ + H(n)$

Les résultats présentés dans les dernières pages nous ont permis d'observer des comportements similaires des sections efficaces de capture pour les différents niveaux initiaux $H(n)$ considérés pour la cible. Il est donc tentant d'élaborer des lois d'échelle permettant d'extrapoler nos résultats vers des états initiaux plus excités $n > 7$. Des simulations CTMC impliquant ces derniers deviennent en effet longs et difficiles à faire converger. Dans cette section, nous présentons deux lois d'échelle pour la capture dans les collisions $H^+ + H(n)$: une loi d'échelle dérivée par Janev [76] et une découlant de nos simulations CTMC.

4.2.2.1 Loi d'échelle de Janev

Les sections efficaces totales de capture électronique par des protons à partir de cibles excitées $H(n)$ sont données par la formule suivante obtenue par Janev [76],

$$\tilde{\sigma}_c^n(\tilde{E}) = 10^{-16} \frac{A_1 \ln(A_2/\tilde{E} + A_3)}{1 + A_4\tilde{E} + A_5\tilde{E}^{3,5} + A_6\tilde{E}^{5,4}} \quad [cm^2], \quad (4.10)$$

avec $\tilde{E} = 25\tilde{v}^2$ l'énergie réduite liée à la vitesse réduite \tilde{v} ($\tilde{v} = v/v_e = nv$), avec $v_e = 1/n$ u.a. la vitesse classique de l'électron d'énergie E_n , dans le cas de l'hydrogène atomique ($Z = 1$). Les coefficients A_i étant donnés dans le tableau ci-dessous

A_i	n=1	n=2	n=3	$n \geq 4$
A_1	3,2345	9,2750(-1)*	3,7271(-1)	2,1336(-1)
A_2	2,3588(+2)	6,5040(+3)	2,7645(+6)	1,0000(+10)
A_3	2,3713	2,0699(+1)	1,4857(+3)	1,3426(+6)
A_4	3,8371(-2)	1,3405(-2)	1,5720(-3)	1,8184(-3)
A_5	3,8068(-6)	3,0842(-6)	3,0842(-6)	3,0842(-6)
A_6	1,1832(-10)	1,1832(-10)	1,1832(-10)	1,1832(-10)

* $a(\pm X) = a \times 10^{\pm X}$

et sont déterminés à partir des données théoriques (et expérimentales dans le cas $H(n = 1)$) provenant de diverses approches quantiques, semi-classiques et classiques dans le régime de vitesse adéquat [34, 35, 77, 78]. Remarquons que cette formule n'a de fondement théorique particulier et est basée sur un effort de donner une forme analytique aux sections

efficaces pour leur utilisation plus aisée dans ces codes de simulation de plasmas de fusion.

4.2.2.2 Loi d'échelle CTMC

D'après le principe de correspondance de Bohr, Abrines et Percival [42] ont montré que les sections efficaces totales de capture et d'ionisation doivent être bien décrites dans le formalisme classique de l'approche CTMC dans le cas d'états hautement excités (états de Rydberg) : les sections efficaces totales sont alors proportionnelles à la section géométrique des états de Rydberg que nous la désignons par S_n avec

$$S_n = \pi a_n^2 = \pi n^4 a_0^2, \quad (4.11)$$

où a_0 est le rayon de la première orbite de Bohr [79]. Cette loi a été retrouvée aux vitesses intermédiaires ($v/v_e \approx 1$) par Olson [80] dans son étude du processus de perte d'électron (incluant les processus de capture et d'ionisation) dans le cas des collisions d'ions multi-chargés avec l'hydrogène atomique initialement dans des états de Rydberg. Dans la figure (4.11) ci-dessous, nous remarquons effectivement que les résultats issus de nos calculs CTMC obéissent à la loi d'échelle correspondante

$$\tilde{\sigma}_c^n(\tilde{v}) = \frac{\sigma_c^n(\tilde{v})}{n^4} = \sigma_c^{1s}(v) \quad (4.12)$$

avec $\tilde{v} = v/v_e = v n$. Nous démontrons ici que la CTMC microcanonique suit la présente loi d'échelle qui peut être utilisée dans le domaine d'énergie intermédiaire dans le cas de cibles d'hydrogène hautement excitées. Notons que la dépendance en n^4 est en accord avec les prédictions du modèle de Bohr-Lindhard présenté en section (4.2.2). Des calculs CTMC impliquant de tels systèmes nécessiteraient des temps d'exécution extrêmement longs avec les ordinateurs disponibles à notre époque et la mise à échelle obtenue est particulièrement pratique puisqu'elle permet de déduire les sections efficaces totales de capture à partir de n'importe quel état excité $H(n)$ à partir des résultats obtenus pour l'hydrogène dans son état fondamental.

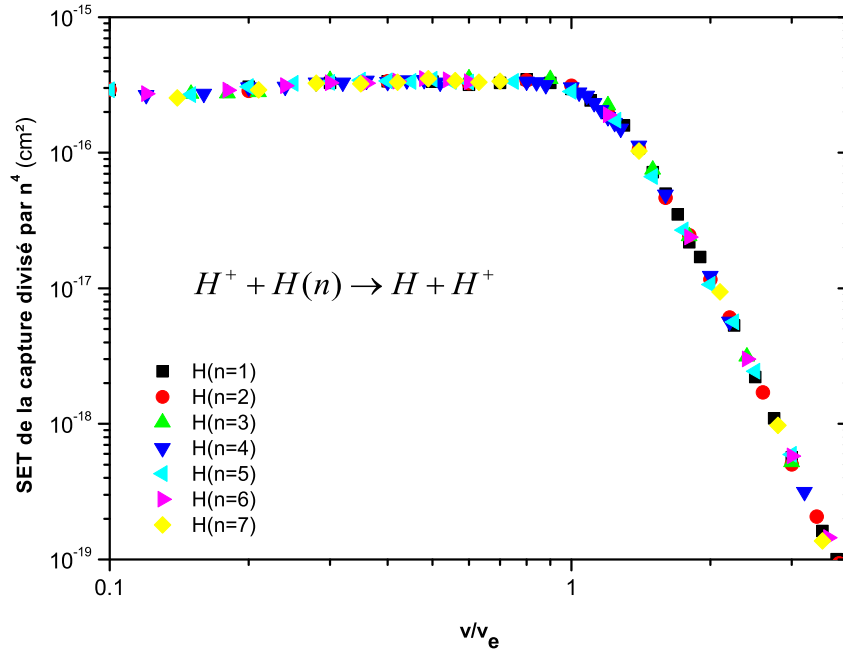
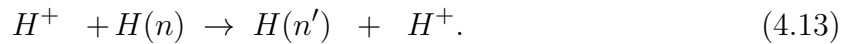


FIGURE 4.11: Sections efficaces totales réduites $\tilde{\sigma}_c^n$ de capture électronique pour les collisions $H^+ - H(n = 1 - 7)$ en fonction de la vitesse réduite \tilde{v} : nos calculs CTMC.

4.2.3 Sections efficaces partielles : capture vers les états excités

Dans la présente session, nous nous intéressons aux sections efficaces partielles (SEP) de capture à partir d'un état initial $H(n)$ vers un état final $H(n')$ sur le proton projectile



Les SEP présentent un intérêt crucial car elles permettent de déduire les états les plus peuplés lors de ces collisions : ceux-ci se dés excitent radiativement en induisant une perte d'énergie dans les plasmas de fusion et permettant également le diagnostic de ces milieux. Nous débutons cette présentation par les SEP de capture à partir de l'état fondamental en nous intéressant à la dépendance des résultats par rapport au nombre quantique principal de l'état final du projectile, pour des vitesses de collision données. Nos résultats CTMC sont présentés et de nouveau comparés avec les résultats existants, quand ceux-ci, existent.

4.2.3.1 Cas de la collision $H^+ + H(1s)$

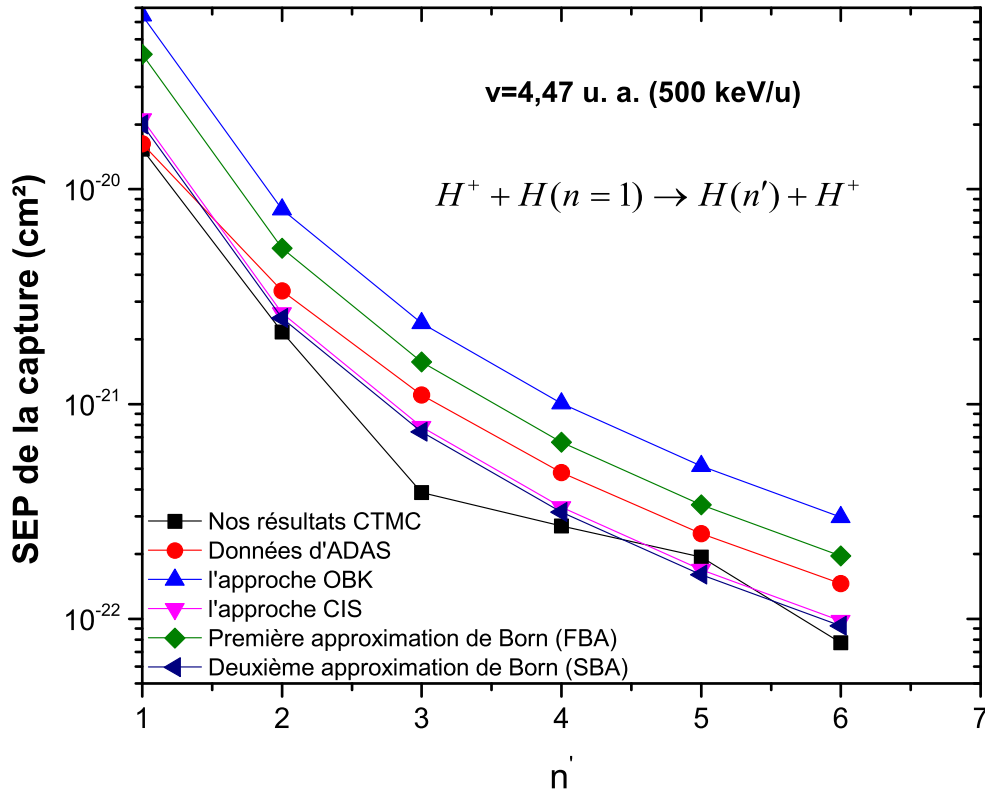


FIGURE 4.12: Sections efficaces partielles de capture électronique en fonction de n' pour la collision $H^+ + H(n=1) \rightarrow H(n') + H^+$ pour une énergie d'impact de 500 keV/u ($v = 4,47$).

La capture électronique résolue en état final pour les collisions $H^+ + H(1s)$ a été étudiée expérimentalement et théoriquement, voir par exemple [62, 63]. Dans le cas des basses vitesses, la capture résonante est totalement dominante alors que dans les régimes des vitesses intermédiaires et hautes vitesses, la contribution des états excités de capture s'accroît notablement. Nous présentons dans les figures (4.12) et (4.13) les sections efficaces de capture vers des niveaux excités, jusqu'à $n' = 6$, pour deux hautes énergies typiques. Il est à noter que les sections efficaces sont très faibles ($< 10^{-19} cm^2$) dans ces deux cas de telle sorte que nos résultats ne sont pas totalement convergés et présentent des oscillations non physiques. Il apparaît que la capture résonante vers l'état $H(n' = 1)$ reste dominante

même pour les très grandes vitesses, d'au moins d'un ordre de grandeur, dans le cas de la capture vers $H(n' = 2)$. Nos résultats sont comparés à ceux de la base de données ADAS [75], ainsi qu'avec ceux provenant de l'approche dite OBK développée indépendamment par Oppenheimer [13] et Brinkman et Kramers [14] pour le régime perturbatif des grandes énergies d'impact (quelques MeV/u). Dans le cas de la collision proton-hydrogène dans son état fondamental, l'approximation OBK prédit une loi de décroissance de la capture vers des états excités en n'^{-3} , avec les sections efficaces s'exprimant sous la forme approchée [13]

$$\sigma_{OBK}(1s - n') = \frac{2^{18}}{5n'^3 v^{12}} (\pi a_0^2) \quad (4.14)$$

modifiée en tenant compte de l'interaction internucléaire par Jackson et Schiff [81] sous la forme (notée FBA, pour approximation de premier-Born, dans les figures)

$$\sigma_{FBA}(1s - n') = 0,6614 \sigma_{OBK}(1s - n') \quad (4.15)$$

Dans la figure (4.12), nous présentons les SEP pour les processus de capture $1s - n'$ pour la vitesse $v = 4,47 \text{ u.a.}$ (500 keV/u) pour laquelle il est clair que les sections efficaces OBK et FBA surestiment notablement les résultats des autres approches. Nos résultats CTMC sont proches de ceux obtenus en deuxième approximation de Born (SBA) [15] et dans l'approximation CIS (Continuum Intermediate-State) [29]. Les résultats ADAS [75] surestiment les sections efficaces partielles de ces trois dernières approches, sauf pour la capture vers l'état fondamental.

La figure (4.13) compare les différentes approches pour une vitesse supérieure, $v = 6,32 \text{ u.a.}$ (1 MeV/u). De nouveau, OBK surestime les sections efficaces et, comme attendu à vitesse supérieure, les résultats de la première approximation de Born (FBA) se rapprochent de ceux provenant de l'ordre supérieur de la théorie des perturbations (SBA). Les données recommandées par ADAS et ceux provenant de l'approche CIS sont en accord avec que nos résultats CTMC oscillent entre ces données en raison des problèmes statistiques de convergence que nous avons évoqués précédemment. Néanmoins, pour toutes les approches présentées, la loi en n'^{-3} paraît être très raisonnablement vérifiée dans la gamme d'énergie considérée.

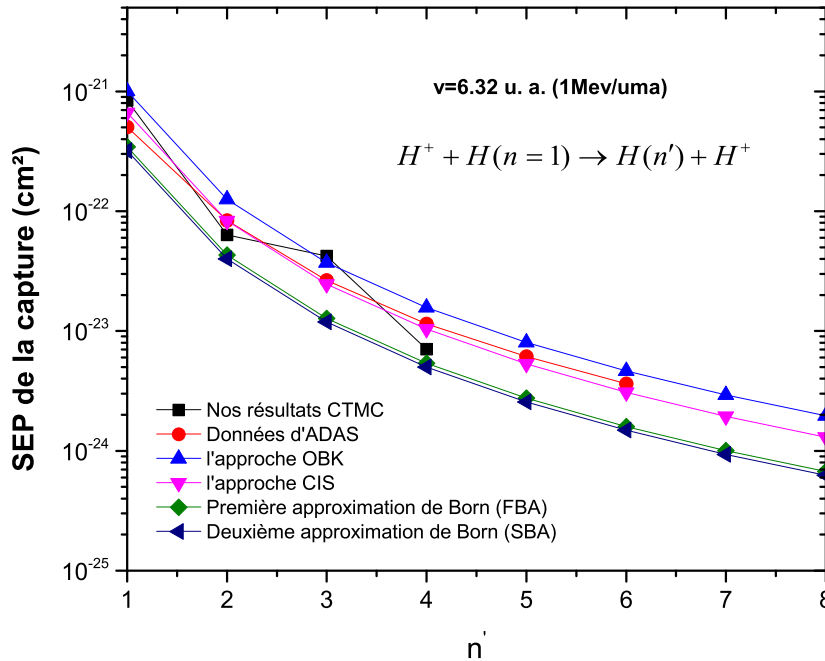


FIGURE 4.13: Sections efficaces partielles de capture électronique en fonction de n' pour la collision $H^+ + H(n=1) \rightarrow H(n') + H^+$ pour une énergie d'impact de 1 MeV/u ($v = 6,32 \text{ u.a.}$).

4.2.3.2 Cas des collisions $H^+ + H(n)$

Dans la figure (4.14), nous présentons les SEP de capture vers des niveaux n' à partir de $H(n=1,2,\dots,7)$ pour la vitesse intermédiaire correspondante ($v_e = 1/n$) et pour une vitesse supérieure $v = 2v_e$. De nouveau, certaines irrégularités dans le comportement de nos sections efficaces proviennent de problème de convergence statistique. Contrairement aux SEP obtenues à partir de l'état fondamental, les états excités présentent un maximum localisé approximativement à $n' = n$, ce qui correspond au cas de la capture résonante, avec une prépondérance bien moins marquée quand n et la vitesse d'impact croissent. Pour les grandes valeurs de n' on distingue une dépendance quasi linéaire des sections efficaces (dans notre figure log-log) : ce comportement peut être relié à la loi OBK qui a été généralisée par May [82] dans un traitement de Born pour des transitions $n - n'$ aux très hautes vitesses.

