



HAL
open science

Etudes en structures électroniques par collisions (e,2e) asymétriques

Claude Dal Cappello

► **To cite this version:**

Claude Dal Cappello. Etudes en structures électroniques par collisions (e,2e) asymétriques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1986. Français. NNT : 1986METZ008S . tel-01775699

HAL Id: tel-01775699

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775699v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

TABLE DES MATIERES

<i>I INTRODUCTION</i>	1
<i>II ASPECTS FONDAMENTAUX</i>	9
1 <i>Elements de théorie des collisions</i>	10
2 <i>Sections efficaces différentielles</i>	17
3 <i>Approximation de Born</i>	19
4 <i>Concept de force d'oscillateur généralisée et règles de somme</i>	24
<i>III APPLICATIONS AUX COLLISIONS IONISANTES</i>	28
1 <i>Profil Compton : généralités</i>	28
2 <i>Modèles utilisés pour le calcul de sections efficaces en coïncidences</i>	30
3 <i>Modèle élaboré à partir d'un développement en perturbation</i>	36
<i>IV DISCUSSION DU PROBLEME DE L'HYDROGENE ATOMIQUE</i>	44
1 <i>Applications spécifiques au traitement proposé</i>	44
2 <i>Discussion des résultats des différents modèles</i>	52
<i>V APPLICATIONS A L'ETUDE DE L'IONISATION DE L'HELIUM</i>	56
1 <i>Analyse des résultats expérimentaux</i>	56
2 <i>Résultats de calculs relatifs aux différents modèles</i>	57
3 <i>Etude détaillée du modèle proposé</i>	59
4 <i>Comparaison avec les résultats expérimentaux</i>	68
<i>VI APPLICATIONS A L'ETUDE DE L'IONISATION DES COUCHES EXTERNES DE GAZ RARES</i>	120
1 <i>Couche externe 2p du néon</i>	120
2 <i>Couche externe 3p de l'argon</i>	128

VII APPLICATIONS A L'ETUDE DE L'IONISATION DES COUCHES INTERNES DE GAZ RARES	132
1 Couche interne 2s du néon	132
2 Couche interne 2p de l'argon	134
VIII CONCLUSION	143
IX ADDITIF	145
1 Nouveaux résultats sur l'hydrogène atomique	145
2 Nouveaux résultats sur l'hélium	148
X RERERENCES	150
XI ANNEXES	156

I - INTRODUCTION

a) L'électron: découverte et utilisation

Découvert dès 1897 par J.J. Thomson [1], l'électron s'est vite avéré un instrument très efficace pour explorer la structure de la matière. Ses caractéristiques particulières, dont celles de faible inertie, expliquent son choix comme projectile dans de nombreuses études collisionnelles. L'électron est aussi la particule de référence en Mécanique Ondulatoire : l'aspect ondulatoire de son comportement, proposé en 1923 par Louis de Broglie [2], est aussitôt reconnu par les expériences de Davisson et Germer [3] sur l'étude de la réflexion des électrons par la surface d'un cristal et par celles de G.P. Thomson [4] sur la transmission des électrons à travers un film mince cristallin.

Dès cette époque, l'électron constitue avec les rayons X, un des puissants moyens d'investigation de la structure des cibles, primitivement pour la détermination de leurs caractéristiques géométriques, ultérieurement pour l'étude de leur structure électronique.

Plusieurs processus sont identifiables lors de collisions entre un électron (ou un photon) avec une cible. Dans un choc élastique, la particule incidente conserve son énergie et se trouve simplement défléchie ou diffusée. Dans un choc inélastique avec transfert d'énergie vers une cible on peut encore distinguer des transitions entre états du spectre discret, nécessitant des dispositifs à haute résolution, et des transitions entre un état du spectre discret et le continuum avec une ou plusieurs éjections d'électrons de la cible.

b) Premières études en structures électroniques

Historiquement, la première contribution importante à l'étude des structures électroniques est due à Barkla [5] qui vérifie en 1905 la formule de J.J. Thomson et découvre l'existence d'une relation de proportionnalité entre la section efficace de diffusion des rayons X par le graphite et le nombre d'électrons de cette cible.

A partir de l'expérience de Barkla, deux voies distinctes se sont développées, l'une par étude des spectres de pertes d'énergie, l'autre par étude de la répartition angulaire des particules diffusées.

Dans le premier cas, Compton en 1923 [6] utilise le spectromètre inventé par Bragg (1912) pour mesurer, d'une manière plus précise que ses prédécesseurs (Eve [7] en 1904 et Gray [8] en 1920), l'accroissement de la longueur d'onde de rayons X inélastiquement diffusés sous angle fixe. Théoriquement interprétée par Du Mond [9] en 1929, l'élargissement par effet Doppler des spectres de pertes d'énergie des photons diffusés inélastiquement à angle fixe conduit au concept fondamental de profil Compton. Cette dernière grandeur est reliée indirectement à la densité initiale d'impulsions (avant collision) de la cible étudiée, d'où son intérêt et son importance. Ce type d'expériences connaît un grand développement au cours de la période 1924-1936, et les résultats expérimentaux confirment les calculs, entre autres pour l'hélium [10,11], avec cependant la réserve d'une importante incertitude de mesures.

Des expériences analogues, qui utilisent pour projectiles un faisceau d'électrons, se sont également développées [12] : Jauncey [13] démontre

théoriquement en 1936 la similitude entre la diffusion inélastique d'électrons rapides et de rayons X. Cependant, pour diverses raisons dont celles de difficultés liées au problème de la diffusion multiple et à la faible précision expérimentale, ces deux techniques sont pratiquement abandonnées, les désaccords entre théories et expériences pour le lithium [14] et le méthane [15] demeurant inexplicables à cette époque. Reprises dès 1960 [16] pour les rayons X, et vers 1967 pour les électrons [17-18] et améliorées par l'utilisation de nouvelles techniques de comptage, ces recherches constituent encore aujourd'hui [19] un puissant moyen d'investigation des structures électroniques gazeuses et solides.

Parallèlement à ces études en pertes d'énergie de la particule diffusée inélastiquement sous angle fixe, Debye [20] et Ehrenfest [21] étudient dès 1915, par enregistrement sur plaque photographique (donc sans discrimination d'énergie), la répartition angulaire de ces mêmes particules (photons ou électrons). Leur objectif principal est alors de déterminer la structure géométrique de cibles moléculaires et solides à l'aide d'un modèle (souvent désigné par "modèle des atomes indépendants") qui consiste à représenter la molécule par une répartition d'atomes isolés, dans leur état fondamental, et placés à leur distance d'équilibre. De telles études ont connu de multiples développements en chimie structurale et en cristallographie, notamment couronnées par le dernier prix Nobel de chimie.

Waller et Hartree [22] établissent une théorie quantique du phénomène pour la diffusion des rayons X (1929). Des résultats similaires sont obtenus par Morse [23] pour les électrons (1932). Leurs théories font

également apparaître l'incidence de la structure électronique des cibles sur la diffusion angulaire. Cependant, et à l'exclusion des travaux sur les atomes, les premières applications dans ce domaine s'avèrent peu concluantes, en raison même de la qualité des fonctions d'onde disponibles à cette époque [24 à 26].

Le développement des moyens de calcul sur ordinateur (avec notamment une meilleure représentation des fonctions d'ondes caractérisant les cibles) a permis alors de reprendre et d'approfondir ces études en structure électronique, avec les contributions de différents auteurs dont ceux de Tavad [27] et Bonham [28] pour la diffusion d'électrons, rassemblés dans une importante monographie [29].

Un apport décisif dans la compréhension des résultats expérimentaux et l'incidence de la structure électronique des cibles sur le comportement de la diffusion angulaire est due à Tavad [30] qui établit une relation entre sections efficaces différentielles totales (élastiques et inélastiques) et l'énergie électronique de la cible. Cette relation rend alors notamment possible la détermination de l'énergie de liaison de molécules par comparaison de l'expérience avec le modèle des atomes indépendants [31,32]. L'extrapolation de cette formule conduit à déterminer, par des mesures précises, l'énergie de corrélation d'atomes [31] ou encore l'énergie de liaison de molécules [33,34].

En regard de ces deux grands thèmes d'études sur les particules diffusées, que l'on peut synthétiser dans une représentation bidimensionnelle dite surface de Bethe [29], il convient également de mentionner le développement des travaux tels que ceux de Beaty et

collaborateurs sur le comportement des électrons éjectés lors d'une collision ionisante [35]. Ces expériences, qui présentent un grand intérêt pour leurs implications en astrophysique, en physique atmosphérique [36] et en biophysique [37], peuvent, sous certaines conditions établies dans ma thèse de 3ème cycle [38], permettre de remonter également à une information structurale [39 à 42] équivalente à celle contenue dans les sections efficaces de diffusion.

c) Détection en coïncidences

Les travaux précédents supposent la détection d'une unique particule (diffusée ou éjectée), Glassgold et Ialongo montrent en 1968 [43] que l'observation en coïncidence de ces deux particules issues d'un choc ionisant conduit à la possibilité de déterminer directement la densité d'impulsions de la cible. Ils reprennent ainsi une idée formulée précédemment par Mc Carthy [44] et Neudatchin [45] qui avaient proposé d'étudier les réactions nucléaires, notées $(p,2p)$, où un proton heurte un noyau en éjectant un proton et les deux protons issus de cette collision sont détectés en coïncidence. Leur objectif consistait alors à déterminer la distribution d'impulsions de protons dans le noyau atomique. Encore actuellement, aucune expérience de ce type n'a été menée à bien, principalement à cause des insuffisances en intensité des sources de protons. Par similitude, il a été convenu de consacrer le terme de collisions $(e,2e)$ aux processus ionisants produits par l'impact d'un électron sur une cible et où les deux électrons diffusé et éjecté, sous des conditions d'indiscernabilité importante ou négligeable, sont détectés

en coïncidence.

Les premières expériences ont lieu en 1969 : Amaldi [46] en démontre la faisabilité en présentant un ensemble de résultats sur des films minces. Ehrhardt [47] réalise simultanément une série de mesures sur l'hélium à basse énergie incidente.

Les développements de ce type d'études font apparaître, en opérant avec des énergies identiques pour les électrons diffusés et éjectés, une situation géométrique dite symétrique. Les simplifications de détection en coïncidence de particules aux caractéristiques identiques sont compensées par les difficultés liées à leur indiscernabilité. Cette difficulté disparaît dans les situations asymétriques de mesures (électron diffusé rapide, et électron éjecté de plus faible vitesse), qui nécessitent cependant une électronique appropriée à la cinématique des coïncidences.

Les réactions $(e,2e)$ symétriques posent donc le problème d'une description du phénomène quantique d'échange entre électron diffusé et éjecté alors indiscernables, processus qui devient prépondérant pour des énergies identiques. Ce processus d'échange, encore aujourd'hui imparfaitement décrit [48], reste négligeable pour les collisions $(e,2e)$ asymétriques à haute énergie incidente (énergie de l'électron diffusé très supérieure à celle de l'électron éjecté) et que nous étudierons plus particulièrement ici. Réalisées depuis 1982 à Orsay [49] (Lahman - Bennani et Duguet), ces expériences diffèrent de celles du groupe d'Ehrhardt par l'énergie incidente des électrons (8 keV au lieu de 500 eV) pour des cibles de type hélium ou néon, et également par la possibilité d'obtenir des mesures absolues de sections efficaces triplement différentielles par utilisation des règles de somme.

Ces expériences ($e,2e$) asymétriques conduisent actuellement à deux types de développements :

- en régime Compton, c'est à dire lorsque le transfert d'impulsion de l'électron incident à la cible est élevé, on peut déterminer avec précision l'énergie d'ionisation d'une couche particulière de la cible d'où sera éjecté l'électron, et surtout identifier cette couche par comparaison directe entre l'expérience et un calcul théorique de la densité d'impulsions pour cette couche. Il s'agit donc ici d'une méthode qui offre des possibilités très supérieures aux méthodes spectroscopiques courantes, telle que l'E.S.C.A, qui ne déterminent que l'énergie d'ionisation.

- en régime dipolaire, à faible transfert d'impulsion, se posent encore actuellement de nombreux problèmes de modélisation qui rendent souvent mal compte des résultats expérimentaux (portés sur une échelle absolue). Cette situation laisse la place à de nombreuses assertions sur la dynamique de la collision.

Le présent travail a consisté à étudier la validité d'un traitement original applicable aux deux domaines d'études décrits ci-dessus et qui pourrait être étendu aux collisions ($e,2e$) à plus basse énergie incidente, telles que celles réalisées à l'Université de Brest (Peresse, Tweed et Pochat) en collaboration avec Joachain et Piraux [50] sans toutefois pouvoir décrire les situations proches des conditions de seuil où les énergies des électrons diffusés et éjectés sont de l'ordre de 1 eV, telles que celles étudiées à l'Université de Paris VI (Mazeau, Huets et Fournier-Lagarde) [51].

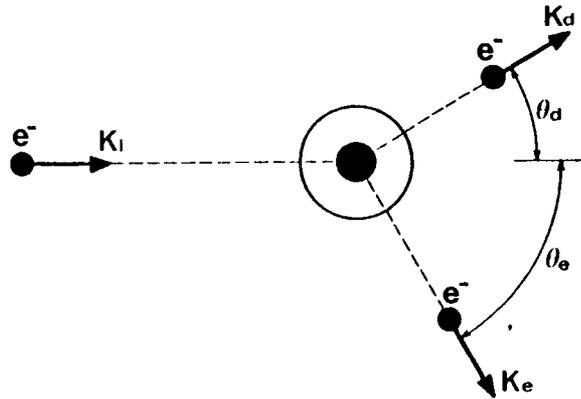


Fig. 1 : cinématique d'une collision ionisante avec éjection d'un électron sous l'angle θ_e

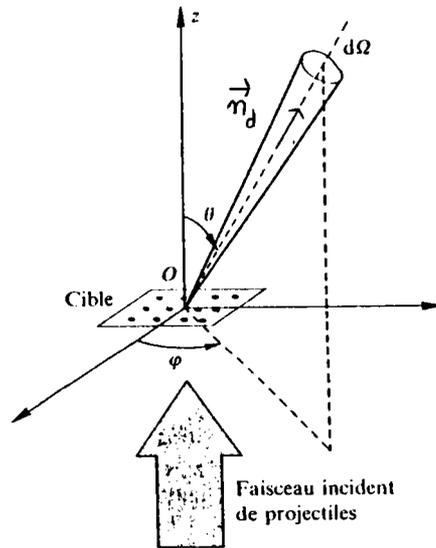


Fig. 2 : schéma simplifié relatif à la notion de section efficace

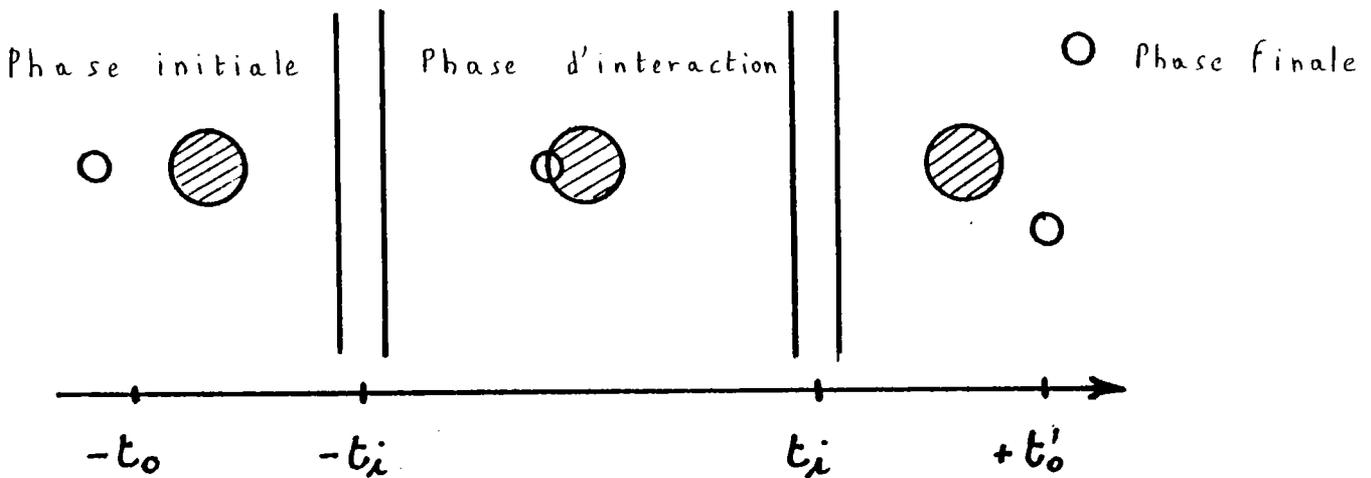


Fig. 3: phases successives d'une collision

II ASPECTS FONDAMENTAUX

La probabilité d'observer une quelconque réaction collisionnelle est liée au concept de section efficace. Ce concept traduit de façon générale l'interaction d'un faisceau incident et d'une cible : un flux F de particules incidentes, de direction parallèle à l'axe Oz (fig. 1) approche d'une région d'espace où se trouvent des particules cibles, région que l'on peut définir par la portée de leurs interactions. Afin de pouvoir admettre qu'au cours du choc l'interaction n'implique qu'une seule particule du faisceau incident, le flux F est supposé relativement faible. De même, la densité des cibles (comportant N particules diffusantes) est supposée telle que les effets de collision multiples soient négligeables, hypothèse bien vérifiée dans un jet moléculaire classique. Placé hors de portée du faisceau incident et à grande distance de la cible, un détecteur mesure le nombre dn de particules diffusées par unité de temps dans l'angle solide $d\Omega$ centré autour de la direction asymptotique \vec{n}_d de la particule diffusée et d'angles polaires Θ et Ψ (fig. 2). Le nombre dn est évidemment proportionnel à F , à N et à $d\Omega$, et le coefficient de proportionnalité noté :

$\sigma^{(1)}(\Omega) = d\sigma/d\Omega$ est appelé par définition la section efficace différentielle de diffusion dans la direction \vec{n}_d , tel que :

$$dn = N F \sigma^{(1)}(\Omega) d\Omega, \quad (II-1)$$

$\sigma^{(1)}(\Omega)$ ayant l'unité d'une surface. Le calcul de cette section

efficace s'effectue selon des approches classique et quantique résumées ici de façon succincte et que l'on pourra approfondir dans certains chapitres de plusieurs ouvrages qui serviront de référence, dont ceux de : Cohen-Tannoudji et collaborateurs [52], Messiah [53], Mott et Massey [54], Goldberger et Watson [55]. Les développements qui suivent se sont principalement inspirés de ce dernier ouvrage [55].

1) Eléments de théorie des collisions

Dans cette partie seront examinés les aspects théoriques d'une collision entre deux corps (un électron et un atome, par exemple dans notre cas) supposés initialement isolés et dans des états quantiques fondamentaux connus. Ces deux corps vont être par la suite mis en présence l'un de l'autre, puis évoluer vers des états finaux (par exemple, électron diffusé et atome ionisé avec électron éjecté) dans lesquels cible et particule diffusée sont à nouveau séparément identifiables. Trois phases sont donc à considérer (fig. 3):

a) dans la phase initiale, chacun des deux corps vérifie séparément l'équation de Schrödinger :

$$H_0 X_0 = E_0 X_0$$

(II-2)

$$H_1 X_1 = E_1 X_1$$

où H_0 et H_1 désignent les Hamiltoniens, E_0 et E_1 les énergies et

X_0 et X_1 les fonctions propres respectivement de la particule incidente et de la cible. Ces fonctions peuvent être réécrites de manière à faire apparaître la contribution du mouvement du centre de masse de chacun des deux corps :

$$X_0 = g_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) / (2\pi)^{3/2} \quad (II-3)$$

$$X_1 = g_1 \exp(i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1) / (2\pi)^{3/2}$$

où g_0 et g_1 décrivent leur structure interne (spin, états électroniques, ...). L'onde plane "normalisée" $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) / (2\pi)^{3/2}$ caractérise alors le mouvement de chacun des corps, considéré comme libre (mouvement du centre de masse).

La solution stationnaire devient :

$$X_i = X_0 X_1 = (2\pi)^{-3} \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0) g_0 \exp(i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_1) g_1 \quad (II-4)$$

et vérifie :

$$(H_0 + H_1) X_i = K X_i = (E_0 + E_1) X_i = E_i X_i \quad (II-5)$$

L'évolution temporelle dans cette phase obéira à l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \partial \Phi(t) / \partial t = K \Phi(t) \quad (II-6)$$

soit $\Phi(t) = \exp(-itK/\hbar) X_i$ (II-7)

b) Pour la phase d'interaction l'Hamiltonien H du système tel que

$H = H_1 + H_2 + V = K + V$ implique l'énergie potentielle d'interaction V entre les deux corps, dont les fonctions propres découlent de la résolution de :

$$i\hbar \partial \Psi(t) / \partial t = H \Psi(t) \quad (II-8)$$

$$\Psi(t) = \exp[-i(t+t_0)H/\hbar] \Psi(-t_0) = \exp[-i(t+t_0)H/\hbar] \exp(it_0K/\hbar) X_i \quad (II-9)$$

où $\Psi(-t_0)$ a été identifié à $\Phi(-t_0)$.

La relation (II-9) s'écrit encore :

$$\Psi(t) = \exp[-itH/\hbar] U(0, -t_0) X_i. \quad (II-10)$$

U définit l'opérateur évolution (annexe I) :

$$U(t, -t_0) = \exp[iKt/\hbar] \exp[-i(t+t_0)H/\hbar] \exp[iKt_0/\hbar]. \quad (II-11)$$

Cette évolution se traduit par des expressions variées [55], dont

$$U(t, -t_0) = 1 - i/\hbar \int_{-t_0}^t dt' V(t') U(t', -t_0) \quad (II-12)$$

$$\text{où } U(t, -t_0) = 1 - i/\hbar \int_{-t_0}^t dt' U(t, t') V(t') . \quad (\text{II-13})$$

A partir de l'équation II-9 $\Psi(t)$ peut se mettre sous la forme :

$$\Psi(t) = \exp[-itH/\hbar] \Gamma^+ \quad (\text{II-14})$$

où intervient la solution stationnaire Γ^+ . Cette notation correspond à une collision décrite selon le déroulement naturel du temps, la convention Γ^- se ramenant au cas inverse.

On vérifiera que, à partir des relations précédentes :

$$\Gamma^+ = U(0, -t_0) X_i = X_i - i/\hbar \int_{-t_0}^0 dt' U(0, t') V(t') X_i \quad (\text{II-15})$$

soit encore :

$$\Gamma^+ = X_i - i/\hbar \int_{-t_0}^0 dt' \exp[it'H/\hbar] V(t') \exp[-it'K/\hbar] X_i \quad (\text{II-16})$$

Cette expression montre, compte tenu de l'hypothèse d'une portée finie de l'interaction $V(t')$, que la borne inférieure d'intégration $-t_0$ peut être prise égale à $-\infty$ moyennant l'introduction d'un paquet d'ondes de forme appropriée en place des ondes planes (monochromatiques) précédentes. Ceci équivaut [55] à la définition d'une solution $\Gamma^+(i\eta)$ généralisant la solution précédente Γ^+ , telle que $\Gamma^+ = \lim_{\eta \rightarrow 0} \Gamma^+(i\eta)$, avec

$$\Gamma^+(i\eta) = X_i - i/\hbar \int_{-\infty}^0 dt' \exp[it'H/\hbar] V(t') \exp[-it'(K+i\eta)/\hbar] X_i \quad (\text{II-17})$$

$$\Gamma^+ (i\eta) = X_i - i/\hbar \int_{-\infty}^0 dt' \exp[it'(H-E_i-i\eta)/\hbar] V(t') X_i, \quad (II-18)$$

soit :

$$\Gamma^+ (i\eta) = X_i + (E_i - H + i\eta)^{-1} V X_i \quad (II-19)$$

c)- Description de la phase finale :

La troisième phase est ici considérée comme analogue à la première (cas des collisions $(e, 2e)$, entre autres). L'état stationnaire X_i devient X'_f , les Hamiltoniens H_0 et H_1 restant identiques :

$$\Phi' (t) = \exp [-it K/\hbar] X'_f \quad (II-20)$$

Cette expression est analogue à celle proposée en (II-7).

d) Matrices S et T :

Il nous reste à introduire les matrices S et T (respectivement appelées matrice d'Heisenberg et de diffusion) de façon à coupler les phases initiales et finales. Reprenant les expressions (II-14) et (II-19) où Ψ dépend du temps, une fonction Ψ_i indépendante du temps est définie par :

$$\Psi_i^+ = \lim_{\eta \rightarrow 0} \Psi_i (i\eta) = \lim_{\eta \rightarrow 0} [1 + (E_i - H + i\eta)^{-1} V] X_i \quad (II-21)$$

et

$$\Psi_i^+ = \lim_{\eta \rightarrow 0} i\eta (E_i - H + i\eta)^{-1} X_i \quad (II-22)$$

Ψ_i vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi_i^+ = E_i \Psi_i^+ \quad (II-23)$$

A partir de l'identité (II-24) :

$$(E_i - H + i\eta)^{-1} = (E_i - K + i\eta)^{-1} [1 + V (E_i - H + i\eta)^{-1}] \quad (II-24)$$

l'expression (II-21) devient :

$$\begin{aligned} \Psi_i^+ (i\eta) &= X_i + (E_i - K + i\eta)^{-1} [V + V(E_i - H + i\eta)^{-1}V] X_i \\ &= X_i + (E_i - K + i\eta)^{-1} T X_i \end{aligned} \quad (II-25)$$

où T désigne la matrice diffusion :

$$T = V + V(E_i - H + i\eta)^{-1}V \quad (II-26)$$

La relation de fermeture $\left[\sum_f \int \right] |X'_f\rangle \langle X'_f| = 1$ des états propres X'_f

de l'Hamiltonien K peut être utilisée ; alors l'expression (II-25) devient :

$$\Psi_i^+ (i\eta) = X_i + \left[\sum_f \int \right] X'_f (E_i - E_f + i\eta)^{-1} \langle X'_f | T | X_i \rangle \quad (II-27)$$

et T peut être réécrit en :

$$\langle X'_f | T | X_i \rangle = \langle X'_f | V + V(E_i - H + i\eta)^{-1} V | X_i \rangle, \quad (II-28)$$

résultat qui introduit le couplage entre l'état initial et final. De même, si l'on définit la matrice S telle que :

$$S X_i = U(t, -t_0) X_i \quad (II-29)$$

et

$$\Psi(t) = \exp[-itK/\hbar] S X_i \quad (II-30)$$

avec (II-11) et (II-21) :

$$S X_i = \exp[itK/\hbar] \exp[-itE_i/\hbar] \Psi_i^+ \quad (II-31)$$

soit :

$$S X_i = \exp[i(K-E_i)t/\hbar] X_i + \left[\sum_f \right] \frac{\exp[i(E_f-E_i)/\hbar] X'_f \langle X'_f | T | X_i \rangle}{E_i - E_f + i\eta} \quad (II-32)$$

d'où :

$$\langle X'_f | S | X_i \rangle = \delta(f, i) - 2\pi i \delta(E_f - E_i) \langle X'_f | T | X_i \rangle \quad (II-33)$$

ce qui établit une relation entre la matrice S et T .

A partir de la propriété d'unitarité de U (annexe I) et donc de S , il résulte que :

$$\left[\sum_f \right] \left| \langle X'_f | S | X_i \rangle \right|^2 = 1. \quad (II-34)$$

De la relation (II-33) découle l'importante propriété suivante :

$$-2\pi i \left[\langle X_i | T | X_i \rangle - \langle X_i | T^\dagger | X_i \rangle \right] + 4\pi^2 \left[\sum_f \right] \delta(E_f - E_i) \left| \langle X'_f | T | X_i \rangle \right|^2 = 0$$

dite relation de Bohr-Peierls-Placzek ou théorème optique :

$$\text{Im} \left[\langle X_i | T | X_i \rangle \right] = -\pi \left[\sum_f \right] \delta(E_f - E_i) \left| \langle X'_f | T | X_i \rangle \right|^2 \quad (II-35)$$

que l'on pourra relier par la suite à la section efficace totale de

diffusion.

2) Sections efficaces différentielles

La probabilité de trouver le système dans l'état final X'_f en partant de l'état initial X_i résulte évidemment de :

$$P_{fi}(t) = \left| \langle \Phi'(t) | \Psi(t) \rangle \right|^2 \quad (II-36)$$

soit, avec (II-20) et (II-30) :

$$P_{fi}(t) = \left| \langle X'_f | S | X_i \rangle \right|^2 = P_{fi} \quad (II-37)$$

Il restera à calculer cette expression et sa dérivée à la limite des grands temps, soit pour $t \gg t_c \rightarrow \infty$.

On utilisera enfin (II-33) sous la forme :

$$P_{fi} = 4\pi^2 \left| \langle X'_f | T | X_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \int dt / (2\pi\hbar) \int \vec{dR} / (2\pi)^3 \quad (II-38)$$

et on définira formellement le flux F par particule incidente :

$$F = \int \vec{dR} / (2\pi)^3 \int v dt / (2\pi)^3 \quad (II-39)$$

où $v = \hbar k_i / m$ représente la vitesse de l'électron incident avec k_i le vecteur d'onde de la particule incidente et m la masse de l'électron.

D'après la relation (II-1) la section efficace relative à une transition $i \rightarrow f$ devient alors :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = P_{fi} / F = (2\pi)^4 / \hbar v \delta(E_f - E_i) \left| \langle X'_f | T | X_i \rangle \right|^2 \quad (II-40)$$

et la section efficace totale a pour expression (en utilisant le théorème optique):

$$\sigma_T = \left[\sum_f \int \right] \sigma_{i \rightarrow f} = -\text{Im} \left[\langle X_i | T | X_i \rangle \right] (2\pi)^4 / (\hbar v \pi) \quad (\text{II-41})$$

La section efficace $\sigma_{i \rightarrow f}$ n'a été, jusqu'à présent, définie que dans une transition entre deux états X'_f et X_i non dégénérés en énergie. Or, les états finaux étant au moins dégénérés par rapport à l'orientation des directions de la particule diffusée, la section efficace devient :

$$\sigma_{i \rightarrow f} = (2\pi)^4 m / (\hbar^2 k_i) \int d\vec{k}_d \delta(E_f - E_i) \left| \langle X'_f | T | X_i \rangle \right|^2 \quad (\text{II-42})$$

A ce résultat correspond une section différentielle en angle de la particule diffusée :

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{(1)} = d\sigma_{i \rightarrow f} / d\Omega_d = (2\pi)^4 m / (\hbar^2 k_i) \int k_d^2 dk_d \delta(E_f - E_i) \left| \langle X'_f | T | X_i \rangle \right|^2 \quad (\text{II-43})$$

ou encore une section doublement différentielle en angle et en énergie de la particule diffusée:

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{(2)} = \frac{d\sigma_{i \rightarrow f}}{d\Omega_d d(k_d^2/2)} = \frac{(2\pi)^4 m k_d \delta(E_f - E_i) \left| \langle X'_f | T | X_i \rangle \right|^2}{\hbar^2 k_i} \quad (\text{II-44})$$

Les collisions (e-2e) correspondent à un choc ionisant pour lequel un électron de la cible est éjecté ; l'état final X'_f peut être considéré asymptotiquement comme constitué du produit :

$$X'_f = \varphi_d(\vec{k}_d) \cdot \psi_b(\text{ion}, \vec{k}_e) \quad (\text{II-45})$$

où le premier terme décrit le comportement de l'électron diffusé et le second une fonction d'onde (antisymétrisée) de l'ion résiduel et de l'électron éjecté. Ce même électron n'étant plus lié à la cible, il reste à inclure dans le calcul de la section efficace différentielle la contribution de l'ensemble des orientations asymptotiques d'éjection, énergétiquement dégénérés, soit :

$$\frac{d\sigma_{i \rightarrow f}}{d\Omega_d d(k_d^2/2)} = \frac{(2\pi)^4 m k_d}{\hbar^2 k_i} \int \delta(E_f - E_i) \vec{dk}_e \left| \langle X'_f | T | X_i \rangle \right|^2 \quad (II-46)$$

Cette dernière expression permet encore d'interpréter les mesures de sections efficaces triplement (respectivement quadruplement) différentielles de collisions dites (e-2e) où l'électron éjecté est détecté sous l'énergie $k_e^2/2$ et dans l'angle solide $d\Omega_e$ donné, en extrayant de (II-4) la définition suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_d d(k_d^2/2) d\Omega_e d(k_e^2/2)} = \frac{\sigma^4 (2\pi)^4 m k_d k_e \delta(E_f - E_i) \left| \langle X'_f | T | X_i \rangle \right|^2}{\hbar^2 k_i} \quad (II-47)$$

3) Approximation de Born

Le calcul des sections efficaces différentielles de diffusion précédentes peut s'effectuer soit à partir de la définition de T (relation II-26) soit à partir du théorème optique (relation II-35). Dans les deux cas ce calcul présente un certain nombre de difficultés que l'on évite par un traitement de type perturbation.