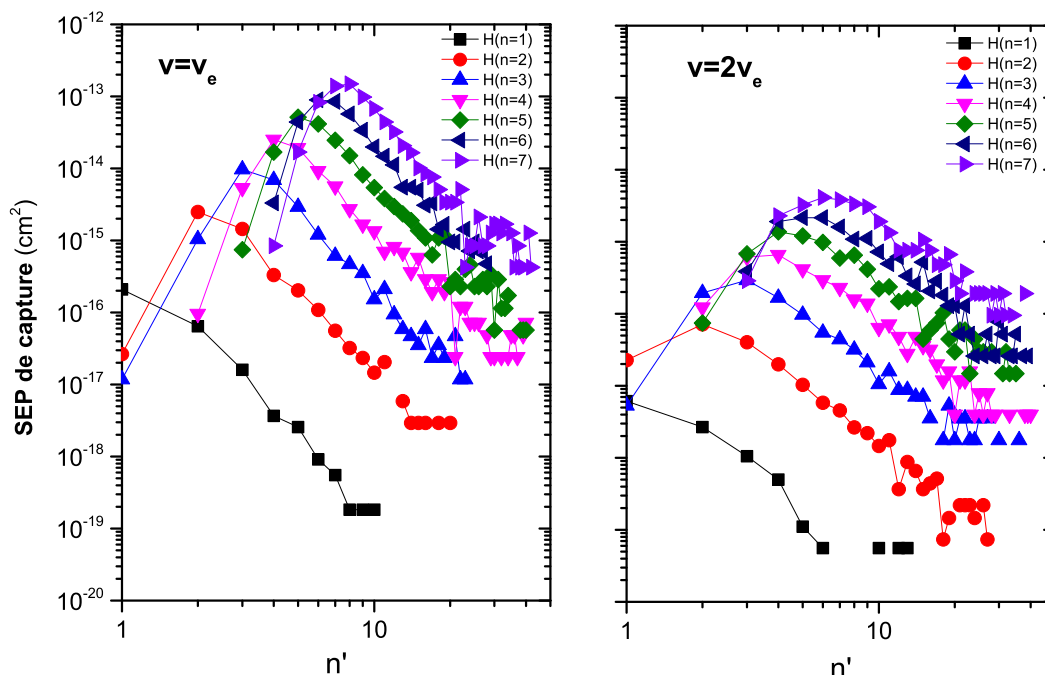


FIGURE 4.14: Sections efficaces partielles de capture électronique en fonction de n' pour la collision $H^+ + H(n \leq 7) \rightarrow H(n') + H^+$ pour deux vitesses, $v = 1/n$ et $2/n$: nos calculs CTMC.

Nous pouvons conclure que les simulations classiques CTMC permettent relativement facilement l'évaluation des sections efficaces de capture pour des collisions impliquant des niveaux excités, à la fois initialement et en fin d'interaction. Elles permettent également d'écrire des lois d'échelles utilisables dans des cas où des calculs plus sophistiqués sont difficiles. Le manque de données contradictoires fiables dans une large gamme d'énergie ne permet néanmoins pas de valider ces résultats de façon définitive. C'est la raison pour laquelle nous présentons dans le prochain chapitre des résultats issus de calculs semiclassiques non perturbatifs.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS DE L'APPROCHE SEMI-CLASSIQUE NON-PERTURBATIVE

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'implémentation de la méthode semiclassique non perturbative présentée dans le chapitre 3 est décrite pour les collisions $H^+ - H(n\ell)$, avec notamment les points essentiels qui ont été suivis pour construire la base d'états permettant d'assurer la convergence des résultats. Dans une seconde section, nous présentons les sections efficaces de capture électronique qui seront comparés aux précédents résultats ainsi qu'avec les quelques travaux indépendants existants pour ce système.

5.2 Implémentation des calculs

Avant de résoudre les équations différentielles couplées (3.39), il est nécessaire de créer la base de Hilbert qui permettent à la fois d'inclure et de décrire les états qui peuvent être peuplés par transfert électronique lors de la collision mais aussi d'assurer la convergence des résultats. Cette étape est d'une importance majeure pour assurer la bonne couverture

du spectre des atomes impliqués et des temps de calcul raisonnables. Dans un premier temps, il faut fixer l'intervalle d'énergie d'impact à considérer, une base pouvant être convergente dans un intervalle et ne pas l'être dans un autre régime. Dans cette étude, comme indiqué dans le chapitre 3, nous adoptons une décomposition bi-centrique en orbitales atomiques centrées sur les deux partenaires de la collision : les états atomique de la base sont construits sur un ensemble de fonctions gaussiennes (GTOs) qui présentent des avantages numériques certains pour le calcul des éléments de matrice.

Une fois l'intervalle d'énergie fixé, la construction de la base est réalisée en incluant toutes les processus électroniques pouvant se manifester dans la collision à ce régime de vitesse. En plus des états propres centrés sur la cible et le projectile, les bases contiennent des pseudo-états (appelés aussi absorbeurs de probabilité), provenant de la diagonalisation des hamiltoniens atomiques sur un ensemble de GTO adaptées et qui permettent de prendre en compte de façon approchée des états de Rydberg et des états du continuum.¹ La base que nous avons construite conduit à la convergence des sections efficaces pour les vitesses de collision comprises entre 0,05 et 1,5 u.a. pour la capture électronique à partir des niveaux $H(n = 1,2)$; par contre, pour la capture à partir des états du niveau $H(n = 3)$, nous allons remarquer quelques divergences des résultats dans la région des plus grandes vitesses considérées, cela pouvant être due à une base trop restreinte dans cette région pour couvrir de façon suffisamment précise l'ionisation qui domine la capture électronique dans ce régime. Il est important de remarquer que les résultats qui seront décrits dans la suite représentent de très longs temps de calcul de telle sorte qu'il n'a pas été possible de créer des bases plus étendues, adaptées aux plus grandes vitesses d'impact considérées.

5.2.1 Fonctions gaussiennes et base d'états atomiques

Notre projet concerne des collisions impliquant des cibles initialement excitées : dans ces conditions, il est connu que les processus de capture et d'excitation peuplent de nombreux états excités en raison de leur proximité en énergie (ceci est moins le cas pour une cible hydrogénoïde initialement dans l'état fondamental). Le défi de nos calculs

1. Des fonctions sturmiennes ou des fonctions de type B-spline [62] seraient plus adaptées pour décrire le continuum (et donc l'ionisation) mais ne peuvent être incluses dans nos calculs sans la perte complet du bénéfice (en temps de calcul) de l'utilisation de GTOs.

concerne donc la prise en compte le plus exactement possible de nombreux états, tout particulièrement caractérisés par de hauts moments cinétiques. Pour chacun des deux centres (hydrogène) des collisions qui nous concernent, nous avons cherché à construire une base d'orbitales atomiques couvrant avec précision les couches de $n = 1$ à $n = 8$, en incluant des moments cinétiques $\ell = 0 - 5$, c'est-à-dire des états "s", "p", "d", "f", "g" et "h", dont les harmoniques sphériques sont exprimées en coordonnées cartésiennes. Dans les calculs présentés ci-dessous, nous n'avons pas inclus des états "i" et "j", ce qui aurait été cohérent pour couvrir complètement les couches "n=7 et 8" mais aurait impliqué des temps de calcul extrêmement longs.

Pour les calculs présentés ci-dessous, nous avons utilisé un ensemble de 279 fonctions gaussiennes, dont 5 de type "s", 5*3 de type "p", 5*5 de type "d", 5*7 de type "f", 15*9 de type "g" et 8*8 de type "h" dont les exposants sont listés dans la Table 5.1. Ces exposants ont été optimisés pour obtenir des valeurs d'énergie des orbitales atomiques jusqu'à $n = 8$ proches des valeurs exacts, voir Table 5.2. La base utilisée dans la partie dynamique de nos calculs est composée sur chacun des partenaires de la collision de 454 états atomiques, comprenant les 163 listés dans la table ci-dessous auxquels on a ajouté 291 pseudo-états d'énergie négative et positive.

ℓ	α	ℓ	α	ℓ	α
s	10,0000	f	0,3000	g	$2,2719^{-3}$
s	6,30957	f	0,1892	g	$1,5561^{-3}$
s	3,98107	f	0,1194	g	$1,0658^{-3}$
s	2,51188	f	0,0753	g	$7,3001^{-4}$
s	1,58489	f	0,0475	g	$5,0000^{-4}$
p	3,00000	g	0,1000	h	$3,0000^{-2}$
p	1,89287	g	$6,8492^{-2}$	h	$1,6600^{-2}$
p	1,1943	g	$4,6911^{-2}$	h	$9,2000^{-3}$
p	0,7535	g	$3,2130^{-2}$	h	$5,1000^{-3}$
p	0,4754	g	$2,2007^{-2}$	h	$2,8000^{-3}$
d	1,0000	g	$1,5073^{-2}$	h	$1,5000^{-3}$
d	0,6309	g	$1,0323^{-2}$	h	$8,0000^{-4}$
d	0,3981	g	$7,0710^{-3}$	h	$4,0000^{-4}$
d	0,2511	g	$4,8431^{-3}$		
d	0,1584	g	$3,3171^{-3}$		

TABLE 5.1: *Caractéristiques des GTOs optimisées : symétrie (ℓ) et exposant (α), avec $6,8492^{-2} \equiv 6,8492 \cdot 10^{-2}$.*

Etat	E_{diag}	E_{exact}	Etat	E_{diag}	E_{exact}
1s	-0,49960370	-0,5	6s	-0,01388703	-0,01388888
2s	-0,12494999	-0,125	6p	-0,01388456	-0,01388888
2p	-0,12499887	-0,125	6d	-0,01388888	-0,01388888
3s	-0,05554070	-0,05555555	6f	-0,01388804	-0,01388888
3p	-0,05555504	-0,05555555	6g	-0,01388889	-0,01388888
3d	-0,05555549	-0,05555555	6h	-0,01388886	-0,01388888
4s	-0,03124373	-0,03125	7s	-0,01020157	-0,01020408
4p	-0,03124951	-0,03125	7p	-0,01018275	-0,01020408
4d	-0,03124996	-0,03125	7d	-0,01020334	-0,01020408
4f	-0,03124995	-0,03125	7f	-0,01019828	-0,01020408
5s	-0,01999679	-0,02	7g	-0,01020392	-0,01020408
5p	-0,01999908	-0,02	7h	-0,01020373	-0,01020408
5d	-0,01999998	-0,02	8s	-0,00757684	-0,0078125
5f	-0,01999987	-0,02	8p	-0,00735583	-0,0078125
5g	-0,01999999	-0,02	8d	-0,00764449	-0,0078125
			8f	-0,00764085	-0,0078125
			8g	-0,00774290	-0,0078125
			8h	-0,00778661	-0,0078125

TABLE 5.2: *Energies (en u.a.) des premiers états du spectre discret de l'hydrogène. E_{diag} : énergie obtenue par diagonalisation sur la base de fonctions gaussiennes optimisées ; $E_{exact} = -1/2n^2$.*

5.2.2 Probabilités de transition et paramètre d'impact b_{max}

Une fois que les bases de GTOs et d'orbitales atomiques construites et testées pour la convergence des calculs, la résolution des équations différentielles couplées peuvent être réalisées, pour chaque vitesse d'impact v , en faisant varier le paramètre d'impact b dans l'intervalle $[0, b_{max}]$. Pour cela, deux points sont importants à prendre en compte :

- la valeur du maximum de paramètre d'impact b_{max} au-delà duquel la capture électronique est négligeable et ne contribue pas aux valeurs des sections efficaces

intégrales (voir Eq. 3.49). Cette valeur dépend fortement de la vitesse d'impact mais aussi de la couche initiale n considérée ;

- le nombre de valeurs de b à prendre en compte pour assurer la convergence du calcul de l'intégrale de l'Eq. 3.49. Cette valeur peut dépendre fortement de la vitesse d'impact, les probabilités oscillant fortement à basse vitesse, mais aussi de l'état initial considéré pour une couche n donnée.

Pour illustrer ces points, nous présentons dans les figures (5.1-6) ci-dessous, les probabilités réduite, $b P(b)$, de capture totale, c'est-à-dire la probabilité sommée sur l'ensemble des états liés centrés sur le projectile, en fonction du paramètre d'impact. Ces résultats sont présentés pour 4 vitesses d'impact typiques autour de la vitesse intermédiaire définie par $v = v_e$ avec $v_e = 1/n$ et n le nombre quantique principal caractérisant le niveau initial de la cible. Pour tous les états initiaux considérés, on peut remarquer le caractère oscillant des probabilités pour des vitesses inférieures au régime intermédiaire ($v < v_e$). Dans ce régime, la valeur de b_{max} varie en n^2 , c'est-à-dire comme l'extension de l'orbitale atomique. Pour les vitesses supérieures, les collisions "frontales" sont favorisées pour maximiser les temps d'interaction entre le projectile et la cible, de telle sorte que la variation de b_{max} en n est moins marquée. La comparaison avec les résultats CTMC, voir Fig. (4.1-2), montre la plus grande extension des probabilités dans le traitement semiclassique. Les grandeurs classiques présentent en effet un *cut-off* marqué au-delà duquel le processus n'est plus possible pour des raisons énergétiques l'électron ne pouvant pas être transféré (sans effet tunnel) à lorsque la barrière de potentiel entre cible et projectile reste supérieure à l'énergie de liaison. Dans ces figures, on peut aussi observer des problèmes numériques qui apparaissent quand n pour des vitesses $v \gg v_e$.

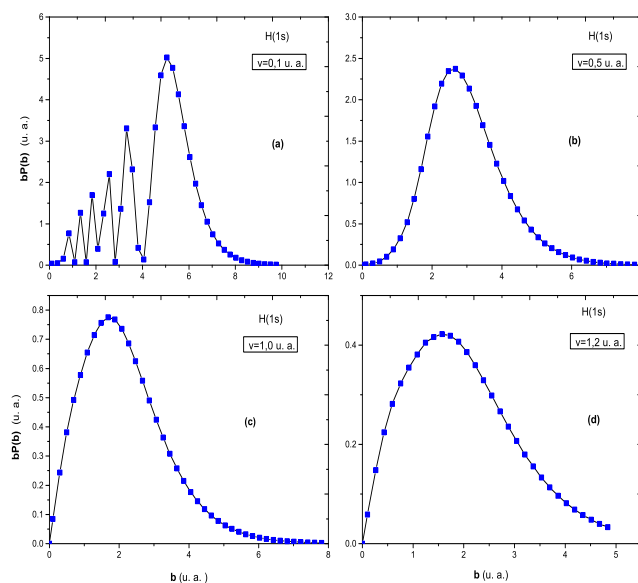


FIGURE 5.1: Probabilité réduite de capture totale en fonction du paramètre d'impact b pour la collision $H^+ + H(1s)$. (a) et (b) : basses vitesses, respectivement $v = 0,1 v_e$ et $v = 0,5 v_e$; (c) : vitesse intermédiaire $v = v_e = 1$; (d) grande vitesse $v = 1,2 v_e$.

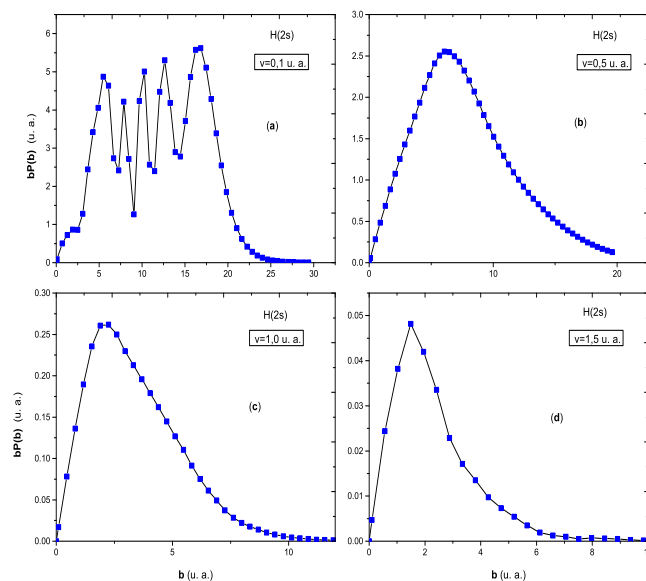


FIGURE 5.2: Comme Fig. 5.1 pour la collision $H^+ + H(2s)$. (a) : basse vitesse $v = 0,2 v_e$; (c) : vitesse intermédiaire $v = v_e = 0,5$; (c) et (d) : grandes vitesses, respectivement $v = 2 v_e$ et $v = 3 v_e$.

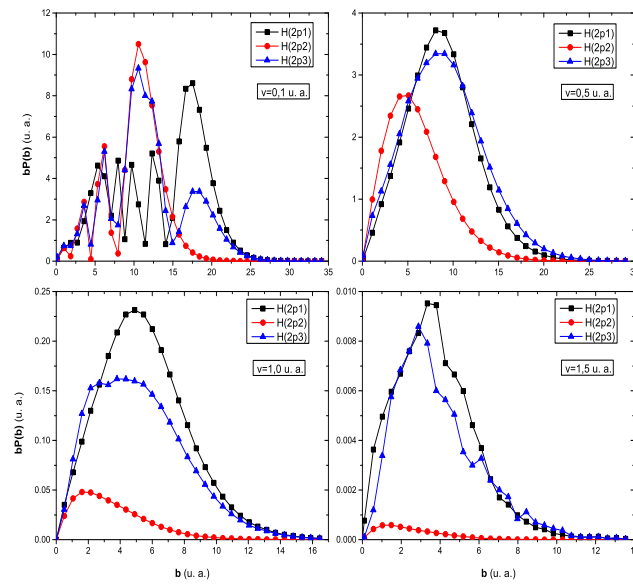


FIGURE 5.3: Comme Fig. 5.1 pour la collision $H^+ + H(2p)$, pour les trois composantes de l'état initial : $2p1 \equiv 2p_z$, $2p2 \equiv 2p_y$ et $2p3 \equiv 2p_x$. (a) : basse vitesse $v = 0,2 v_e$; (c) : vitesse intermédiaire $v = v_e = 0,5$; (c) et (d) : grandes vitesses, respectivement $v = 2 v_e$ et $v = 3 v_e$.

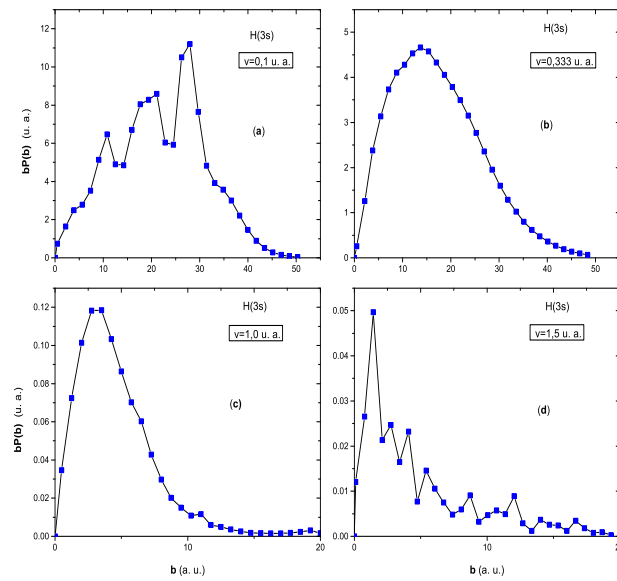


FIGURE 5.4: Comme Fig. 5.1 pour la collision $H^+ + H(3s)$. (a) : basse vitesse $v = 0,3 v_e$; (b) vitesse intermédiaire $v = v_e = 0,333$; (c) et (d) : grandes vitesses, respectivement $v = 3 v_e$ et $v = 4,5 v_e$.

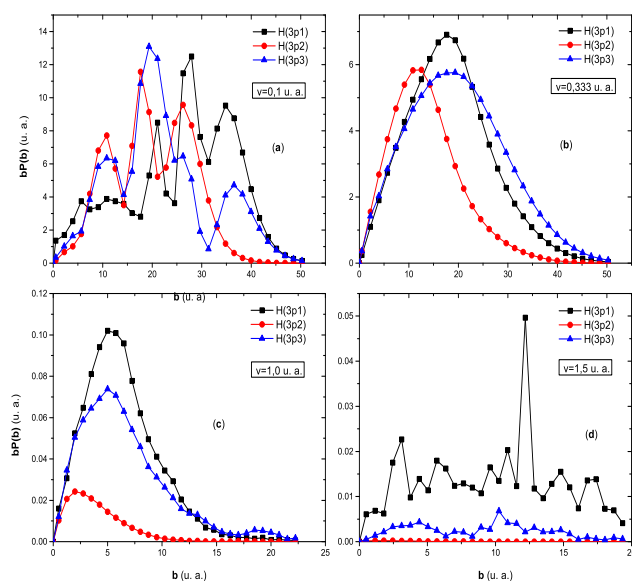


FIGURE 5.5: Comme Fig. 5.1 pour la collision $H^+ + H(3p)$, pour les trois composantes de l'état initial : $3p1 \equiv 3p_x$, $3p2 \equiv 3p_z$ et $3p3 \equiv 3p_y$. (a) : basse vitesse $v = 0,3 v_e$; (b) vitesse intermédiaire $v = v_e = 0,333$; (c) et (d) : grandes vitesses, respectivement $v = 3 v_e$ et $v = 4,5 v_e$.

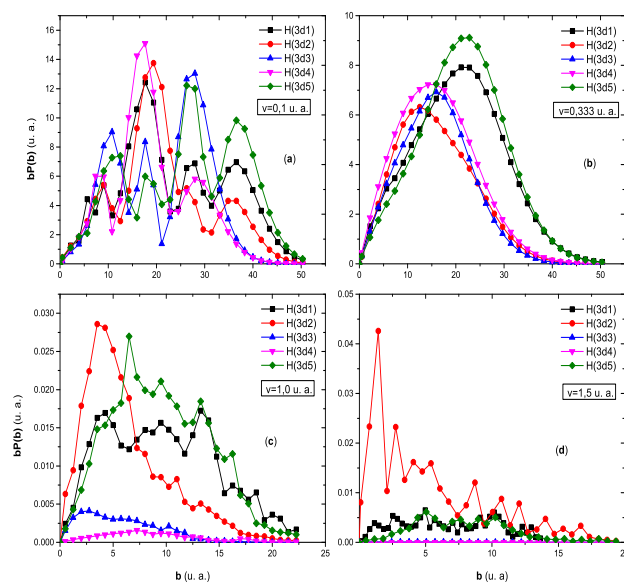


FIGURE 5.6: Comme Fig. 5.1 pour la collision $H^+ + H(3d)$, pour les cinq composantes de l'état initial : $3d1 \equiv 3d_{z^2}$, $3d2 \equiv 3d_{x^2-y^2}$, $3d3 \equiv 3d_{yz}$, $3d4 \equiv 3d_{xy}$ et $3d5 \equiv 3d_{xz}$. (a) : basse vitesse $v = 0,3 v_e$; (b) vitesse intermédiaire $v = v_e = 0,333$; (c) et (d) : grandes vitesses, respectivement $v = 3 v_e$ et $v = 4,5 v_e$.

5.2.3 Calcul des sections efficaces

Après avoir calculé les probabilités de transition de capture électronique pour un ensemble suffisamment dense de paramètres d'impact b compris dans l'intervalle $[0, b_{max}]$, les sections efficaces totales sont calculées par la relation (3.55), en utilisant la méthode de Simpson qui suffit pour obtenir des valeurs d'intégrales convergées.

5.3 Résultats et discussions

Les sections efficaces de capture totale (sommées sur toutes les voies de capture) et partielles (sélectionnées par sous-couches $n\ell$ données) issues de l'approche semi-classique non-perturbative sont présentées dans la suite pour le système de collision $H^+ + H(n\ell)$. Ces résultats sont comparés à nos résultats CTMC et aux quelques données qui existent pour ce système.

5.4 Sections efficaces totales et discussions

5.4.1 Cas de la collision $H^+ + H(1s)$

Dans la figure (5.7), nous présentons les sections efficaces totales de capture issues de nos calculs semiclassiques dans une large gamme de vitesses comprises entre 0,05 et 2 u.a. (0,06-100 keV/u), comparées aux résultats expérimentaux de Barnett et al [71] et à nos résultats CTMC. Ces résultats montrent un très bon accord avec ceux trouvés expérimentalement dans l'ensemble du régime de vitesse considéré. Inversement, l'approche CTMC ne reproduit pas le comportement des sections efficaces aux basses vitesses, dans le régime où la capture résonante, c'est-à-dire le processus pour lequel l'énergie transféré à l'électron est nulle, domine totalement et où un mécanisme moléculaire explique ce processus. Les résultats CTMC sont en accord avec les deux autres séries de résultats uniquement dans l'intervalle des vitesses intermédiaires $1 < v < 2$, voir par exemple [46]. Il est intéressant d'observer que la validité de l'approche semiclassique, dans l'approximation des trajectoires rectilignes uniformes, s'étend à basse vitesse. En fait, une comparaison entre

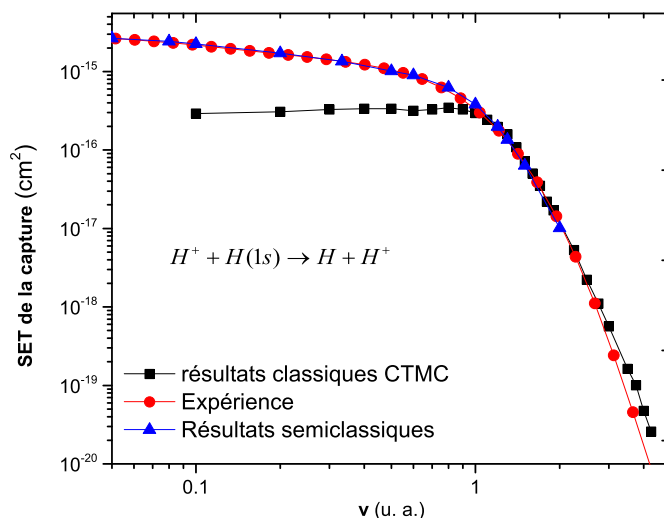


FIGURE 5.7: Sections efficaces totales de capture électronique en fonction de la vitesse d'impact pour la collision $H^+ - H(1s)$. Nos résultats semi-classiques : triangles ; Nos résultats CTMC : carrés ; Résultats expérimentaux [71] : cercles.

un traitement purement quantique (décomposition en ondes partielles) et un traitement semi-classique a été réalisé pour la première fois (1977) par Hunter et Kuriyan [32] et très récemment (2010) par Tolstikhina et Kato [83]. En comparant des résultats purement quantiques (PSS en traitement en ondes partielles) avec les résultats semi-classiques de Bates et Boyd [33], ces auteurs ont montré que la validité du traitement semiclassique s'étend même pour le système de collision proton-hydrogène à très basse vitesse, bien en deçà du régime considéré dans notre travail. [32] .

5.4.2 Cas de la collision $H^+ + H(n = 2)$

Dans le cas de la capture électronique à partir d'états excités, il y a peu de résultats théoriques disponibles et aucune donnée expérimentale, ces systèmes de collision restant un vrai défi à relever pour les expérimentateurs. L'étude à partir de l'état excité $H(n = 2)$ par l'approche semi-classique nous ramène à étudier la collision pour tous les états quantiques de la couche correspondante, soit $H(2s)$ et $H(2p)$ qui est dégénéré trois fois. En considérant H excité dans la couche L, quatre calculs de close-coupling indépendants doivent donc être réalisés pour décrire exactement ces collisions. Dans les figures (5.8) et

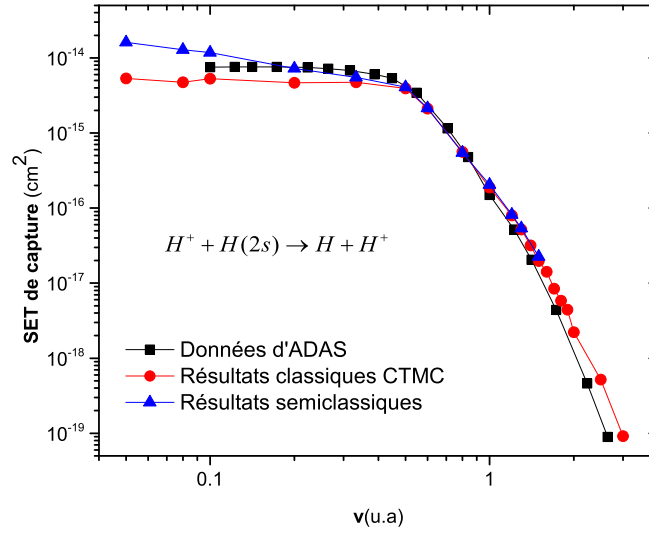


FIGURE 5.8: Sections efficaces totales de capture électronique en fonction de la vitesse d'impact pour la collision $H^+ - H(2s)$. Nos résultats semi-classiques : triangles ; Nos résultats CTMC : cercles ; Résultats ADAS : carrés.

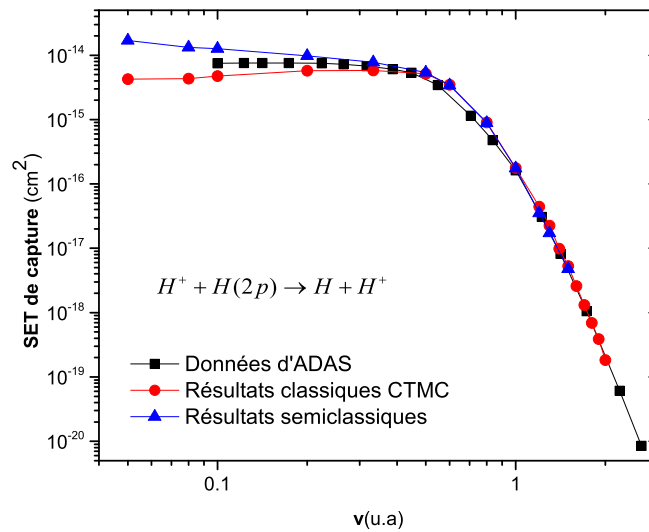


FIGURE 5.9: Sections efficaces totales de capture électronique en fonction de la vitesse d'impact pour la collision $H^+ - H(2s)$. Nos résultats semi-classiques : triangles ; Nos résultats CTMC : cercles ; Résultats ADAS : carrés.

(5.9), nous présentons les SET de capture à partir de la cible excitée respectivement en $2s$ et $2p$, les résultats présentés pour ce dernier correspondant à la moyenne des sections

efficaces pour les trois composantes magnétiques de l'état initial. En ce qui concerne la capture à partir de l'état $H(2s)$, les trois séries de données présentées sont en bien meilleure accord que dans le cas de la cible $H(1s)$, avec uniquement une divergence des résultats d'au plus un facteur deux pour les plus basses vitesses. Dans ce régime, les sections efficaces pour la cible $H(2p)$ montrent des tendances similaires, les résultats issus de la base de donnée ADAS se situant entre nos résultats semiclassiques et CTMC. Il est donc difficile de valider une ou l'autre des séries de résultats pour $v < 0,3$.

Afin de comparer les résultats semi-classiques avec la loi d'échelle de Janev [76] ainsi que les résultats CTMC pour la cible $H(n = 2)$, les résultats pour les deux sous-couches sont pondérés avec leur poids statistique de telle sorte que

$$\sigma_c^{n=2}(v) = \frac{\sigma_c^{2s}(v) + 3\sigma_c^{2p}(v)}{4}. \quad (5.1)$$

où σ_c^i représente la section efficace de capture totale pour un état initial i .

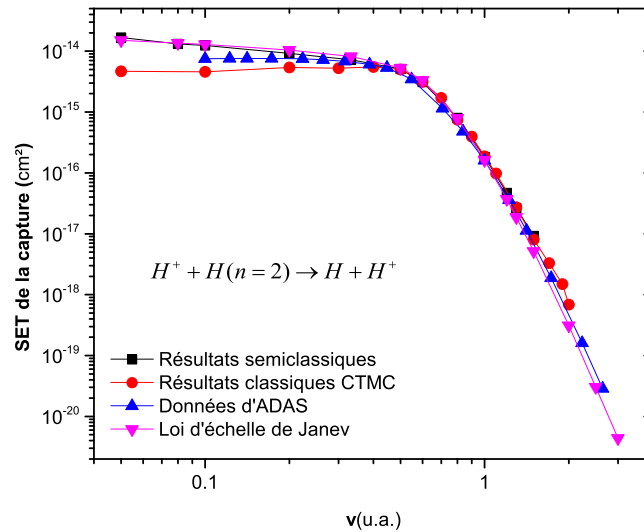


FIGURE 5.10: Sections efficaces totales de capture électronique en fonction de la vitesse d'impact pour la collision $H^+ - H(n = 2)$. Nos résultats semi-classiques : carrés ; Nos résultats CTMC : cercles ; Résultats d'ADAS : triangles ; Loi de Janev [76] : triangles renversés roses.

Dans la figure (5.10), nous présentons les résultats de la capture à partir de l'état $H(n = 2)$. Les mêmes tendances que celles trouvées dans les deux figures précédentes sont observées.

Néanmoins, dans le régime des vitesses basses et intermédiaires ($v < 2$), nos résultats semiclassiques AOCC sont en excellent accord avec ceux provenant de la loi d'échelle de Janev alors que les résultats CTMC et ADAS² sous-estiment les sections efficaces totales de ces deux séries de données. Par contre, pour les vitesses les plus hautes considérées dans nos calculs semiclassiques, la loi d'échelle de Janev paraît sous-estimer les autres séries de résultats.

Finalement, en comparant les figures (5.7) et (5.10), il apparaît que les sections efficaces sont environ un ordre de grandeur supérieures pour la cible $H(n = 2)$ et que leur forte décroissance débute à plus basse vitesse, typiquement à $v \approx 0,7$, au lieu de $v \approx 1,0$ pour $H(n = 1)$.