Cette formulation due à Born [56] conduit à un développement de T en :

$$T = V + V (E_i - H + i\eta)^{-1} V = V + V (E_i - K + i\eta)^{-1} V + \\ V (E_i - K + i\eta)^{-1} V (E_i - K + i\eta)^{-1} V + \dots + V [(E_i - K + i\eta)^{-1} V]^n \\ + \dots \quad (II-48)$$

en considérant l'énergie potentielle d'interaction V comme une perturbation au comportement des particules isolées.

Jost [57] et Kohn [58] ont établi les conditions de validité de cette approximation pour des énergies incidentes élevées. Par exemple, pour une collision électron-atome d'hydrogène, et dans le cas de particules incidentes rapides, il faudra en principe une énergie incidente d'au moins 25 fois l'énergie d'ionisation I_i , ce qui correspond à une vitesse de l'électron incident d'environ 10^7 m/s, soit cinq fois la vitesse moyenne de l'électron cible. D'autres critères ont trait aux caractéristiques de forme et de portée de l'interaction. Pour les potentiels coulombiens cette approximation consiste finalement à considérer la vitesse de l'électron incident grande comparée à celle des électrons de la cible qui subiront le choc, ces derniers pouvant être considérés comme immobiles pendant l'intervalle de temps nécessaire à la traversée de la cible (et qui majore la durée de la collision).

Ici l'énergie incidente est de l'ordre de 400 fois l'énergie d'ionisation I_i des couches externes des cibles étudiées par collisions ($e, 2e$) ; les conditions de validité de l'approximation de Born sont ainsi largement satisfaites dans notre étude.

Le premier terme du développement de Born se réduit à :

$$T = V \quad (II-49)$$

de sorte que :

$$\sigma^{(4)} = \frac{(2\pi)^4 m k_d k_e \delta(E_f - E_i) |\langle X'_f | V | X_i \rangle|^2}{\hbar^2 k_i} \quad (II-50)$$

Cette expression peut être particularisée au cas d'une interaction électron-atome pour laquelle V s'écrit :

$$V = -e^2 / (4\pi \epsilon_0) \left[Z/r - \sum_{\nu=1}^{\nu=n} 1/|\vec{r} - \vec{r}_\nu| \right] \quad (II-51)$$

où Z est la charge nucléaire .

La faible contribution des effets d'échange (électron incident-électron cible) est une autre conséquence de la grande différence de leurs vitesses telles que l'exigent les conditions de validité précédentes de l'approximation de Born [59].

Les comportements de l'électron incident et de l'électron diffusé seront finalement tels que, selon (II-4) :

$$X'_f = \exp(i\vec{k}_d \cdot \vec{r}) / (2\pi)^{-3/2} \Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e) \quad (II-52)$$

$$X_i = \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) / (2\pi)^{-3/2} \Psi_i(\text{cible}) \quad (II-53)$$

où, par exemple, $\Psi_i(\text{cible})$ est la fonction d'onde antisymétrisée de la cible. L'expression de $\sigma^{(4)}$ devient :

$$\sigma^{(4)} = \frac{m k_d k_e e^4 \delta(E_f - E_i)}{64\pi^4 \hbar^2 k_i \epsilon_0^2} \left| \langle e^{i\vec{k}_d \cdot \vec{r}} \Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e) \left| Z/r - \sum_{\nu=1}^{\nu=n} 1/|\vec{r} - \vec{r}_\nu| \right| e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \Psi_i(\text{cible}) \rangle \right|^2 \quad (II-54)$$

avec $E_f - E_i = -(E'_i + \hbar^2 k_i^2 / 2m) + (\hbar^2 k_d^2 / 2m + E'_f + \hbar^2 k_e^2 / 2m)$ (II-55)

E'_i est l'énergie totale de la cible et E'_f celle de l'ion .

$\sigma^{(4)}$ peut être écrit de façon à faire apparaître le rayon de Bohr ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$) et le transfert d'impulsion $\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$:

$$\sigma^{(4)} = k_d k_e / (4\pi^2 k_i a_0^2) \delta(k_d^2/2 + mE'_f/\hbar^2 + k_e^2/2 - k_i^2/2 - mE'_i/\hbar^2) \\ \times \left| \langle \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}) \Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e) \mid Z/r - \sum_{\nu=1}^{\nu=n} 1/|\vec{r}-\vec{r}_\nu| \mid \Psi_i(\text{cible}) \rangle \right|^2 \quad (\text{II-56})$$

Si l'on utilise la transformation due à Bethe [60] :

$$1/(4\pi) \int d\vec{r} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})/|\vec{r}-\vec{r}_\nu| = [\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_\nu)]/k^2 \quad (\text{II-57})$$

la section efficace différentielle devient :

$$\sigma^{(4)} = (2/a_0)^2 k_d k_e / (k_i k^4) \delta(k_d^2/2 + k_e^2/2 - k_i^2/2 + mE'_f/\hbar^2 - mE'_i/\hbar^2) \\ \times \left| \langle \Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e) \mid Z - \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_\nu) \mid \Psi_i(\text{cible}) \rangle \right|^2 \quad (\text{II-58})$$

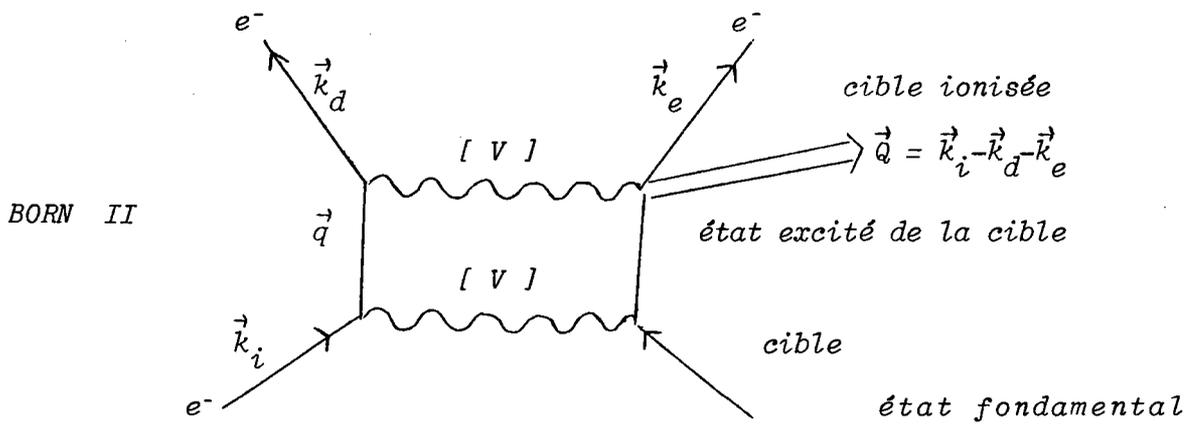
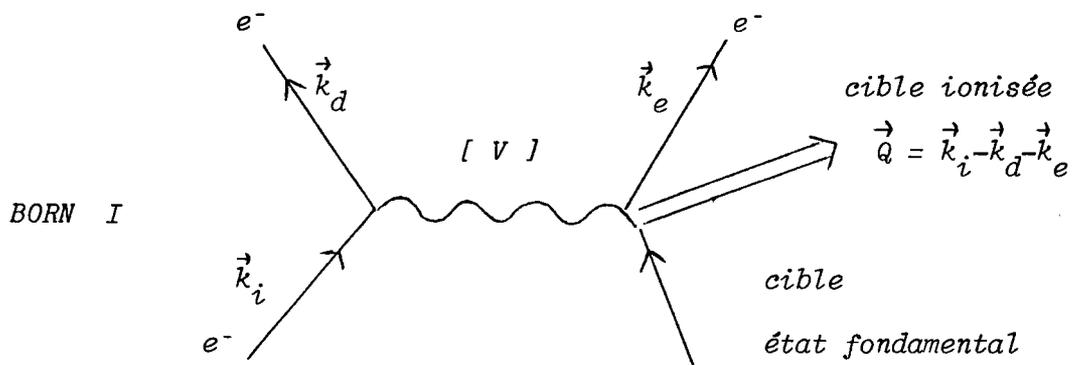
et fait apparaître le facteur de Rutherford $(2/a_0 k^2)^2$. La prise en compte d'échanges éventuels électron diffusé-électron éjecté pourrait consister en l'utilisation de la formule de Mott [54] en place de celle de Rutherford.

Le second terme donne :

$$T = V [E_i - K + i\eta]^{-1} V \quad (\text{II-59})$$

et montre les effets successifs d'interactions potentielles V illustrés

par les diagrammes suivants :



q vérifiant la relation :

$$E'_i + \hbar^2 k_i^2 / 2m = E'_e + \hbar^2 q^2 / 2m \quad (\text{II-60})$$

où E'_i et E'_e se réfèrent à deux états propres de la cible (E'_i étant l'énergie totale de la cible dans son état initial, E'_e l'énergie d'un état excité quelconque j de la cible).

Si f_{b1} désigne la contribution de l'ordre I au calcul de la section efficace, alors :

$$f_{b1} = \langle X'_f | T | X_i \rangle = 1/(2\pi) \langle e^{i\vec{k}_d \cdot \vec{r}} \Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e) | Z/r - \sum_{\mu=1}^{\mu=n} 1/|\vec{r} - \vec{r}_\mu| | \Psi_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \rangle \quad (\text{II-61})$$

avec :

$$\sigma^{(4)} = k_d k_e / (k_i a_0^2) \delta(k_d^2/2 + k_e^2/2 - k_i^2/2 + mE'_f/\hbar^2 - mE'_i/\hbar^2) |f_{b1}|^2 \quad (II-62)$$

la contribution d'ordre II f_{b2} s'écrit :

$$f_{b2} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{-1}{2\pi} \sum_j \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3 4\pi\epsilon_0} e^2 \left\langle e^{i\vec{k}_d \cdot \vec{r}} \psi_f(i\omega, \vec{k}_e) \middle| \frac{Z/r - \sum_{\nu=1}^{\nu=\eta} 1/|\vec{r}-\vec{r}_\nu|}{[q^2 \hbar^2/2m + E'_e - E'_i - \hbar^2 k_i^2/2m - i\eta]} \middle| \psi_e^j(\text{cible}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right\rangle$$

$$\times \left\langle \psi_e^j(\text{cible}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \middle| \frac{Z/r - \sum_{\nu=1}^{\nu=\eta} 1/|\vec{r}-\vec{r}_\nu|}{[q^2 \hbar^2/2m + E'_e - E'_i - \hbar^2 k_i^2/2m - i\eta]} \middle| \psi_i(\text{cible}) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \right\rangle \quad (II-63)$$

où la somme sur j doit s'étendre à tous les états discrets jusqu'au continuum de la cible.

La section efficace pour l'approximation de Born d'ordre I et II s'écrit :

$$\sigma^{(4)} = k_d k_e / (k_i a_0^2) \delta(k_d^2/2 + k_e^2/2 - k_i^2/2 + mE'_f/\hbar^2 - mE'_i/\hbar^2) |f_{b1} + f_{b2}|^2 \quad (II-64)$$

Les termes d'ordre supérieur du développement de Born s'écrivent sans difficulté à partir de l'expression de T et de f_{b2} (relations (II-48) et (II-63)).

4) Concept de force d'oscillateur généralisée et règles de somme

Le concept de force d'oscillateur permet d'expliquer l'intensité des raies des spectres d'absorption d'un système atomique. Il caractérise les transitions dipolaires observables entre deux de ses états notés i et f ($i \neq f$) :

$$f_{i \rightarrow f} = 2m/\hbar^2 (E_f^\circ - E_i^\circ) \left| \langle \psi_f | \sum_{\nu=1}^{\nu=\eta} \vec{r}_\nu | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (II-65)$$

Cette quantité sans dimension vérifie la règle de somme de Reiche-Thomas-Kuhn :

$$\left[\sum_f \int \right]^{f_{i \rightarrow f}} = N \quad (\text{II-66})$$

où le symbole $\left[\sum_f \int \right]$ représente la prise en compte de toutes les

transitions vers les états finaux discrets et continus et N désigne le nombre d'électrons de l'atome considéré.

On peut étendre ces propriétés en définissant une force d'oscillateur généralisée, qui peut être utilisée pour réexprimer (II-65) :

$$F_{i \rightarrow f} = 2m/\hbar^2 (E_f^o - E_i^o)/k^2 \left| \langle \Psi_f | \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu) | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{II-67})$$

et qui vérifie la règle de somme de Bethe :

$$\left[\sum_f \int \right] F_{i \rightarrow f} = N \quad (\text{II-68}),$$

la définition (II-67) correspond à (II-65) à la limite où $k \rightarrow 0$.

Pour les transitions vers les états excités du continuum on introduit plutôt la notion de densité de force d'oscillateur ou de force d'oscillateur généralisée par unité d'intervalle de perte d'énergie ΔE :

$$dF/d\Delta E = \left[\sum_f \int \right] 2m/\hbar^2 (E_f^o - E_i^o)/k^2 \left| \langle \Psi_f | \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu) | \Psi_i \rangle \right|^2 \\ \times \delta(E_f^o - E_i^o - \Delta E) \quad (\text{II-69})$$

Il est intéressant de noter que la section efficace différentielle d'ordre 2 (expression (II-44)) est proportionnelle à $dF/d\Delta E$ (dans le cadre de la première approximation de Born) et que ses propriétés intégrales pourront être liées aux règles de somme des forces d'oscillateur généralisées, avec :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_d d(k_d^2/2)} = \frac{(2\pi)^4 m k_d}{\hbar^2 k_i} \left[\sum_f \int \right] \delta(E_f - E_i) \left| \langle X'_f | V | X_i \rangle \right|^2 \quad (\text{II-70})$$

et :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_d d(k_d^2/2)} = \left(\frac{2}{a_0} \right)^2 \frac{k_d \hbar^4}{k_i k_e^2 2m^2 (E_f^0 - E_i^0)} \quad dF/d\Delta E \quad (\text{II-71})$$

$$\delta(E_f - E_i) = \delta(E_f^0 - E_i^0 - \Delta E) \quad (\text{II-72})$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} E_i = E_i^0 + \hbar^2 k_i^2 / 2m \\ E_f = E_f^0 + \hbar^2 k_d^2 / 2m + \hbar^2 k_e^2 / 2m = E_f^0 + \hbar^2 k_d^2 / 2m \\ \Delta E = \hbar^2 k_i^2 / 2m - \hbar^2 k_d^2 / 2m \end{cases} \quad (\text{II-73})$$

Sous réserve de satisfaire aux conditions de validité de la première approximation de Born, la relation (II-71) permet une normalisation effective des résultats expérimentaux mesurés à transfert k constant par application de la règle de somme de Bethe (II-68). D'autres règles de somme peuvent être déduites des puissances successives de la perte d'énergie ΔE [61] :

$$S(r, k) = 2m/\hbar^2 \left[\sum_f \int \right] \Delta E^{r+1} / k^2 \left| \langle \Psi_f | \sum_{\mu=1}^{\mu=n} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_\mu) | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f^0 - E_i^0 - \Delta E) \quad (\text{II-74})$$

généralisant la relation (II-69) où $r=0$.

Ainsi, $S(-1, k)$ est relié directement à la section efficace différentielle

d'ordre 1 (II-43) :

$$d\sigma/d\Omega_d = (2/a_0)^2 k_d / (k_i k^4) S(-1, k) \hbar^2 k^2 / 2m \quad (II-75)$$

Les autres moments ont des expressions moins simples que les précédentes (II-68 et II-75) et figurent dans un article de synthèse proposé par Inokuti [61]. Entre autres particularités de (II-74), on pourra constater que $S(r)_4, k$ est trouvé divergent.

III APPLICATIONS AUX COLLISIONS IONISANTES

1) Profil Compton : généralités

La section efficace différentielle d'ordre 2 (II-44) s'écrit donc, dans les hypothèses de Born :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_d d(k_d^2/2)} = \sigma^{(2)} = \frac{(2/a_0)^2 k_d \delta[(m/\hbar)(E_f - E_i)]}{k_i k^4} \left| \langle \Psi_f | \sum_{\nu=1}^{n} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu) | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (\text{III-1})$$

On peut en effet constater la disparition des termes nucléaires en raison de l'orthogonalité des états $|\Psi_i\rangle$ et $|\Psi_f\rangle$.

Si l'on applique la relation de fermeture satisfaite par les $\langle \Psi_f |$ la section efficace différentielle d'ordre 2 s'écrit [17] :

$$\sigma^{(2)} = (2/a_0)^2 k_d / (k_i k^4) \langle \Psi_i | \sum_{\mu, \nu} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu)] \delta(k^2/2 - i\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_\mu - \Delta E) | \Psi_i \rangle$$

où $\Delta E = k_i^2/2 - k_d^2/2$. (III-2)

Il est possible de vérifier que pour $\mu \neq \nu$, les termes $\exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu)]$ n'interviennent qu'à faible transfert k et correspondent à des effets d'échanges internes. Nous laisserons de côté la discussion de telles contributions (dont on sait par ailleurs qu'elles n'interviennent pas dans un choc de type Compton) en réduisant les calculs à la description de chocs binaires.

L'expression (III-2) écrite dans l'espace des impulsions $\vec{p} = \hbar(\vec{k}_e - \vec{k})$ devient :

$$\sigma^{(2)} = (2/a_0)^2 k_d / (k_i k^4) \int \vec{d}p \langle \chi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n) | \sum_{\nu=1}^{n} \delta(\vec{p} - \vec{p}_\nu) | \chi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n) \rangle \times \delta(k^2/2 + \vec{k} \cdot \vec{p} / \hbar - \Delta E) \quad (\text{III-3})$$

où $\chi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n)$ représente la transformée de Fourier de $\Psi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$:

$$\chi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n) = (2\pi\hbar)^{-3n/2} \int \vec{dr}_1 \dots \vec{dr}_n \psi_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \prod_{\nu=1}^{n=2} \exp(i\vec{p}_\nu \cdot \vec{r}_\nu / \hbar) \quad (\text{III-4})$$

Le profil Compton, caractéristique de la cible avant collision, s'en déduit par :

$$\sigma^{(2)} = (2/a_0)^2 k_d / (k_i k^4) \int \vec{dp} \rho(p) \delta(k/2 + \vec{k} \cdot \vec{p} / \hbar - \Delta E') \quad (\text{III-5})$$

avec :

$$\rho(p) = N \int \prod_{\nu \neq \mu} \vec{dp}_\nu \chi^*(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_\nu, \dots, \vec{p}_\nu, \dots, \vec{p}_n) \chi(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_\nu, \dots, \vec{p}_\nu, \dots, \vec{p}_n) \quad (\text{III-6})$$

(N désigne le nombre d'électrons de la cible).

L'expression (III-5) se réécrit pour une distribution isotrope d'impulsions :

$$\sigma^{(2)} = (2/a_0)^2 k_d \hbar / (k_i k^5) \left[\int_{|p_z|}^{\infty} 2\pi p dp \rho(p) \right] = (2/a_0)^2 k_d \hbar / (k_i k^5) J(q) \quad (\text{III-7})$$

avec :

$$p_z / \hbar = (\Delta E' - k^2/2) / k = q \quad (\text{III-8})$$

L'équation (III-7) montre que la section efficace d'ordre 2 est reliée par une relation intégrale à la densité d'impulsions de toutes les couches accessibles énergétiquement ($\Delta E' > I_j$) de la cible. Par contre la section efficace d'ordre 3 (sous certaines conditions) est directement proportionnelle à la densité d'impulsions d'une couche considérée.

La relation (III-7), entre autres, montre la symétrie par rapport à q du profil Compton. Pourtant, récemment, les résultats expérimentaux ont indiqué l'existence d'une dissymétrie de ce profil Compton sur l'hélium, le néon, l'hydrogène moléculaire, l'azote et l'ammoniac [62,63].

Un traitement, basé sur un développement de l'opérateur $X = K - E_i$, où K désigne l'Hamiltonien de la cible [64 à 72] et E_i l'énergie de l'état fondamental, permet d'en expliquer l'origine. Cette méthodologie va être reprise et adaptée au problème du calcul de $\sigma^{(3)}$.

Auparavant, nous allons réexaminer le formalisme et les modèles mis en oeuvre pour l'interprétation des mesures de sections triplement différentielles ($e, 2e$).

2) Modèles utilisés pour le calcul de sections efficaces en coïncidence

Réalisées sous des énergies incidentes élevées, les collisions ($e, 2e$) asymétriques étudiées ici devraient être décrites par des modèles basés sur la seule première approximation de Born.

a) modèle impulsionnel

Ce premier modèle, proposé dès 1968 par Glassgold et Ialongo [43] pour les collisions ($e, 2e$), permet de relier directement la densité d'impulsions $\rho_j(p)$ de la couche de la cible où se produira l'ionisation à $\sigma^{(3)}$.

Si l'on examine l'expression (II-58), (première approximation de Born), on s'aperçoit que ces auteurs ont utilisé un certain nombre d'hypothèses:

- $\Psi_i(\text{cible})$ est représenté par le déterminant de Slater construit à partir d'orbitales monoélectroniques d'une approximation Hartree-Fock et représenté conventionnellement par :

$$\Psi_i(\text{cible}) = 1/(n!)^{1/2} \left| \phi_1 \phi_2 \dots \phi_i \dots \phi_n \right| \quad (\text{Hyp. I})$$

- $\Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e)$ est également représenté par le déterminant de Slater rigoureusement construit à partir des mêmes orbitales et dans lequel

l'orbitale ϕ_i occupée initialement par l'électron éjecté lors de la collision est remplacée par $\Psi(k_e)$ décrivant la trajectoire d'éjection :

$$\Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e) = 1/(n!)^{1/2} \left| \phi_1 \phi_2 \dots \phi_{j-1} \Psi(k_e) \phi_{j+1} \dots \phi_n \right| \quad (\text{Hyp. II})$$

Cette approximation, appelée approximation du coeur gelé, suppose que l'état décrivant l'ion est construit à partir des mêmes orbitales que l'état initial de la cible. Ceci ne pourra être justifié que dans un processus d'éjection rapide afin de ne pas prendre en compte un réarrangement interne de l'ion.

- l'électron éjecté est décrit par une onde plane telle que

$\Psi(k_e) = \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}) / (2\pi)^{3/2}$, ce qui paraît justifié pour des énergies telles que :

$$\hbar^2 k_e^2 / 2m > 4 I_j \quad (\text{Hyp. III})$$

- les contributions nucléaires sont omises :

l'orthogonalité des états initial $\Psi_i(\text{cible})$ et final $\Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e)$

impose :

$$\langle \Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e) | z | \Psi_i(\text{cible}) \rangle = 0 \quad (\text{Hyp. IV})$$

Ceci n'est rigoureusement vrai que pour les solutions exactes, et devient approché lorsque l'on utilise une onde plane pour décrire l'électron éjecté (Hyp. III).

L'omission de cette contribution ne conduit plus, pour les faibles transferts d'impulsion, à retrouver la situation limite d'une diffusion dipolaire ($k \rightarrow 0$). D'un strict point de vue formel, on peut donc considérer l'intervention d'un tel terme, qui n'est important qu'en régime dipolaire et pratiquement négligeable en régime Compton, comme la conséquence

mathématique de l'utilisation d'une base d'ondes planes commode (comme on le verra plus loin) pour la représentation de $\sigma^{(3)}$.

- le calcul du terme $f_{b1} = (2/k^2) \langle \Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e) \left| \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu) \right| \Psi_i(\text{cible}) \rangle$

est réduit à la simple transformée de Fourier de l'orbitale ϕ_i d'où l'électron est éjecté :

$$f_{b1} = (2/k^2) (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \phi_j(r_j) \exp(-i\vec{p} \cdot \vec{r}_j / \hbar) d\vec{r}_j = \chi_j(p) (2/k^2) \quad (\text{Hyp. V})$$

Le calcul complet donne en fait, dans le cadre rigoureux d'une description Hartree-Fock :

$$f_{b1} = (2/k^2) \left[\chi_j(p) + \langle \Psi(k_e) | \phi_j \rangle \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \langle \phi_\nu | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | \phi_\nu \rangle - \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \langle \Psi(k_e) | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\nu | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | \phi_j \rangle \right] \quad (\text{III-9})$$

(spins ||)

le terme final étant sommé sur tous les spins parallèles à celui de la spin-orbitale d'origine ϕ_j .

Le fait de négliger les deux derniers termes revient à se placer dans des conditions expérimentales telles que le transfert k soit suffisamment grand.

Les trois dernières hypothèses devraient être satisfaites simultanément

dès que $\hbar^2 k_d^2 / 2m \gg \hbar^2 k_e^2 / 2m \simeq 4I_j$.

L'expression (II-58) devient alors :

$$\sigma^{(4)} = \left(\frac{2}{a_0} \right)^2 \frac{k_d k_e}{k_i k^4} \delta \left(\frac{k_d^2}{2} + \frac{k_e^2}{2} - \frac{k_i^2}{2} + |I_j| \right) N_j \chi_j(p) \chi_j^*(p) \quad (\text{III-10})$$

où I_j désigne l'énergie d'ionisation de la couche indiquée j de la cible, N_j désignant le nombre d'électrons occupant cette dernière.

Finalement, le modèle impulsionnel conduit à une simple relation de proportionnalité entre $\sigma^{(3)}$ et la densité d'impulsions ρ_j :

$$\sigma^3 = (2/a_0)^2 k_d k_e / (k_i k^4) \rho_j(p) \quad . \quad (III-11)$$

la relation de conservation de l'énergie étant évidemment vérifiée par $k_d k_e$ et k_i , $\rho_j(p) = N_j \chi_j(p) \chi_j^*(p)$.

La formule (III-11) permettra, si les hypothèses énoncées plus haut s'avèrent exactes, d'en déduire $\rho_j(p)$ directement sur $\sigma^{(3)}$, et ainsi de juger la qualité des fonctions d'ondes représentant l'état initial de la cible dans la limite toutefois des précisions expérimentales.

Il est clair que ce modèle impulsionnel ne peut décrire correctement les situations expérimentales où le transfert k est faible (Hyp. V). Pour y remédier, Ehrhardt [47] puis Schulz [73] ont proposé dans le cas de l'hélium de réintroduire une contribution nucléaire dans le calcul de f_{b1} .

b) modèles onde plane

Cette approximation reprend les idées développées par Wetzal [74] dès 1933 puis par Veldre [75] pour des calculs de sections efficaces d'ionisation :

$$f_{b1} = (2/k^2) \langle \Psi_f(\text{ion}, \vec{k}_e) | Z - \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu) | \Psi_i(\text{cible}) \rangle$$

$$f_{b1} = (2/k^2) \left[z \langle \varphi(k_e) | \phi_j \rangle - \langle \varphi(k_e) | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | \phi_j \rangle \right. \\ \left. - \langle \varphi(k_e) | \phi_j \rangle \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \langle \phi_\nu | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | \phi_\nu \rangle + \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \langle \varphi(k_e) | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\nu | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | \phi_j \rangle \right] \quad (III-12)$$

Ce modèle soulève le problème précédemment évoqué lors de la discussion de l'hypothèse IV : l'approximation de Born d'ordre I donne une contribution nucléaire nulle, l'état final devant être orthogonal à l'état initial, cette dernière condition ne pouvant être satisfaite en utilisant une onde plane pour l'électron éjecté. Pour pallier à cet inconvénient, Bell et Kingston [76] proposent, dans une étude de la section efficace doublement différentielle d'éjection, de corriger le défaut d'orthogonalité par application de la méthode de Schmidt à l'état final :

$$\Psi_f^1 = \frac{\Psi_f - \Psi_i \langle \Psi_f | \Psi_i \rangle}{[1 - |\langle \Psi_f | \Psi_i \rangle|^2]^{1/2}} \quad (III-13)$$

le terme f_{b1} s'écrit alors :

$$f_{b1} = (2/k^2) \left[-\chi_j(p) + \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \langle \varphi(k_e) | \phi_\nu \rangle \langle \phi_\nu | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | \phi_j \rangle \right. \\ \left. \times \frac{1}{[1 - |\langle \varphi(k_e) | \phi_j \rangle|^2]^{1/2}} \right] \quad (III-14)$$

Bonham [77] a proposé une méthode similaire en rendant la fonction d'onde décrivant l'électron éjecté orthogonale à toutes les orbitales de même spin composant l'état initial.

$$\varphi(k_e) = \left[\varphi(k_e) - \sum_{\mu=1}^{\mu=n} \phi_{\mu} \langle \varphi(k_e) | \phi_{\mu} \rangle \right]_{(\text{spins } ||)} \frac{1}{\left[1 - \sum_{\mu=1}^{\mu=n} |\langle \varphi(k_e) | \phi_{\mu} \rangle|^2 \right]^{1/2}} \quad (\text{III-15})$$

Dans le cadre du modèle du coeur gelé (hypothèse II) ces deux approximations notées respectivement modèles onde plane orthogonalisée 1 et 2 donnent le même résultat final (III-14), à un facteur d'échelle près résultant d'une normalisation différente de (III-13 et III-15). En fait, l'existence d'une constante de normalisation constitue le défaut majeur de ces deux modèles : $\varphi(k_e)$ n'est pas une fonction de carré sommable comme $\phi_{\mu}(r)$, et le fait de poser :

$$\langle \varphi(k_e) | \varphi(k_e) \rangle = 1 \text{ ne peut se justifier.}$$

c) modèle onde coulombienne

Enfin, pour les situations où l'hypothèse III ne peut plus être satisfaite il est alors nécessaire de décrire l'électron éjecté par une onde coulombienne [78,79] :

$$\varphi(k_e) = \frac{\exp(\pi Z^*/2k_e) \Gamma(1+iZ^*/k_e) \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}) {}_1F_1[-iZ^*/k_e, 1, -i(k_e r + \vec{k}_e \cdot \vec{r})]}{(2\pi)^{3/2}} \quad (\text{III-16})$$

où $\Gamma(1+iZ^*/k_e)$ et ${}_1F_1[-iZ^*/k_e, 1, -i(\vec{k}_e \cdot \vec{r} + k_e r)]$ sont respectivement les fonctions gamma et hypergéométrique confluyente [80] et $Z^* = Z/a_0$, Z représentant la charge "vue" par l'électron éjecté. Il est à remarquer que cette onde coulombienne tend vers l'onde plane (Hyp. III) pour $Z^*/k_e \rightarrow 0$ condition réalisée pour k_e grand. A partir de cette représentation, tous

les modèles précédents peuvent être repris en substituant l'expression (III-16) à celle d'une onde plane dans les modèles suivants :

- modèle impulsionnel	→	modèle impulsionnel coulombien
- modèle onde plane	→	modèle onde coulombienne
- modèle onde plane orthogonalisée 1 et 2	→	modèle onde coulombienne orthogonalisée 1 et 2

On peut également remarquer que la transformée de Fourier de l'orbitale ϕ_j devient ici une transformée de Coulomb-Fourier :

$$f_{b1} = \left(\frac{2}{k^2}\right) \int \phi_j(r_j) \frac{\exp(-i\vec{p}\cdot\vec{r}_j/\hbar) \exp(\pi Z/2k_e) \Gamma(1-iZ/k_e)}{(2\pi\hbar)^{3/2}} {}_1F_1[iZ/k_e, 1, i(k_e r_j + \vec{k}_e \cdot \vec{r}_j)] d\vec{r}_j \quad (\text{III-17})$$

Tous ces derniers modèles utilisant une onde coulombienne nécessitent des calculs longs et laborieux et le choix arbitraire d'un paramètre d'écran Z . Pour éviter ces problèmes, nous avons développé un traitement original (noté modèle impulsionnel modifié) qui ne prend en compte que l'état initial de la cible.

3) Modèle élaboré à partir d'un développement en perturbation

Le principe des calculs consiste à partir de l'expression de la section efficace différentielle de diffusion d'ordre 2 pour appliquer la relation de fermeture des états finaux X'_f . Cette méthodologie a déjà été

utilisée pour interpréter les profils Compton.

$$\sigma_d^{(2)} = \frac{d\sigma}{d\Omega_d d(k_d^2/2)} = \int \sigma^{(3)} d\Omega_e \quad (\text{III-18})$$

Par application de la relation de fermeture sur (III-1) :

$$\sigma_d^{(2)} = (2/a_0)^2 k_d^2 / (k_i k^4) \langle \Psi_i | \sum_{\nu} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu) \delta(k_d^2/2 - k_i^2/2 + mK_1/\hbar^2 - mE_1/\hbar^2) \sum_{\nu} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_\nu) | \Psi_i \rangle \quad (\text{III-19})$$

où K_1 est l'Hamiltonien de la cible :

$$K_1 | \Psi_i \rangle = E_1 | \Psi_i \rangle \quad (\text{III-20})$$

Pour alléger l'écriture, nous allons juste considérer ici le cas de l'atome d'hydrogène comme cible :

$$\sigma_d^{(2)} = (2/a_0)^2 k_d^2 / (k_i k^4) \langle \Psi_i | \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) \delta(k_d^2/2 - k_i^2/2 + K_1 - E_1) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) | \Psi_i \rangle \quad (\text{III-21})$$

avec $E_1 = I_j = -13.6\text{eV} = -1/2 \text{ u.a}$ (en unités atomiques où $a = m = \hbar = 1$ utilisées par la suite).