5.4.3 Cas de la collision $H^+ + H(n = 3)$

Dans cette partie, nous comparons nos résultats semiclassiques avec ceux issus de l'approche CTMC pour la capture totale à partir des états $H(3s)$, $H(3p)$ et $H(3d)$. A notre connaissance, il n'existe pas d'autres calculs non-perturbatifs des SET de capture à partir de ces états et donc, en absence de résultats théoriques et expérimentaux, nous ne pouvons comparer nos résultats semi-classiques qu'avec nos résultats CTMC. Cette démarche n'est certainement pas totalement satisfaisante mais est imposée par le contexte. Il apparaît de la figure (5.11) que la capture à partir des états $H(3\ell)$ est du même ordre de grandeur pour les trois différentes sous-couches dans la région des basses vitesses. En ce qui concerne la région des vitesses intermédiaires ($v \approx 0,3333$), la capture à partir de la sous-couche $H(3d)$ est plus probable que celle à partir du $H(3p)$ et du $H(3s)$. Ces contributions relatives sont inversées aux grandes vitesses d'impact, ce comportement étant également révélé, de façon extrêmement similaire, par l'approche CTMC (voir la figure (4.10)). Nous pouvons donc écrire,

- $\sigma^{3d}(v) < \sigma^{3p}(v) < \sigma^{3s}(v)$ pour les vitesses intermédiaires
- $\sigma^{3d}(v) > \sigma^{3p}(v) > \sigma^{3s}(v)$ pour les grandes vitesses.

Par ailleurs, une augmentation non physique des sections efficaces apparaît à la vitesse la plus élevée considérée dans notre travail. Comme déjà indiqué lors de la discussion des

2. Il est à noter qu'il est prévu la mise à jour des sections efficaces de la base ADAS pour les basses vitesses de collision lorsque des études comparatives seront réalisées et recommanderont une série de résultats fiables.

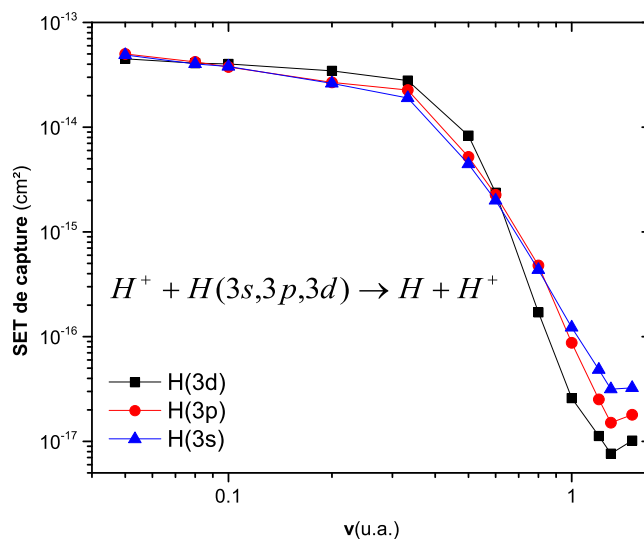


FIGURE 5.11: Sections efficaces totales de capture électronique en fonction de la vitesse d'impact pour la collision $H^+ - H(3s/3p/3d)$. Nos résultats semiclassiques.

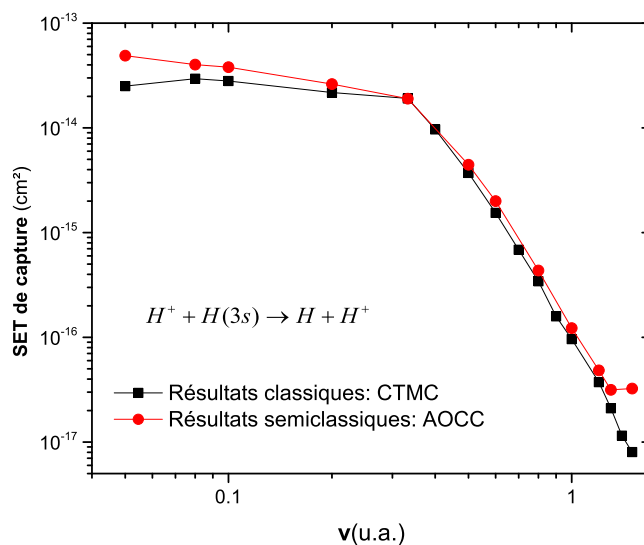


FIGURE 5.12: Sections efficaces totales de capture électronique en fonction de la vitesse d'impact pour la collision $H^+ - H(3s)$. Nos résultats semiclassiques : cercles ; Nos résultats CTMC : carrés.

probabilités, cet artefact est dû à des problèmes numériques, très certainement plus liés à des imprécisions qu'à une limitation de la convergence de la base d'états utilisée. En effet, la vitesse où cette divergence apparaît correspond à environ $v = 1,7 \approx 5 v_e$, c'est-à-dire

dans le régime perturbatif.³ Il est connu que dans le régime perturbatif, les méthodes non-perturbatives peuvent être inadaptée et imprécise puisque générant de façon couplée des probabilités à la fois proches de l'unité et très petites.

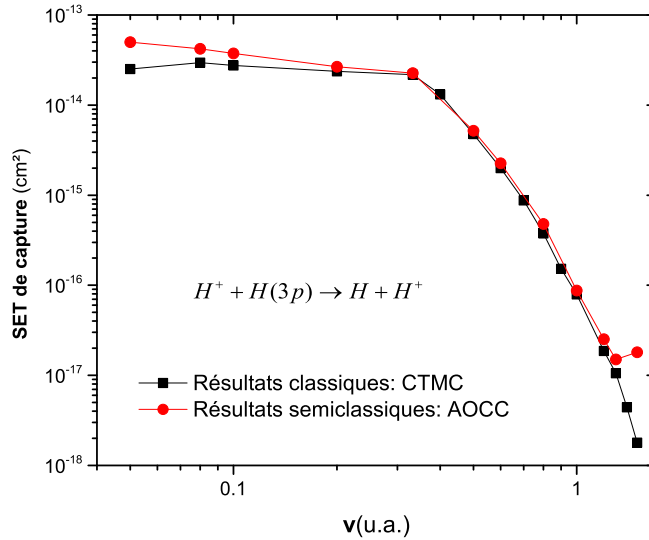


FIGURE 5.13: Sections efficaces totales de capture électronique en fonction de la vitesse d'impact pour la collision $H^+ - H(3p)$. Nos résultats semiclassiques : cercles ; Nos résultats CTMC : carrés.

D'après les figures (5.12), (5.13) et (5.14), les résultats semiclassiques se comparent bien avec ceux de l'approche CTMC dans la région des vitesses intermédiaires. En dehors du problème de convergence déjà commenté (spécialement visible pour la capture à partir de $H(3d)$), les résultats semiclassiques sont aussi en assez bon accord, bien que supérieurs systématiquement, avec les résultats issus de la méthode CTMC dans la région des grandes vitesses. Le plus fort désaccord se situe aux plus basses vitesses considérées mais reste limité approximativement par un facteur deux, inférieur à celui trouvé pour $H(n = 1)$ et $H(n = 2)$.

3. Ce n'est pas le cas pour $H(n = 1)$ pour lequel $v_e = 1$

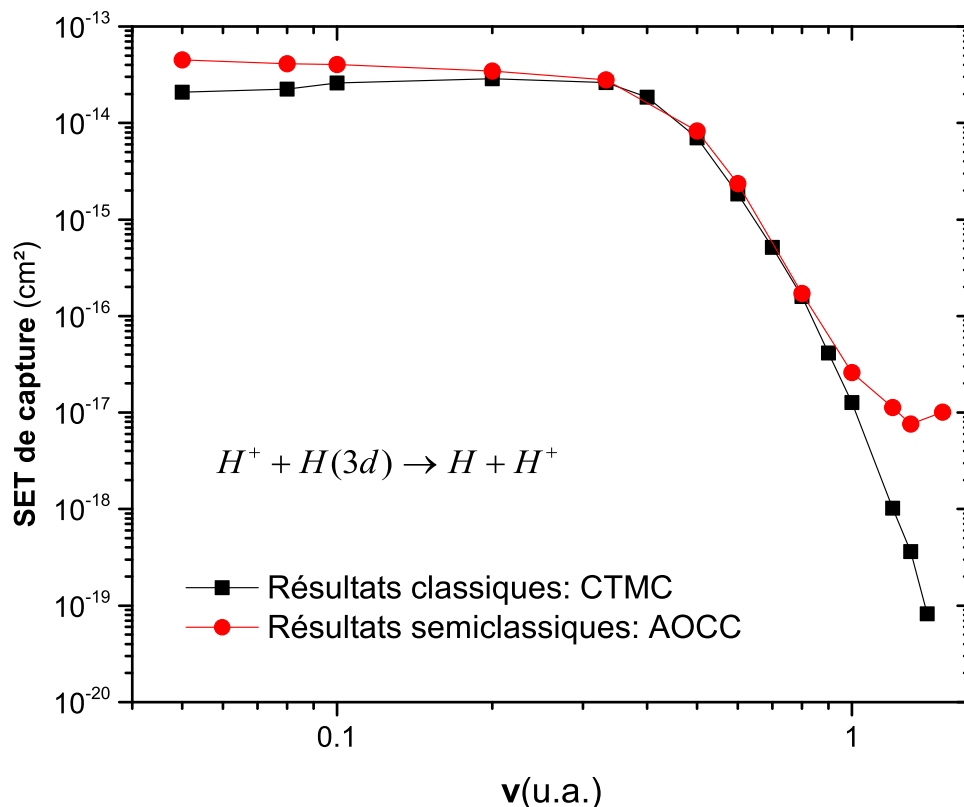


FIGURE 5.14: Sections efficaces totales de capture électronique en fonction de la vitesse d'impact pour la collision $H^+ - H(3d)$. Nos résultats semiclassiques : cercles ; Nos résultats CTMC : carrés.

Afin de comparer les résultats semiclassiques avec les résultats de Janev [76], de ADAS et ceux obtenus par la méthode CTMC pour la cible $H(n=3)$, nous pondérons les résultats obtenus pour chacune des sous-couches suivant la relation

$$\sigma_c^{n=3}(v) = \frac{\sigma_c^{3s}(v) + 3\sigma_c^{3p}(v) + 5\sigma_c^{3d}(v)}{9}. \quad (5.2)$$

Ces sections efficaces sont présentées en figure (5.15) dans laquelle l'accord entre nos résultats semiclassiques, les résultats de Janev et ceux provenant d'ADAS sont en très raisonnable accord, CTMC sous-estimant les sections efficaces. Pour les vitesses $v > 0,8$, le désaccord entre les quatre séries de données ne permettent pas de conclure sur leur validité. De nouveau, on observe une augmentation générale des sections efficaces aux

basses vitesses, environ 3-4 fois supérieures à celles obtenues pour la cible $H(n=2)$, avec une translation vers les basses vitesses du début de la forte décroissance.

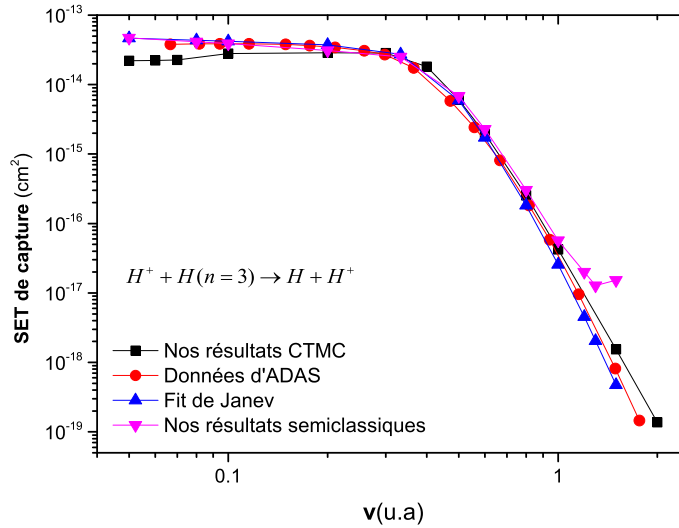


FIGURE 5.15: Sections efficaces totales de capture électronique en fonction de la vitesse d'impact pour la collision $H^+ - H(n=3)$. Nos résultats semiclassiques : triangles inversés ; Nos résultats CTMC : carrés ; Les résultats de Janev [76] : triangles ; Données de ADAS : cercles.

5.5 La loi d'échelle sur les SET de la capture

Une analyse détaillée des figures (5.7), (5.10) et (5.15) montre qu'il n'existe pas une loi d'échelle simple comme celle trouvée dans les résultats classiques. Néanmoins, il apparaît que les résultats semi-classiques pour la capture électronique à partir des niveaux $H(n)$ suivent approximativement une loi d'échelle en n^3 dans la région des basses vitesses ($v < v_e$). Par contre, dans la région des grandes vitesses et les vitesses intermédiaires ($v \geq v_e$), les SET suivent une loi d'échelle en n^4 , comme dans le cas classique, voir figure (5.16) et (5.17).

$$\tilde{\sigma}_c^n(\tilde{v}) = \begin{cases} \frac{\sigma_c^n(\tilde{v})}{n^3} = \sigma_c^{1s}(v), & v < v_e \\ \frac{\sigma_c^n(\tilde{v})}{n^4} = \sigma_c^{1s}(v), & v \geq v_e. \end{cases} \quad (5.3)$$

avec $\tilde{v} = v/v_e$.

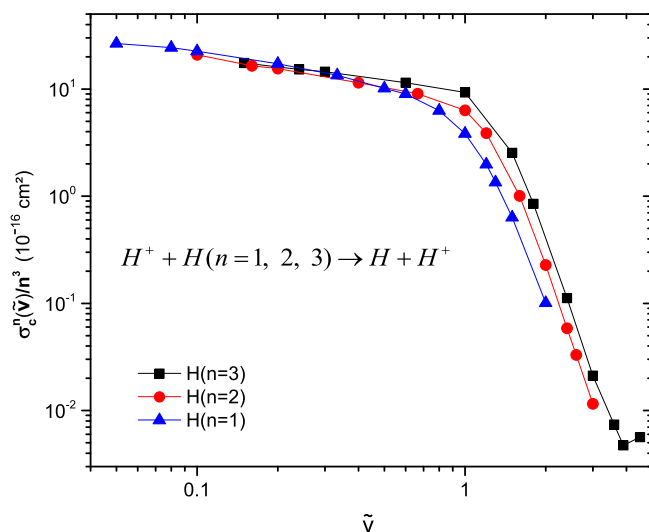


FIGURE 5.16: Sections efficaces totales divisées par n^3 de l'état initial correspondant en fonction de la vitesse réduite \tilde{v}

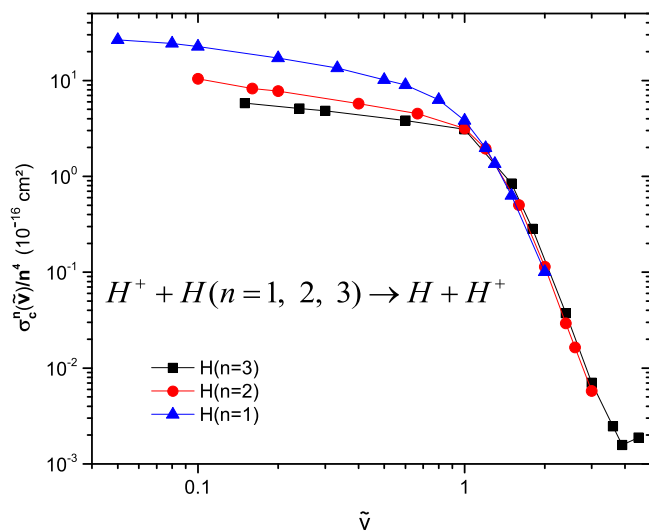


FIGURE 5.17: Sections efficaces totales divisées par n^4 de l'état initial correspondant en fonction de la vitesse réduite \tilde{v} .

5.6 Sections efficaces partielles : capture vers les états excités

Dans le cas des basses vitesses, le transfert d'impulsion est faible et permet à l'électron transféré à s'adapter à un état énergétiquement équivalent quasi-adiabaticquement, en favorisant donc les transitions résonantes ($n = n'$) pour les systèmes symétriques [83]. Par contre, dans le cas des grandes vitesses ou des vitesses intermédiaire, le transfert d'énergie permet de peupler des états de capture dont le profil en impulsion est différent de lui de l'état initial. Par ailleurs, dans le cas des très grandes vitesses (à partir de quelques MeV pour la collision $H^+ + H(1s)$), le modèle loi OBK en n'^{-3} fournit une dépendance qui a d'ailleurs été généralisée pour les transitions $n - n'$ par May [82]. Dans la présente partie, nous présentons les sections efficaces partielles (SEP) de capture à partir d'un état initial $H(nl)$ vers un état final de capture $H(n'l')$. Ceci peut être schématiquement représenté par l'équation suivante



5.6.1 Cas de la collision $H^+ + H(n = 1)$

Nous avons précédemment observé la prépondérance de la capture résonante à basse vitesse. Il est intéressant maintenant d'étudier le cas de la capture vers les premiers états excités, $H(2s)$ et $H(2p)$, ces processus ayant été étudié expérimentalement, voir par exemple [84–86]. Ces derniers sont présentés dans les figures (5.18) et (5.19), en comparaison avec nos résultats semiclassiques et CTMC. Pour le premier processus $1s - 2s$, il apparaît un excellent accord entre les résultats semiclassiques et expérimentaux et, à une moindre échelle, avec les données CTMC. Ce n'est pas le cas pour la transition $1s - 2p$ (figure (5.19)) de telle sorte que la méthode CTMC paraît inadaptée pour décrire la répartition entre deux sous-couches dégénérées. Des résultats semiclassiques et expérimentaux, on observe une forte dominance de la capture vers $H(2p)$ à basse vitesse : le terme dipolaire domine le mécanisme dans ce régime caractérisé par des collisions distantes. A haute vitesse, la répartition est inversée, avec la prépondérance de la capture vers le $H(2s)$.