Puis, si l'on exprime la fonction de Dirac en utilisant une représentation temporelle :

$$\delta(\alpha + K_1) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[it(\alpha + K_1)] \quad (\text{III-22})$$

$$\text{où } \alpha = k_d^2/2 - k_i^2/2 - E_1 = \beta - k_e^2/2$$

et développant en fonction de $X = K_1 - k_e^2/2$:

$$\delta(\alpha + K_1) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(it\beta) \exp[it(K_1 - k_e^2/2)]$$

$$\delta(\alpha + K_1) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(it\beta) [1 + itX + (it)^2 X^2/2 + \dots] \quad (\text{III-23})$$

soit, pour la section efficace différentielle d'ordre 2 :

$$\begin{aligned} \sigma_d^{(2)} = & \left(\frac{2}{a_0}\right)^2 \frac{k_d}{k_i k^4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt \exp(it\beta)}{2\pi} \int d\vec{k}_e \left\langle \Psi_i \left| \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) (1+itX+\dots) \right| \frac{\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} \right\rangle \\ & \left\langle \frac{\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} \left| \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) \Psi_i \right. \right\rangle \quad (\text{III-24}) \end{aligned}$$

en utilisant la relation de fermeture des ondes planes caractérisant l'électron éjecté.

Le premier terme du développement redonne simplement le modèle impulsionnel :

$$\sigma_d^{(2)} = (2/a_0)^2 k_d / (k_i k^4) \int d\Omega_e d(k_e^2/2) k_e \delta(\beta) \rho_j(p) \quad (\text{III-25})$$

soit :

$$\sigma_d^{(3)} = \frac{(2/a_0)^2 k_d k_e}{k_i k^4} \rho_j(p) = \frac{(2/a_0)^2 k_d k_e 8 \varepsilon_1^5}{\pi^2 k_i k^4 (\varepsilon_1^2 + p^2)^4} \quad (\text{III-26})$$

avec ici $\varepsilon_1 = 1/a_0$ ($\varepsilon_1 = 1$ en u.a.).

Le second terme donne :

$$\begin{aligned} \sigma_d^{(2)}(1) = & (2/a_0)^2 k_d / (k_i k^4) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} it \exp(it\beta) \int d\Omega_e d(k_e^2/2) k_e \\ & \left\langle \Psi_i \left| \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) X \right| \frac{\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} \right\rangle \chi_j(p) \quad (\text{III-27}) \end{aligned}$$

et, si l'on applique l'opérateur X sur l'onde plane :

$$\begin{aligned} X \left| \frac{\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} \right\rangle = & \left(-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{k_e^2}{2} - \frac{\varepsilon_1}{r_1} \right) \left| \frac{\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} \right\rangle \\ = & -\frac{\varepsilon_1}{r_1} \left| \frac{\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} \right\rangle \quad (\text{III-28}) \end{aligned}$$

$$\sigma_d^{(2)(1)} = \frac{(2/a_o)^2 k_d}{k_i k^4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} it \exp(it\beta) \int d\Omega_e d(k_e^2/2) k_e \left[\frac{-4\varepsilon_1^5}{\pi^2(\varepsilon_1^2 + p^2)^3} \right] \quad (III-29)$$

soit :

$$\sigma_d^{(2)(1)} = \frac{(2/a_o)^2 k_d}{k_i k^4} \int k_e d(k_e^2/2) d\Omega_e d \frac{\delta(\beta)}{d(k_e^2/2)} \left[\frac{-4\varepsilon_1^5}{\pi^2(\varepsilon_1^2 + p^2)^3} \right] \quad (III-30)$$

puis, intégrant par parties sur $k_e^2/2$:

$$\sigma_d^{(2)(1)} = \frac{(2/a_o)^2 k_d}{k_i k^4} \int d\Omega_e \left(\left[\frac{-4k_e \varepsilon_1^5 \delta(\beta)}{\pi^2(\varepsilon_1^2 + p^2)^3} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{\delta(\beta) d(k_e^2/2) d}{d(k_e^2/2)} \left[\frac{-4k_e \varepsilon_1^5}{\pi^2(\varepsilon_1^2 + p^2)^3} \right] \right) \quad (III-31)$$

soit :

$$\sigma_d^{(2)(1)} = \frac{(2/a_o)^2 k_d}{k_i k^4} \int d\Omega_e \frac{4\varepsilon_1^5}{\pi^2 k_e} \left[\frac{-6k_e (k_e - k \cos(\chi))}{(\varepsilon_1^2 + p^2)^4} + \frac{1}{(\varepsilon_1^2 + p^2)^3} \right] \quad (III-32)$$

avec $\vec{k} \cdot \vec{k}_e = k k_e \cos(\chi)$ et :

$$\sigma_d^{(3)(1)} = \left(\frac{2}{a_o} \right)^2 \frac{k_d k_e}{k_i k^4} \left[\frac{4\varepsilon_1^5}{\pi^2 k_e^2} \left(\frac{1}{(\varepsilon_1^2 + p^2)^3} \frac{-6k_e (k_e - k \cos(\chi))}{(\varepsilon_1^2 + p^2)^4} \right) \right] \quad (III-33)$$

L'interprétation physique de ce deuxième terme du développement est particulièrement simple : l'électron éjecté, caractérisé par l'onde plane $\exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)/(2\pi)^{3/2}$, est soumis à l'action du potentiel de la cible (terme $-1/a_o r_1$ de l'équation (III-28)) qui introduit ainsi une déflexion de la trajectoire. Ce terme est loin d'être négligeable vis à vis du premier donné par (III-26) et, pour assurer la convergence du développement proposé, le calcul du second terme s'avère nécessaire. Ce dernier

peut se calculer de deux manières : soit par application directe de l'opérateur X^2 , soit par découplage de X^2 en $X.X$:

$$\sigma_d^{(2)} = \frac{(2/a_0)^2 k_d}{k_i k^4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt (it)^2 \exp(it\beta)}{2\pi} \int d\Omega_e d(k_e^2/2) k_e \langle \Psi_i | \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) X | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) \rangle \langle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) | X \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) | \Psi_i \rangle$$

$$\frac{(2\pi)^{3/2}}{(2\pi)^{3/2}} \quad (III-34)$$

Dans ce dernier cas, le calcul est relativement aisé et donne :

$$\sigma_d^{(2)} = \frac{(2/a_0)^2 k_d k_e \varepsilon_1^5}{k_i k^4} \left(\left[\frac{24(k_e - k \cos(\chi))^2}{\pi^2 k_e^2 (\varepsilon_1^2 + p^2)^4} + \frac{-4(2k_e - k \cos(\chi))}{\pi^2 k_e^3 (\varepsilon_1^2 + p^2)^3} \right] - \frac{1}{\pi^2 k_e^4 (\varepsilon_1^2 + p^2)^2} \right) \quad (III-35)$$

Les calculs des termes suivants ne posent pas de difficultés supplémentaires (relation (III-23)) et l'étude de la convergence du développement sera effectuée dans le chapitre suivant.

Le dernier problème restant à considérer au niveau de ce modèle est celui de la limite dipolaire (pour $k \rightarrow 0$) que l'expression (III-23) ne peut atteindre. Ceci pouvant s'expliquer par le fait que l'on a substitué à l'état final X_f' une onde plane $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) / (2\pi)^{3/2}$ qui n'est pas orthogonale à Ψ_i . Pour éviter cet inconvénient et améliorer le traitement aux faibles transferts, nous avons substitué à $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ le terme $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) - 1$ (III-36) ce qui revient en fait à considérer l'action totale du potentiel d'interaction cible-électron incident :

$$V = -1/r_0 + 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_0|.$$

Le développement ne change pas dans ses grandes lignes et le calcul complet sera exposé également dans le chapitre suivant.

Afin de résumer les caractéristiques propres de chaque modèle étudié un tableau récapitulatif a été constitué (pages 42 et 43).

TABLEAU 1

Incidence des hypothèses de calcul sur les sections efficaces triplement différentielles pour les modèles développés dans ce chapitre.

modèles		impulsionnel	onde plane	onde plane orthogonalisée
état initial de la cible	(hyp. I) déterminant de Slater	x	x	x
état final de l'ion.	(hyp. II) déterminant de Slater construit à partir des orbitales du fondamental	x	x	x
description de l'électron éjecté	(hyp. III) onde plane	x	x	x
	onde coulombienne (III-16)			
prise en compte de l'orthogonalité	contribution nucléaire (hyp. IV)		x	
	orthogonalisation de Schmidt (III-13 et III-16)			x
Calcul complet de f_{b1}	non pris en compte (hyp. V)	x		
	pris en compte (III-9)		x	x

TABLEAU 1 (suite)

Incidence des hypothèses de calcul sur les sections efficaces triplement différentielles pour les modèles développés dans ce chapitre.

modèles		impulsionnel coulombien	onde coulombienne	onde coul. orthogonalisée	impulsionnel modifié
état initial de la cible	(hyp. I) déterminant de Slater	X	X	X	X
état final de l'ion.	(hyp. II) déterminant de Slater construit à partir des orbitales du fondamental	X	X	X	non nécessaire
description de l'électron éjecté	(hyp. III) onde plane				+ termes de perturbation
	onde coulombienne (III-16)	X	X	X	
prise en compte de l'orthogonalité	contribution nucléaire (hyp. IV)		X		X
	orthogonalisation de Schmidt (III-13 et III-16)			X	
Calcul complet de f_{b1}	non pris en compte (hyp. V)	X			X
	pris en compte (III-9)		X	X	

IV DISCUSSION DU PROBLEME DE L'HYDROGENE ATOMIQUE

En l'absence actuelle de résultats expérimentaux pour des conditions asymétriques à haute énergie, l'étude des collisions $(e, 2e)$ portant sur des cibles d'hydrogène atomique va permettre de comparer les différents modèles du tableau 1 et d'étudier l'efficacité du traitement proposé et la rapidité de convergence de ses corrections successives, en référence au calcul coulombien "exact". Ce dernier calcul est effectivement possible ici car l'état final Ψ_f est connu exactement (expression (III-16) avec $Z = 1$). Notons que les modèles utilisant une onde coulombienne sont tous confondus, tout comme les modèles comportant une onde plane pour décrire l'électron éjecté.

Dans ce chapitre nous examinerons deux points :

- l'étude de la convergence du développement proposé
- la comparaison entre la solution coulombienne et les autres modèles

1) Applications spécifiques au traitement proposé

Ce traitement avait deux objectifs à atteindre :

- améliorer le modèle impulsional de base pour toutes valeurs du transfert k
- se contenter du plus petit nombre de termes correctifs du développement (ordre 0 à 2) (relation (III-23)) afin d'éviter de longs et laborieux calculs, actuel défaut des traitements utilisant une onde coulombienne.

Pour examiner ces deux points, trois courbes ont été tracées étudiant la section efficace triplement différentielle $\sigma^{(3)}$ en fonction de l'angle de diffusion θ_d , lequel intervient dans l'expression du transfert k :

$$k = (k_i^2 + k_d^2 - 2k_d k_i \cos \theta_d)^{1/2}.$$

Trois valeurs de l'énergie de l'électron éjecté ont été choisies :

100 eV, 46 eV et 20 eV ; l'angle d'éjection θ_e restant fixé à 82° valeur correspondant pratiquement au maximum de $\sigma^{(3)}$.

Ces valeurs ont été prises par référence aux résultats expérimentaux actuels existant pour l'hélium [49,81].

Le calcul coulombien exact (annexe III) conduit à l'expression [79] générale pour des atomes hydrogénoïdes (charge nucléaire Z) avec $Z^* = \epsilon_1 = Z/\alpha_0$.

$$\sigma^{(3)} = \left(\frac{2}{\alpha_0}\right)^2 \frac{2^5 Z^{*5} k_d k_e}{\pi^2 k_i k^4} \left(\frac{2 \pi Z^*/k_e}{1 - e^{-2\pi Z^*/k_e}}\right) \frac{\exp[-2Z^*/k_e (\text{Arctg} \frac{2Z^*/k_e}{Z^{*2} + k^2 - k_e^2})]}{[Z^{*2} + p^2]^4} \times \frac{k^2 [(k - k_e \cos(\chi))^2 + Z^{*2} \cos^2(\chi)]}{[(Z^{*2} + k^2 - k_e^2)^2 + 4Z^{*2} k_e^2]} \quad (IV-1)$$

$$\text{avec } \Psi_a(r) = \frac{\epsilon_1^{3/2} e^{-\epsilon_1 r}}{\pi^{1/2}}$$

Le terme d'ordre zéro du développement proposé se confond ici avec le modèle onde plane et donne :

$$\sigma^{(3)} = \frac{k_d k_e 2^5 \epsilon_1^5}{\alpha_0^2 \pi^2 k_i k^4} \left[\frac{1}{(\epsilon_1^2 + p^2)^2} - \frac{Z}{(\epsilon_1^2 + k_e^2)^2} \right]^2 \quad (IV-2)$$

le modèle impulsional donnant :

$$\sigma^{(3)} = \frac{k_d k_e 2^5 \epsilon_1^5}{\alpha_0^2 \pi^2 k_i k^4} \left[\frac{1}{\epsilon_1^2 + p^2} \right]^4 \quad (IV-3).$$

Le terme d'ordre 1 en X (expression (III-27) et (III-36)) fournit la contribution :

$$\begin{aligned} \sigma^{(3)}(1) = & \frac{k_d k_e 2^4 \varepsilon_1^5}{k_i k^4 \alpha_0^2 \pi^2} \left[\frac{1}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + p^2)^3} - \frac{6(k - k_e \cos(\chi))}{k_e (\varepsilon_1^2 + p^2)^4} + \frac{Z^2}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + k_e^2)^3} \right. \\ & - \frac{6Z^2}{(\varepsilon_1^2 + k_e^2)^4} - \frac{Z}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + p^2) (\varepsilon_1^2 + k_e^2)^2} + \frac{2Z(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\varepsilon_1^2 + p^2)^2 (\varepsilon_1^2 + k_e^2)^2} \\ & + \frac{4Z}{(\varepsilon_1^2 + p^2) (\varepsilon_1^2 + k_e^2)^3} - \frac{Z}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + k_e^2) (\varepsilon_1^2 + p^2)^2} + \frac{2Z}{(\varepsilon_1^2 + k_e^2)^2 (\varepsilon_1^2 + p^2)^2} \\ & \left. + \frac{4Z(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\varepsilon_1^2 + k_e^2) (\varepsilon_1^2 + p^2)^3} \right] \quad (IV-4) \end{aligned}$$

Le terme d'ordre 2 en $X.X$ (expression (III-34) et (III-36)) :

$$\begin{aligned} \sigma^{(3)}(2) = & \frac{k_d k_e 4 \varepsilon_1^5}{k_i k^4 \alpha_0^2 \pi^2} \left[- \frac{1}{k_e^4 (\varepsilon_1^2 + p^2)^2} - \frac{4(k_e - k \cos(\chi))}{k_e^3 (\varepsilon_1^2 + p^2)^3} - \frac{4}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + p^2)^3} \right. \\ & + \frac{24(k_e - k \cos(\chi))^2}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + p^2)^4} - \frac{Z^2}{k_e^4 (\varepsilon_1^2 + k_e^2)^2} - \frac{8Z^2}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + k_e^2)^3} + \frac{24Z^2}{(\varepsilon_1^2 + k_e^2)^4} \\ & + \frac{2Z}{k_e^4 (\varepsilon_1^2 + p^2) (\varepsilon_1^2 + k_e^2)} + \frac{4Z(k_e - k \cos(\chi))}{k_e^3 (\varepsilon_1^2 + p^2)^2 (\varepsilon_1^2 + k_e^2)} + \frac{8Z}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + p^2) (\varepsilon_1^2 + k_e^2)^2} \\ & + \frac{4Z}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + p^2)^2 (\varepsilon_1^2 + k_e^2)} - \frac{16Z(k_e - k \cos(\chi))^2}{k_e^2 (\varepsilon_1^2 + p^2)^3 (\varepsilon_1^2 + k_e^2)} - \frac{16Z(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\varepsilon_1^2 + p^2)^2 (\varepsilon_1^2 + k_e^2)^2} \\ & \left. - \frac{16Z}{(\varepsilon_1^2 + p^2) (\varepsilon_1^2 + k_e^2)^3} \right] \quad (IV-5) \end{aligned}$$

Les termes d'ordre 2 en (X^2) et d'ordre 3 $(X^2.X)$ seront trouvés dans l'annexe IV.

Sur les trois figures étudiées ont été représentées les modèles :

- d'onde coulombienne (—————)
- impulsionnel (—— ———)
- d'onde plane, ici confondue avec l'ordre zéro du traitement proposé (.....)
- impulsionnel modifié incluant l'ordre 1 (— — — — —)
- impulsionnel modifié incluant l'ordre 2 calculé avec $X.X$ (-.-.-.-.-)
- impulsionnel modifié incluant l'ordre 2 calculé avec X^2 (-..-..-..-..-)
- impulsionnel modifié incluant l'ordre 3 calculé avec $X^2.X$ (—————)

La première figure montre l'excellente convergence du traitement proposé, l'ordre 3 n'apportant qu'une contribution négligeable sauf aux très faibles transferts ($0^\circ < \theta_d < 1^\circ$). Dans ce dernier domaine, le modèle impulsionnel incluant l'ordre 3 se confond avec le modèle onde coulombienne. Il est intéressant de remarquer que le traitement incluant l'ordre 2 calculé à l'aide de $X.X$ selon les formules (III-34) et (III-36) s'approche davantage du traitement de référence (onde coulombienne) que celui incluant l'ordre 2 calculé avec X^2 et développé dans l'annexe IV. Ce dernier calcul conduit d'ailleurs à un léger décalage dans la position du maximum ($\theta_d \simeq 6.25$).

En conclusion il apparaît suffisant de se limiter ici aux trois premiers

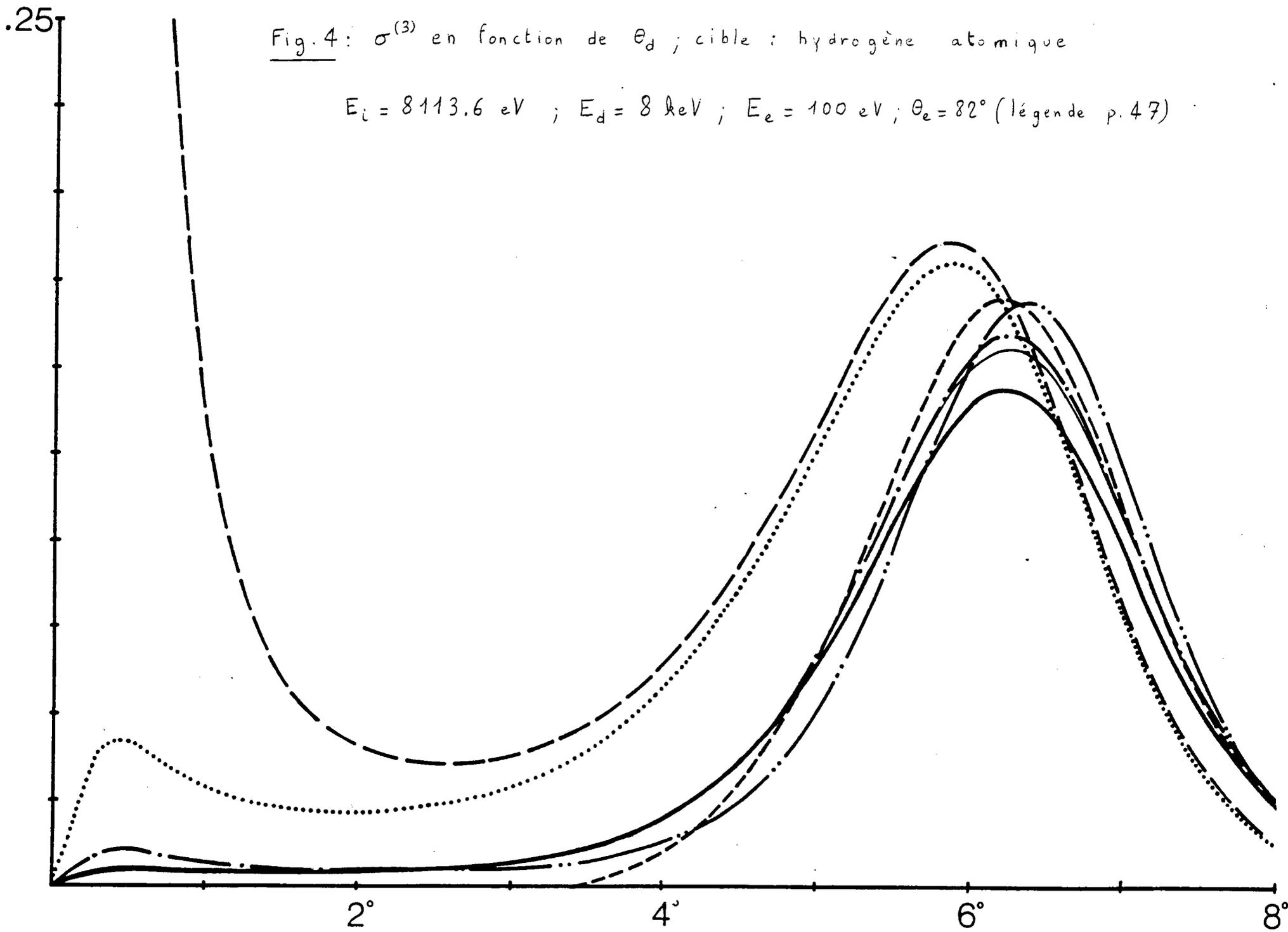
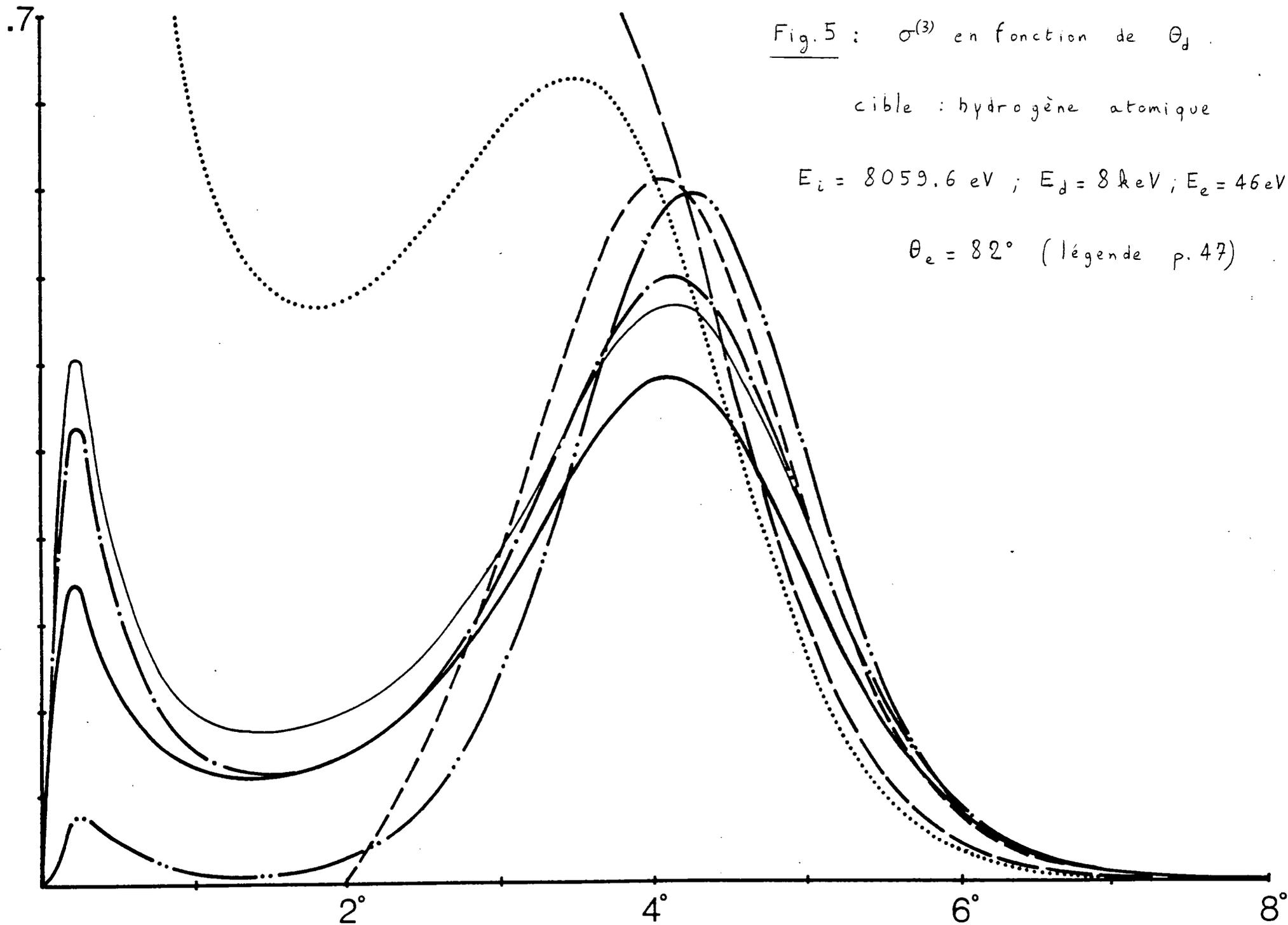
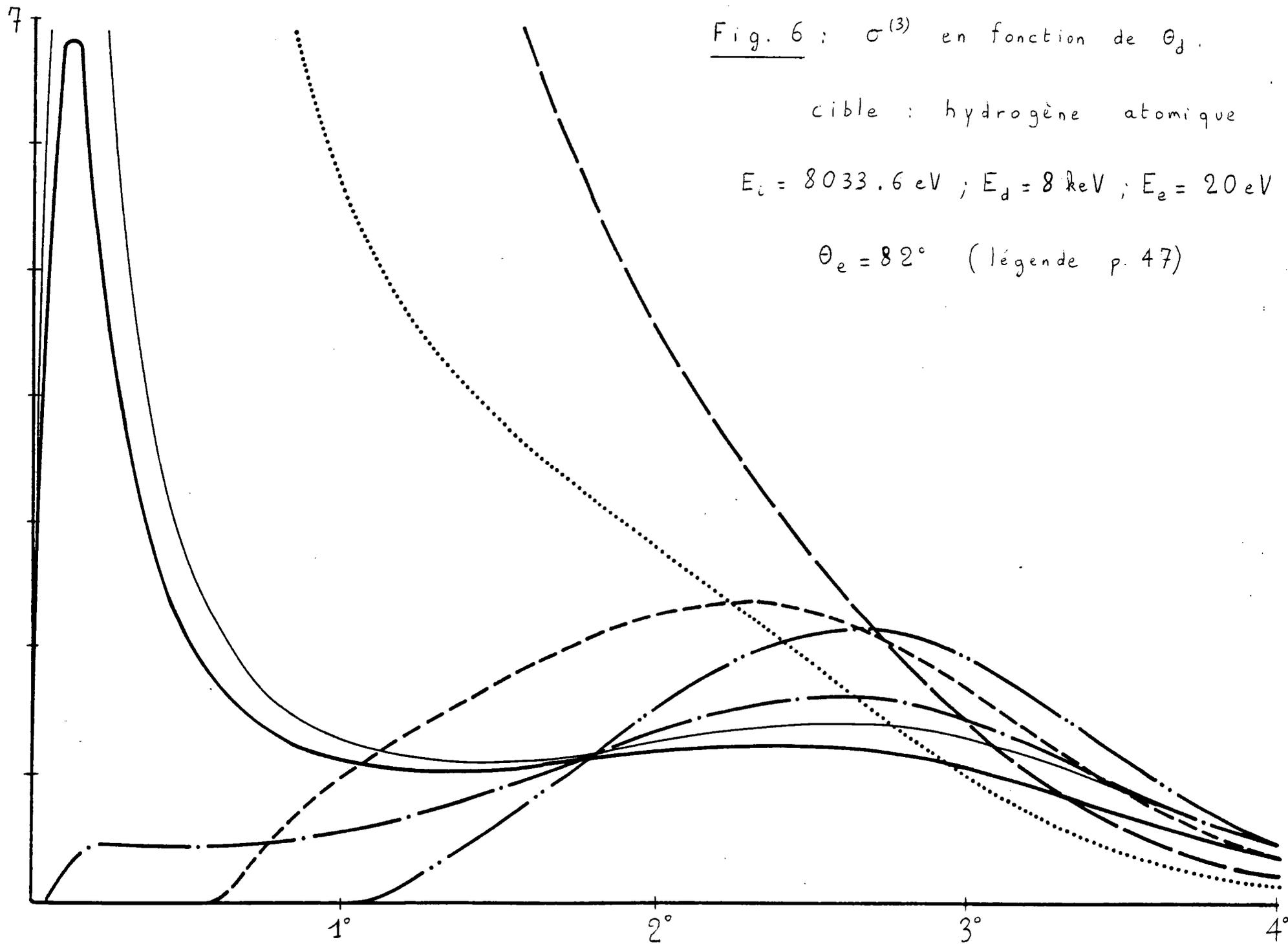


Fig.4: $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_d ; cible : hydrogène atomique

$E_i = 8113.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 100 \text{ eV}$; $\theta_e = 82^\circ$ (légende p.47)





termes du développement (III-24), le quatrième terme n'apportant qu'une amélioration très minime même à très faible transfert.

La deuxième figure confirme les résultats précédents et l'intérêt du traitement proposé, le calcul incluant l'ordre 3 se confondant pratiquement avec celui incluant l'ordre 2 calculé à l'aide du produit $X.X$ et de la relation de fermeture pour les ondes planes. Le calcul à l'ordre 2 effectué directement à partir de l'opérateur X^2 est ici tout à fait inadéquat : insuffisant à faible transfert et décalé au maximum du pic ($\theta_d \simeq 4^\circ$). Pour les très faibles transferts et à la différence de la figure précédente, il semblerait nécessaire d'inclure les termes d'ordre supérieur dans le développement proposé.

La troisième figure constitue un test très sévère, puisque réalisée pour une énergie des électrons éjectés de 20 eV. L'inclusion du terme d'ordre 3 s'avère indispensable jusqu'à $\theta_d < 2^\circ$ et améliore grandement l'accord avec le traitement de référence de $2^\circ < \theta_d < 3^\circ$.

La différence observée entre les calculs du deuxième ordre en X^2 et en $X.X$ pose en fait un problème : la mécanique quantique nous oblige à prendre en considération les deux possibilités de calcul avec leurs poids statistiques respectifs, selon une procédure proposée par Bohm ; donc ici une moyenne doit être effectuée entre les deux calculs. Mais les complications entraînées par le calcul en X^2 du terme du deuxième ordre sont telles qu'il nous a semblé utile, pour une application ultérieure aux gaz rares à plus grand nombre d'électrons (argon, krypton et xénon), de limiter l'évaluation du second ordre au seul calcul de $X.X$, plus simple à effectuer

(équations (III-34) et (III-36)). La prise en compte de tous les termes du développement (III-24) ferait disparaître cette difficulté.

2) Discussion des résultats des différents modèles

L'examen des trois figures précédentes a montré la concordance entre le traitement exact (solution coulombienne) et le modèle proposé incluant l'ordre 2. Il est intéressant de constater que les modèles impulsionnel et onde plane, ne différant entre eux qu'à faible transfert, sont tout à fait incapables de décrire la section efficace triplement différentielle sauf dans le domaine du régime Compton où $k \simeq k_e$.

L'insuffisance de ces deux modèles est encore évidente sur les figures 7 et 8, reproduisant $\sigma^{(3)}$ en coordonnées polaires. Deux situations pratiquement symétriques ont été choisies : elles encadrent respectivement à gauche et à droite la région du maximum observé à $\theta_d \simeq 6.25$ pour une énergie des électrons éjectés de 100 eV.

Dans le premier cas (fig.7, $\theta_d = 5^\circ$) les modèles impulsionnels et onde plane surestiment largement $\sigma^{(3)}$ alors que le traitement proposé, même limité à sa contribution du premier ordre, donne déjà un excellent accord avec le modèle de référence (onde coulombienne).