La figure (5.20) généralise ce résultat pour la capture vers des états plus excités : elle

montre la dépendance en vitesse des sections efficaces de capture vers $H(n\ell)$. A l'exception de la capture résonante $1s - 1s$ et celle peuplant $2p$, les sections efficaces évoluent de façon très similaire, avec un maximum à basse vitesse, suivi d'un second à vitesse intermédiaire $v = 0,6 - 1$. A haute vitesse, pour les sous-couches à n donné, les sections diminuent généralement avec ℓ qui augmente. Dans ce même régime, on note aussi une tendance à la convergence des sections efficaces pour différents n pour les grandes valeurs de nombres quantiques ℓ considérés. A basse vitesse, le terme dominant observé pour la capture vers $H(n = 2)$ est moins prépondérant pour n qui augmente : autrement dit, la capture vers $H(np)$ ne domine pas nécessairement $H(ns)$, ou même $H(nd)$. Il apparaît dans ces courbes des évolutions assez complexes des sections efficaces état-à-état (sommees sur les sous-états magnétiques), spécialement aux vitesses basses et intermédiaires. Elles sont difficiles à modéliser par de simples lois d'échelles et nos résultats originaux, très détaillés, doivent donc être utilisés tels quels pour modéliser la dynamique et interpréter les diagnostics spectroscopiques de plasmas, notamment de fusion.

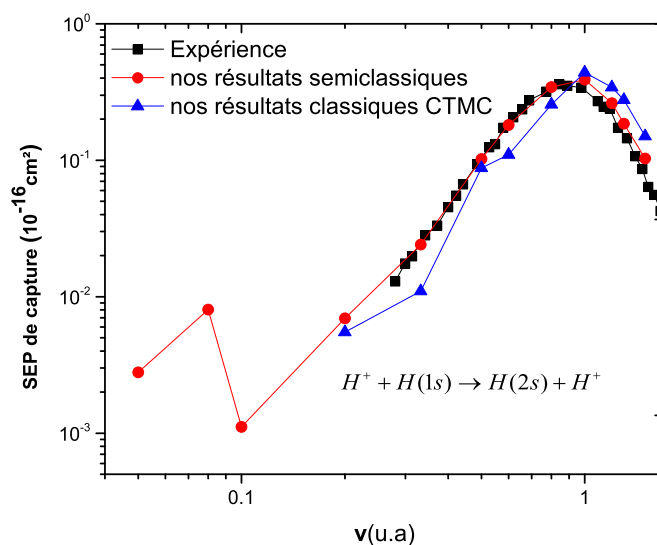


FIGURE 5.18: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(1s) \rightarrow H(2s) + H^+$. Nos résultats semiclassiques : cercles ; Nos résultats CTMC : triangles ; Expérience [86] : carrés.

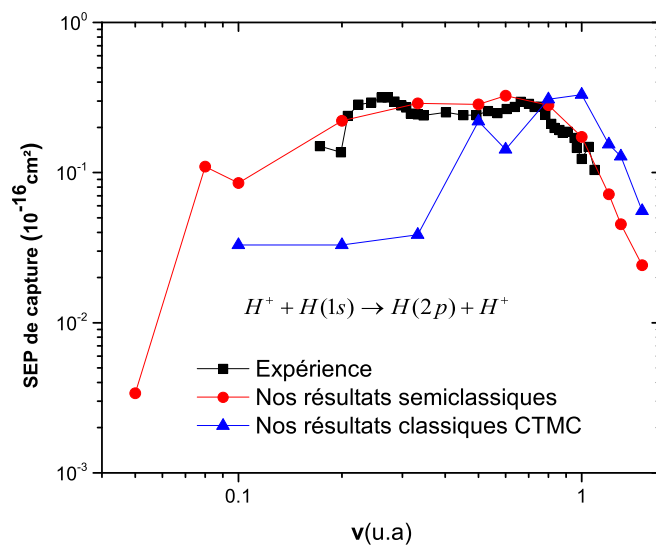


FIGURE 5.19: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(1s) \rightarrow H(2p) + H^+$. Nos résultats semiclassiques : cercles ; Nos résultats CTMC : triangles ; Expérience [86] : carrés.

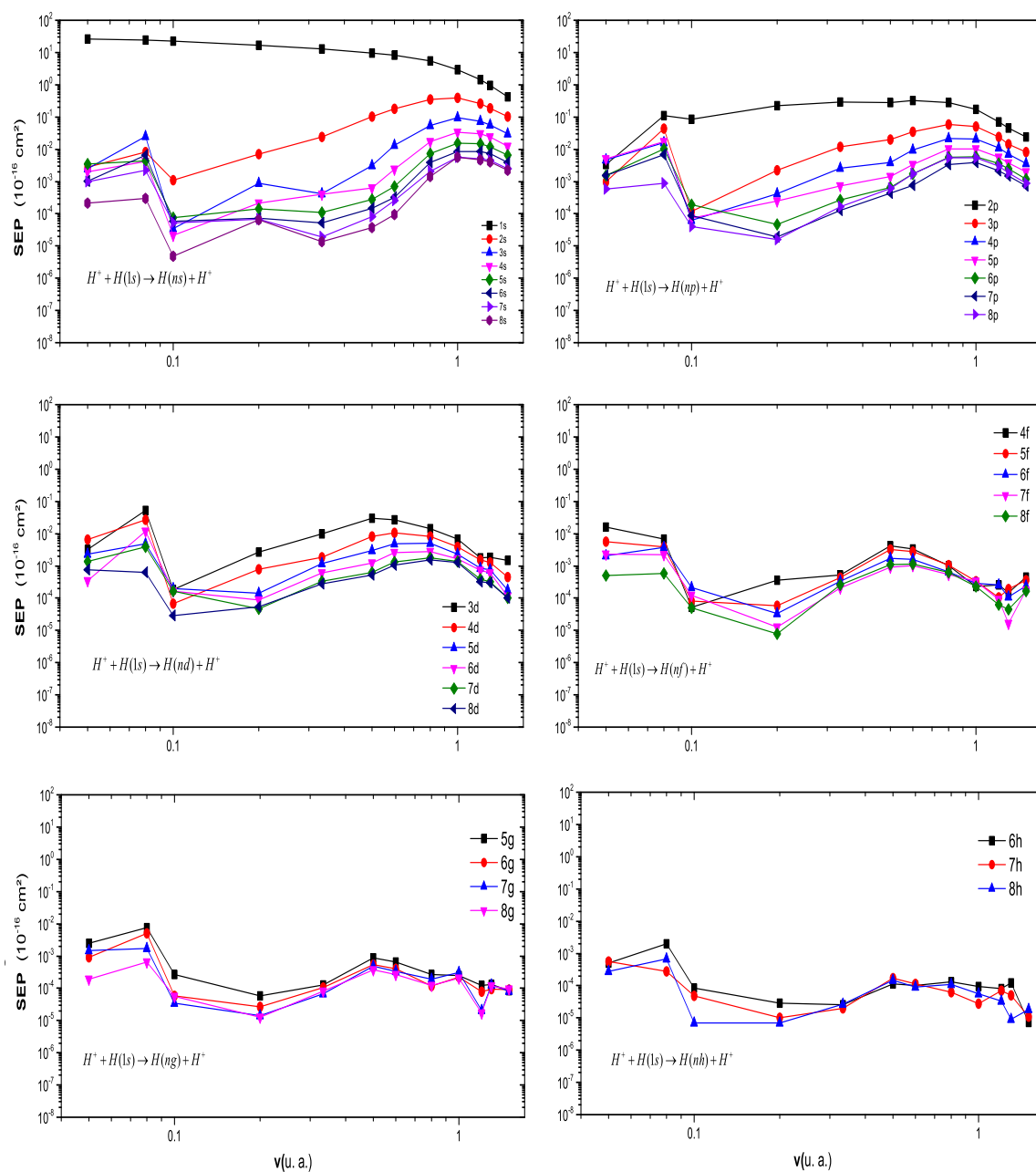


FIGURE 5.20: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(1s) \rightarrow H(n\ell) + H^+$. Nos résultats semiclassiques.

5.6.2 Cas de la collision $H^+ + H(n = 2)$

5.6.2.1 $H^+ + H(2s)$

Nous présentons dans la figure (5.21), nos résultats semi-classiques pour la capture électronique à partir de l'état excité $H(2s)$. Dans la région des vitesses basses et intermédiaires, la capture vers les états excités $H(2s)$ et $H(2p)$ suivent un comportement très similaire, typique des processus résonants, avec une augmentation pour les vitesses décroissantes. La capture vers $H(2p)$ domine légèrement celle vers $H(2s)$ dans ce régime. La capture exo-énergétique vers $H(1s)$, négligeable à basse vitesse, devient dominante au-delà de $v = 1$, c'est-à-dire dans le domaine où les collisions frontales (à petits paramètres d'impact) dominent, voir Fig. (5.2).

La figure (C.1) dans l'appendice C généralise ces résultats à l'ensemble des sous-couches $n\ell$ ($n \leq 8$, $\ell \leq 5$) inclus dans notre base. L'évolution des sections efficaces en vitesse, n et ℓ sont relativement similaires à celles observées dans le cas de cible $H(1s)$.

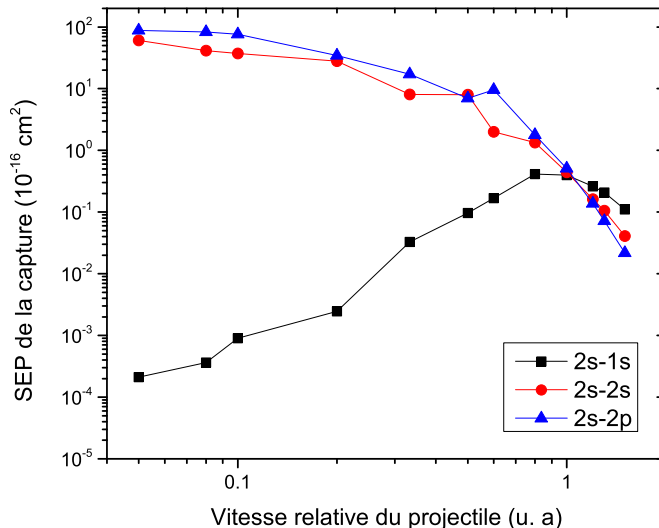


FIGURE 5.21: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(2s) \rightarrow H(n\ell) + H^+$ avec $n\ell = 1s, 2s$ et $2p$. Nos résultats semiclassiques.

5.6.2.2 $H^+ + H(2p)$

Pour la capture à partir de l'état $H(2p)$ (moyenné sur les sous-couches magnétiques), la figure (5.22) montre un comportement résonant pour les deux sous-couches $2s$ et $2p$; par contre, à l'inverse du cas précédent, la capture vers $H(2p)$ domine largement la capture $H(2s)$. Le processus $2p - 1s$ devient non négligeable pour des vitesses $v \approx 1$, sans dominer comme il a été observé dans la figure (5.21). La figure (C.2) dans l'appendice C présente l'ensemble des résultats concernant les sous-couches $n\ell$ ($n \leq 8$, $\ell \leq 5$) inclus dans notre base.

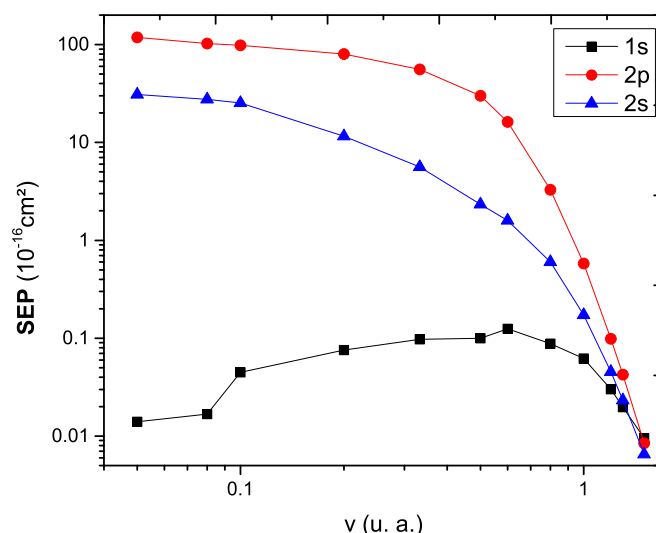


FIGURE 5.22: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(2p) \rightarrow H(n\ell) + H^+$ avec $n\ell=1s, 2s$ et $2p$. Nos résultats semiclassiques.

5.6.3 Cas de la collision $H^+ + H(n = 3)$

5.6.3.1 $H^+ + H(3s)$

La figure (5.23) présente les sections efficaces de capture pour les états finaux de $H(n = 2, 3)$ en fonction de la vitesse d'impact. Les voies de capture résonante vers $n = 3$ domine dans le domaine des basses vitesses considérées, avec une prédominance de la sous-couche $3d$, suivie de la $3p$. La capture vers $H(n = 2)$, négligeable à basse vitesse, domine la capture résonante à grande vitesse, au-delà de $v \approx 0,5$. Ce sont malgré tout les processus

endo-énergétiques $3s - 4\ell$ (notamment $\ell = 0, 1$) qui prédominent à vitesse intermédiaire, voir la figure (C.3) en appendice C. Dans cette dernière, on observe également qu'à haute vitesse, les collisions à petits paramètres d'impact (voir aussi Fig. 5.4) dominent la dynamique de telle sorte que la capture vers les couches $n < 3$ devient la plus probable. Les valeurs des sections efficaces de capture vers des états de n et ℓ élevés augmentent très notablement dans l'ensemble des énergies considérées, tendance que nous retrouverons pour les collisions impliquant une cible excitée en $H(3p)$ et $H(3d)$, voir Fig. (C.4-5).

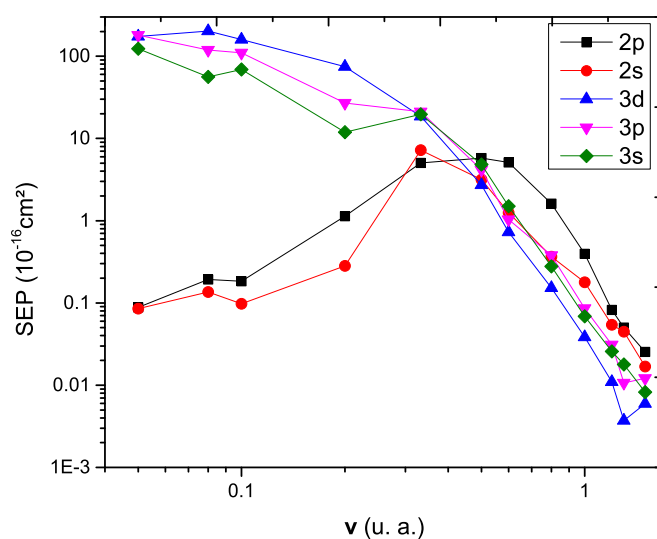


FIGURE 5.23: *Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(3s) \rightarrow H(n\ell) + H^+$ avec $n = 2$ et 3 . Nos résultats semiclassiques.*

5.6.3.2 $H^+ + H(3p)$

On observe dans la figure (5.24) que la capture résonante à partir de l'état excité $H(3p)$ peuple préférentiellement $H(3d)$ à basse vitesse, mais de façon moins marquée que dans le cas de cible initialement excitée $H(3s)$. De nouveau, $H(3s)$ est minoritaire parmi les voies de réaction résonantes, dans tout le domaine de vitesse considéré. Il est intéressant de constater qu'à la vitesse $v \approx v_e = 0,333$ (régime intermédiaire), il y a inversion des peuplements $3d$ et $3p$, phénomène observée similairement dans la figure (5.23). De nouveau, aux grandes vitesses, la capture vers des états moins excités (notamment $H(2p)$) domine les voies de capture résonante. Dans la figure (C.3) en appendice C, les tendances observées

dans les figures (C.1-2) sont à nouveau présentes. Pour les valeurs du nombre quantique ℓ les plus élevées, la convergence des sections efficaces des processus de capture $3p \rightarrow n\ell$ apparaît de façon plus marquée pour $n > 5$. Ce phénomène pourrait être dû au fait que nous n'avons pas pris en compte des états de $\ell > 5$ dans notre base (notamment pour des raisons de temps de calcul extrême que cela aurait impliqué); des tests de convergence devront être réalisés dans ce contexte, notamment si l'étude de cible excitée au-delà de la couche M est considérée dans le futur.

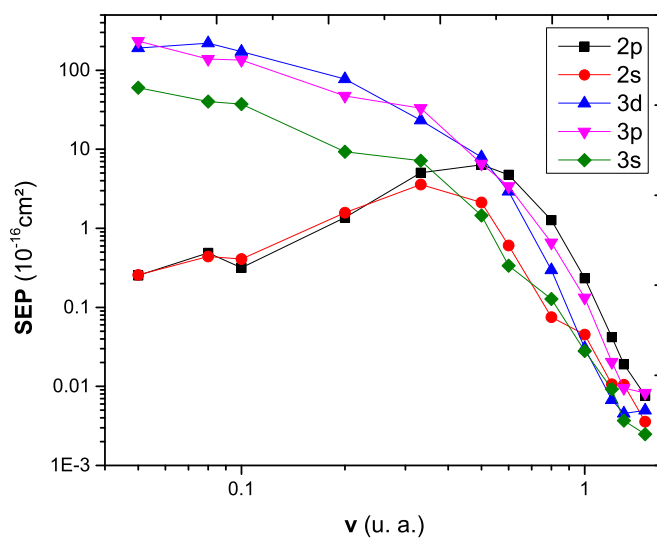


FIGURE 5.24: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(3p) \rightarrow H(n\ell) + H^+$ avec $n = 2$ et 3 . Nos résultats semiclassiques.

5.6.3.3 $H^+ + H(3d)$

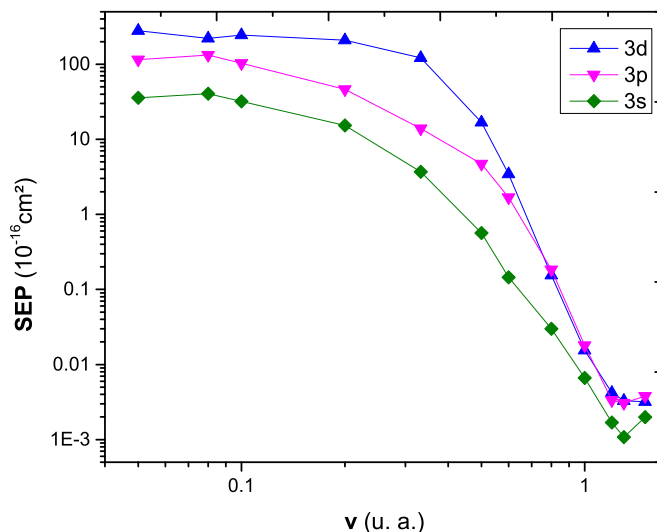


FIGURE 5.25: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(3d) \rightarrow H(3\ell) + H^+$. Nos résultats semiclassiques.

Dans les figures (5.25) et (C.4), la capture à partir de l'état $H(3d)$ est dominée par la transition résonante $3d - 3d$ aux basses vitesses. De nouveau, les transitions vers des états moins excités $n \leq 2$ sont les voies de réaction les plus probables dans le régime des collisions "frontales", à faible valeur du paramètre d'impact. qui domine les transitions $3d - 3s$, $3d - 3p$.

De façon générale, les résultats présentés dans cette section montre qu'aux basses vitesses la capture à partir d'une cible $H(n)$ est dominée par le processus résonant, favorisant la sous-couche de ℓ le plus élevé ($\ell = n - 1$). Aux plus hautes vitesses, la capture vers les états les plus liés est favorisée mais la sélectivité de la capture est moindre, avec des sections efficaces peu différenciées pour des valeurs de n et ℓ élevées, notamment en raison des faibles gaps d'énergie qu'impliquent ces processus. Cette tendance devrait amener une signature spectroscopique riche mais complexe à analyser lors de diagnostic de plasma.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Tout au long de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la capture électronique induite au cours de collisions entre un proton et l'atome d'hydrogène dans un état excité, $H^+ + H(n\ell)$, dans un large domaine d'énergie d'impact couvrant trois ordres de grandeur, de 0,1 à 100 keV/u. Afin de modéliser les processus électroniques ayant lieu dans ces collisions, nous avons utilisé deux approches théoriques non-perturbatives : l'approche classique CTMC et une approche semiclassique (SCAOCC) basée sur des développements en bases d'orbitales atomiques centrées sur les deux partenaires de la collision. Concernant l'approche classique, le code CTMC que nous avons rédigé en langage Fortran 90 est général et peut être utilisé pour des systèmes de collision impliquant un ion chargé et l'atome d'hydrogène dans un état excité quelconque, au-delà des conditions de collision utilisées dans notre travail. Le code est également parallélisé et structuré de telle sorte qu'un futur stagiaire puisse l'utiliser, voire étendre son domaine d'application, à des nouvelles études de collisions atomiques. Quant à l'approche semiclassique, le calcul des sections efficaces a été réalisé à l'aide d'un code développé dans l'équipe du LCPMR. Ma tâche principale était la sélection de bases d'orbitales atomiques et l'étude de leur convergence pour la prédiction de sections efficaces fiables. La construction et définition de la base d'étude ont fait l'objet d'une étape complexe et cruciale de mon projet ; en effet, notre objectif était l'étude de la capture électronique à partir d'états excités de l'hydrogène qui oblige l'inclusion d'états atomiques de nombreuses couches excitées et donc de nombres quantiques ℓ élevés. La tâche a donc été complexe, même en considérant

des cibles excitées $H(n = 3)$ pour lesquelles la dynamique collisionnelle peut prendre plus d'un mois de calcul pour chaque vitesse considérée. Pour le cas $H(n = 3)$, il faut en effet effectuer des calculs de sections efficaces pour neuf (n^2) états initiaux de telle sorte que la tâche pourrait devenir extrêmement demandeuse en ressources informatiques (CPU et mémoire) pour des cibles excitées initialement dans des niveaux plus élevés.

Notre travail était donc d'exploiter ces codes pour comparer les résultats issus des deux méthodes, CTMC et SCAOCC. Nous avons également comparé nos résultats avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles dans la littérature et discuté les différences observées. L'ensemble de ces données nous a permis de discuter de lois d'échelle empiriques permettant de prédire simplement en fonction de n et de n' les valeurs de sections efficaces du processus de capture $H^+ + H(n) \rightarrow H(n') + H^+$. Le comportement de sections efficaces de capture au niveau des sous-couches ($n\ell$ et $n'\ell'$) est complexe et ne peut pas être modélisée simplement malgré quelques caractéristiques générales.

Nous avons donc prédit pour la première fois une série de sections efficaces totales et partielles⁴ pour un grand nombre de voies de capture induite dans les collisions $H^+ + H^*$ dans une très large gamme d'énergie d'impact. Les résultats provenant d'un traitement semiclassique non-perturbatif ont été testés quant à leur convergence, au moins pour les cinq premières couches peuplées par capture électronique. Ce travail a permis de créer un ensemble cohérent de données exploitables [87] pour la modélisation et le diagnostic (spectroscopique) de systèmes complexes dans lesquels ces collisions sont d'importance. La première application concerne la physique des plasmas de fusion à confinement magnétique, pour laquelle, entre autres, l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (Vienne) cherche à collecter et synthétiser des résultats concernant les processus élémentaires ayant lieu dans ces milieux extrêmes.

Les perspectives de notre travail sont multiples et concernent à la fois les parties scientifiques et méthodologiques de l'activité de l'équipe d'accueil. Le premier projet concerne l'extension de nos calculs pour des cibles excitées dans des niveaux plus élevés ($n > 3$). Comme déjà indiqué, c'est un véritable défi et demande une utilisation de bases d'étude de dimension très élevée (grand nombre d'états pour garantir la description de voies de

4. Les sections état-à-état sont aussi disponibles mais n'ont pas été présentés dans le cadre de cette thèse.

capture de plus en plus nombreuses), notamment en incluant des moments cinétiques supérieurs à ceux utilisés dans notre travail, c'est-à-dire $\ell > 5$. Ces points impliquent des perspectives plus techniques :

- optimisation du programme, en structure, algorithme de calcul des éléments de matrice, parallélisation, ... ;
- optimisation des bases de fonctions gaussiennes pour l'obtention d'orbitales atomiques. Cette tâche est en fait beaucoup plus complexe que la précédente et doit être traitée prioritairement.

Deux projets d'extension de notre travail concernent l'étude des processus électroniques (capture principalement) au cours de collisions impliquant (i) l'atome d'hélium (excité) comme cible et (ii) des projectiles multi-chargés. Ces deux cas posent des difficultés supérieures à celles rencontrées dans mon travail mais sont des extensions naturelles de celui-ci, l'hélium étant un produit de la fusion, les ions multi-chargés d'éléments légers provenant des impuretés existants dans les plasmas tokamak. Le premier cas impose des calculs à deux électrons pris en compte dans notre code mais beaucoup plus lourds en temps d'exécution et en ressources mémoire, le second imposant la prise en compte d'états très excités majoritairement peuplés en raison de la différence de charge entre la cible et le projectile.

Il est intéressant d'observer l'intérêt que suscite la modélisation des processus électroniques des collisions ion-atome pour leur applications en physique des plasmas et dans un domaine très appliqué de celle-ci. A côté de la production de sections efficaces pour la modélisation de ces systèmes, ces travaux auront aussi à coup sûr un intérêt au niveau le plus fondamental puisqu'ils touchent l'étude de la dynamique ultra-rapide de ces systèmes quantiques à N-corps encore peu étudiés jusqu'à maintenant.

ANNEXE A

SYSTÈME D'UNITÉS ATOMIQUES

Le système des unités atomiques, qui prend l'hydrogène comme référence, est adopté en physique atomique et en chimie théorique. L'adoption de ce système d'unités permet de simplifier la forme des équations de la mécanique quantique. Nous rappelons dans le tableau ci-dessous les facteurs de conversion entre le système d'unités (u.a.) et le système international d'unités (S.I.),

Grandeurs définissant le système d'unités atomiques

Grandeur	Nom	Quantité physique	Valeur
Moment angulaire	\hbar	Constante de Planck divisée par 2π	$1,05459 \times 10^{-34} J.s$
Masse	m_e	Masse de l'électron	$9,10953 \times 10^{-31} kg$
Charge	e	Valeur absolue de la charge de l'électron	$1,60219 \times 10^{-19} C$
Permittivité	$4\pi\epsilon_0$	Permittivité du vide $\times 4\pi$	$8,85419 \times 10^{-12} F.m^{-1}$

Unité de longueur : rayon de la première orbite de Bohr dans l'atome d'hydrogène

$$a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529177 \text{ \AA}$$

Unité de vitesse : vitesse d'un électron sur la première orbite de Bohr $v_e = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar} =$

$$\alpha c = 2,18769 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1} \text{ (}\alpha \text{ constante de structure fine)}$$

Unité de temps : temps mis par un électron sur la première orbite de Bohr pour parcourir la distance équivalente au rayon de Bohr $a_0/v_e = 2,41889 \cdot 10^{-17} \text{ s}$

Unité d'énergie : double de l'énergie d'ionisation de l'hydrogène $E_0 = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 4,35981 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

Relation utilisée en physique des collisions ion-atome

$$E_{keV.u^{-1}} \approx 25 v_{ua}^2 \tag{A.1}$$

où $E_{keV.u^{-1}}$ est l'énergie cinétique d'un projectile, exprimée en keV par unité de masse atomique, et v_{ua} la vitesse associée, exprimée en unités atomiques.

ANNEXE B

RÉSOLUTION NUMÉRIQUE D'UN SYSTÈME D'ÉQUATIONS COUPLÉES

Le système d'équations couplées établi dans le deuxième chapitre n'a pas de solution analytique, d'où la nécessité de faire recours aux méthodes d'analyse numérique pour pouvoir l'intégrer. D'abord il faut classer mathématiquement le problème à résoudre, celui-ci se place dans le cadre de la théorie des équations différentielles ordinaires linéaires, nous allons montrer étape par étape la méthode de résolution numérique.

B.1 Les équations différentielles linéaires ordinaires

Une équation différentielle ordinaire(EDO) d'ordre n s'écrit sous la forme

$$f(t, u, u', \dots, u^{(n)}) = 0 \tag{B.1}$$

où, u est une fonction inconnue de variable t à valeurs dans \mathbb{R}^n , et $u', \dots, u^{(n)}$ désignent les dérivées successives de u , et f est une fonction donnée. En particulier, une équation différentielle linéaire ordinaire prend la forme suivante

$$a_0(t)u(t) + a_1(t)u'(t) + \dots + a_n(t)u^{(n)}(t) + b(t) = 0. \tag{B.2}$$

Si les fonctions a_n ne dépendent pas du t , on dit que l'EDO est à coefficients constants l'EDO à coefficients variables, et si $b(t)$ ne dépendent pas de t , l'EDO est dite autonome.

B.2 Le système différentiel linéaire

Un système différentiel linéaire d'ordre k à EDO de premier ordre est un système d'équations différentielles linéaires couplées de la forme

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{u}_1 = f_1(t, u_1, u_2, \dots, u_k) \\ \dot{u}_2 = f_2(t, u_1, u_2, \dots, u_k) \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dot{u}_k = f_k(t, u_1, u_2, \dots, u_k) \end{array} \right. \quad (\text{B.3})$$

Dans notre cas, le système (2.15) est composé de 12 équations couplées qu'il faut intégrer.

B.3 Résolution numérique

Les fonctions à calculer numériquement sont toutes des fonctions à une seule variable t . On considère que le temps $t \in [t_{min}, t_{max}]$, une EDO de premier ordre à une condition initiale s'écrit

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt}u(t) = f(t, u(t)) \quad \forall t \in [t_{min}, t_{max}] \\ u(t_{min}) = u_0, \end{array} \right. \quad (\text{B.4})$$

l'équation (B.1) est appelée problème de Cauchy où la condition initiale u_0 est connu. La solution exacte de cette équation dans l'intervalle $[t_{min}, t_{max}]$ s'écrit

$$u(t) = u(t_{min}) + \int_{t_{min}}^{t_{max}} f(t, u(t)) dt, \quad (\text{B.5})$$

ou

$$u(t) = u(t_{min}) + I. \quad (\text{B.6})$$

Dans le cas où on ne peut pas trouver l'intégrale I analytiquement, on fait appel à l'analyse numérique, pour résoudre le problème de Cauchy (B.4). Puisque nous sommes intéressés à l'approximation numérique, il est nécessaire de discrétiser l'intervalle $[t_{min}, t_{max}]$

$$t_i = t_{min} + ih, \quad i = 0, 1, \dots, N \quad \text{et} \quad h = \frac{t_{max} - t_{min}}{N} \quad (\text{B.7})$$

B.3.1 Méthodes d'Euler

La méthode d'Euler est basée sur le développement de Taylor au voisinage du point t_i de la fonction inconnue u , d'où on peut approximer la dérivée première $u'(t_i)$ par un schéma explicite

$$u'(t_{i+1}) \simeq \frac{u(t_{i+1}) - u(t_i)}{t_{i+1} - t_i} \quad (\text{B.8})$$

d'où le schéma d'intégration connu sous le nom de la méthode d'Euler explicite

$$u(t_{i+1}) = u(t_i) + (t_{i+1} - t_i)f(t_i, u(t_i)). \quad (\text{B.9})$$

Ou encore par un schéma implicite

$$u'(t_i) \simeq \frac{u(t_{i+1}) - u(t_i)}{t_{i+1} - t_i}, \quad (\text{B.10})$$

qui conduit à

$$u(t_{i+1}) = u(t_i) + (t_{i+1} - t_i)f(t_{i+1}, u(t_{i+1})). \quad (\text{B.11})$$

Cette dernière n'est pas beaucoup utilisée car f dépend de la solution qu'on cherche. D'après le développement de Taylor l'erreur locale de la présente méthode est de l'ordre $\mathcal{O}(h^2)$. La méthode d'Euler est simple mais l'erreur induite peut être assez élevée si le pas choisi est trop grand.