Dans le deuxième cas (fig.8, $\theta_d = 7.5$) les modèles impulsionnel et onde plane sous-estiment cette fois-ci largement $\sigma^{(3)}$ alors que le traitement proposé et limité au premier ordre donne déjà un excellent accord avec le modèle de référence. Ceci corrobore la conclusion du paragraphe précédent. L'ordre 1 du développement du traitement proposé est suffisant pour décrire le régime Compton - ou impulsionnel - proche du maximum de $\sigma^{(3)}$ et

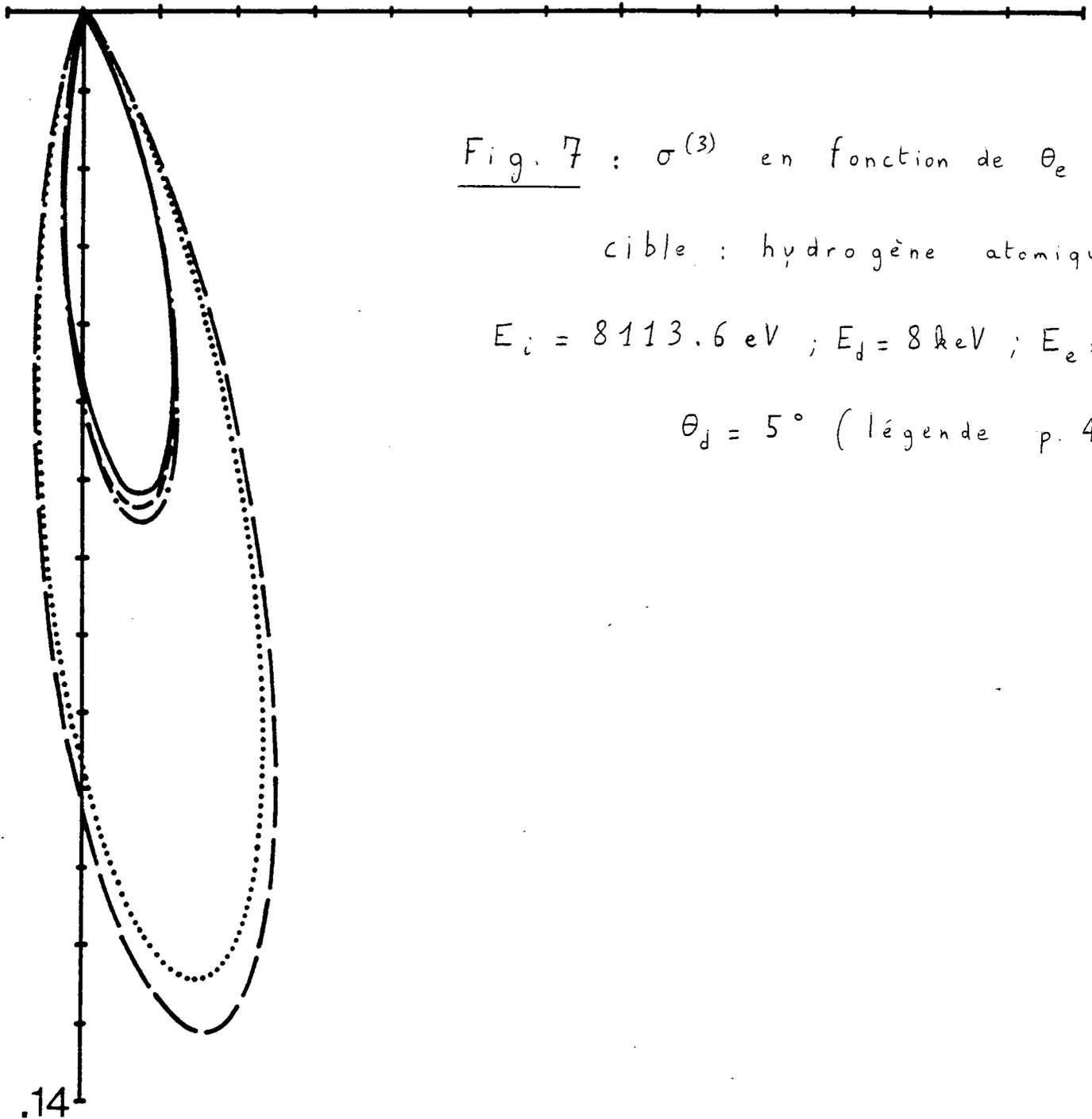


Fig. 7 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hydrogène atomique

$$E_i = 8113.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_e = 100 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 5^\circ \text{ (légende p. 47)}$$

.14

voisin de $k \simeq k_e$; il est néanmoins nécessaire d'adjoindre le terme d'ordre 2 pour la description de $\sigma^{(3)}$ à faible transfert, ou régime dipolaire.

Additif

Des résultats expérimentaux absolus d'Ehrhardt et collaborateurs ont été publiés juste après la frappe initiale de ce manuscrit.

Bien que réalisés pour une énergie incidente beaucoup plus faible (250 eV au lieu de 8000 eV) il m'a paru intéressant d'y consacrer quelques pages regroupées à la fin de cette thèse.

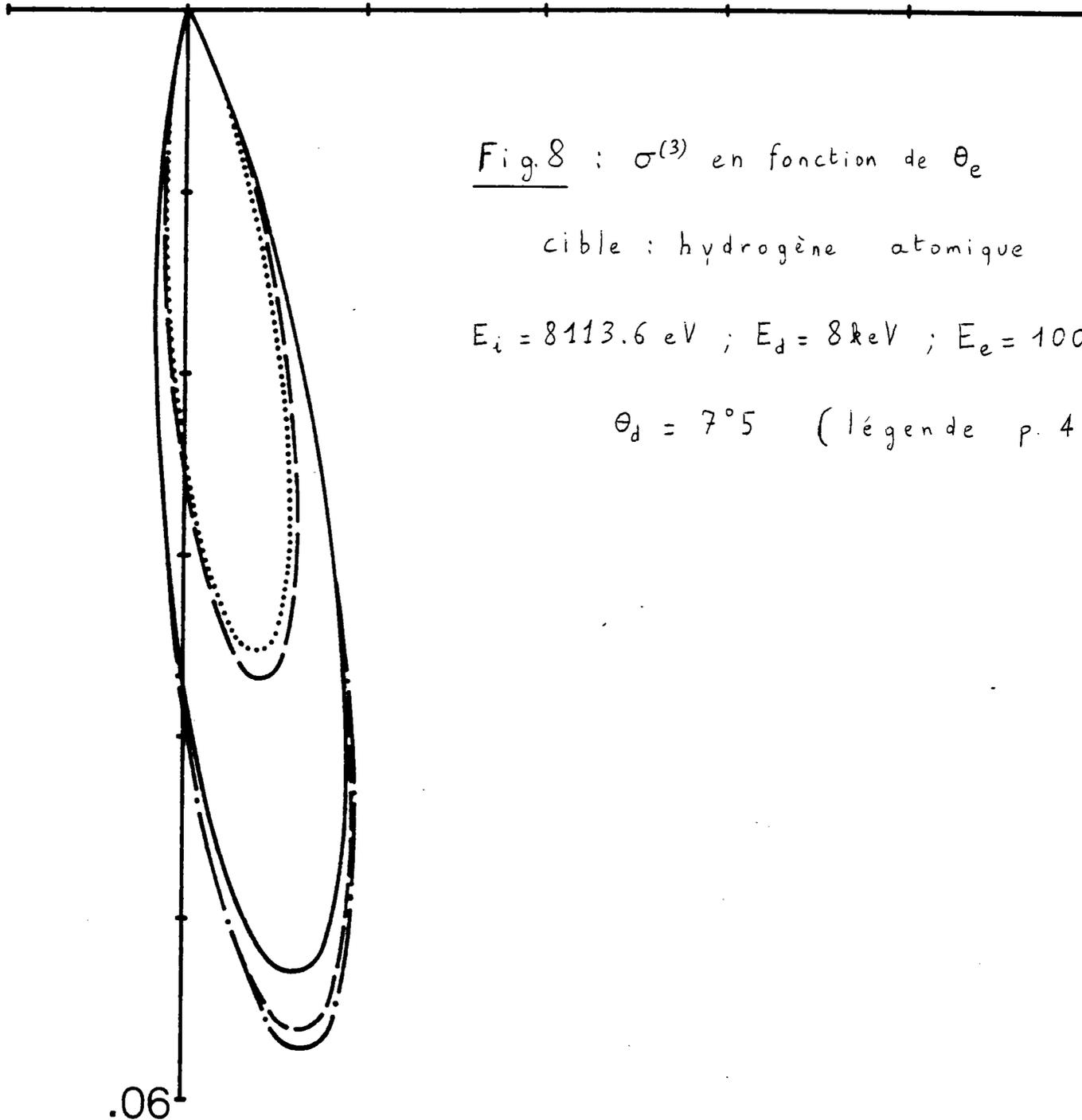


Fig. 8 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hydrogène atomique

$$E_i = 8113.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_e = 100 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 7^\circ 5 \quad (\text{légende p. 47})$$

V APPLICATIONS A L'ETUDE DE L'IONISATION DE L'HELIUM

Trois séries de mesures principales ont été réalisées avec l'hélium par le groupe d'Orsay avec une énergie des électrons éjectés respectivement de 100 eV, 46 eV et 20 eV [49,81]. Pour chacune d'elles, un certain nombre d'angles de diffusion ont été sélectionnés afin de couvrir un domaine s'étendant du régime dipolaire à la région Compton.

Une autre série de mesures réalisée à une énergie des électrons éjectés de 337 eV [49] pour un angle de diffusion de $\theta_d = 12^\circ$ a été effectuée afin de tester la convergence de tous les modèles étudiés pour les hauts transferts.

1) Analyse des résultats expérimentaux

Toutes ces séries de mesures sont placées sur une échelle absolue [49] en utilisant la règle de somme de Bethe (II-68). Si l'on intègre sur l'angle solide $d\Omega_e$ relatif à l'électron éjecté :

$$\int \frac{d^3\sigma}{d\Omega_d d\Omega_e d(k_d^2/2)} d\Omega_e = \frac{d^2\sigma}{d\Omega_d d(k_d^2/2)} (V-1)$$

avec $d\Omega_e = 2\pi d|\cos\theta_e|$, ce qui suppose une symétrie cylindrique autour du transfert k (hypothèse tout à fait justifiée dans le cadre de la première approximation de Born). Les résultats de section efficace différentielle de diffusion d'ordre 2 étant déjà placés sur une échelle absolue par application des relations (II-68) et (II-71), le coefficient de normalisation relatif à $\sigma^{(3)}$ est ainsi déterminé. Cette méthode permet

une précision de l'ordre de 10% au lieu des 100% [82,83] et 20% [84] observés dans d'autres expériences (e,2e).

2) Résultats de calculs relatifs aux différents modèles

L'hélium présente une situation remarquable qui le distingue ici des autres gaz rares : l'état final Ψ_f de l'ion He^+ est exactement connu et s'écrit avec $\epsilon_2 = 2/a_0$

$$\Phi_f(r) = (\epsilon_2^3 / \pi)^{1/2} \exp(-\epsilon_2 r) \quad (V-2)$$

L'approximation du coeur gelé (Hyp.II) attribuait à l'ion les mêmes orbitales que celles utilisées pour l'état initial, soit ici :

$$\Phi_i(r) = \Phi_f(r) = \sum_{i=0}^{i=4} A_i (\epsilon_i^3 / \pi)^{1/2} \exp(-\epsilon_i r) \quad (V-3)$$

qui représente la fonction d'onde calculée par Clementi [85]. Les modèles onde plane et onde coulombienne ont été également calculés en tenant compte de (V-2), la différence de calcul étant de toute façon ici minime si l'on applique la relation (V-3) (moins de 5%). Ce dernier résultat confirme ainsi la validité de l'approximation du coeur gelé pour l'hélium. Les expressions finales des calculs résultant des modèles répertoriés dans le tableau 1 sont les suivantes :

- modèle impulsionnel (expression (III-11)) :

$$\sigma^{(3)} = \left(\frac{2}{a_0} \right)^2 \frac{k_d k_e}{k_i k^4} (2) \left[\sum_{i=0}^{i=4} \frac{2^{3/2} A_i \epsilon_i^{5/2}}{\pi (\epsilon_i^2 + p^2)^2} \right]^2 \quad (V-4)$$

- modèle onde plane ((III-12) et (V-3)) :

$$\sigma^{(3)} = \frac{2^2 k_d k_e}{\alpha_0^2 k_i k^4} (2) \left[\sum_{i=0}^{i=4} \frac{2^{3/2} A_i \epsilon_i^{5/2}}{\pi} \frac{2}{(\epsilon_i^2 + k_e^2)^2} - \frac{1}{(\epsilon_i^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\epsilon_i^2 + k_e^2)^2} \left(\sum_{i=0}^{i=4} \sum_{j=0}^{j=4} \frac{A_i A_j 8 (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2}}{(\epsilon_i + \epsilon_j)^3 \left[1 + \frac{k^2}{(\epsilon_i + \epsilon_j)^2} \right]^2} \right) \right]^2 \quad (V-5)$$

- modèle onde plane ((III-12) et (V-2)) :

$$\sigma^{(3)} = \frac{2^2 k_d k_e (2)}{\alpha_o^2 k^4 k_i} \left[\sum_{i=0}^{i=4} \sum_{j=0}^{j=4} \frac{2^{3/2}}{\pi} A_i \varepsilon_i^{5/2} \left(\frac{A_j 8 (\varepsilon_2 \varepsilon_j)^{3/2}}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_j)^3} \right) \left[\frac{2}{(\varepsilon_i^2 + k_e^2)^2} - \frac{1}{(\varepsilon_i^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\varepsilon_i^2 + k_e^2)^2 \left[1 + \frac{k^2}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_j)^2} \right]^2} \right] \right]^2 \quad (V-6)$$

- modèle onde plane orthogonalisée 1 ((III-14) et (V-3)) :

$$\sigma^{(3)} = \frac{2^2 k_d k_e (2)}{\alpha_o^2 k^4 k_i} \left[\sum_{i=0}^{i=4} A_i \frac{2^{3/2}}{\pi} \varepsilon_i^{5/2} \left(\frac{-1}{(\varepsilon_i^2 + p^2)^2} + \frac{1}{(\varepsilon_i^2 + k_e^2)^2} \sum_{i=0}^{i=4} \sum_{j=0}^{j=4} \frac{A_i A_j 8 (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{3/2}}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j)^3 \left[1 + \frac{k^2}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j)^2} \right]^2} \right) \right]^2 \quad (V-7)$$

$$\times \frac{1}{1 - \left(\sum_{i=0}^{i=4} \frac{A_i 2^{3/2} \varepsilon_i^{5/2}}{\pi (\varepsilon_i^2 + k_e^2)^2} \right)^2}$$

- modèle onde plane orthogonalisée 1 ((III-14) et (V-2)) :

le résultat est identique à (V-7) multiplié par le facteur

$$\left[\sum_{i=0}^{i=4} \frac{A_i \varepsilon_i^{3/2} 2^{3/2} \varepsilon_2^{3/2}}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_i)^3} \right]^2$$

- modèle onde plane orthogonalisée 2 ((III-15) et (V-3)) :

expression identique à (V-7)

- modèle onde plane orthogonalisée 2 ((III-15) et (V-2)) :

$$\sigma^{(3)} = \frac{2^2 k_d k_e (2)}{\alpha_o^2 k^4 k_i} \left[\sum_{i=0}^{i=4} \sum_{j=0}^{j=4} \left(\frac{8 A_j (\varepsilon_2 \varepsilon_j)^{3/2}}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_j)^3} \right) A_i \frac{2^{3/2}}{\pi} \varepsilon_i^{5/2} \left[\frac{-1}{(\varepsilon_i^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\varepsilon_i^2 + k_e^2)^2} \frac{1}{\left[1 + \frac{k^2}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_j)^2} \right]^2} + \frac{2}{(\varepsilon_i^2 + k_e^2)^2} \sum_{i=0}^{i=4} \sum_{j=0}^{j=4} \frac{8 A_i A_j (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{3/2}}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j)^3 \left[1 + \frac{k^2}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j)^2} \right]^2} \right] \right]^2 \quad (V-8)$$

$$\times \frac{1}{1 - \left(\sum_{i=0}^{i=4} \frac{A_i \varepsilon_i^{5/2} 2^{3/2}}{\pi (\varepsilon_i^2 + k_e^2)^2} \right)^2 \left(\sum_{j=0}^{j=4} \frac{8 A_j (\varepsilon_2 \varepsilon_j)^3}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_j)^3} \right)^2}$$

Les expressions analogues obtenues dans les modèles utilisant une onde coulombienne et (V-2) ou (V-3) figurent, en raison de leur longueur, dans l'annexe V.

Il est intéressant de noter que les deux modèles onde plane orthogonalisée 1 et 2 conduisent à des résultats identiques avec l'hypothèse du coeur gelé ; ils se différencient lorsque l'on tient compte de l'état final exact de l'ion He^+ .

3) Etude détaillée du modèle proposé

Du fait de la présence de deux électrons dans la cible, les relations (III-20) et (III-34) écrites dans le cas de l'hydrogène doivent être reconsidérées. L'idée de base que nous avons retenu est de nous limiter à un formalisme monoélectronique grâce à la présence d'un paramètre Z (charge vue par l'électron éjecté) déterminable.

Dans un premier temps nous allons reconsidérer le terme d'ordre zéro en étudiant les contributions inter-électroniques. Ces dernières interviennent à faible transfert et il est intéressant d'évaluer leur importance dans les collisions $(e, 2e)$ étudiées ici qui présentent certaines situations de ce type.

Dans un second temps nous procéderons au calcul complet du terme du premier ordre afin de le comparer à un calcul approché contenant le paramètre Z , puis nous calculerons le terme d'ordre 2 en $X.X$ pour tester la convergence du développement.

a) terme d'ordre zéro

Dans le cas de l'hélium, l'expression (III-26) devient, en considérant le terme $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})-1$ (III-36) :

$$\begin{aligned} \sigma^{(3)} = & \frac{z^2 k_d k_e}{\alpha_0^2 k_i k^4} \left[\left\langle \Phi_1(1) \Phi_1(2) \left| -1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} \right| \frac{e^{i\vec{k}_e\cdot\vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \right\rangle \right. \\ & \times \left. \left\langle \frac{e^{i\vec{k}_e\cdot\vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \left| -1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} \right| \Phi_1(1) \Phi_1(2) \right\rangle \right. \\ & \left. + \left\langle \Phi_1(1) \Phi_1(2) \left| -1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_1} \right| \frac{e^{i\vec{k}_e\cdot\vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \right\rangle \left\langle \frac{e^{i\vec{k}_e\cdot\vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \left| -1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_2} \right| \Phi_1(1) \Phi_1(2) \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (V-9)$$

et, si l'on utilise (pour simplifier les calculs), la simple fonction d'onde hydrogénoïde pour l'état initial :

$$\Phi_1(r) = (\epsilon_0^3 / \pi)^{1/2} \exp(-\epsilon_0 r) \quad (V-10)$$

avec $\epsilon_0 = (27/16\alpha_0)$,

$$\begin{aligned} \sigma^{(3)} = & \frac{z^2 k_d k_e}{\alpha_0^2 k_i k^4} \frac{2\epsilon_0^5}{\pi^2} \left[\frac{1}{(\epsilon_0^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} \right] \\ \times & \left[\frac{1}{(\epsilon_0^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} + \frac{1}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} \left(\frac{16\epsilon_0^4}{(4\epsilon_0^2 + k^2)^2} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (V-11)$$

au lieu de (si l'on néglige les contributions inter-électroniques) :

$$\sigma^{(3)} = \frac{z^2 k_d k_e}{\alpha_0^2 k_i k^4} \frac{2\epsilon_0^5}{\pi^2} \left[\frac{1}{(\epsilon_0^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} \right]^2 \quad (V-12)$$

L'étude de l'influence des contributions inter-électroniques a été réalisée de façon systématique pour θ_e fixé, puis pour θ_d fixé (tableaux 2,3 puis 4,5 et 6).

Tableau 2 : influence des contributions inter-électroniques dans le calcul de l'ordre zéro du développement proposé pour $\theta_e = 82^\circ$; $k_e = 2.71 \text{ u.a.}$
 $E_i = \hbar^2 k_i^2 / 2m = 8124.6 \text{ eV}$, $E_d = \hbar^2 k_d^2 / 2m = 8000 \text{ eV}$, $E_e = \hbar^2 k_e^2 / 2m = 100 \text{ eV}$

θ_d	$k \text{ (u.a.)}$	ordre zéro expression (V-12)	ordre zéro expression (V-11)
1°	.465	.186	.175
1°5	.665	.130	.121
2°	.870	.105	.098
2°5	1.079	.095	.088
3°	1.288	.091	.085
3°5	1.500	.092	.085
4°	1.710	.093	.088
4°5	1.921	.094	.089
5°	2.132	.092	.087
5°5	2.344	.083	.079
6°	2.555	.070	.066
6°5	2.767	.052	.049
7°	2.979	.035	.033
7°5	3.190	.021	.020
8°	3.402	.012	.011

Tableau 3 : légende identique au tableau 2 sauf $E_i = 8070.6 \text{ eV}$
 et $E_e = 46 \text{ eV}$ ($k_e = 1.84 \text{ u.a.}$).

θ_d	$k \text{ (u.a)}$	ordre zéro expression (V-12)	ordre zéro expression (V-11)
1°	.437	1.316	1.252
1°5	.645	.786	.738
2°	.855	.560	.520
2°5	1.066	.430	.397
3°	1.277	.335	.307
3°5	1.488	.252	.230
4°	1.700	.177	.160
4°5	1.912	.113	.100
5°	2.123	.065	.056
5°5	2.335	.033	.027
6°	2.546	.015	.012

Tableau 4 : légende identique au tableau 2 sauf $\theta_d = 8^\circ$

θ_e	ordre zéro expression (V-12)	ordre zéro expression (V-11)
100°	4.205 10^{-3}	3.578 10^{-3}
90°	9.636 10^{-3}	8.686 10^{-3}
85°	.0115	.0104
80°	.0113	.0103
75°	9.287 10^{-3}	8.355 10^{-3}
70°	6.455 10^{-3}	5.678 10^{-3}
60°	2.101 10^{-3}	1.657 10^{-3}

Tableau 5 : légende identique au tableau 4 sauf $\theta_d = 6^\circ$

θ_e	ordre zéro expression (V-12)	ordre zéro expression (V-11)
100°	.0293	.0270
90°	.0592	.0559
85°	.0687	.0651
80°	.0681	.0645
75°	.0577	.0544
70°	.0425	.0397
60°	.0166	.0148

Tableau 6 : légende identique au tableau 4 sauf $\theta_d = 4^\circ$

θ_e	ordre zéro expression (V-12)	ordre zéro expression (V-11)
100°	.0540	.0496
90°	.0830	.0777
85°	.0916	.0860
80°	.0929	.0872
75°	.0865	.0811
70°	.0742	.0692
60°	.0438	.0399

A la lecture de ses tableaux, on s'aperçoit que l'expression (V-11) donne une différence généralement de moins de 10% par rapport à (V-12) et ne sera plus par la suite prise en compte.

b) terme d'ordre 1

Le calcul complet a été effectué de manière à être comparé à un modèle plus simple ne comportant qu'un opérateur monoélectronique (formalisme hydrogénoïde). Pour diminuer la longueur des calculs, nous avons à nouveau utilisé comme fonction d'onde initiale l'expression (V-10).

Si l'on reconsidère l'expression (III-21) appliquée à l'hélium :

$$\sigma_d^{(2)} = \frac{(2/a_0)^2 k_d}{k_i k^4} 2 \langle \Psi_i | (-1 + \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1]) \delta(k_d^2 - k_i^2 + K_1 - E_1) (-1 + \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_1]) | \Psi_i \rangle \quad (V-13)$$

$$\text{avec } K_1 = -\Delta_1/2 - \Delta_2/2 - 2/(a_0 r_1) - 2/(a_0 r_2) + 1/(a_0 r_{12}) \quad (V-14)$$

puis, si l'on utilise (III-22) on obtient :

$$\delta(k_d^2/2 - k_i^2/2 - K_1 - E_1) = 1/(2\pi) \int dt \exp[it(\beta + K_1 - C - k_e^2/2)] \quad (V-15)$$

$$\text{où } \beta = |I_j| + (k_d^2 - k_i^2 + k_e^2)/2 \quad (V-16)$$

Cette dernière relation traduit la conservation de l'énergie lors du choc (e,2e) ; I_j désigne ici l'énergie d'ionisation. La constante C exprime la différence entre I_j et l'énergie E_1 de l'état fondamental de l'hélium :

$$C = E_1 + |I_j| \quad (V-17)$$

On retrouve ainsi la relation générale (III-24) où X est maintenant un opérateur biélectronique :

$$X = K_1 - C - k_e^2/2 \quad (V-18)$$

La contribution du premier ordre s'écrit :

$$\sigma_d^{(2)} = \frac{2^2 k_d}{a_0^2 k_i k^4} 2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{\exp(it\beta)}{2\pi} \int d\vec{k} \langle \Psi_i | (-1 + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1)) | itX | \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} \rangle \langle \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}} | (-1 + \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1)) | \Psi_i \rangle \quad (V-19)$$

L'intégration sur la variable indicée 2 concerne le terme :

$$I = \langle \Phi_1(2) | -\Delta_2/2 - 2/(a_0 r_2) + 1/(a_0 r_{12}) | \Phi_1(2) \rangle \quad (V-20)$$

et fournit le terme (annexe VI) :

$$I = \frac{1}{a_0 r_1} \left[1 - e^{-2\varepsilon_0 r_1} (\varepsilon_0 r_1 + 1) \right] + \frac{\varepsilon_0^2}{2} - \frac{2\varepsilon_0}{a_0} \quad (V-21)$$

d'où :

$$\begin{aligned} \sigma_d^{(2)}(1) &= \frac{2^2 k_d}{a_0^2 k_i k^4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{\exp(it\beta)}{2\pi} \int d\vec{k}_e \langle \Phi_1(1) | [-1 + \exp(-i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)] | 1 \rangle \\ &\left(\frac{2}{a_0^2} - \frac{2}{a_0 r_1} + I \right) \left| \frac{e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \right\rangle \times \frac{2^{3/2} \varepsilon_0^{5/2}}{\pi} \left[\frac{1}{(\varepsilon_0^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\varepsilon_0^2 + k_e^2)^2} \right] \end{aligned} \quad (V-22)$$

On peut remarquer que le terme $\varepsilon_0^2/2 - 2\varepsilon_0/a_0 + 2/a_0^2 = .0488/a_0^2$ est faible et le terme entre parenthèses de l'expression (V-22) est pratiquement identique à :

$$-1/(a_0 r_1) \left[1 + [1 + \varepsilon_0 r_1] \exp(-2\varepsilon_0 r_1) \right]$$

soit un terme analogue à $-Z/(a_0 r_1)$ où $1 \ll Z \ll 2$ qui résulterait de l'application d'un opérateur monoélectronique :

$$K'_1 = -\Delta_1/2 - Z/(a_0 r_1) \quad (V-23)$$

$$\text{avec } X' = K'_1 - k_e^2/2 \quad (V-24)$$

La détermination de Z s'effectuera alors par comparaison entre l'expression finale provenant de (V-22) et le calcul avec (V-24).

A partir de (V-22) on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_d^{(2)}(1) &= \frac{2^2 k_d}{a_0^2 k_i k^4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{\exp(it\beta)}{2\pi} \int d\vec{k}_e \frac{2^{1/2} \varepsilon_0^{3/2}}{\pi a_0} \left[\frac{1}{(\varepsilon_0^2 + k_e^2)} - \frac{1}{(\varepsilon_0^2 + p^2)} + \frac{1}{(9\varepsilon_0^2 + k_e^2)} \right. \\ &- \frac{1}{(9\varepsilon_0^2 + p^2)} + \frac{6\varepsilon_0^2}{(9\varepsilon_0^2 + k_e^2)^2} - \frac{6\varepsilon_0^2}{(9\varepsilon_0^2 + p^2)^2} + 2\varepsilon_0 (\varepsilon_0^2 a_0/2 - 2\varepsilon_0 + 2/a_0) \left(\frac{1}{(\varepsilon_0^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\varepsilon_0^2 + k_e^2)^2} \right) \\ &\times \frac{2^{3/2} \varepsilon_0^{5/2}}{\pi} \left[\frac{1}{(\varepsilon_0^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\varepsilon_0^2 + k_e^2)^2} \right] \end{aligned} \quad (V-25)$$

puis intégrant par parties ((III-30) et (III-31)) :

$$\begin{aligned}
 \sigma^{(3)}(1) &= \frac{2^2 8k_d k_e \epsilon_0^4}{\alpha_0^2 k_i k^4 \pi^2 \alpha_0} \left[\frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + p^2)^3} + \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^3} \right. \\
 &- \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + p^2)^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)} - \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + p^2) (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} - \frac{6(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^4} \\
 &- \frac{6}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^4} + \frac{4(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^3 (\epsilon_0^2 + k_e^2)} + \frac{2}{(\epsilon_0^2 + p^2)^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} \\
 &+ \frac{2(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} + \frac{4}{(\epsilon_0^2 + p^2) (\epsilon_0^2 + k_e^2)^3} + \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + p^2)^2 (9\epsilon_0^2 + p^2)} \\
 &+ \frac{1}{k_e^2 (9\epsilon_0^2 + k_e^2) (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} - \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + p^2)^2 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)} - \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2 (9\epsilon_0^2 + p^2)} \\
 &- \frac{4(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^3 (9\epsilon_0^2 + p^2)} - \frac{2(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^2 (9\epsilon_0^2 + p^2)^2} - \frac{4}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^3 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)} \\
 &- \frac{2}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^2 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} + \frac{4(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^3 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)} + \frac{2}{(\epsilon_0^2 + p^2)^2 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} \\
 &+ \frac{4}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^3 (9\epsilon_0^2 + p^2)} + \frac{2(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2 (9\epsilon_0^2 + p^2)^2} \\
 &- 2\epsilon_0 \left[\alpha_0 \epsilon_0^2 / 2 - 2\epsilon_0 + 2/\alpha_0 \right] \left(\frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + p^2)^4} + \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^4} \right. \\
 &- \frac{2}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + p^2)^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} - \frac{8(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^5} - \frac{8}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^5} + \frac{8(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^3 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} \\
 &+ \left. \frac{8}{(\epsilon_0^2 + p^2)^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^3} \right) + 6\epsilon_0^2 \left(\frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + p^2)^2 (9\epsilon_0^2 + p^2)^2} + \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} \right. \\
 &- \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + p^2)^2 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} - \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2 (9\epsilon_0^2 + p^2)^2} - \frac{4(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^3 (9\epsilon_0^2 + p^2)^2} \\
 &- \frac{4(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^2 (9\epsilon_0^2 + p^2)^3} - \frac{4}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^3 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} - \frac{4}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^2 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)^3} \\
 &+ \frac{4(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + p^2)^3 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)^2} + \frac{4}{(\epsilon_0^2 + p^2)^2 (9\epsilon_0^2 + k_e^2)^3} + \frac{4}{(\epsilon_0^2 + k_e^2)^3 (9\epsilon_0^2 + p^2)^2} \\
 &+ \left. \frac{4(k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\epsilon_0^2 + k_e^2)^2 (9\epsilon_0^2 + p^2)^3} \right) \quad (V-26)
 \end{aligned}$$

De même pour (V-24) :

$$\begin{aligned} \sigma_d^{(3)}(1) = & \frac{2^2 8 k_d k_e \varepsilon_0^4 Z}{a_0^2 k_i k^4 \pi^2 a_0} \left[\frac{1}{k_e^2 (\varepsilon_0^2 + p^2)^3} + \frac{1}{k_e^2 (\varepsilon_0^2 + k_e^2)^3} - \frac{6}{(\varepsilon_0^2 + k_e^2)^4} \right. \\ & - \frac{1}{k_e^2 (\varepsilon_0^2 + p^2)^2 (\varepsilon_0^2 + k_e^2)} - \frac{1}{k_e^2 (\varepsilon_0^2 + p^2) (\varepsilon_0^2 + k_e^2)^2} - \frac{6 (k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\varepsilon_0^2 + p^2)^4} \\ & + \frac{4 (k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\varepsilon_0^2 + p^2)^3 (\varepsilon_0^2 + k_e^2)} + \frac{2}{(\varepsilon_0^2 + p^2)^2 (\varepsilon_0^2 + k_e^2)^2} + \frac{2 (k_e - k \cos(\chi))}{k_e (\varepsilon_0^2 + p^2)^2 (\varepsilon_0^2 + k_e^2)^2} \\ & \left. + \frac{4}{(\varepsilon_0^2 + p^2) (\varepsilon_0^2 + k_e^2)^3} \right] \quad (V-27) \end{aligned}$$

c) terme d'ordre 2

Après avoir déterminé Z pour chaque série de mesures expérimentales, le calcul du terme du deuxième ordre s'effectue, comme pour l'hydrogène, par application de la relation (III-34) :

$$\begin{aligned} \sigma_d^{(2)}(2) = & \frac{2^2 k_d 2}{a_0^2 k_i k^4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(it\beta) dt}{2\pi} \int d\vec{k}_e \langle \psi_i | [-1 + \exp(-i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)] \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1) \rangle \\ & \frac{\langle \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1) | [-1 + \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1)] \exp(i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1) | \psi_i \rangle}{(2\pi)^{3/2}} \quad (V-28) \end{aligned}$$

avec $K' = -\Delta_1/2 - Z/(a_0 r_1) - k_e^2/2$.