B.3.2 Méthodes Runge-Kutta

Les méthodes de type Runge-Kutta sont connues par leur précision dépendant de l'ordre de la méthode. La famille des méthodes explicites de type Runge-Kutta d'ordre s est

généralisée par la relation,

$$u(t_{i+1}) = u(t_i) + h \sum_{i=1}^s b_i k_i \quad (\text{B.12})$$

où

$$\begin{aligned} k_1 &= f(t_i, u_i) \\ k_2 &= f(t_i + c_2 h, u_i + h(a_{21} k_1)) \\ k_3 &= f(t_i + c_3 h, u_i + h(a_{31} k_1 + a_{32} k_2)) \\ k_4 &= f(t_i + c_4 h, u_i + h(a_{41} k_1 + a_{42} k_2 + a_{43} k_3)) \\ &\cdot \\ &\cdot \\ &\cdot \\ k_s &= f(t_i + c_s h, u_i + h(a_{s1} k_1 + a_{s2} k_2 + \dots + a_{s,(s-1)} k_{s-1})), \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

et les constantes c_i , b_i et a_{ij} sont données par le tableau de Butcher ci-dessous,

0					
c_2	a_{21}				
c_3	a_{31}	a_{32}			
·	·		·		
·	·			·	
c_s	a_{s1}	a_{s2}	...	$a_{s,s-1}$	
	b_1	b_2	...	b_{s-1}	b_s

Un schéma de type Runge-Kutta est dit consistant si

$$\sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} = c_i \quad \text{pour } i = 2, \dots, s. \quad (\text{B.14})$$

Par exemple le tableau de la méthode classique Runge-Kutta d'ordre 4 (RK4) est

0				
1/2	1/2			
1/2	0	1/2		
1	0	0	1	
	1/6	2/6	2/6	1/6

D'après le tableau ci-dessus, nous pouvons déduire que la méthode RK4 est consistente. Les schémas consistents sont inconditionnellement stable, c'est à dire que le schéma d'intégration est stable quelque soit le pas d'intégration. En général l'erreur local pour les méthodes de type Runge-kutta est de l'ordre h^{s+1} , avec s est l'ordre de la méthode. Pour un système d'équations couplées, il faut simplement appliquer le schéma Runge-Kutta pour chaque équation du système.

B.4 Pas adaptative et contrôle de précision

Pour certains problèmes physiques, le calcul avec un pas fixe suffit quand la fonction f ne varie pas rapidement. Par contre dans d'autres problèmes physiques comme notre cas, quand l'ion projectile s'approche à la cible, la variation de f devient grande. Si on prend un pas très petit pour avoir une précision acceptable, le temps de calcul serait énorme plus le cumul des erreurs arrondies. L'idée maitresse pour sauter ce problème est d'adapter le pas h selon le mouvement de la particule (Dans notre problème collisionnel, dans la zone de collision l'électron peut faire des mouvements brusques et violents par contre les noyaux font des trajectoire facile à intégrer avec un pas fixe).

Une façon de garantir la solution de (B.4) avec une précision souhaitée Δ_0 qui correspond à un pas optimal h_0 . Cela consiste à résoudre le problème deux fois à l'aide d'un pas test h et $\frac{h}{2}$ technique de doublement du pas [70]. Dans la présente étude pour le choix d'un pas optimal permettant d'avoir une telle précision souhaitée, la subroutine ODEINT se base sur la méthode Cash-Karp, celle-ci est plus efficace en termes de calcul que la méthode de Runge Kutta 4 classique. Celle-ci permet d'évaluer l'erreur Δ liée à un pas h . Pour ce

faire, elle utilise deux schémas de type Runge-Kutta 4 et 5 dont l'erreur estimée s'écrit

$$\Delta = u(t_{i+1}) - u^*(t_{i+1}) \quad (\text{B.15})$$

$u(t_{i+1})$ est la solution approchée par la méthode Runge-Kutta d'ordre 5, $u^*(t_{i+1})$ est celle approchée par la méthode Runge-Kutta d'ordre 4. Comme des paramètres donnés, la précision souhaité Δ_0 , le pas initial h_1 qui correspond à la précision Δ_1 . Le pas optimal h_0 , qui correspond à la précision Δ_0 est donnée par

$$h_0 = h_1 \left| \frac{\Delta_0}{\Delta_1} \right|^{1/5} \quad (\text{B.16})$$

Quant au contrôle de la précision, l'erreur Δ est comparée avec l'erreur souhaitée Δ_0 . Si l'erreur Δ est plus grand que l'erreur souhaitée Δ_0 (Pour plus de détails, voir Numerical Recipes 1997). La méthode de Cash-Karp utilise deux schémas Runge-Kutta; RK4 et RK5, nous rappelons le tableau de Butcher pour la méthode Cash-Karp

0						
1/5	1/5					
3/10	3/40	9/40				
3/5	3/10	-9/10	6/5			
1	-11/54	5/2	-70/27	35/27		
7/8	1631/55296	175/512	575/13824	44275/110592	253/4096	
	37/378	0	250/621	125/594	0	512/1771
	2825/27648	0	18575/48384	13525/55296	277/14336	1/4

ANNEXE C

SECTIONS EFFICACES DE CAPTURE RÉSOLUE EN N ET ℓ

Nous présentons ci-dessous les sections efficace de capture résolue en n et ℓ obtenues dans notre approche semiclassique.

C.1 Cas des collisions : $H^+ + H(2s) \rightarrow H(n\ell) + H^+$

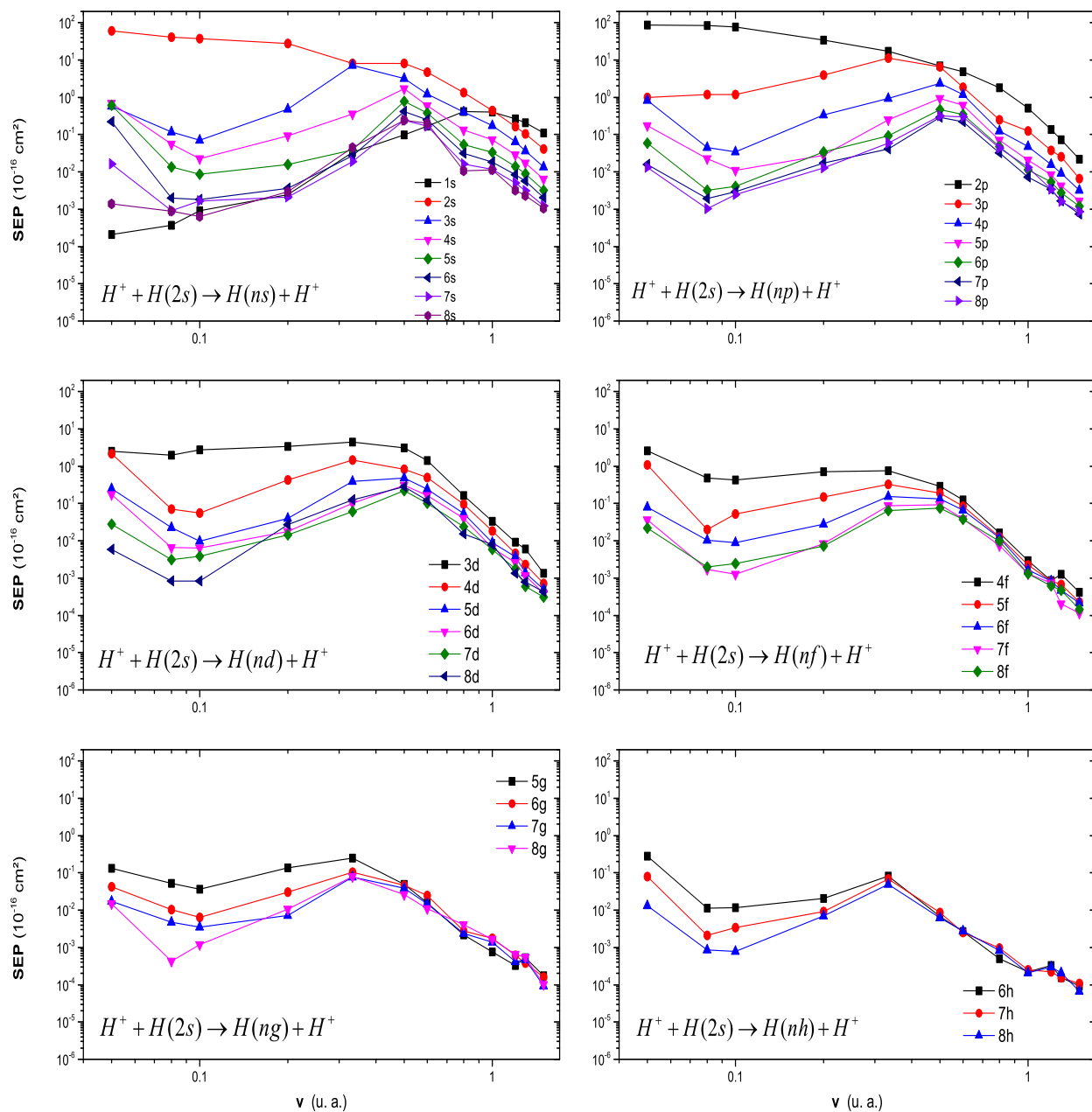


FIGURE C.1: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(2s) \rightarrow H(n\ell) + H^+$. Nos résultats semiclassiques.

C.2 Cas des collisions : $H^+ + H(2p) \rightarrow H(n\ell) + H^+$

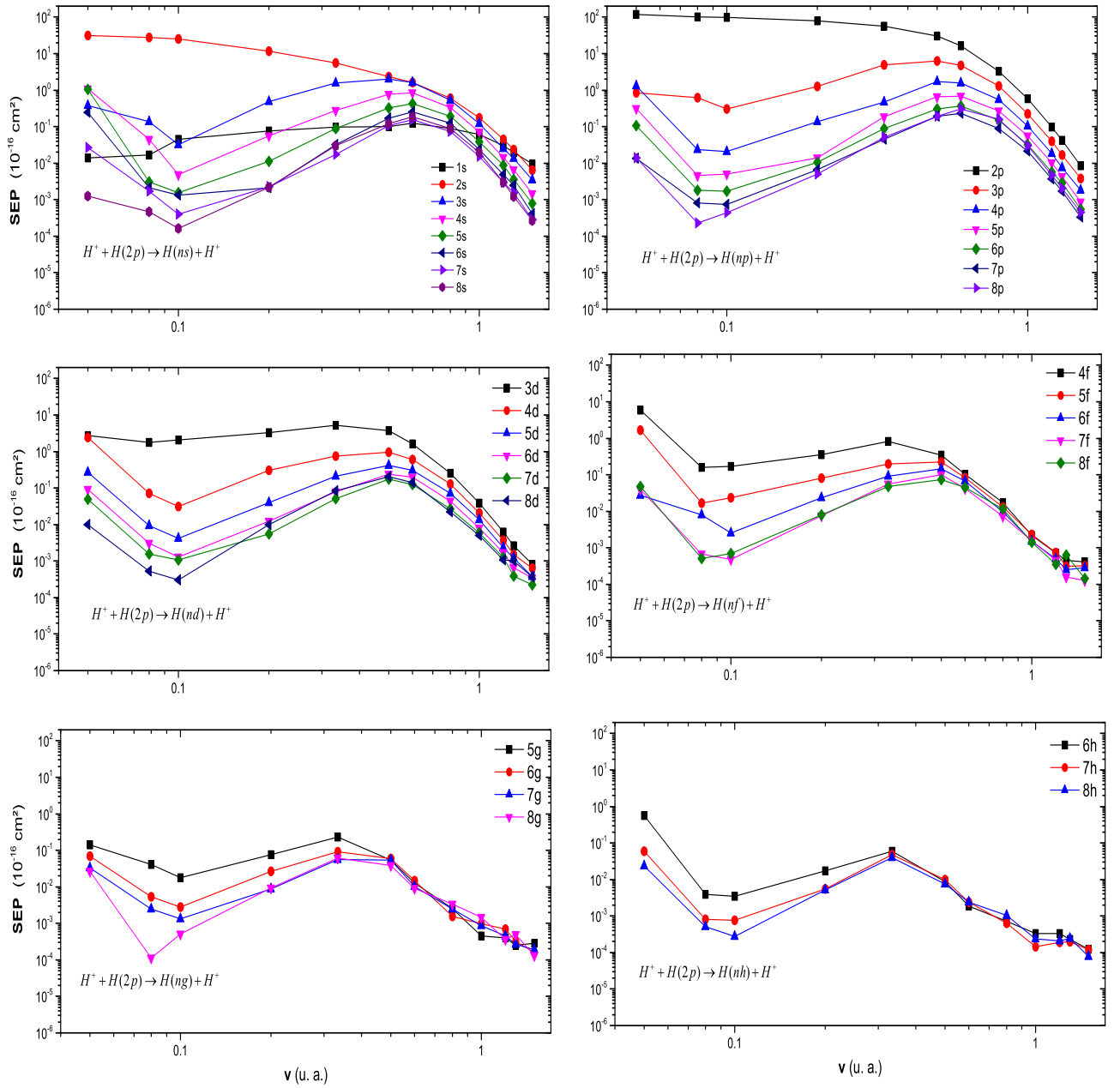


FIGURE C.2: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(2p) \rightarrow H(n\ell) + H^+$. Nos résultats semiclassiques.

C.3 Cas des collisions : $H^+ + H(3s) \rightarrow H(n\ell) + H^+$

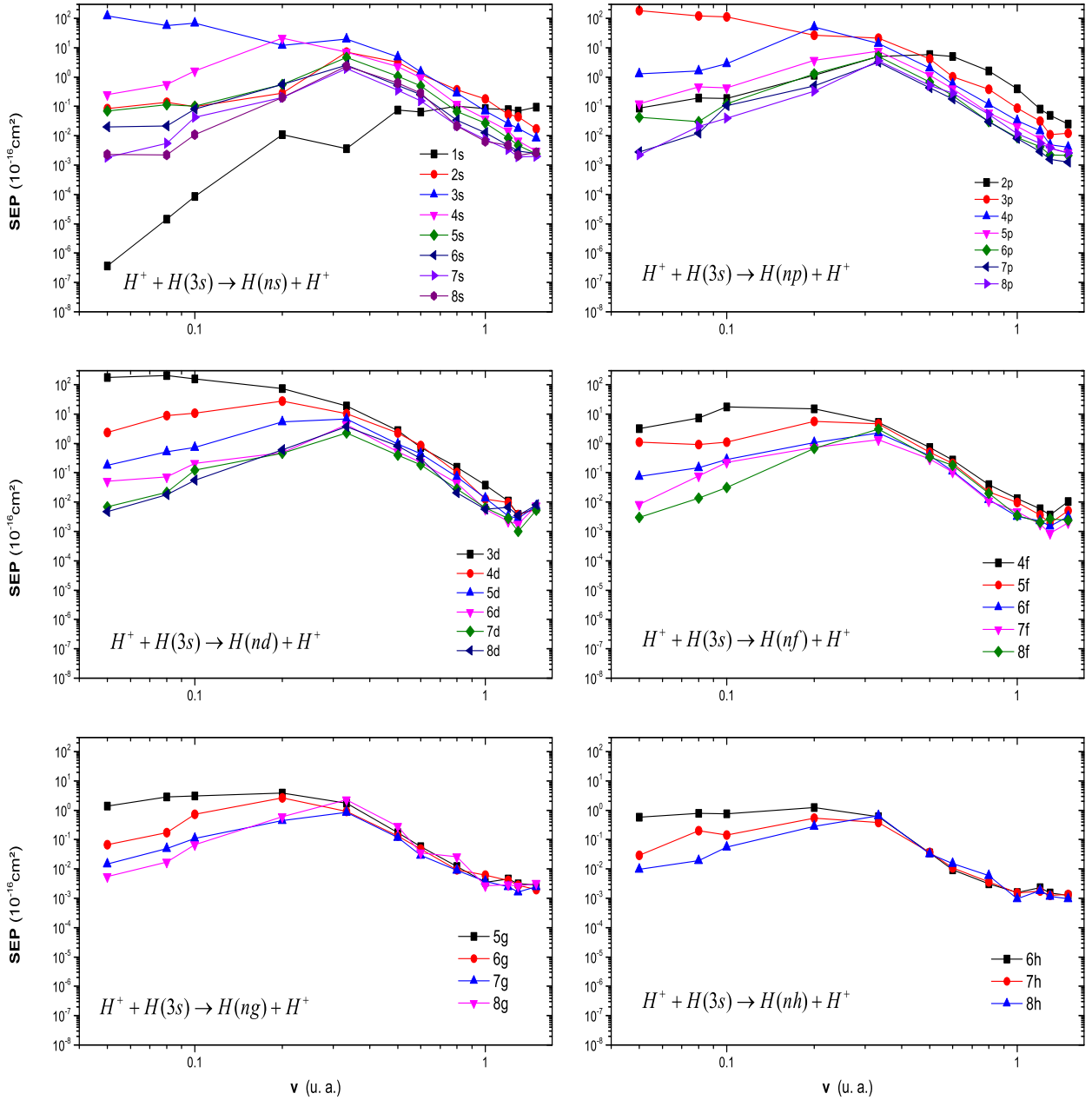


FIGURE C.3: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(3s) \rightarrow H(n\ell) + H^+$. Nos résultats semiclassiques.