Ce calcul figure aussi dans l'annexe VI.

Il est à noter que les calculs des termes d'ordre zéro, un et deux ont été effectués avec la fonction d'onde de Clementi [85] également utilisée pour les autres modèles.

Cette dernière façon de procéder sera reprise pour tous les autres gaz rares étudiés par la suite.

4) Comparaisons avec les résultats expérimentaux

Cette partie un peu fastidieuse est destinée à couvrir de manière systématique le cas de l'hélium à travers l'examen de tous les résultats expérimentaux existant à ce jour [49,81] ; le tableau 21 page 118 en résume les faits essentiels.

a) angle d'éjection fixé

Disposant de résultats expérimentaux pour $\theta_e = 82^\circ$ (avec respectivement 100 eV et 46 eV d'énergie pour les électrons éjectés), une étude complète a été entreprise afin de tester d'une part, les limites d'application de notre traitement établies précédemment pour l'hydrogène, d'autre part, de vérifier la constance de Z pour les modèles utilisant une onde coulombienne et pour notre traitement.

Le tableau 7, page suivante, montre la constance du paramètre Z, la valeur $Z = 1$ permettant à l'expression (V-27) de donner le même résultat que celle fournie par le calcul exact à tout angle de diffusion, excepté au maximum ($\theta_d = 5.75^\circ$) où $Z = 1.2$ semble plus approprié.

La figure 9 établit une comparaison entre les résultats expérimentaux (I), notre traitement ($Z = 1.0$) (ordre 0, ordre 0 + 1 - - - - -, ordre 0 + 1 + 2 - - - - -), le modèle onde coulombienne ($Z = 1.0$) (————) et le modèle impulsionnel (— — —).

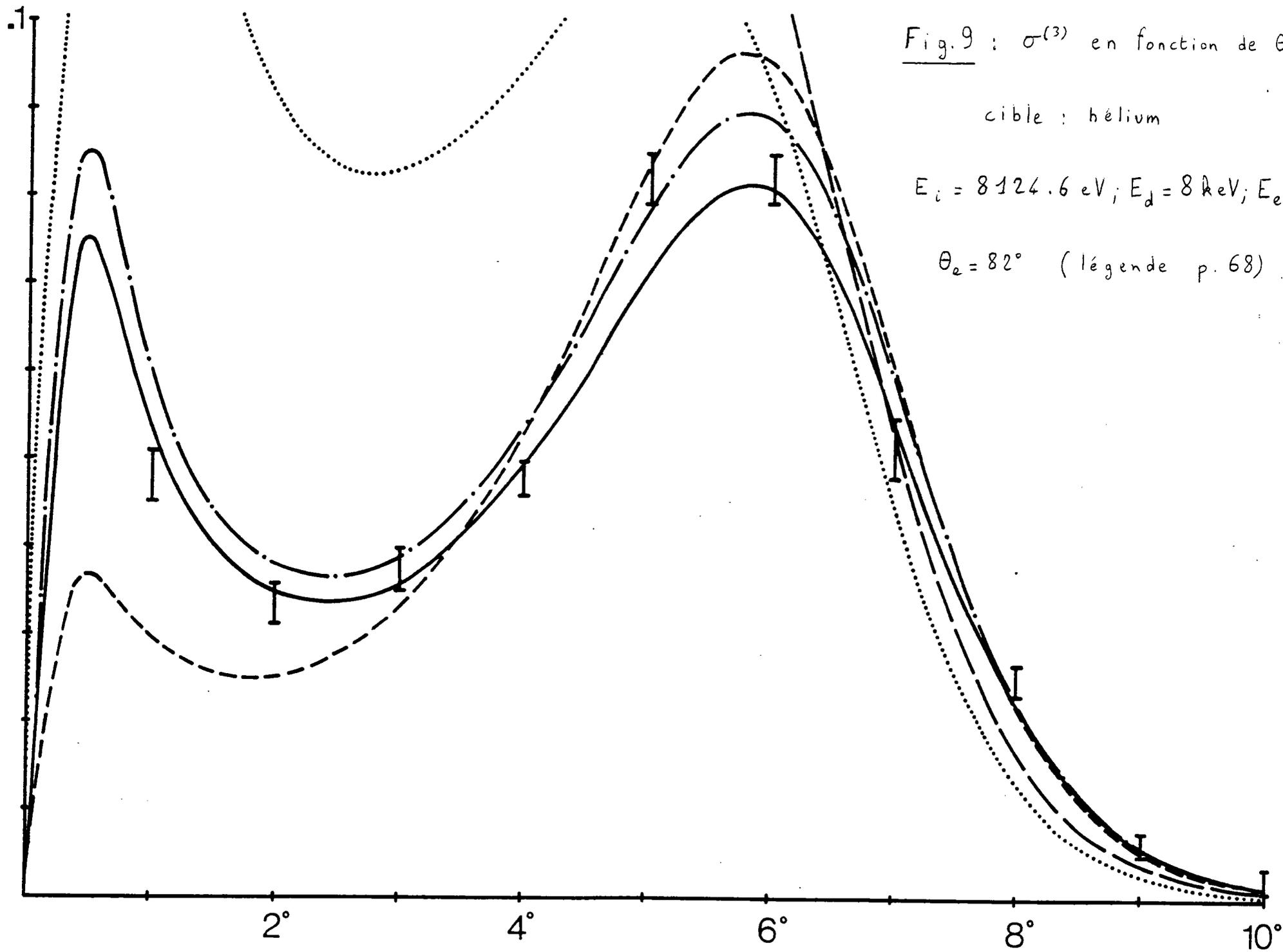


Tableau 7 : comparaison entre le calcul exact et approché du terme du premier ordre du traitement proposé.

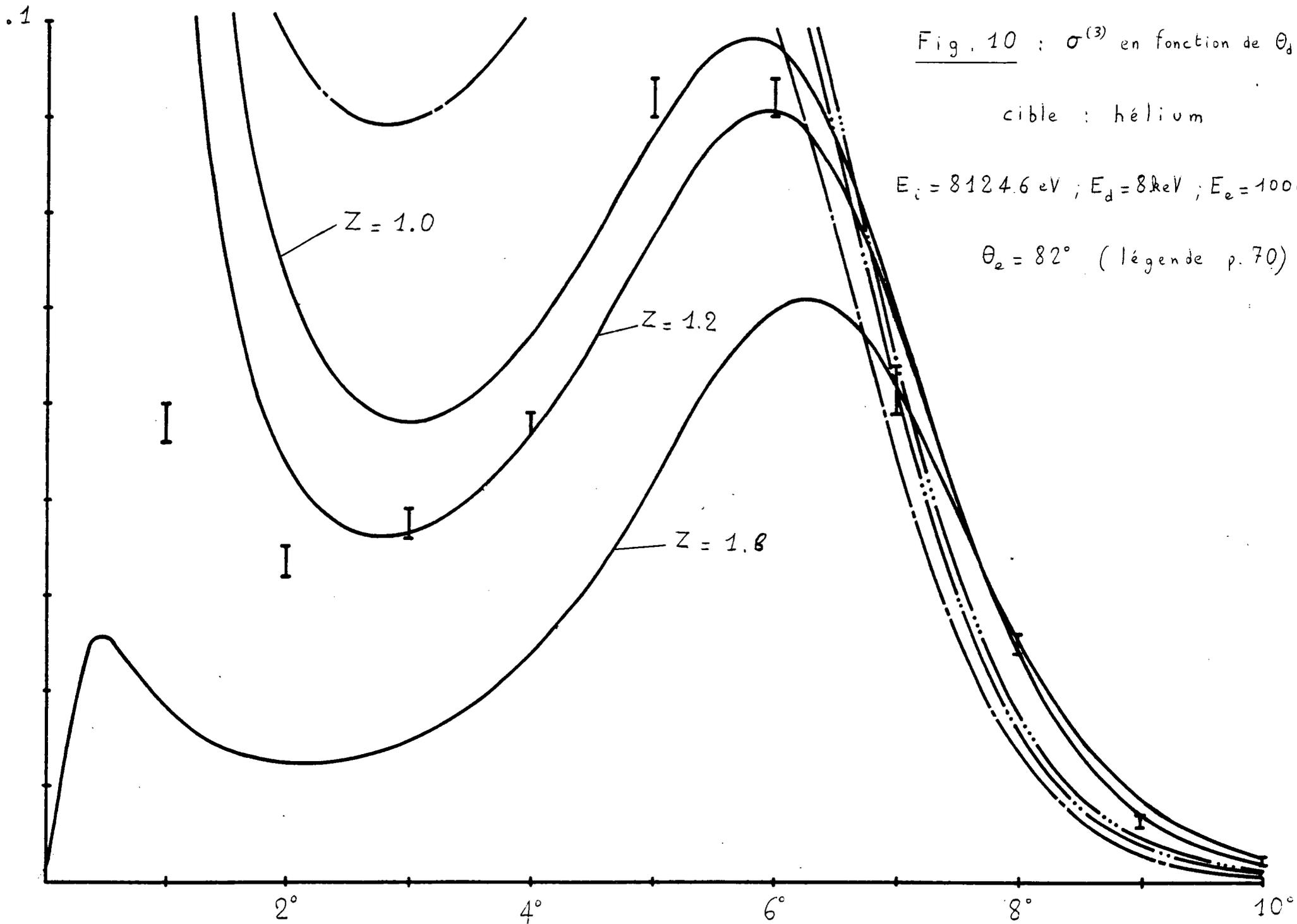
($\theta_e = 82^\circ$, $E_i = 8124.6$ eV, $E_d = 8000$ eV, $E_e = 100$ eV).

θ_d	ordre 1 (V-26)	(V-27) Z = 1.0	(V-27) Z = 1.1	(V-27) Z = 1.2
1°	-.1486	-.1436	-.1568	-.1711
2°	-.0708	-.0697	-.0767	-.0837
3°	-.0473	-.0480	-.0528	-.0576
4°	-.0320	-.0337	-.0371	-.0404
5°	-.0131	-.0148	-.0163	-.0178
6°	$5.59 \cdot 10^{-3}$	$4.79 \cdot 10^{-3}$	$5.27 \cdot 10^{-3}$	$5.75 \cdot 10^{-3}$
7°	.0117	.0116	.0128	.0139

L'appoint de l'ordre 2 permet au traitement proposé d'être en bon accord avec l'expérience et avec le modèle onde coulombienne, le modèle impulsif ne concordant qu'à haut transfert ($\theta_d > 7^\circ$). On peut toutefois remarquer une légère différence entre le modèle onde coulombienne, le traitement proposé et l'expérience près du maximum ($\theta_d = 5.75$), fait déjà observé dans la figure 4 (cas de l'hydrogène). La figure 10 reprend les points expérimentaux précédents comparés avec d'autres modèles :

le modèle onde plane (---), le modèle onde plane orthogonalisée 1 (---), le modèle onde plane orthogonalisée 2 (---) et le modèle impulsif coulombien (—).

Seul ce dernier modèle est en bon accord avec l'expérience ; on constate que pour $\theta_d > 4^\circ$ les modèles utilisant une onde plane n'améliorent pas



le modèle impulsionnel de base. Ce fait est surprenant a priori : la nécessité de remplacer l'onde plane par une onde coulombienne avait été jugée au départ inutile (Hyp. III), l'énergie des électrons éjectés étant de 100 eV. Ceci confirme l'importance de la correction du premier ordre du traitement proposé, lequel prend aussi en compte l'influence du potentiel de la cible sur la trajectoire de l'électron éjecté.

La figure 11 permet une comparaison entre les points expérimentaux précédents et trois modèles utilisant une onde coulombienne : le modèle onde coulombienne (—), le modèle onde coulombienne orthogonalisée 1 (— · — ·) et le modèle onde coulombienne orthogonalisée 2 (— · · — · ·). Ces trois calculs ont été également confrontés à ceux de Bonham et Brothers [77] et en diffèrent de 2% à 4%, ces derniers auteurs tenant compte d'un terme d'échange par la formule approchée :

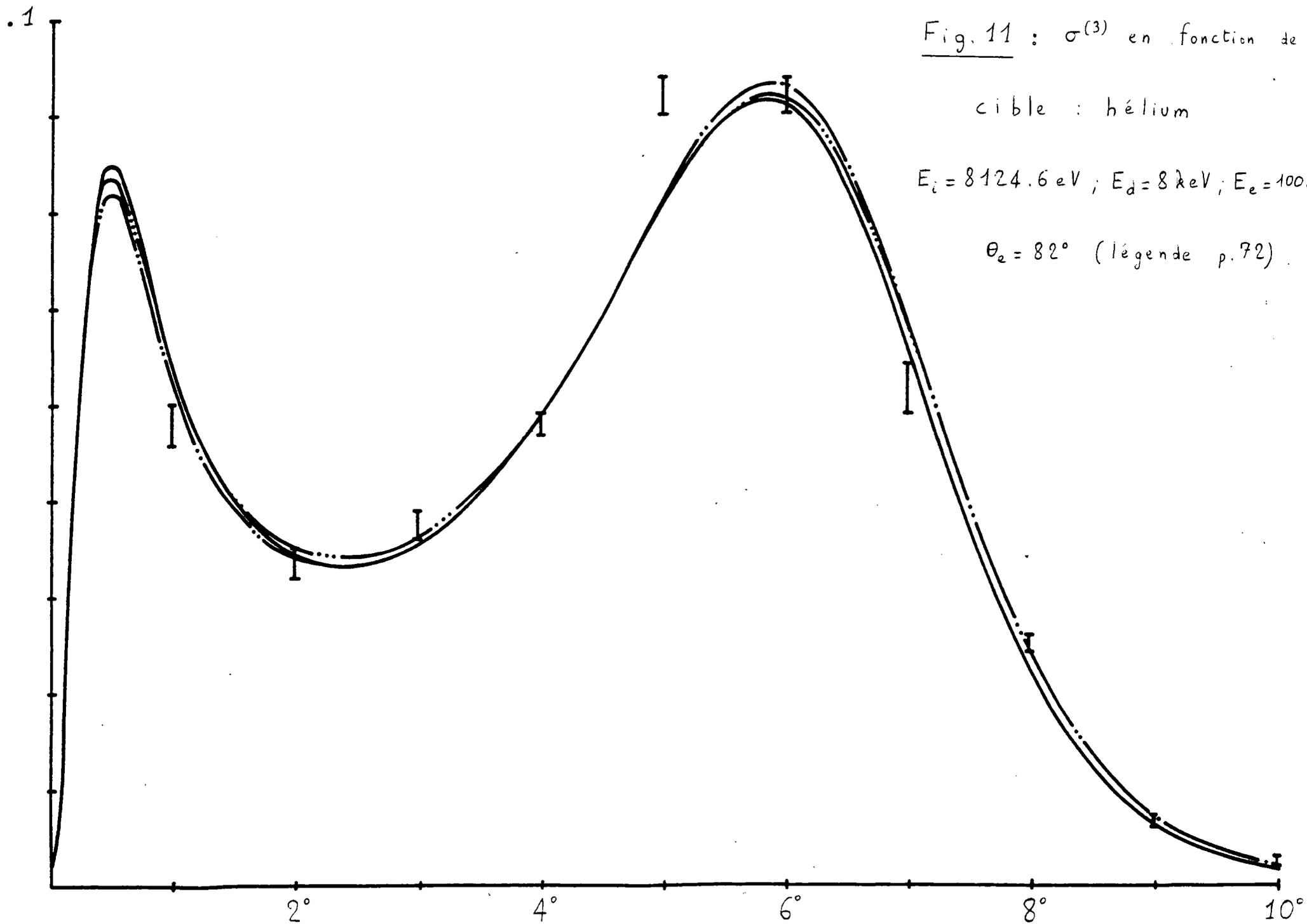
$$1 - k/k_i^2 + k/k_i^4 \quad (V-29)$$

L'accord avec l'expérience est très bon, les différences entre les trois modèles étant minimes, néanmoins il faut noter la valeur de la charge Z prise en compte dans les deux modèles onde coulombienne orthogonalisée :

$Z = 1.1$ au lieu de $Z = 1.0$ pour le modèle onde coulombienne.

L'étude précédente peut être reprise pour les résultats expérimentaux à $\theta_e = 82^\circ$ et une énergie des électrons éjectés de 46 eV. Le tableau 8, page suivante, montre comme le précédent la constance de Z (égal à 1 sauf pour $\theta_d = 3^\circ$).

La figure 12 nous donne la possibilité de comparer les résultats expérimentaux avec notre traitement ($Z = 1.0$), le modèle impulsionnel et le



modèle onde coulombienne ($Z = 1.0$).

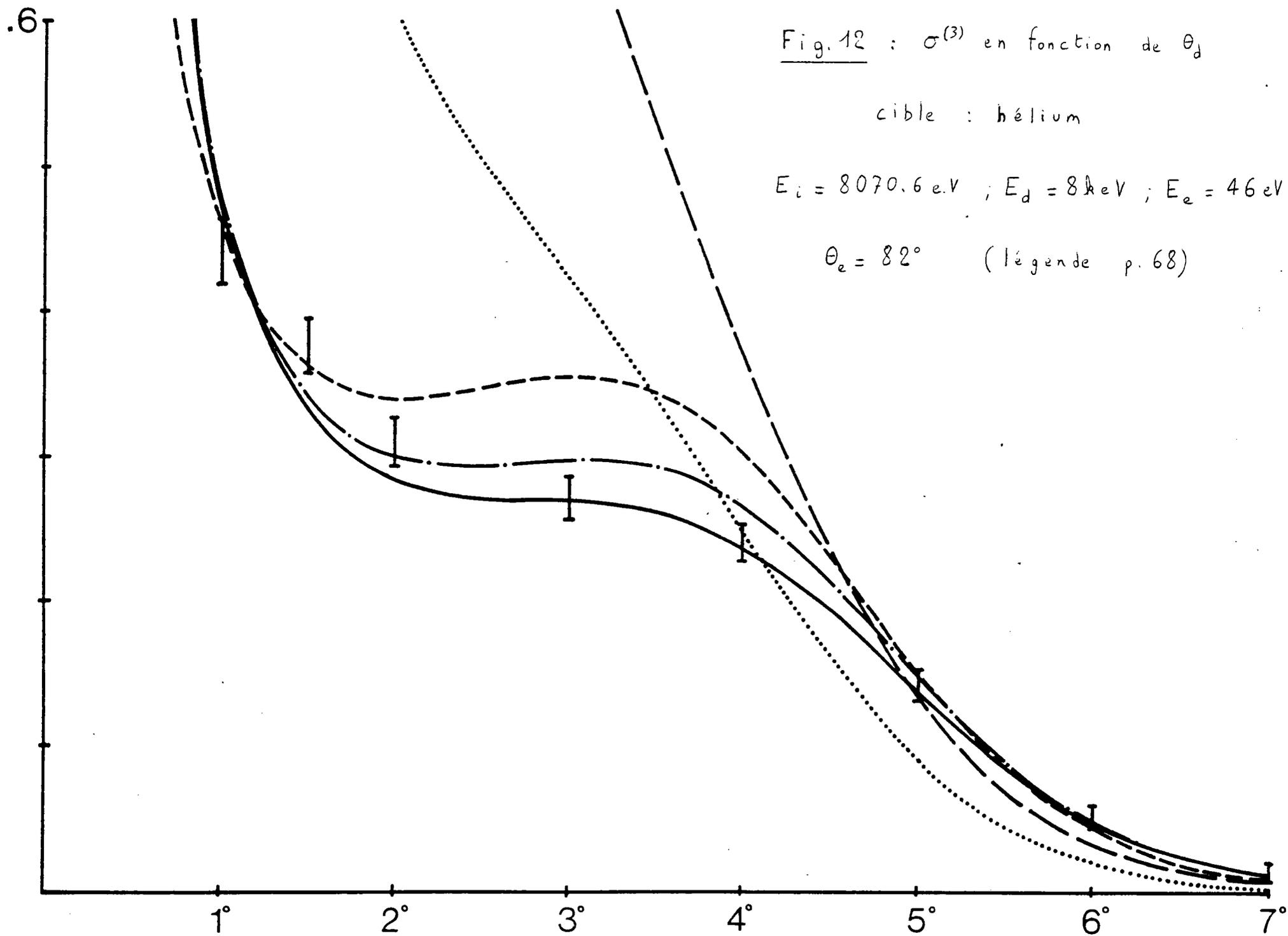
Tableau 8 : légende identique au tableau 7 sauf $E_i = 8070.6$ eV et $E_e = 46$ eV.

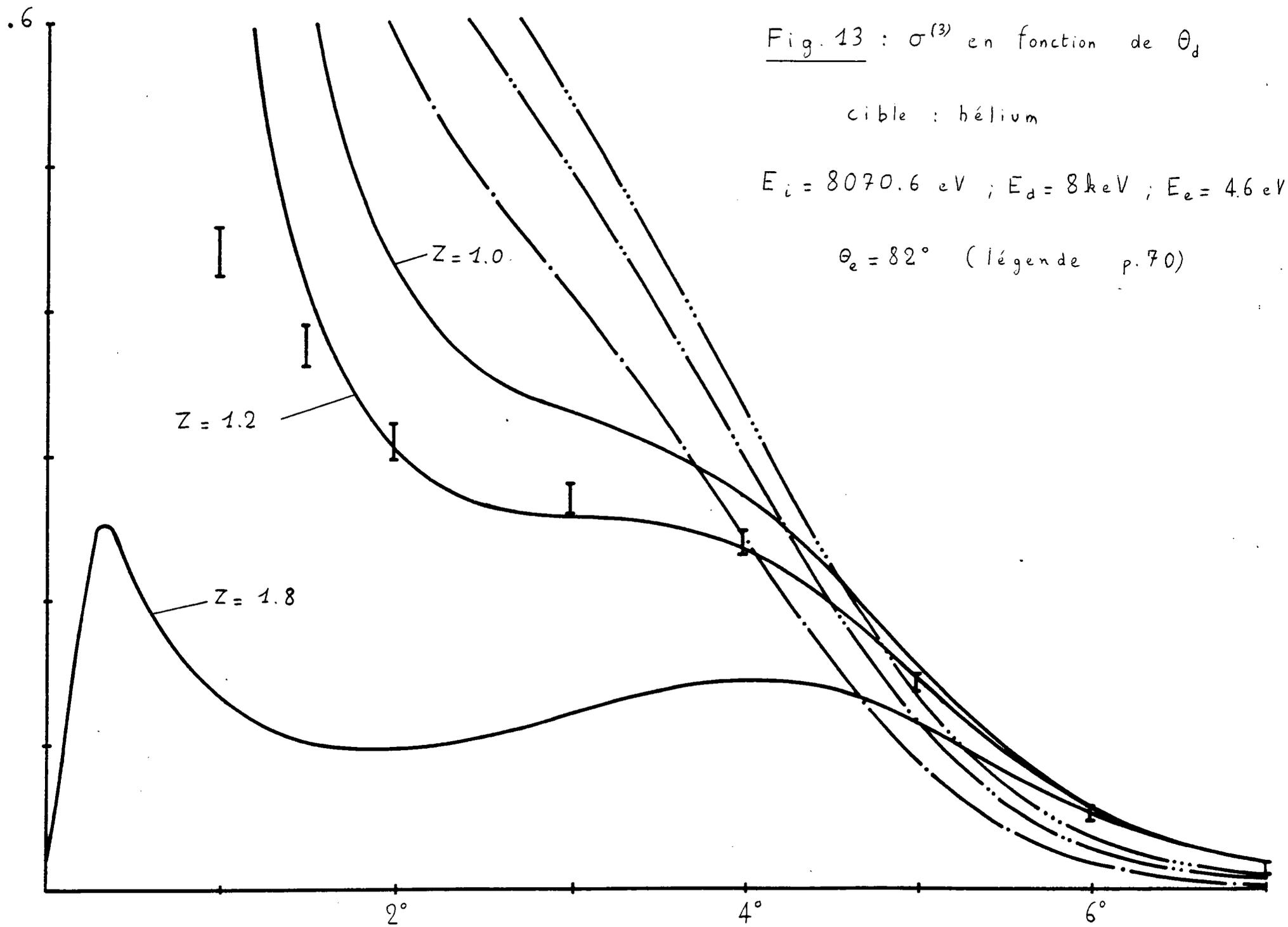
θ_d	ordre 1 (V-26)	$Z = 1.0$ (V-27)	$Z = 1.1$ (V-27)
1°	-.617	-.664	-.731
2°	-.149	-.170	-.187
3°	$-4.19 \cdot 10^{-3}$	-.132	-.014
4°	.054	.052	.058
5°	.046	.047	.052
6°	.020	.021	.023
7°	$5.59 \cdot 10^{-3}$	$5.56 \cdot 10^{-3}$	$6.11 \cdot 10^{-3}$

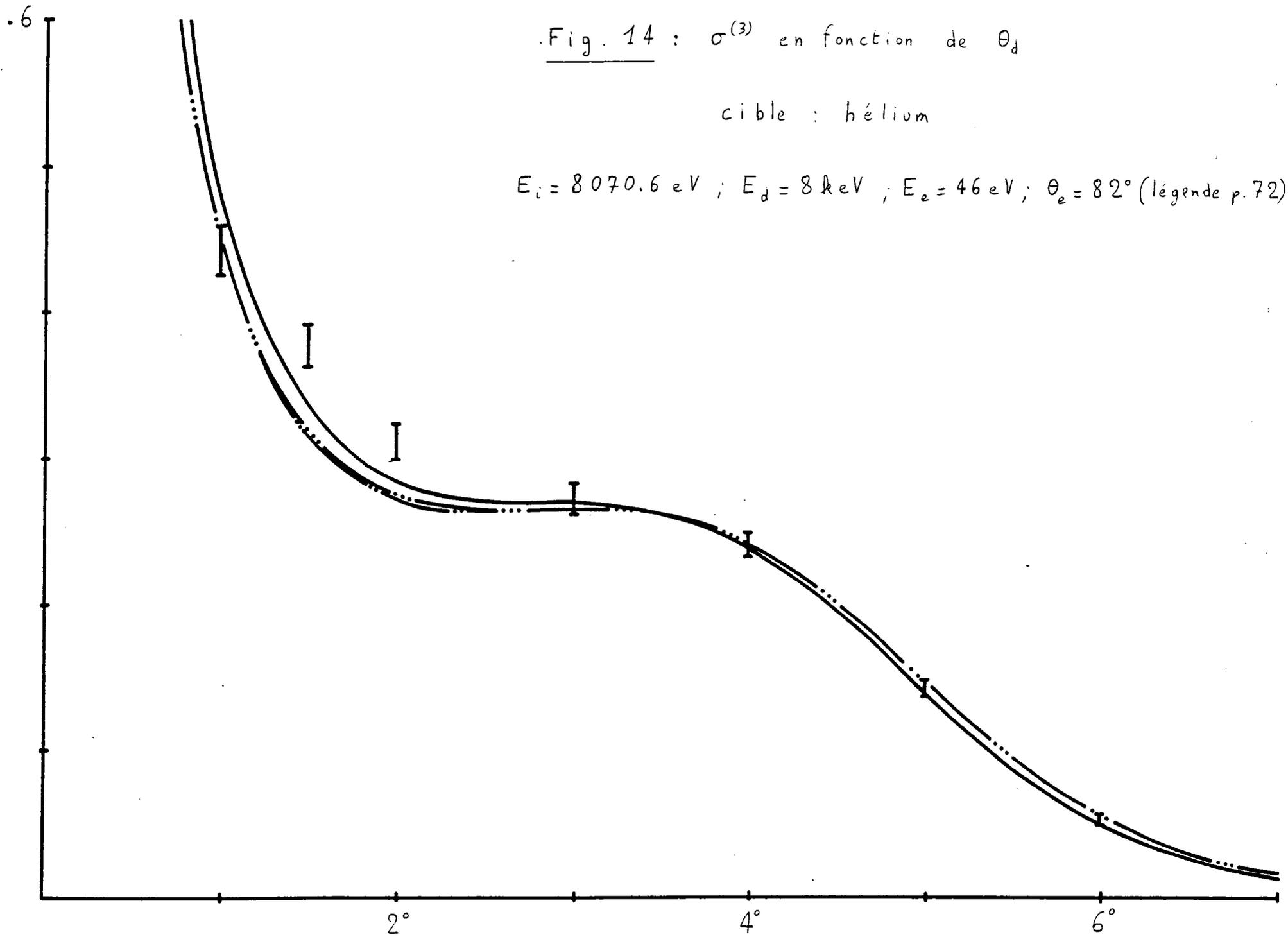
L'accord est remarquable entre théorie et expérience sauf pour le modèle impulsionnel, lequel réalise un meilleur accord à partir de $\theta_d > 5^\circ$.

La figure 13, analogue à la figure 10, montre le désaccord entre tous les modèles utilisant une onde plane et l'expérience, le modèle impulsionnel coulombien réalisant un accord moyen pour $\theta_d > 5^\circ$. Nous pouvons en déduire que les modèles impulsionnel et impulsionnel coulombien concordent pour un transfert élevé, la transformée de Coulomb-Fourier devenant identique à celle de Fourier.

La figure 14 établit, comme la figure 11, le bon accord des modèles onde coulombienne ($Z = 1.0$), onde coulombienne orthogonalisée 1 et 2 ($Z = 1.1$) avec l'expérience.







En conclusion, les deux études réalisées à un angle d'éjection fixe ont permis de montrer :

- l'excellent accord de notre traitement calculé avec $Z = 1.0$, du modèle onde coulombienne $Z = 1.0$, et des modèles onde coulombienne orthogonalisée 1 et 2 ($Z = 1.1$) avec l'expérience.

- le désaccord entre tous les modèles utilisant une onde plane et les modèles impulsionnels avec l'expérience.

b) Energie des électrons fixée

$$E_e = 337 \text{ eV}$$

Cette expérience réalisée avec des électrons éjectés "rapides" avait pour but de vérifier la convergence de tous les modèles présentés à haute énergie. L'angle de diffusion ($\theta_d = 12^\circ$) fut déterminé de telle façon que $\sigma^{(3)}$ soit maximal. Le tableau 9 montre qu'il est cette fois difficile de choisir une valeur précise de Z, lequel est compris entre 1.0 et 1.1.

Tableau 9 : comparaison entre le calcul exact et approché pour le terme du premier ordre du développement proposé.

$$\theta_d = 12^\circ, E_i = 8361.6 \text{ eV}, E_d = 8000 \text{ eV}, E_e = 337 \text{ eV}.$$

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)
120°	$1.20 \cdot 10^{-6}$	$7.23 \cdot 10^{-7}$	$7.95 \cdot 10^{-7}$
110°	$3.12 \cdot 10^{-6}$	$1.60 \cdot 10^{-6}$	$1.76 \cdot 10^{-6}$
100°	$2.05 \cdot 10^{-5}$	$1.37 \cdot 10^{-5}$	$1.51 \cdot 10^{-5}$
90°	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$1.81 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$
85°	$5.26 \cdot 10^{-4}$	$4.82 \cdot 10^{-4}$	$5.31 \cdot 10^{-4}$
80°	$8.69 \cdot 10^{-4}$	$8.20 \cdot 10^{-4}$	$9.02 \cdot 10^{-4}$
75°	$8.20 \cdot 10^{-4}$	$7.71 \cdot 10^{-4}$	$8.48 \cdot 10^{-4}$
70°	$4.51 \cdot 10^{-4}$	$4.10 \cdot 10^{-4}$	$4.50 \cdot 10^{-4}$
60°	$5.32 \cdot 10^{-5}$	$4.04 \cdot 10^{-5}$	$4.45 \cdot 10^{-5}$
50°	$1.63 \cdot 10^{-5}$	$3.15 \cdot 10^{-6}$	$3.46 \cdot 10^{-6}$
40°	$1.67 \cdot 10^{-6}$	$9.35 \cdot 10^{-7}$	$1.03 \cdot 10^{-6}$

En fait, la différence due au choix de Z est négligeable, le terme d'ordre 0 étant prépondérant ici. Nous avons donc choisi arbitrairement $Z = 1.0$ pour notre traitement. On pouvait s'attendre, en raison du faible effet correctif apporté par l'ordre 1, à ce que la contribution de l'ordre 2 soit négligeable. Néanmoins, la prise en compte de l'ordre 2 modifie légèrement le résultat du traitement proposé dans la région Compton ($\theta_e = 78^\circ$ (voir aussi les figures 4, 5 et 9 relatives à l'étude de l'hydrogène).

La figure 15 montre l'excellent accord entre le traitement proposé ($Z = 1$) les modèles onde coulombienne orthogonalisée 1 et 2 (pratiquement confondus) et l'expérience. On remarque cependant que les modèles onde coulombienne orthogonalisée et onde coulombienne (non représenté ici) sous-estiment le maximum de $\sigma^{(3)}$, et ceci pour toutes valeurs de Z .

Les autres modèles rendent également bien compte de l'expérience (fig.16).

En conclusion, la convergence entre tous les modèles est formellement établie dans ce cas présent (électrons éjectés rapides), le traitement proposé réalisant le meilleur accord avec l'expérience.

$$E_e = 100 \text{ eV}$$

Cinq séries d'expériences ont été effectuées avec des angles d'incidence de 8° , 6° , 4° , 2° et 1° , permettant ainsi de couvrir un large domaine de valeurs du transfert k . Les tableaux 10, 11, 12, 13 et 14 donnent la possibilité de déterminer la valeur de Z , en comparant le calcul exact et approché du premier ordre du développement proposé.

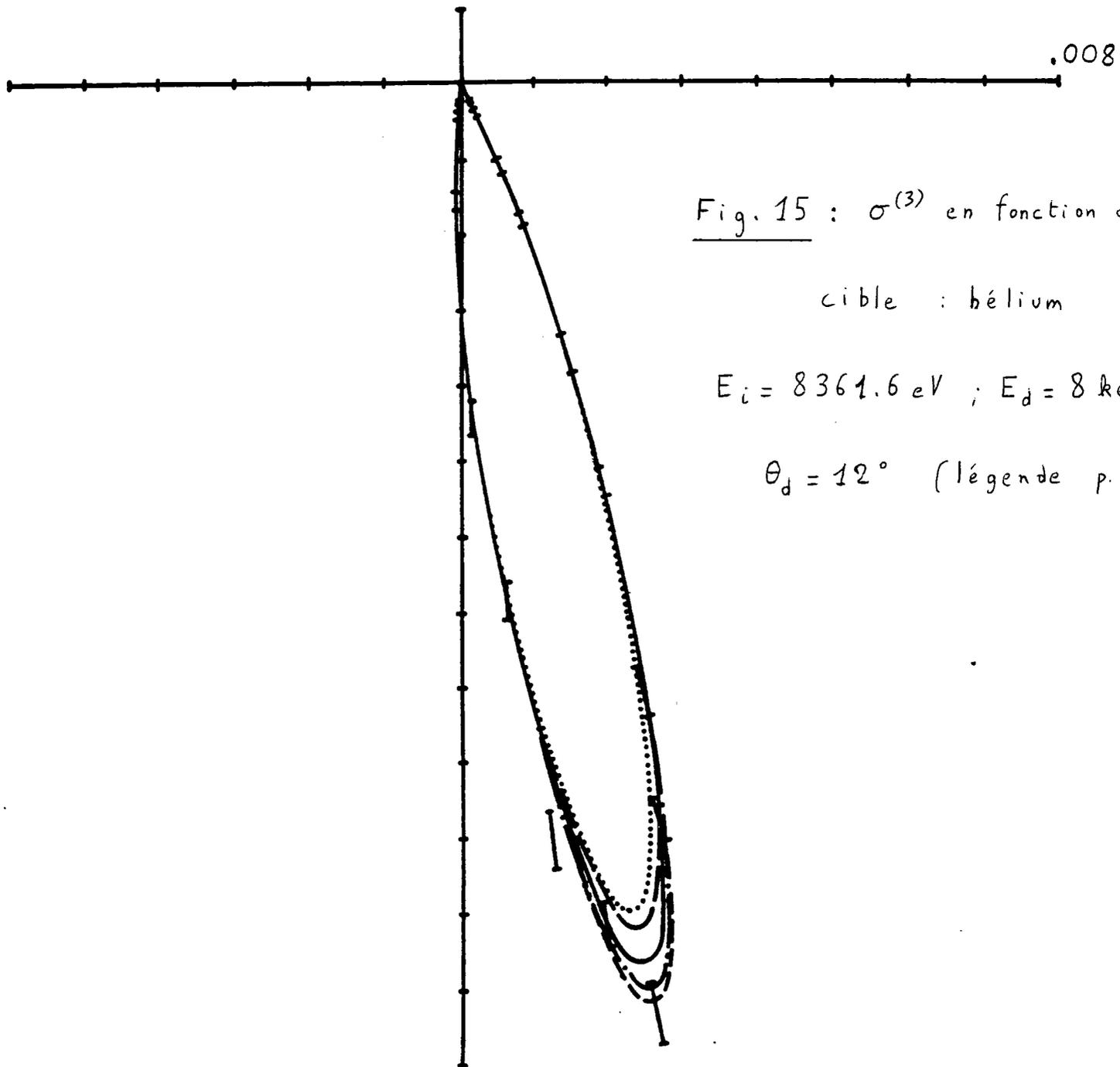


Fig. 15 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : bélium

$$E_i = 8361.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_e = 337 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 12^\circ \text{ (légende p. 68)}$$

Tableau 10 : même légende que le tableau 9 sauf $\theta_d = 8^\circ$, $E_i = 8124 \text{ eV}$
 $E_e = 100 \text{ eV}$.

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)
110°	$9.23 \cdot 10^{-4}$	$8.42 \cdot 10^{-4}$	$9.26 \cdot 10^{-4}$
100°	$2.86 \cdot 10^{-3}$	$2.71 \cdot 10^{-3}$	$2.99 \cdot 10^{-3}$
95°	$4.48 \cdot 10^{-3}$	$4.33 \cdot 10^{-3}$	$4.77 \cdot 10^{-3}$
90°	$6.20 \cdot 10^{-3}$	$6.07 \cdot 10^{-3}$	$6.68 \cdot 10^{-3}$
85°	$7.32 \cdot 10^{-3}$	$7.21 \cdot 10^{-3}$	$7.93 \cdot 10^{-3}$
80°	$7.23 \cdot 10^{-3}$	$7.12 \cdot 10^{-3}$	$7.83 \cdot 10^{-3}$
75°	$5.98 \cdot 10^{-3}$	$5.85 \cdot 10^{-3}$	$6.44 \cdot 10^{-3}$
70°	$4.24 \cdot 10^{-3}$	$4.09 \cdot 10^{-3}$	$4.50 \cdot 10^{-3}$
60°	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$	$1.58 \cdot 10^{-3}$

Tableau 11 : même légende que le tableau 10 sauf $\theta_d = 6^\circ$.

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)	Z = 1.2 (V-27)
110°	$8.39 \cdot 10^{-4}$	$5.82 \cdot 10^{-4}$	$6.40 \cdot 10^{-4}$	$6.98 \cdot 10^{-4}$
100°	$2.18 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$
90°	$4.66 \cdot 10^{-3}$	$3.91 \cdot 10^{-3}$	$4.30 \cdot 10^{-3}$	$4.69 \cdot 10^{-3}$
85°	$5.51 \cdot 10^{-3}$	$4.71 \cdot 10^{-3}$	$5.18 \cdot 10^{-3}$	$5.65 \cdot 10^{-3}$
80°	$5.45 \cdot 10^{-3}$	$4.65 \cdot 10^{-3}$	$5.12 \cdot 10^{-3}$	$5.58 \cdot 10^{-3}$
75°	$4.53 \cdot 10^{-3}$	$3.78 \cdot 10^{-3}$	$4.16 \cdot 10^{-3}$	$4.54 \cdot 10^{-3}$
70°	$3.23 \cdot 10^{-3}$	$2.59 \cdot 10^{-3}$	$2.85 \cdot 10^{-3}$	$3.11 \cdot 10^{-3}$

Tableau 12 : même légende que le tableau 10 sauf $\theta_d = 4^\circ$.

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)
110°	-9.63 10 ⁻³	-9.98 10 ⁻³	-.0110
100°	-.0190	-.0199	-.0218
90°	-.0287	-.0301	-.0331
85°	-.0315	-.0331	-.0364
80°	-.0319	-.0335	-.0369
75°	-.0298	-.0313	-.0344
70°	-.0258	-.0270	-.0297
60°	-.0155	-.0162	-.0178

Tableau 13 : même légende que le tableau 10 sauf $\theta_d = 2^\circ$.

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)
110°	-.0323	-.0315	-.0347
100°	-.0487	-.0478	-.0526
90°	-.0635	-.0625	-.0687
85°	-.0687	-.0677	-.0744
80°	-.0717	-.0706	-.0777
75°	-.0722	-.0712	-.0783
70°	-.0701	-.0691	-.0760
65°	-.0658	-.0647	-.0712
60°	-.0595	-.0585	-.0643
-90°	-.0139	-.0124	-.0137
-100°	-.0142	-.0127	-.0140
-110°	-.0142	-.0127	-.0139
-120°	-.0137	-.0123	-.0135

Tableau 14 : même légende que le tableau 10 sauf $\theta_d = 1^\circ$.

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)
100°	-.094	-.090	-.099
90°	-.127	-.121	-.134
80°	-.153	-.147	-.161
75°	-.162	-.156	-.171
70°	-.168	-.161	-.177
65°	-.169	-.162	-.179
60°	-.167	-.160	-.176
55°	-.160	-.154	-.169
50°	-.150	-.144	-.159
40°	-.123	-.118	-.129
30°	-.090	-.086	-.095
-100°	-.067	-.061	-.067
-105°	-.069	-.063	-.069
-110°	-.070	-.063	-.070
-115°	-.070	-.064	-.070
-120°	-.069	-.063	-.070
-125°	-.068	-.062	-.069
-130°	-.067	-.061	-.067

L'examen de ces résultats confirme les limites déjà trouvées pour Z :

$$1.0 \leq Z \leq 1.1 \text{ sauf pour } \theta_d = 6^\circ \text{ où } Z \text{ atteint } 1.2.$$

Ceci correspond également aux valeurs utilisées dans les modèles onde coulombienne.

Les tableaux 13 et 14 contiennent des résultats propres au lobe secondaire

($\theta_e < 0$), lequel existe pour des transferts faibles ($k \ll 1$ u.a). On remarque, à ce propos, que les valeurs de Z diffèrent très peu entre le lobe binaire et le lobe secondaire.

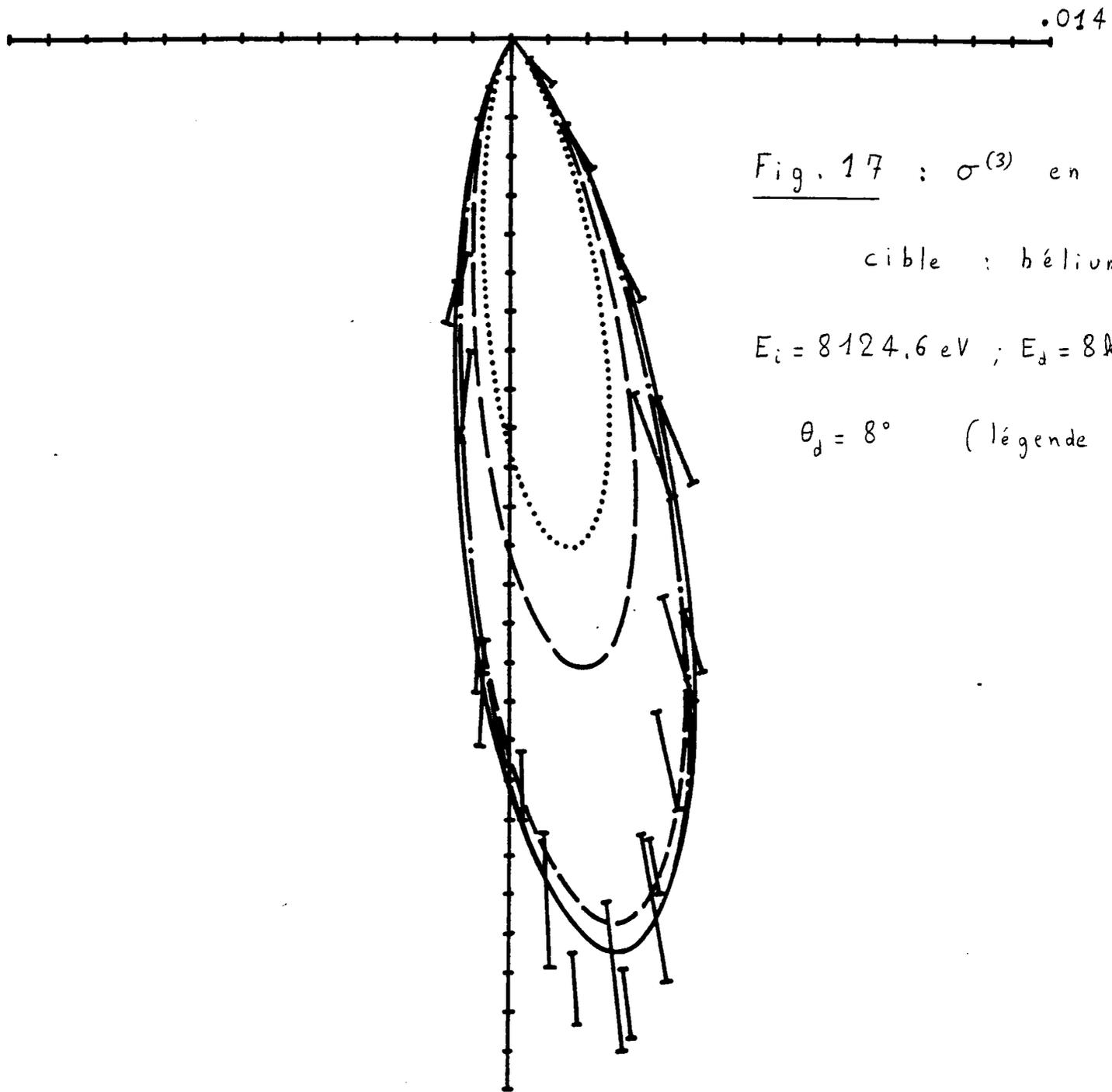
$$\theta_d = 8^\circ$$

Le tableau 10 indique $1.0 \leq Z \leq 1.1$ mais, en incluant l'ordre 2, le traitement proposé avec le choix de $Z = 1.1$ améliore l'accord avec l'expérience dans la région proche du maximum de $\sigma^{(3)}$ (fig.17).

Les modèles onde coulombienne, et onde coulombienne orthogonalisée se confondent pratiquement avec le traitement proposé. Il est à remarquer que le choix de $Z = 1.8$ augmente l'amplitude de chaque modèle, améliorant ainsi l'accord avec les points expérimentaux au voisinage du maximum. Cette valeur de $Z = 1.8$ correspond à l'amplitude maximale des modèles utilisant une onde coulombienne.

Les modèles utilisant une onde plane pour décrire l'électron éjecté (fig.18) sont en désaccord avec l'expérience d'un facteur proche de 2. Ceci démontre que, même à haut transfert, et pour un angle de diffusion différent de celui correspondant au maximum de $\sigma^{(3)}$ ($\theta_d = 5.75^\circ$), les modèles onde plane sont inadéquats.

On a représenté également sur la figure 18 le modèle impulsionnel coulombien avec $Z = 1.8$. Ce modèle se confond ici avec les autres modèles utilisant une onde coulombienne pourvus d'une valeur identique de Z . Ceci montre qu'il est plus important à haut transfert de décrire correctement la trajectoire de l'électron éjecté plutôt que l'état final de l'ion.



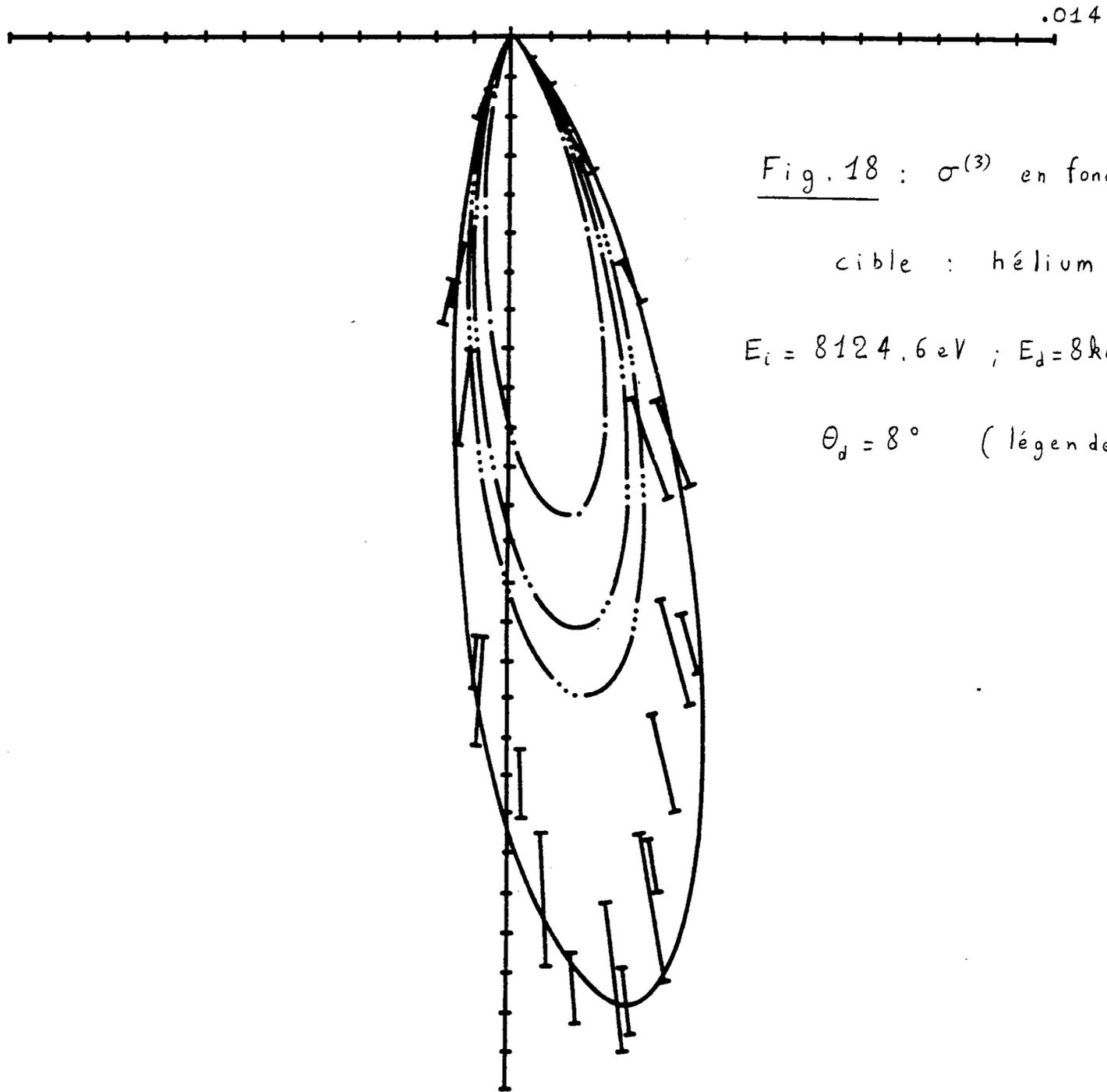


Fig. 18 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$$E_i = 8124.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_e = 100 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 8^\circ \quad (\text{légende p. 70})$$

$$\theta_d = 6^\circ$$

Le tableau 11 indiquait les limites des valeurs de Z : $1.1 \ll Z \ll 1.2$. Le fait de prendre l'une de ces deux valeurs n'amenant pas de grandes différences, nous avons conservé $Z = 1.1$. La figure 19 montre le bon accord observé entre l'expérience, le traitement proposé et le modèle onde coulombienne orthogonalisée 1 ($Z = 1.1$). Les trois autres modèles utilisant une onde coulombienne sont pratiquement confondus avec le précédent et ne sont donc pas représentés. Sur cette même figure 19 on peut noter le désaccord avec le modèle impulsionnel, restreignant encore la validité de ce modèle à un angle de diffusion correspondant juste au maximum de $\sigma^{(3)}$: $\theta_d = 5.75$.

La figure 20 démontre également l'inefficacité des modèles ondes planes orthogonalisées 1 et 2 mais, curieusement, le modèle onde plane donne un bon accord avec l'expérience.

$$\theta_d = 4^\circ$$

Le tableau 12 fixait la valeur de Z à $Z = 1.0$. Nous avons toutefois représenté les résultats afférents à notre traitement pour deux valeurs de Z : $Z = 1.0$ et $Z = 1.1$, en incluant le terme d'ordre 2. On observe alors un meilleur accord pour la valeur $Z = 1.1$ (fig.21), notre traitement se confondant alors avec le modèle onde coulombienne orthogonalisée 1 (charge $Z = 1.1$). Il est possible que cette valeur de Z légèrement différente de celle prévue par le tableau 12 soit due à un effet de fonction d'onde : les calculs figurant dans les tableaux ont été réalisés avec une simple

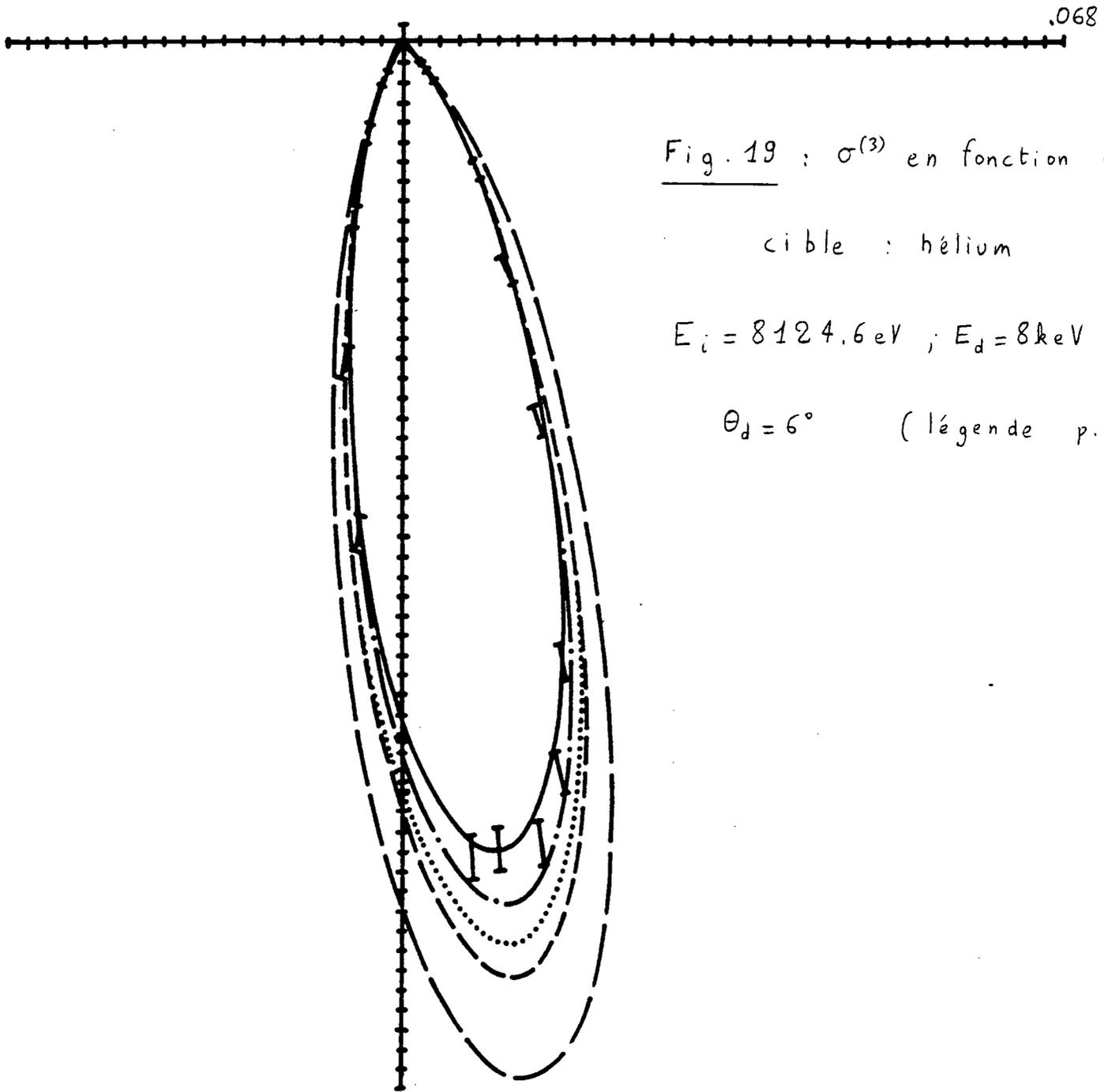


Fig. 19 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$$E_i = 8124.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_e = 100 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 6^\circ \quad (\text{légende p. 68})$$

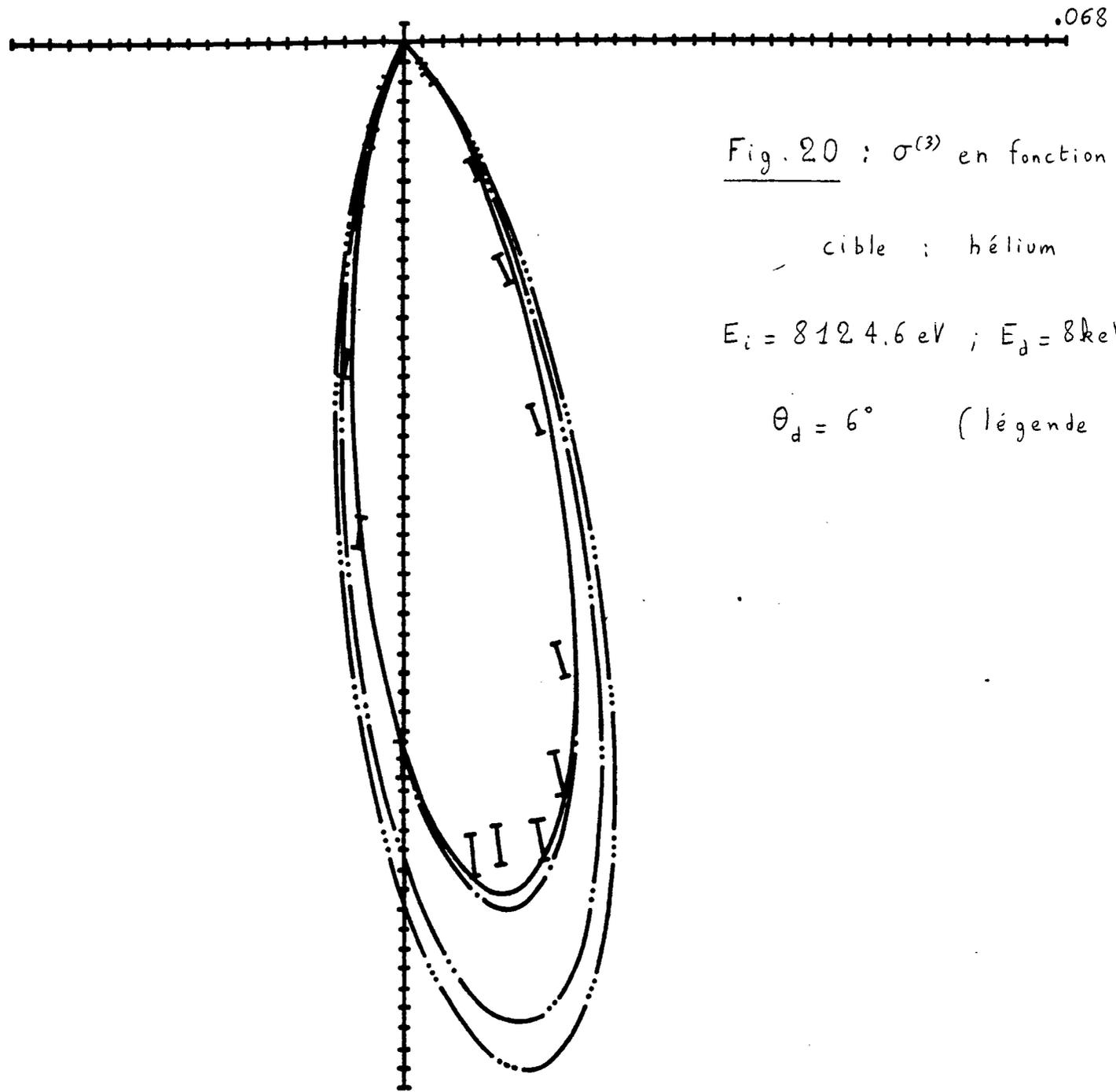


Fig. 20 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$$E_i = 8124.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_z = 100 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 6^\circ \quad (\text{légende p. 70})$$

fonction d'onde hydrogénoïde, alors que les calculs finaux de notre traitement (avec le terme d'ordre 2) l'ont été avec la fonction d'onde de Clementi [85].

Les modèles onde coulombienne et onde coulombienne orthogonalisée 2 se confondent avec le modèle onde coulombienne orthogonalisée 1 représenté sur cette même figure 21.

La valeur déjà plus faible du transfert ($k = 1.71$ u.a., $k_e = 2.71$ u.a.) établit la limite de validité du modèle impulsionnel coulombien (non représenté ici car différent d'un facteur de 2.5 en amplitude), et confirme l'impuissance des modèles utilisant une onde plane à décrire les situations expérimentales.

Il est à noter que nous n'avons pas tenu compte d'un point expérimental unique du lobe de recul, d'amplitude très faible, préférant reporter cette étude à des transferts plus faibles (pour $\theta_d = 2^\circ$ et 1°) où existent de nombreux points expérimentaux.

$$\theta_d = 2^\circ$$

Le tableau 13 ne permettait pas d'effectuer un choix entre $Z = 1.0$ et $Z = 1.1$. En incluant l'ordre 2, l'indétermination subsiste et Z doit être proche de la valeur intermédiaire $Z = 1.05$ comme le suggèrent Bonham et Brothers [77]. Nous n'avons pas voulu dépassé deux chiffres significatifs pour Z et donc choisi $Z = 1.1$, valeur déjà utilisée précédemment.