C.4 Cas des collisions : $H^+ + H(3p) \rightarrow H(n\ell) + H^+$

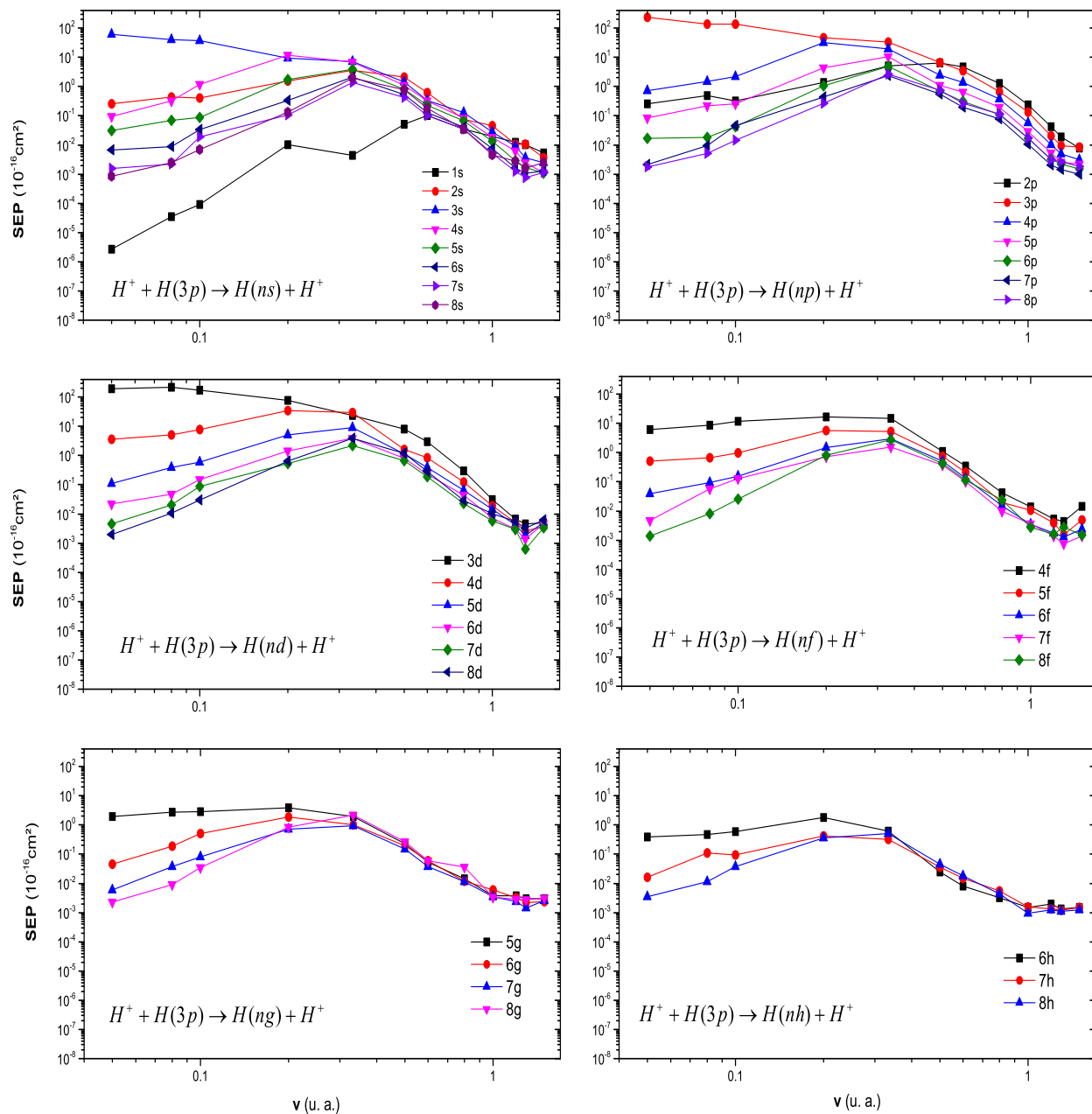


FIGURE C.4: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(3p) \rightarrow H(n\ell) + H^+$. Nos résultats semiclassiques.

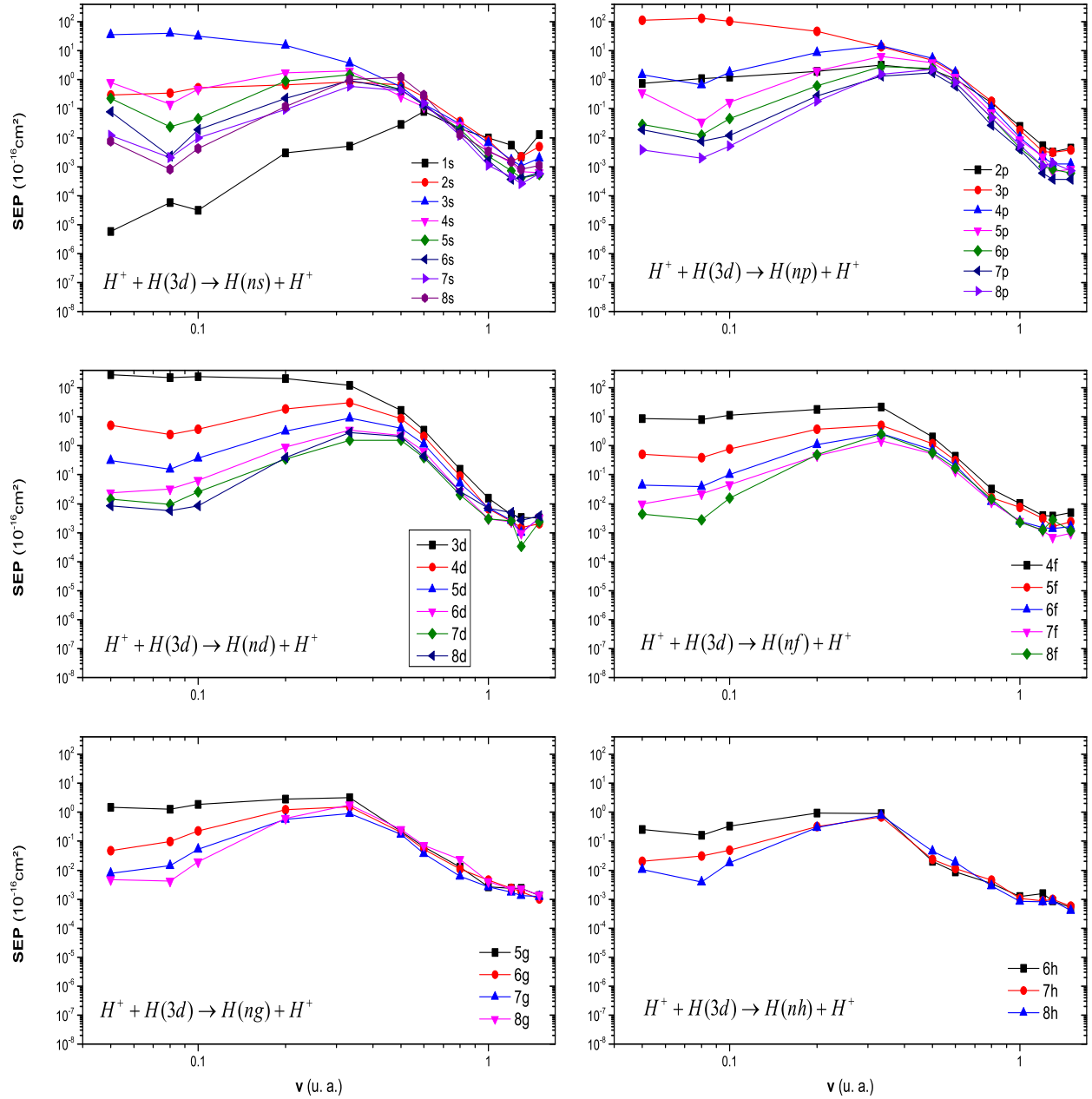
C.5 Cas des collisions : $H^+ + H(3d) \rightarrow H(n\ell) + H^+$ 

FIGURE C.5: Sections efficaces partielles en fonction de la vitesse pour la capture $H^+ + H(3d) \rightarrow H(n\ell) + H^+$. Nos résultats semiclassiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Fujimoto R, Mitsuda K, McCammon D, Takei Y, Bauer M, Ishisaki Y, Porter F S, Yamaguchi H, Hayashida K and Yamasaki N Y 2007 *Publications of the Astronomical Society of Japan* **59** S133–S140
- [2] Reynolds D, Serafin W, Faller D, Wall D, Abbas A, Dvorak A, Austen K and Stevens R 1988 *Journal of Biological Chemistry* **263** 12783–12791
- [3] Lekadir H, Abbas I, Champion C, Fojón O, Rivarola R and Hanssen J 2009 *Physical Review A* **79** 062710
- [4] Joachain C J, Kylstra N J and Potvliege R M 2012 *Atoms in intense laser fields* (Cambridge University Press)
- [5] Asakura N, Shinya K, Tobita K, Hoshino K, Shimizu K, Utoh H, Someya Y, Nakamura M, Ohno N, Kobayashi M *et al.* 2013 *Fusion Science and Technology* **63** 70–75
- [6] Ikeda K 2009 *Nuclear Fusion* **50** 014002
- [7] Igenbergs K, Schweinzer J and Aumayr F 2009 *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **42** 235206
- [8] Anderson H, von Hellermann M, Hoekstra R, Horton L, Howman A, Konig R, Martin R, Olson R and Summers H 2000 *Plasma Physics and Controlled Fusion* **42** 781

-
- [9] Hutchinson I 2001 *Plasma physics and controlled fusion* **44** 71
- [10] Henderson G 1923 *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **102** 496–506
- [11] Rutherford E 1924 *The Scientific Monthly* **18** 337–353
- [12] Thomas L H 1927 *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **114** 561–576
- [13] Oppenheimer J R 1928 *Physical review* **31** 349
- [14] Brinkman H and Kramers H 1930 Zur theorie der einfangung von elektronen durch α -teilchen *Proc. K. Ned. Akad. Wet* vol 33 p 973
- [15] Drisko R M 1955 Ph.D. thesis Carnegie Institute of Technology
- [16] Dettmann K and Leibfried G 1968 *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **210** 43–59
- [17] Dettmann K and Leibfried G 1969 *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **218** 1–24
- [18] Shakeshaft R 1974 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **7** 1059
- [19] Kramer P J 1972 *Physical Review A* **6** 2125
- [20] McDowell M 1961 Electron capture in fast collisions. i. capture by fast protons in atomic hydrogen *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* vol 264 (The Royal Society) pp 277–288
- [21] Bransden B and Cheshire I 1963 *Proceedings of the Physical Society* **81** 820
- [22] Briggs J 1977 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **10** 3075
- [23] Cheshire I 1964 *Proceedings of the Physical Society* **84** 89
- [24] Shakeshaft R 1974 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **7** 1734
- [25] Belkic D and Gayet R 1977 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **10** 1923

-
- [26] Belkic D and McCarroll R 1977 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **10** 1933
- [27] Belkic D and Gayet R 1977 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **10** 1911
- [28] Rivarola R and Miraglia J 1982 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **15** 2221
- [29] Belkić D, Gayet R and Salin A 1979 *Physics Reports* **56** 279–369
- [30] Mott N F, Massey H S W *et al.* 1965 *The theory of atomic collisions* vol 35 (Clarendon Press Oxford)
- [31] Bates D, Massey H and Stewart A 1953 Inelastic collisions between atoms. i. general theoretical considerations *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* vol 216 (The Royal Society) pp 437–458
- [32] Hunter G and Kuriyan M 1977 Proton collisions with hydrogen atoms at low energies : quantum theory and integrated cross-sections *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* vol 353 (The Royal Society) pp 575–588
- [33] Bates D and Boyd A H 1962 *Proceedings of the Physical Society* **80** 1301
- [34] Smirnov B 1971 *JETP* **32** 670
- [35] Janev R, Joachain C and Nedeljkovic N 1984 *Physical Review A* **29** 2463
- [36] Ryufuku H, Sasaki K and Watanabe T 1980 *Physical Review A* **21** 745–750
- [37] Niehaus A 1986 *Journal of Physics B - Atomic, Molecular and Optical Physics* **19** 2925–2937
- [38] Gallaher D and Wilets L 1968 *Physical Review* **169** 139
- [39] Shakeshaft R 1976 *Physical Review A* **14** 1626
- [40] Lin C, TG W and Fritsch W 1982 *Physical Review A* **25** 2395–2398

-
- [41] Abrines R and Percival I C 1966 *Proceedings of the Physical Society* **88** 861
- [42] Abrines R and Percival I C 1966 *Proceedings of the Physical Society* **88** 873
- [43] Hirschfelder J, Eyring H and Topley B 1936 *The Journal of Chemical Physics* **4** 170
- [44] Karplus M, Porter R N and Sharma R D 1965 *The Journal of Chemical Physics* **43** 3259–3287
- [45] Percival I C and Richards D The Theory of Collisions between Charged Particles and Highly Excited Atoms ed Bederson D R B and Benjamin (Academic Press) pp 1–82
- [46] Olson R and Salop A 1977 *Physical Review A* **16** 531–541
- [47] Cohen J 1982 *Physical Review A* **26** 3008–3010
- [48] Reinhold C O and Falcón C A 1986 *Physical Review A* **33** 3859–3866
- [49] Bettini A 2016 *A Course in Classical Physics 1—Mechanics* (Springer)
- [50] Becker R L and MacKellar A D 1979 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **12** L345
- [51] Becker R L and MacKellar A D 1984 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **17** 3923
- [52] Landau L D and Lifshitz E M 1969 *Statistical Physics : V. 5 : Course of Theoretical Physics* (Pergamon press)
- [53] Hardie D J W and Olson R E 1983 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **16** 1983
- [54] Otranto S, Olson R E and Beiersdorfer P 2006 *Physical Review A* **73** 022723
- [55] Jorge A, Errea L F, Illescas C, Méndez L and Suárez J 2013 *Physica Scripta* **2013** 014032
- [56] Otranto S, Hoekstra R and Olson R E 2014 *Phys. Rev. A* **89**(2) 022705

-
- [57] Jorge A, Errea L F, Illescas C and Méndez L 2014 *The European Physical Journal D* **68** 1–11
- [58] Cariatore N D, Otranto S and Olson R E 2015 *Physical Review A* **91** 042709
- [59] De Broglie L 1930 *An introduction to the study of wave mechanics* (Methuen and Co. Ltd)
- [60] Bates D and McCarroll R 1958 Electron capture in slow collisions *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* vol 245 (The Royal Society) pp 175–183
- [61] McCarroll R 1982 Charge exchange and ionization in ion-atom collisions *Atomic and Molecular Collision Theory* (Springer) pp 165–231
- [62] Bransden B H and McDowell M 1992 *Charge exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions* (Oxford : Clarendon Press)
- [63] Fritsch W and Lin C D 1991 *Physics Reports* **202** 1–97
- [64] Stolterfoht N, DuBois R and Rivarola R 1996
- [65] Reading J and Ford A 1979 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **12** 1367
- [66] Sisourat N, Pilskog I and Dubois A 2011 *Physical Review A* **84** 052722
- [67] Ibaaz A, Esteban Hernandez R, Dubois A and Sisourat N 2016 *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **49** 085202
- [68] Sisourat N 2008 *Etude théorique de phénomènes d'interférences au cours de collisions atomiques et moléculaires* Ph.D. thesis Paris 6
- [69] Shampine L and Gordon M 1975 *Computer Solution of Ordinary Differential Equations : the Initial Value Problem* (Freeman, San Fransisco)
- [70] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T and Flannery B P 1997 *Numerical Recipes in Fortran 77 and Fortran 90 : Source Code for Recipes and Example Programs* (Cambridge University Press Cambridge)

-
- [71] Barnett C, Center C F A D, Hunter H, Kirkpatrick M and Phaneuf R 1990 *ORNL* **6086** V1
- [72] Kaganovich I D, Shnidman A, Mebane H and Davidson R C 2009 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **606** 196–204
- [73] Bransden B H and Joachain C J 2003 *Physics of atoms and molecules* (Pearson Education India)
- [74] Bohr N and Lindhard J 1954 *Kongelige Danske Videnskabernes Selskab : Matematisk-Fysiske Meddelelser* **28** 7
- [75] Atomic data and analysis structure <http://open.adas.ac.uk/>
- [76] Janev R K, Reiter D and Samm U 2003 *Collision processes in low-temperature hydrogen plasmas* (Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek)
- [77] Bates D and Reid R 1969 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **2** 851
- [78] Malaviya V 1970 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **3** 1492
- [79] Abrines R and Percival I C 1966 *Proceedings of the Physical Society* **88** 861
- [80] Olson R 1980 *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **13** 483
- [81] Jackson J D and Schiff H 1953 *Physical Review* **89** 359
- [82] May R M 1964 *Physical Review* **136** A669
- [83] Tolstikhina I Y and Kato D 2010 *Phys. Rev. A* **82**(3) 032707
- [84] Bayfield J E 1969 *Physical Review* **185** 105
- [85] Wittkower A, Ryding G and Gilbody H 1966 *Proceedings of the Physical Society* **89** 541
- [86] Band Y B 1973 *Physical Review A* **8** 2857
- [87] Taoutioui A, Dubois A, Sisourat N and Makhoute A 2018 *Plasma Physics and Controlled Fusion* **to be submitted**