La figure 22 expose les résultats de trois modèles comparés à l'expérience notre traitement (terme d'ordre 1 et terme d'ordre 2) et le modèle onde coulombienne orthogonalisée 1 ($Z = 1.1$). On note l'influence non

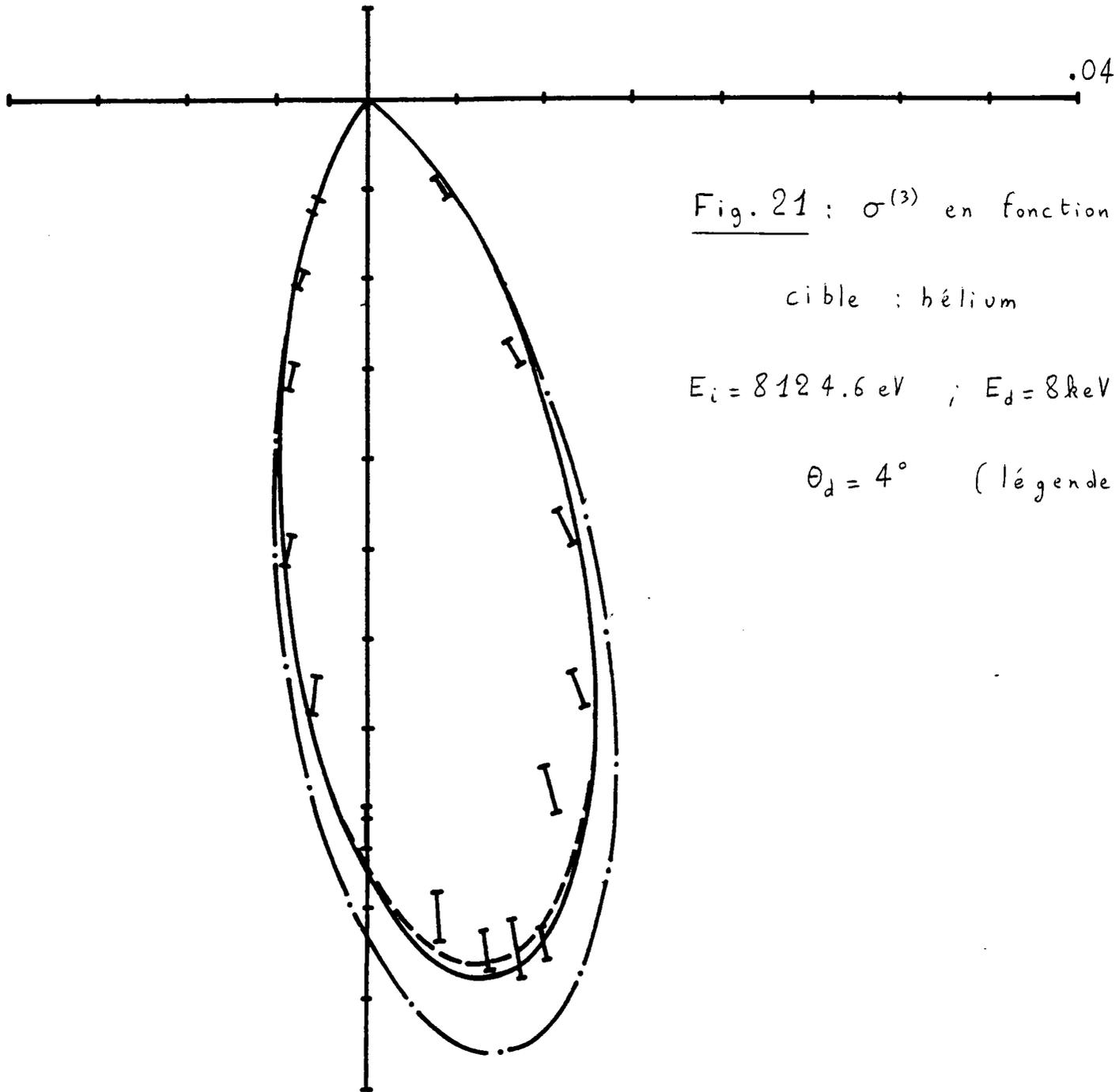


Fig. 21 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$$E_i = 8124.6 \text{ eV} \quad ; \quad E_d = 8 \text{ keV} \quad ; \quad E_e = 100 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 4^\circ \quad (\text{légende p. 68})$$

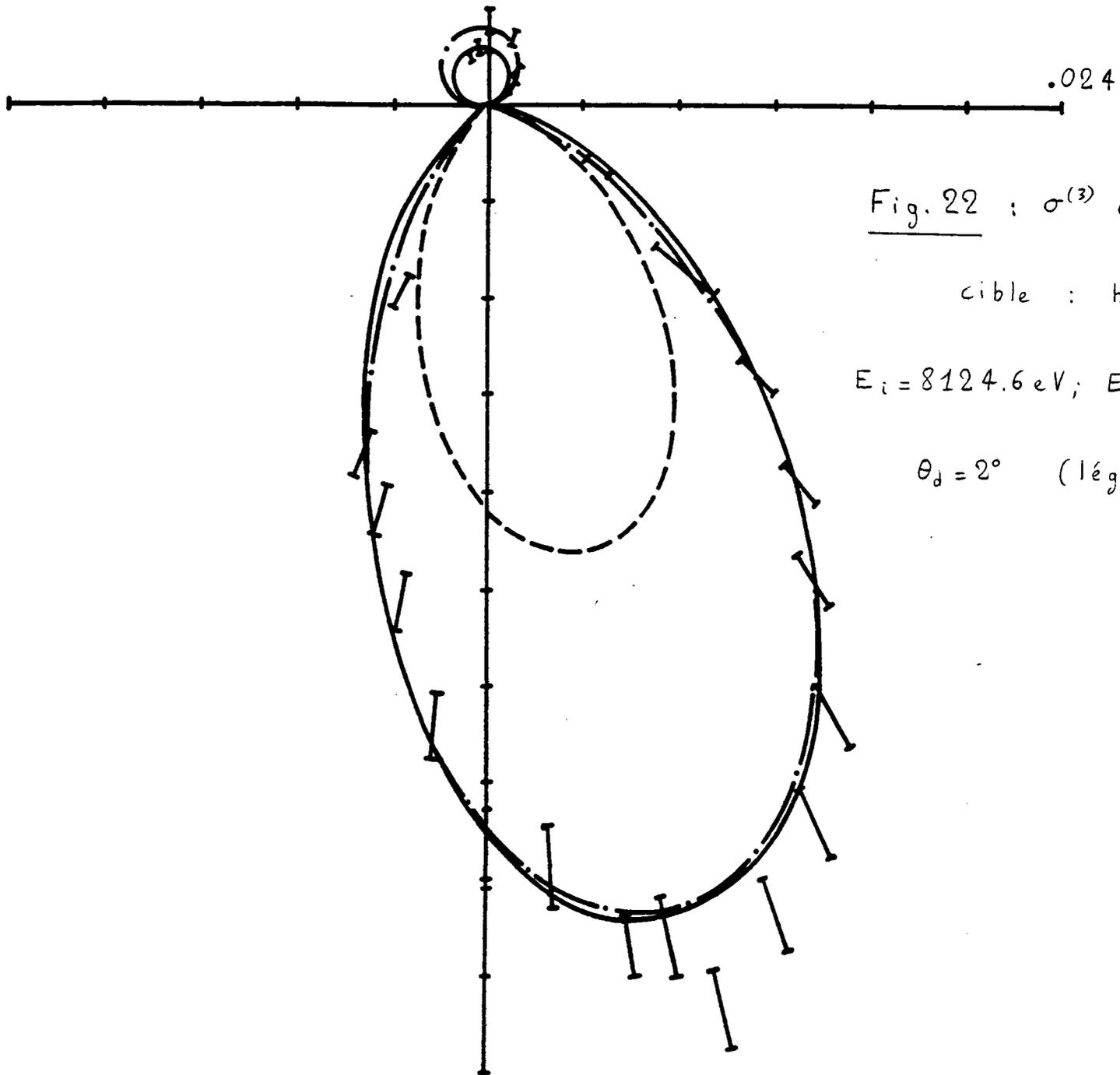


Fig. 22 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$E_i = 8124.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 100 \text{ eV}$

$\theta_d = 2^\circ$ (légende p. 68)

négligeable de l'inclusion du deuxième ordre dans notre traitement, démontrant ainsi son importance pour les faibles transferts ($k = 1.00$ u.a ici). L'accord est très bon, même pour le lobe de recul. A remarquer, comme précédemment, que les trois modèles onde coulombienne ($Z = 1.0$) et ondes coulombienne orthogonalisée 1 et 2 ($Z = 1.1$) sont pratiquement confondus. Nous ne tenons plus compte des autres modèles, différant de l'expérience d'un facteur 2 à 6.

$$\theta_d = 1^\circ$$

Le tableau 14 laisse le choix entre $Z = 1.0$ et $Z = 1.1$. Afin de conserver l'homogénéité des résultats précédents, nous avons choisi $Z = 1.1$. L'inclusion du terme d'ordre deux est ici absolument nécessaire (voir figure 23). L'accord observé avec l'expérience est bon pour le lobe principal ou lobe binaire et moins bon pour le lobe secondaire ou de recul. Le modèle onde coulombienne orthogonalisée 1 ($Z = 1.1$) améliore l'accord avec l'expérience pour le lobe secondaire sans toutefois interpréter correctement tous les points expérimentaux. Les deux autres modèles (onde coulombienne $Z = 1.1$) et onde coulombienne orthogonalisée 2 ($Z = 1.1$) présentent de petites différences avec le modèle précédent mais n'améliorent pas l'accord avec l'expérience (fig.24).

La faible valeur du transfert ($k = 0.46$ u.a.) semble indiquer la nécessité de prendre en compte le terme d'ordre trois dans notre traitement. D'autre part, l'absence de symétrie autour de la direction du transfert k observée pour le lobe secondaire montre l'insuffisance de la première approximation de Born, fait déjà observé pour des énergies incidentes beaucoup plus

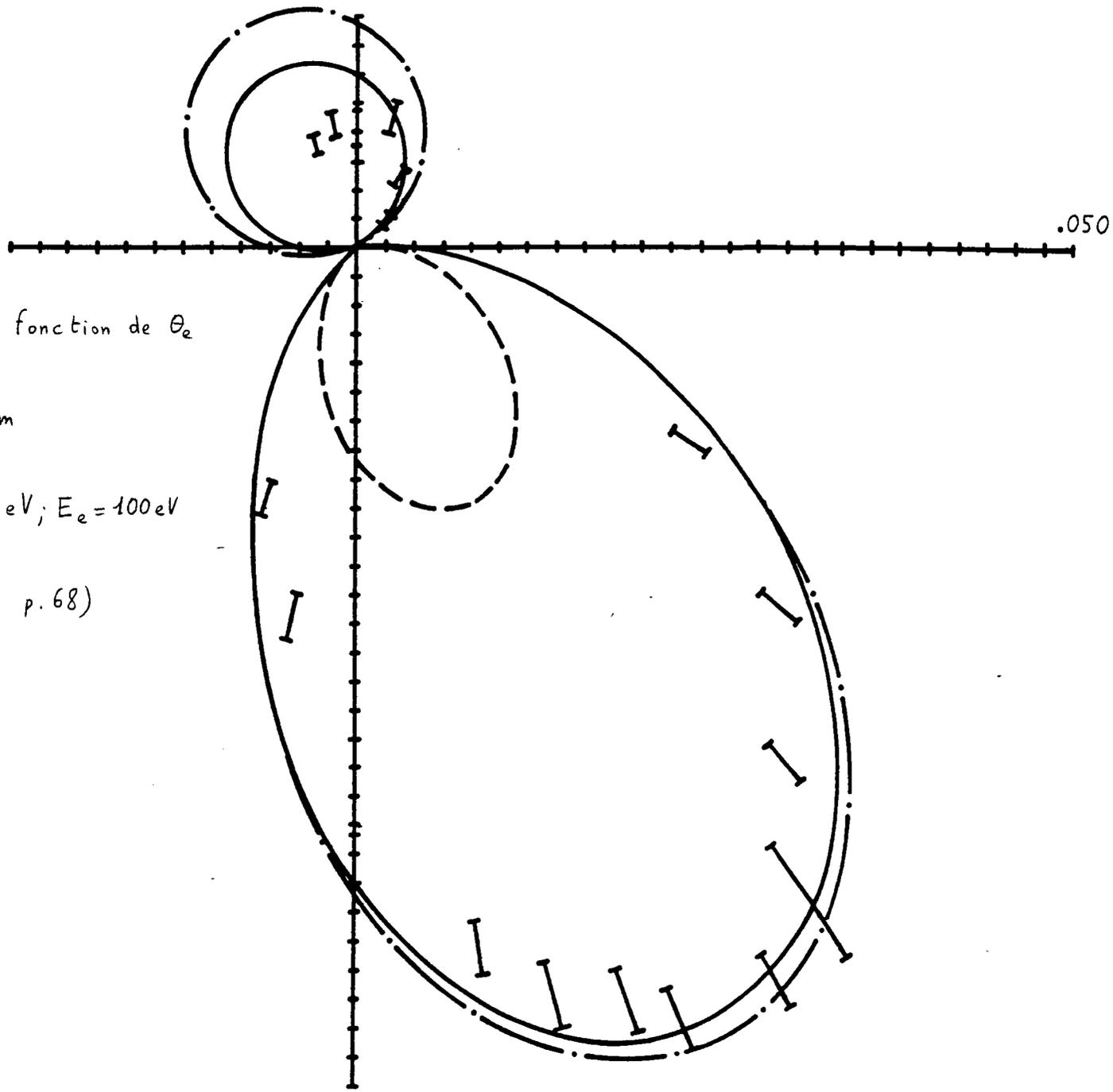


Fig. 23 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$$E_i = 8124.6 \text{ eV}; E_d = 8 \text{ keV}; E_e = 100 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 1^\circ \text{ (légende p. 68)}$$

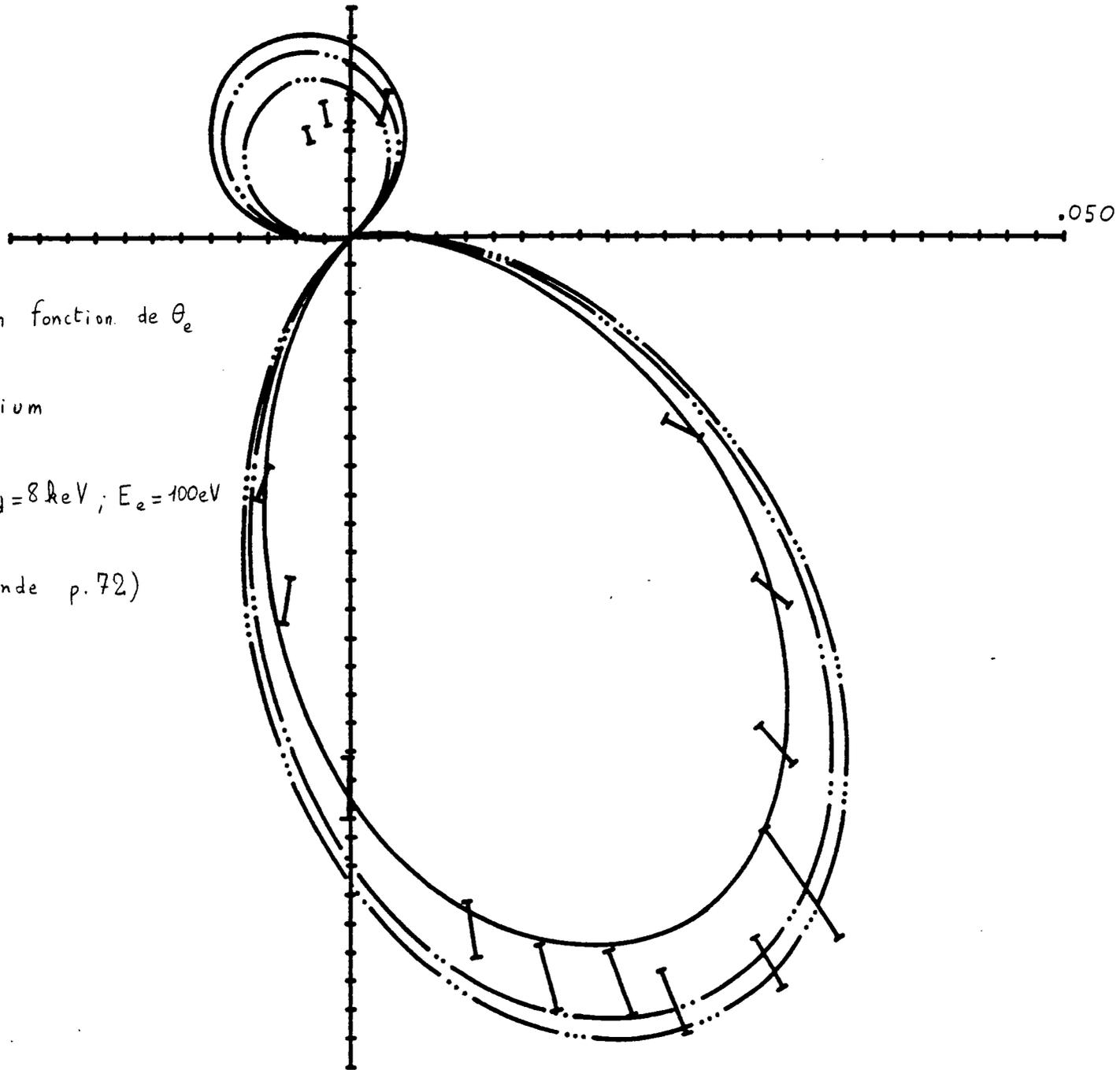


Fig. 24 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$E_i = 8124.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 100 \text{ eV}$

$\theta_d = 1^\circ$ (légende p. 72)

faibles [86,87].

En conclusion de cette étude réalisée avec une énergie des électrons éjectés fixée à 100 eV, on peut remarquer les points suivants :

- la validité de notre traitement incluant le terme d'ordre deux est établie sauf à très faible transfert ($k = 0.46$ u.a. et $\theta_d = 1^\circ$). La charge Z a été fixée, quelque soit le transfert, à $Z = 1.1$.

- les trois modèles utilisant une onde coulombienne sont eux aussi en très bon accord avec l'expérience, sauf pour le lobe secondaire observé à 1° . Les charges Z ont été respectivement fixées à $Z = 1.1$ pour les modèles ondes coulombiennes orthogonalisées 1 et 2, et le plus souvent à $Z = 1.0$ pour le modèle onde coulombienne.

- le dernier modèle utilisant une onde coulombienne (modèle impulsional coulombien) est en désaccord pour les moyen et faible transfert ($\theta_d \ll 4^\circ$ la charge étant le plus souvent fixée à $Z = 1.0$).

- les autres modèles utilisant une onde plane sont en désaccord total avec l'expérience, quelque soit le transfert k , la situation s'améliorant au voisinage de $\theta_d = 5.75$ qui correspond au maximum de $\sigma^{(3)}$ (régime Compton).

$$E_e = 46 \text{ eV}$$

Ces expériences, réalisées pour une faible énergie des électrons éjectés, constituent un test intéressant pour notre traitement. Elles vont également permettre de vérifier le domaine de valeurs de Z observées précédemment ($1.0 \leq Z \leq 1.1$), pour les modèles utilisant une onde coulombienne et pour notre traitement.

Les angles de diffusion ont été fixés à 6° , 4° , 2° et 1° , le transfert k variant ainsi de $k = 2.55$ à $k = 0.44$. Suivant la procédure définie dans le paragraphe 2 (relations (V-22) et (V-24)), nous avons tenté de déterminer Z par comparaison directe entre le calcul exact du terme d'ordre un et le calcul approché. Les quatres tableaux suivants regroupent les résultats obtenus :

Tableau 15 : légende identique à celle du tableau 9 sauf $\theta_d = 6^\circ$,

$$E_i = 8070.6 \text{ eV et } E_e = 46 \text{ eV.}$$

θ_e	ordre un (V-26)	$Z = 1.0$ (V-27)	$Z = 1.1$ (V-27)
110°	$6.04 \cdot 10^{-3}$	$5.95 \cdot 10^{-3}$	$6.54 \cdot 10^{-3}$
100°	.0128	.0128	.0141
95°	.0165	.0166	.0183
90°	.0193	.0196	.0215
85°	.0205	.0208	.0229
80°	.0196	.0199	.0219
75°	.0170	.0172	.0189
70°	.0134	.0135	.0148
60°	$6.49 \cdot 10^{-3}$	$6.40 \cdot 10^{-3}$	$7.04 \cdot 10^{-3}$

Tableau 16 : légende identique à celle du tableau 15 sauf $\theta_d = 4^\circ$

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)
120°	.0111	.0103	.0104
110°	.0219	.0207	.0228
100°	.0377	.0363	.0400
95°	.0457	.0444	.0488
90°	.0517	.0505	.0555
85°	.0543	.0531	.0584
80°	.0527	.0514	.0566
75°	.0474	.0461	.0507
70°	.0397	.0383	.0422
60°	.0235	.0223	.0246
50°	.0121	.0113	.0124

Tableau 17 : légende identique à celle du tableau 15 sauf $\theta_d = 2^\circ$

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)
120°	-.043	-.050	-.055
110°	-.078	-.089	-.098
100°	-.114	-.130	-.143
90°	-.141	-.161	-.177
85°	-.148	-.168	-.185
80°	-.149	-.169	-.186
75°	-.144	-.164	-.180
70°	-.133	-.152	-.167
60°	-.102	-.116	-.127
50°	-.065	-.074	-.081

Tableau 18 : légende identique à celle du tableau 15 sauf $\theta_d = 1^\circ$

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)
110°	-.335	-.360	-.397
100°	-.462	-.497	-.547
90°	-.566	-.609	-.670
85°	-.602	-.648	-.713
80°	-.624	-.672	-.739
75°	-.630	-.679	-.747
70°	-.621	-.669	-.736
65°	-.597	-.643	-.708
60°	-.559	-.603	-.663
50°	-.453	-.488	-.536
40°	-.325	-.350	-.385

$$\theta_d = 6^\circ$$

Le tableau 15 indiquait la valeur $Z = 1.0$ mais, si l'on tient compte du terme d'ordre 2, l'accord avec l'expérience est amélioré pour $Z = 1.1$ (fig.25). Les modèles onde coulombienne ($Z = 1.2$) et onde coulombienne orthogonalisée 1 et 2 ($Z = 1.1$) se confondent ici et réalisent également un bon accord avec l'expérience. La figure 26 montre l'incapacité de tous les autres modèles à décrire correctement les résultats expérimentaux, ce qui était prévisible a priori, vue la faible énergie des électrons éjectés.

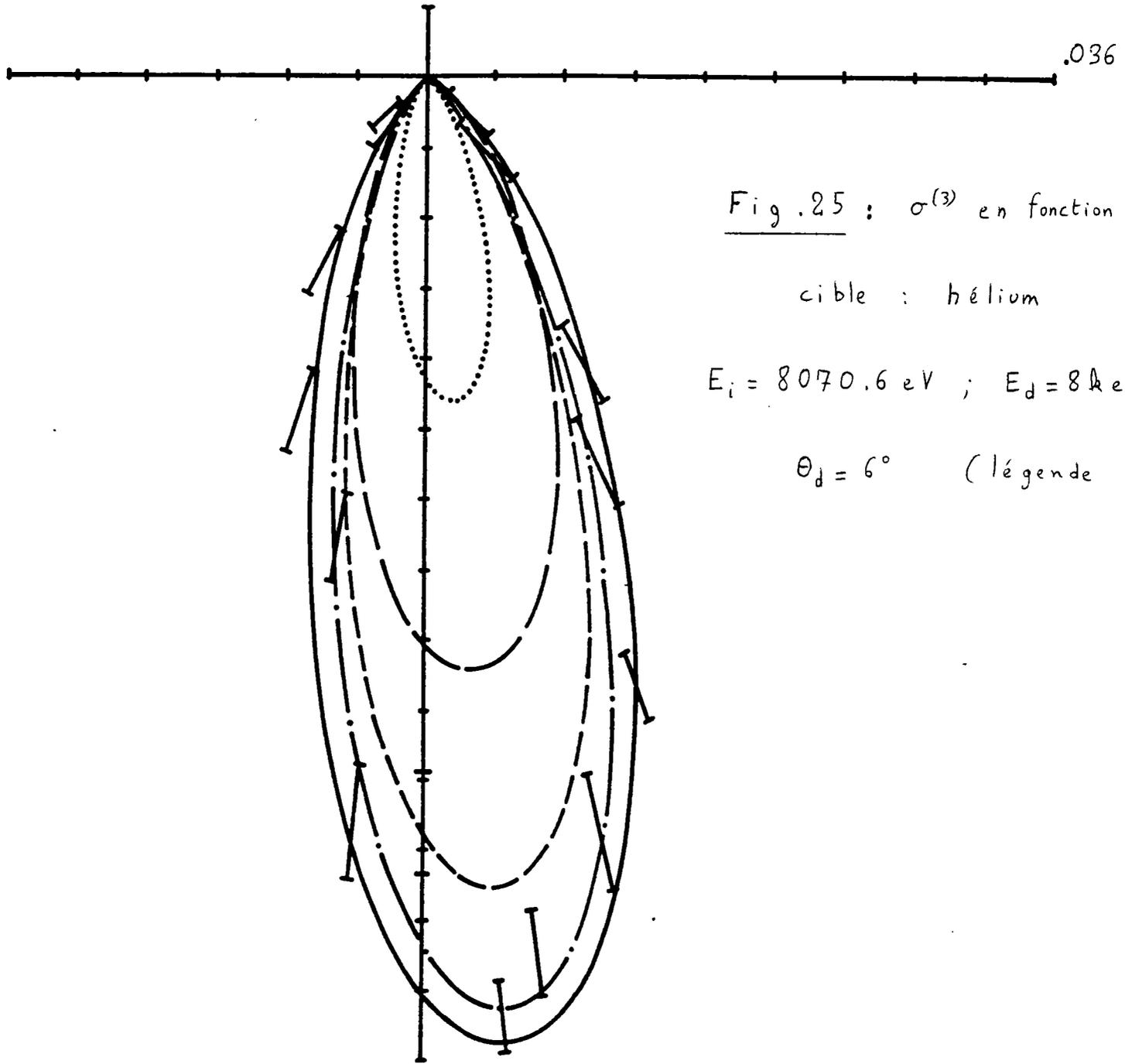


Fig .25 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$$E_i = 8070.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_e = 46 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 6^\circ \quad (\text{légende p. 68})$$

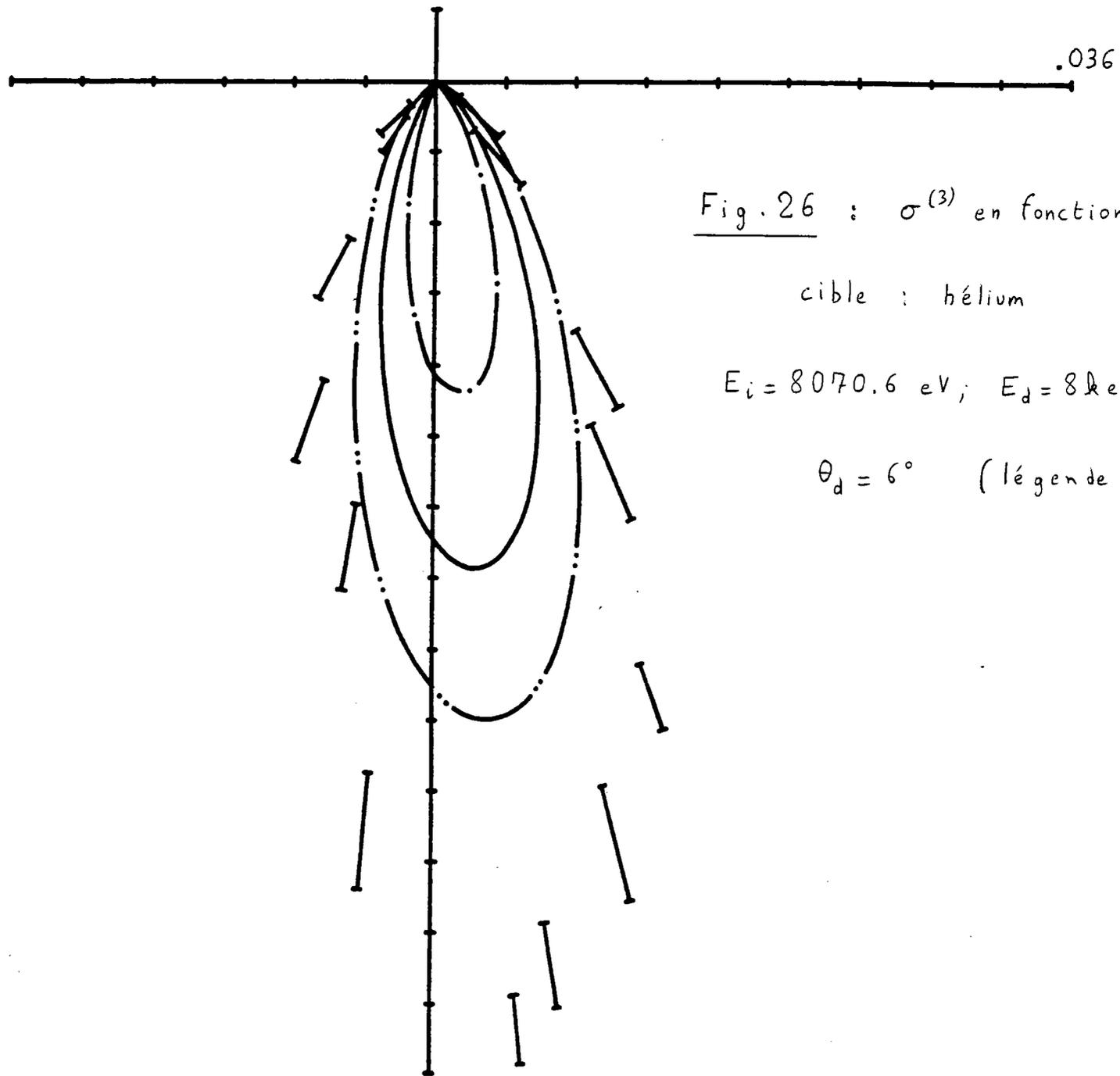


Fig. 26 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$$E_i = 8070.6 \text{ eV}; E_d = 8 \text{ keV}; E_e = 46 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 6^\circ \quad (\text{légende p. 70})$$

$$\theta_d = 4^\circ$$

Le tableau 16 limitant Z à $Z = 1.0$ ou $Z = 1.1$, nous avons choisi $Z = 1.1$ pour conserver une certaine homogénéité avec les valeurs précédemment trouvées. La différence entraînée par le choix de l'une de ces deux valeurs reste très faible ici.

L'accord entre notre traitement, les trois modèles utilisant une onde coulombienne ($Z = 1.1$) et l'expérience est bon sauf pour l'unique point du lobe secondaire (fig.27). La figure 28 montre aussi un bon accord entre l'expérience, le modèle onde plane et le modèle impulsional coulombien ($Z = 1.1$). Les autres modèles (impulsional et onde plane orthogonalisée) donnent des résultats légèrement supérieurs à ceux observés lors de l'expérience.

Cet accord observé entre tous les modèles présentés et l'expérience s'explique par le fait que l'angle de diffusion de 4° correspond à la valeur maximale de la section efficace triplement différentielle (région Compton).

$$\theta_d = 2^\circ$$

Le tableau 17 fixe sans aucune ambiguïté la valeur du paramètre Z à $Z = 1.0$. Nous avons cette fois-ci suivi ce choix, la valeur $Z = 1.1$ donnant une trop grande différence. L'accord avec l'expérience et les trois modèles utilisant une onde coulombienne ($Z = 1.0$) est excellent (fig.29).

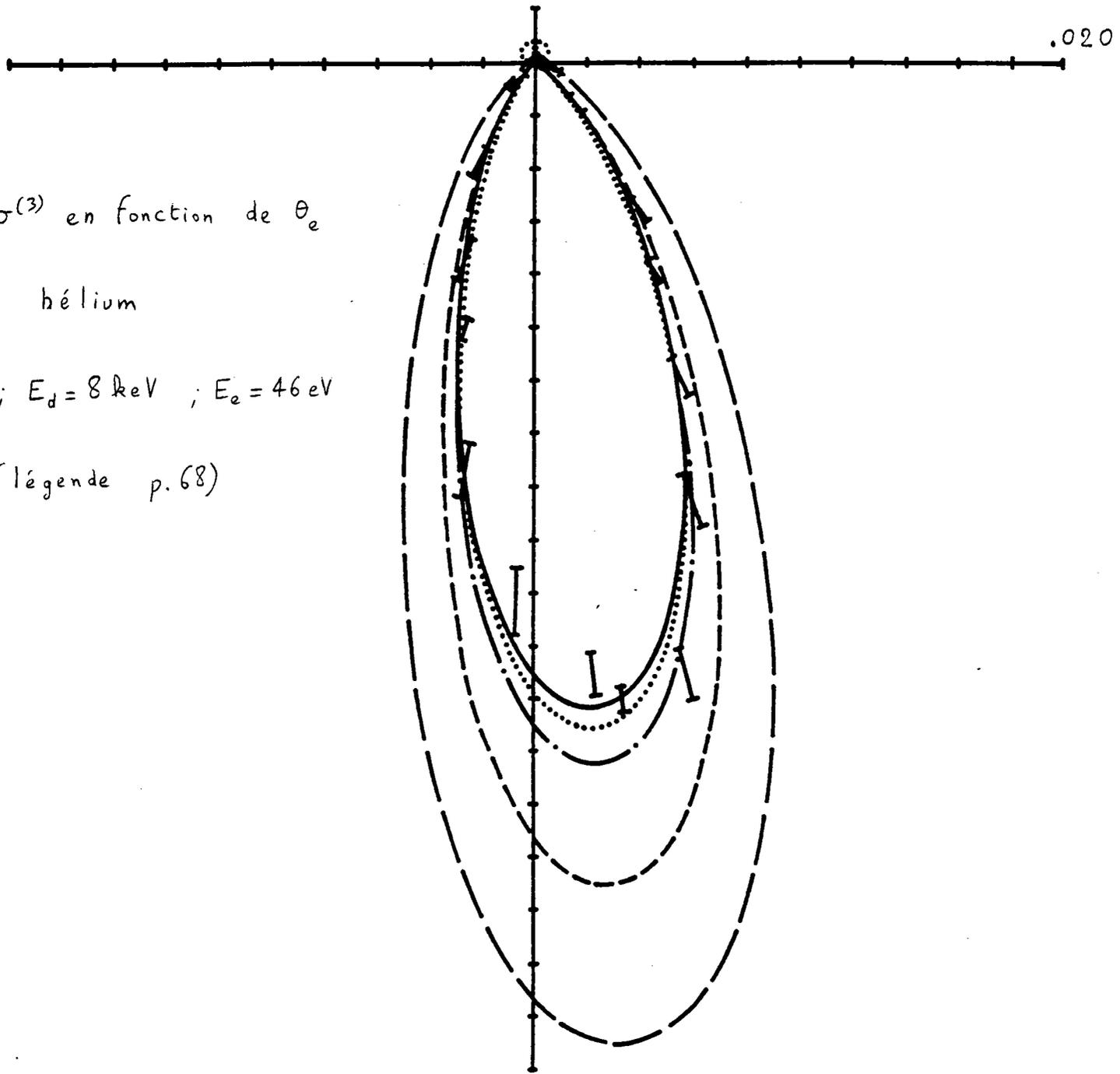
Les autres modèles ne sont pas représentés ici, leur désaccord avec l'expérience étant considérable. Ceci est évidemment dû à la faible valeur

Fig. 27 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$E_i = 8070.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 46 \text{ eV}$

$\theta_d = 4^\circ$ (légende p. 68)



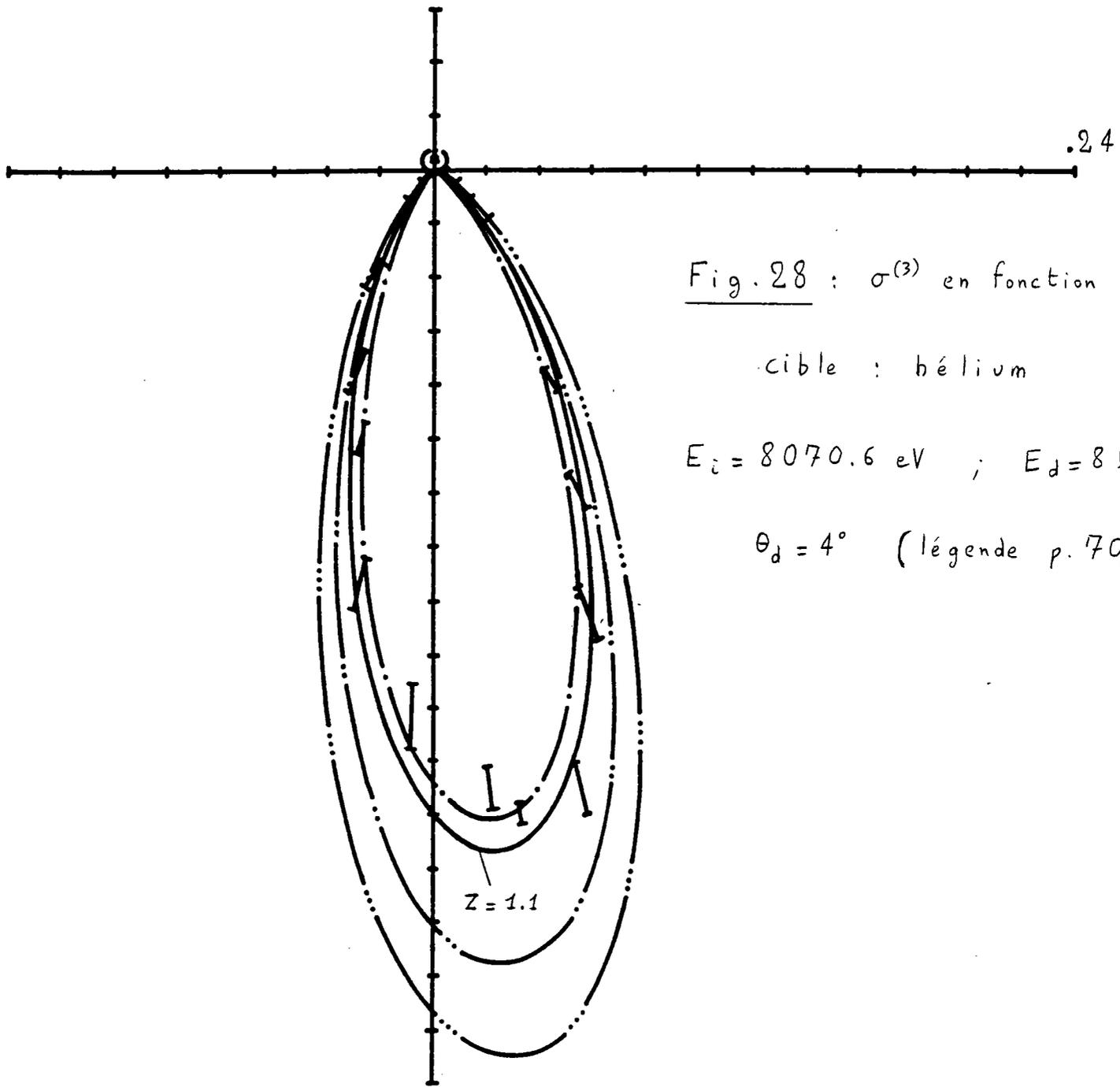


Fig. 28 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : bélium

$E_i = 8070.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 46 \text{ eV}$

$\theta_d = 4^\circ$ (légende p. 70)

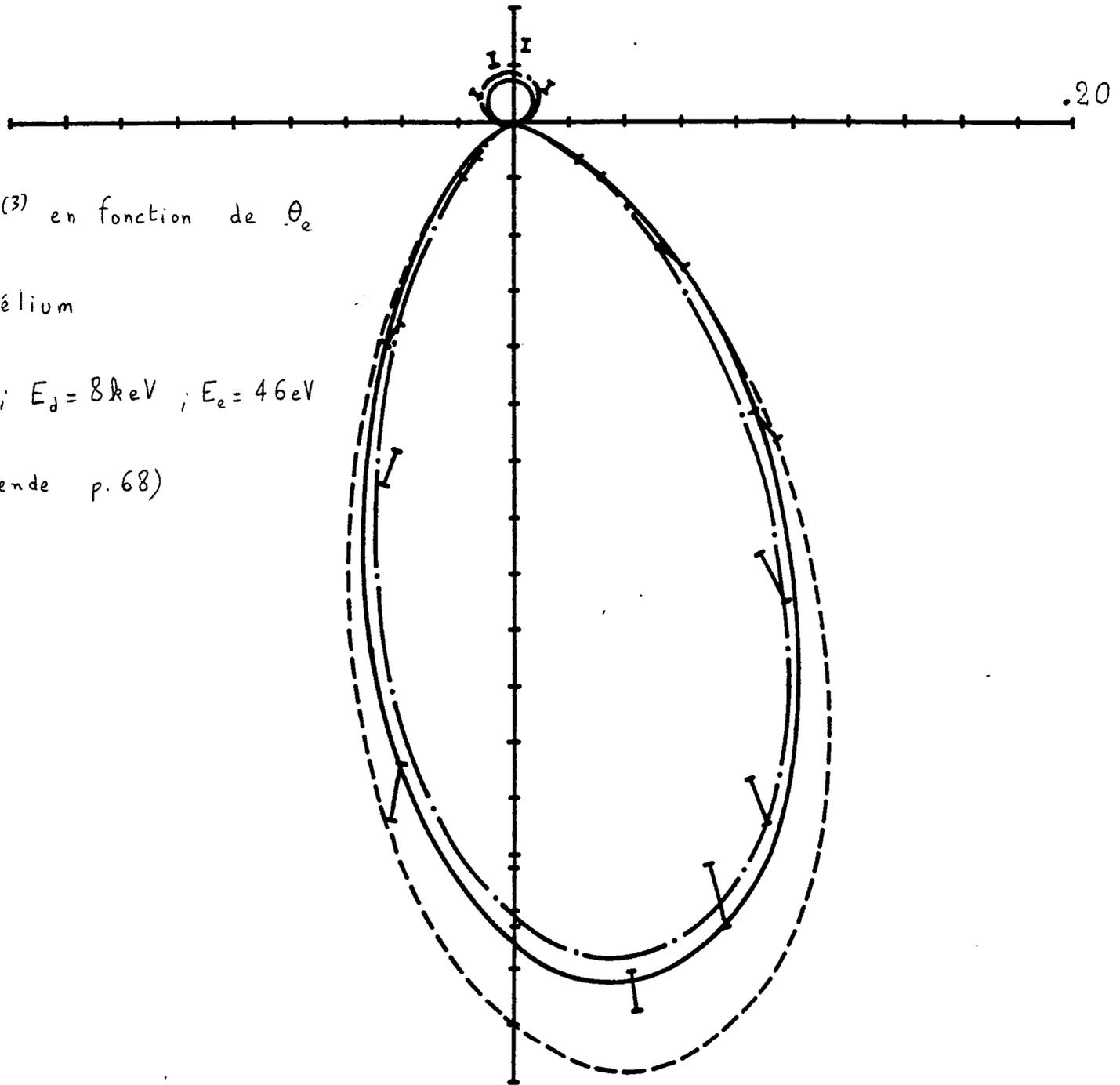


Fig. 29 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$$E_i = 8070.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_e = 46 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 2^\circ \quad (\text{légende p. 68})$$

du transfert $k = 0.86$ u.a cumulée à la faible énergie des électrons éjectés.

$$\theta_d = 1^\circ$$

A cette valeur de l'angle de diffusion correspond une valeur du transfert extrêmement faible ($k = 0.44$ u.a), valeur qui a été considérée comme limite d'application de notre traitement dans le cas de l'hydrogène (fig.5). Les calculs ont été effectués avec $Z = 1.0$ pour notre traitement (tableau 18) et les trois modèles onde coulombienne. L'accord avec l'expérience est bon (fig.30). Cependant les points expérimentaux du lobe secondaire indiquent une légère dissymétrie autour de la direction du transfert k , fait déjà remarqué pour le cas $E_e = 100$ eV et $\theta_d = 1^\circ$.

En conclusion de cette série de mesures réalisées avec une énergie des électrons éjectés de 46 eV., on peut observer les points essentiels suivants :

- l'incapacité des modèles utilisant une onde plane à décrire correctement les résultats expérimentaux (sauf pour $\theta_d = 4^\circ$ et $k = k_e$).
- le désaccord avec l'expérience du modèle impulsional coulombien à moyen et faible transfert ($\theta_d < 4^\circ$).
- l'excellent agrément entre notre traitement, les trois modèles utilisant une onde coulombienne et l'expérience.

Ces trois points corroborent ceux déjà exposés dans l'étude réalisée avec une énergie des électrons éjectés de 100 eV.

- la différence de valeurs de Z : $Z = 1.1$ ($\theta_d = 6^\circ$ et 4°) et $Z = 1.0$

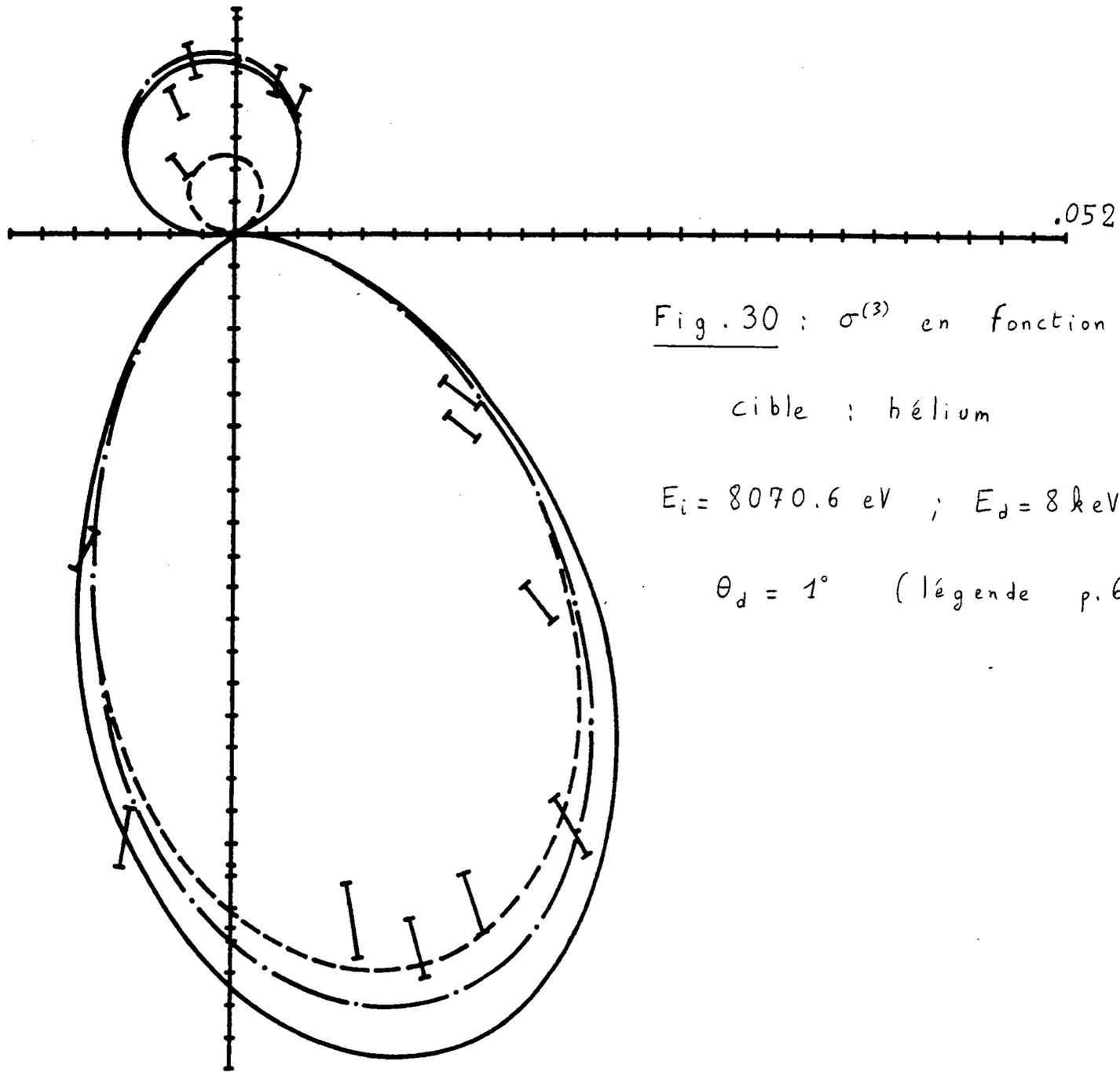


Fig. 30 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$$E_i = 8070.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_e = 46 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 1^\circ \quad (\text{légende p. 68})$$

$(\theta_d = 2^\circ \text{ et } 1^\circ).$

$E_e = 20 \text{ eV}$

Ces expériences ont été réalisées pour deux angles de diffusion : 2° et 1.25° , ce qui permet d'atteindre des valeurs très faibles du transfert k (respectivement 0.85 et 0.53 u.a). Le résultat attendu de ces expériences est d'obtenir la confirmation de l'effet de dissymétrie autour de la direction du transfert k du lobe secondaire, fait déjà observé pour des énergies de l'électron éjecté plus élevées (100 eV et 46 eV).

Les tableaux 19 et 20 permettent, comme précédemment, de fixer la valeur de Z , lequel intervient dans les modèles utilisant une onde coulombienne et dans notre traitement.

Tableau 19 : légende identique à celle du tableau 15 sauf $\theta_d = 2^\circ$,

$E_i = 8044.6 \text{ eV}, E_e = 20 \text{ eV}.$

θ_e	ordre 1 (V-26)	$Z = 1.0$ (V-27)	$Z = 1.1$ (V-27)
110°	.270	.270	.297
100°	.358	.359	.395
95°	.392	.394	.433
90°	.414	.417	.458
85°	.423	.426	.468
80°	.418	.420	.462
75°	.398	.400	.440
70°	.366	.367	.404
60°	.281	.281	.309

Tableau 20 : légende identique à celle du tableau 19 sauf $\theta_d = 1.25$

θ_e	ordre 1 (V-26)	Z = 1.0 (V-27)	Z = 1.1 (V-27)
110°	.341	.308	.339
100°	.424	.382	.421
95°	.457	.412	.453
90°	.481	.434	.477
85°	.494	.445	.490
80°	.495	.446	.491
75°	.484	.436	.480
70°	.461	.416	.458
65°	.430	.387	.426
60°	.391	.353	.388
50°	.302	.274	.301

$$\theta_d = 2^\circ$$

Le résultat de notre traitement avec $Z = 1.0$ est représenté sur la figure 31 : l'accord est excellent pour le lobe binaire mais très mauvais pour le lobe secondaire. Il est surprenant de constater que le traitement arrêté à l'ordre zéro se confond avec celui incluant l'ordre deux, tout au moins en ce qui concerne le lobe binaire. Ceci est dû au fait que l'on se trouve dans des conditions telles que $k \simeq k_e$, région où les modèles utilisant une onde plane s'avèrent généralement bons. On remarque également la contribution importante du terme d'ordre deux (de même grandeur que celle d'ordre un), ceci confirmant la conclusion de l'étude relative à l'hydrogène : les termes d'ordre trois ne sont plus à négliger lorsque

Fig. 31 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : bélium

$$E_i = 8044.6 \text{ eV} ; E_d = 8 \text{ keV} ; E_2 = 20 \text{ eV}$$

$$\theta_d = 2^\circ \quad (\text{légende p. 68})$$

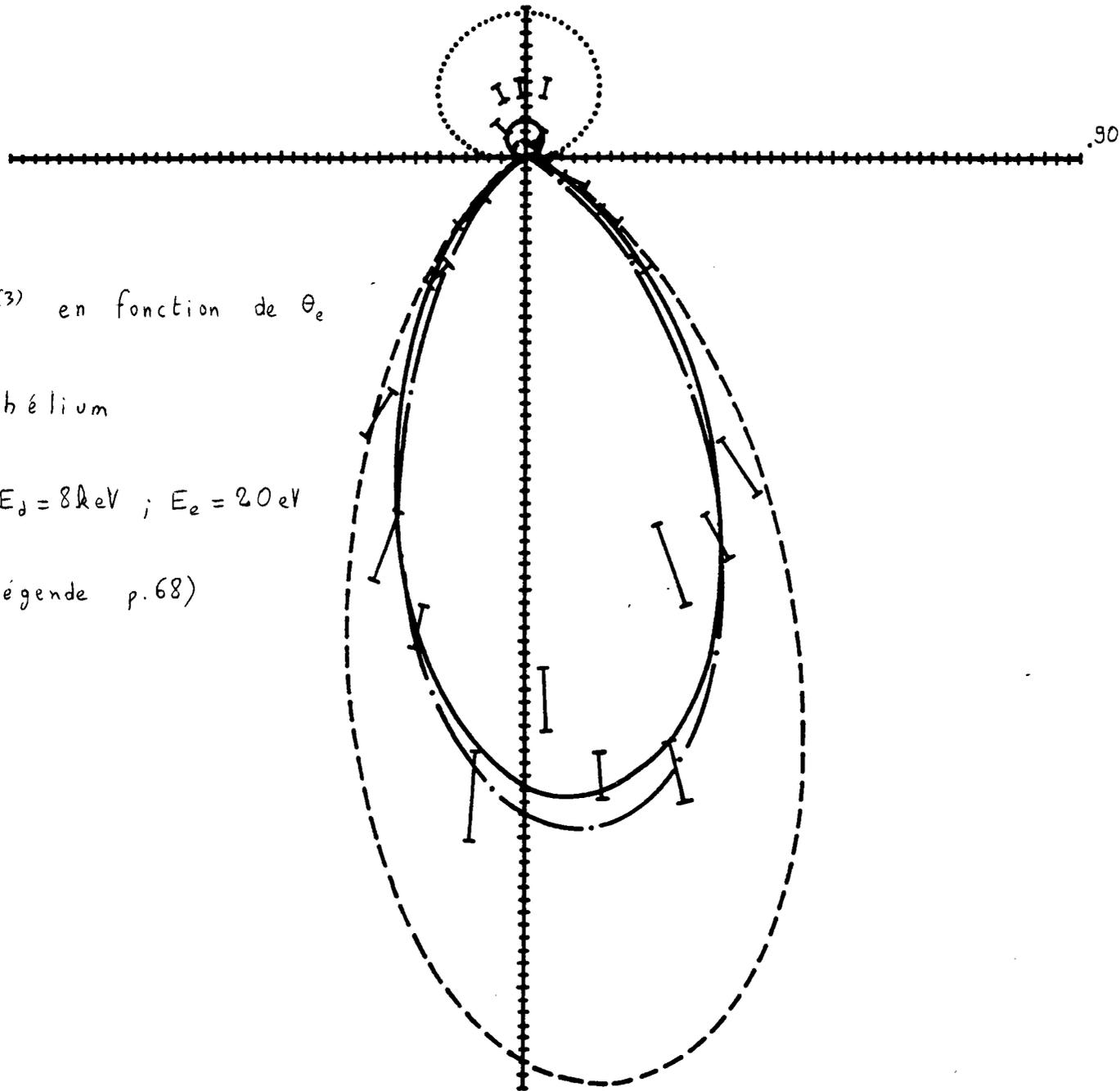
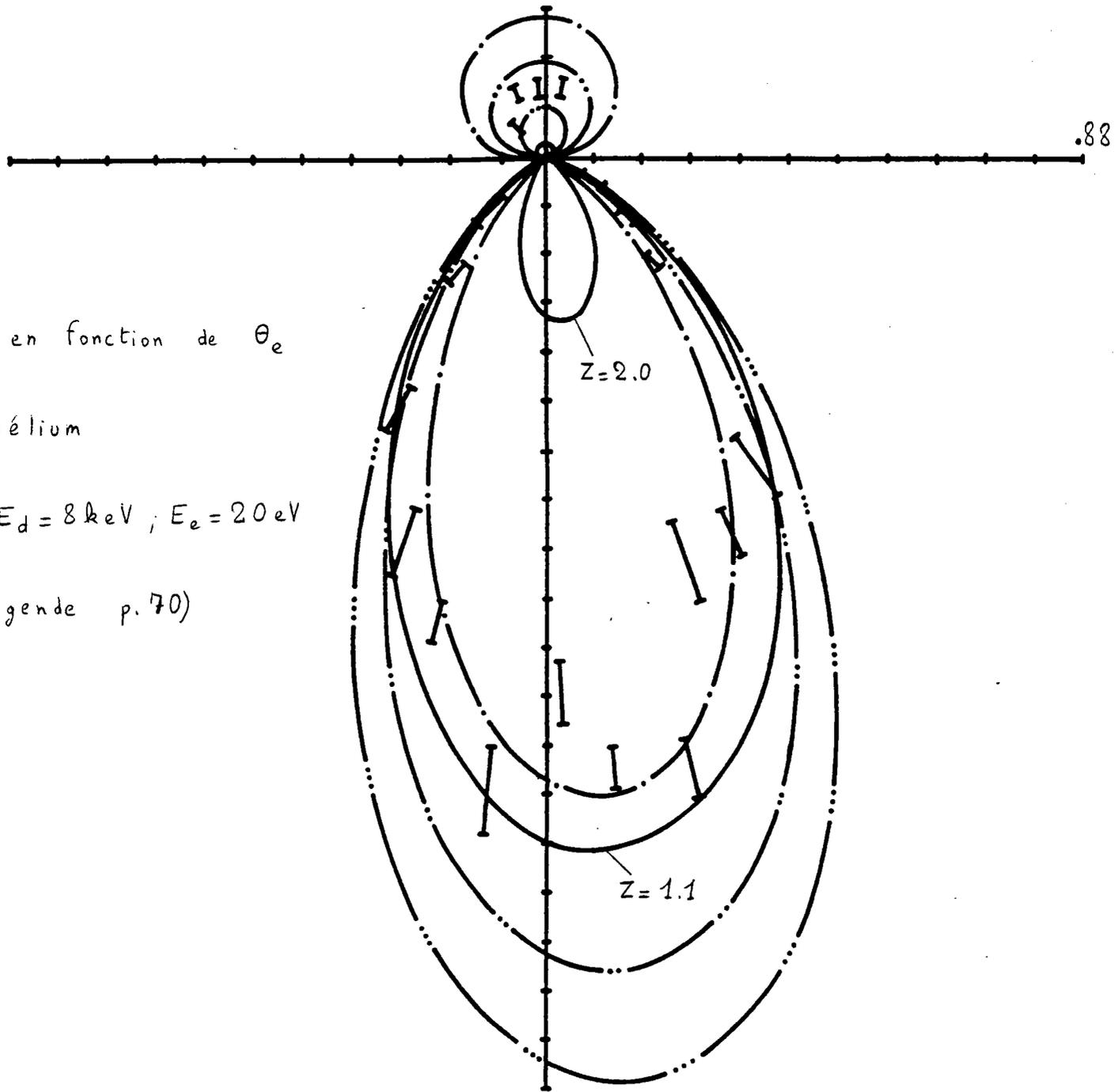


Fig. 32 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : bélium

$E_i = 8044.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 20 \text{ eV}$

$\theta_d = 2^\circ$ (légende p. 70)



l'énergie des électrons éjectés est inférieure ou égale à 20 eV.

Les trois modèles onde coulombienne ($Z = 1.0$) améliorent l'accord avec l'expérience pour le lobe secondaire sans le rendre excellent pour autant : il manque un facteur deux aux résultats du calcul pour concorder avec les points expérimentaux.

La figure 32 montre le bon accord entre les modèles onde plane, impulsionnel coulombien ($Z = 1.1$) et l'expérience pour le lobe binaire. Les résultats des calculs relatifs aux deux autres modèles ondes planes orthogonalisée 1 et 2 donnent une amplitude trop importante au lobe binaire, de même pour le modèle impulsionnel, qui n'est pas représenté ici, devant être réduit d'un facteur trois pour figurer.

Enfin, aucun modèle ne permet de rendre compte des points expérimentaux observés pour le lobe secondaire.

$$\theta_d = 1.25$$

Nous avons ici choisi $Z = 1.2$ pour notre traitement. La différence entre $Z = 1.1$ et $Z = 1.2$ est faible pour le lobe binaire mais considérable pour le lobe de recul (facteur de 4) : il semble que ce dernier soit extrêmement sensible à la valeur de Z et à l'inclusion de termes d'ordre supérieur dans le développement proposé.

L'accord est correct avec l'expérience (fig.33) pour le lobe binaire, et très mauvais pour le lobe secondaire. Comme prévu il semble indispensable d'incorporer le terme d'ordre trois dans notre traitement. Les trois modèles utilisant une onde coulombienne ($Z = 1.2$) améliorent l'accord avec l'expérience, sans toutefois pouvoir rendre compte de la dissymétrie

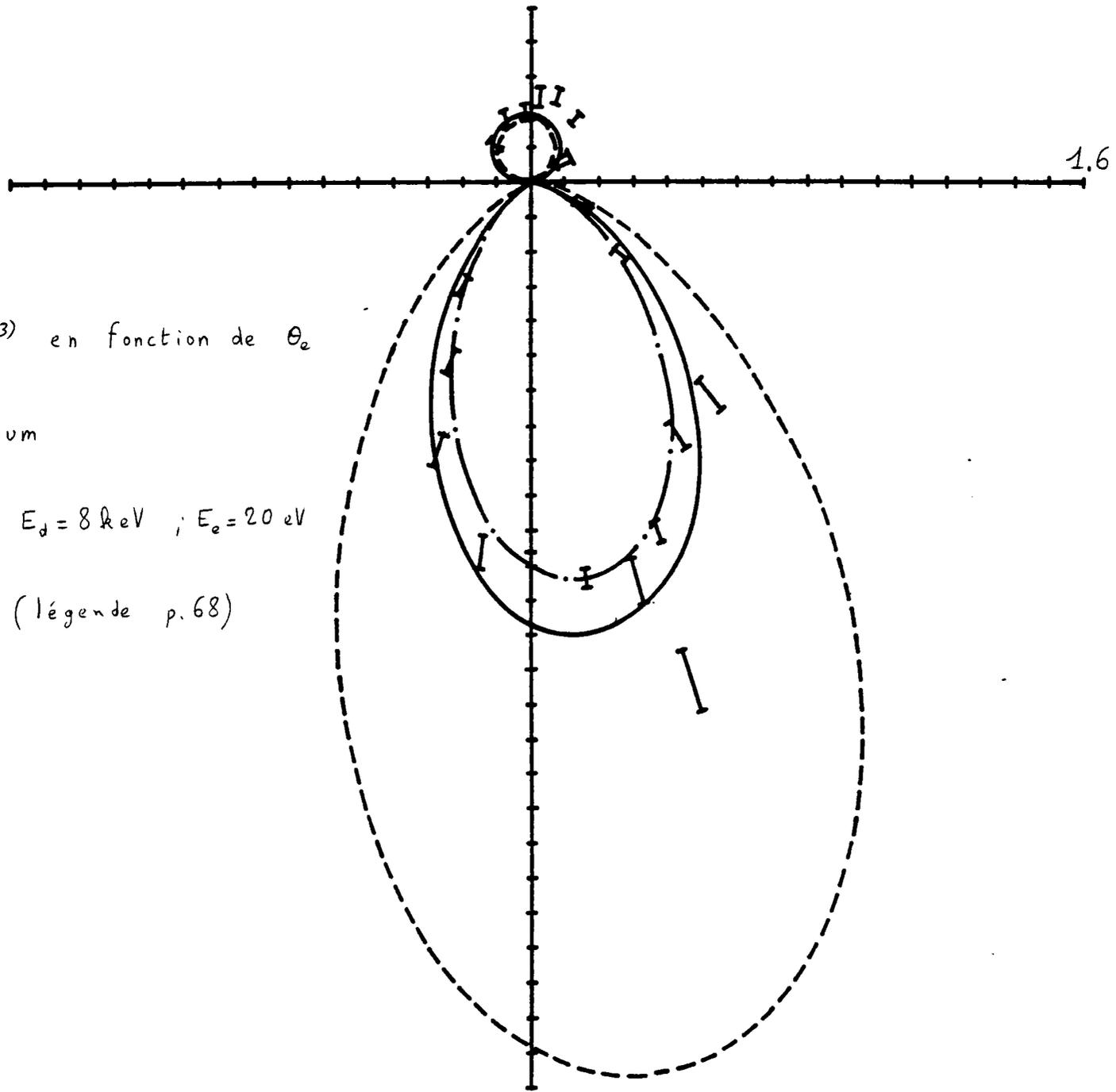


Fig. 33 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : hélium

$E_i = 8044.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 20 \text{ eV}$

$\theta_d = 1^\circ 25$ (légende p. 68)

observée pour le lobe de recul autour de la direction de k . Tous les autres modèles s'avèrent incapables de reproduire les résultats expérimentaux : les faibles valeurs de k et k_e (0.53 u.a et 1.21 u.a) expliquent cet échec.

En conclusion, ces expériences montrent l'insuffisance de la première approximation de Born qui respecte la symétrie autour de la direction du transfert k . Il resterait à élaborer un traitement incluant des effets de second ordre (dissymétrie et augmentation de l'amplitude du lobe de recul) [88,89].

Conclusion générale

Le tableau 21 regroupe les faits essentiels observés lors de la confrontation théorie - expérience.

L'examen de l'ensemble des résultats conduit aux points suivants :

- la validité de notre traitement, prévue d'après l'étude théorique réalisée pour l'atome d'hydrogène, est ici établie formellement. Notre traitement donne d'ailleurs un accord aussi satisfaisant avec l'expérience que les modèles utilisant une onde coulombienne.

- la possibilité de déterminer la charge Z , sans faire appel aux résultats expérimentaux, est pratiquement toujours vérifiée. On peut noter, à ce propos, que Z varie fort peu ($Z = 1.0$ ou $Z = 1.1$) et que cette valeur convient dans tous les cas aux modèles utilisant une onde coulombienne.

- la limite d'application de notre traitement (restreint à l'ordre deux)

est aussi vérifiée : $E_e > 20$ eV. Dans ce dernier cas, il semble nécessaire d'inclure l'ordre trois et, de plus, les effets de dissymétrie provenant de la seconde approximation de Born.

- le modèle impulsionnel, qui permet de relier directement $\sigma^{(3)}$ à la densité d'impulsions, ne s'avère justifié que pour une haute énergie des électrons éjectés ($E_e > 100$ eV), et une valeur du transfert k très proche de k_e .

- ces dernières conditions s'appliquent aussi aux modèles utilisant une onde plane, lesquels améliorent toutefois l'accord avec l'expérience pour des énergies des électrons éjectés plus faibles.

- le dernier modèle étudié, modèle impulsionnel coulombien, qui relève d'un calcul de transformée de Coulomb-Fourier de l'orbitale d'où sera éjecté l'électron, décrit correctement l'expérience pour $k \gg k_e$ avec une charge Z le plus souvent fixée à 1.1.

Tableau 21

Résumé des faits essentiels observés lors de l'étude des collisions (e, 2e) avec l'hélium comme cible.

		$E_e = 100\text{eV} : k_e = 2.71$				
Modèles	$E_e = 337\text{eV}$ $k_e = 4.98$ $k = 5.16$ $\theta_d = 12^\circ$	$k = 3.40$ $\theta_d = 8^\circ$	$k = 2.56$ $\theta_d = 6^\circ$	$k = 1.71$ $\theta_d = 4^\circ$	$k = 0.87$ $\theta_d = 2^\circ$	$k = 0.46$ $\theta_d = 1^\circ$
Impulsionnel	bon accord	X 3/2	X 4/5	X 1/3	X 1/6	X 1/20
Onde Plane	bon accord	X 2	bon accord	X 1/2	X 1/3	X 1/3
Onde Plane orthogonalisée	bon accord	X 3/2	X 4/5	X 2/5	X 1/3	X 1/3
Impulsionnel coulombien	bon accord Z = 1.0	excellent accord Z = 1.1 ou Z = 1.0	excellent accord Z = 1.1	X 2/5 Z = 1.0	X 2/3 Z = 1.0	X 1/3 Z = 1.1
Onde coulombienne	bon accord Z = 1.0	excellent accord Z = 1.1 ou Z = 1.0	excellent accord Z = 1.1	excellent accord Z = 1.1	bon accord Z = 1.0	bon accord Z = 1.1
Onde coulombienne orthogonalisée	bon accord Z = 1.0 ou Z = 1.1	excellent accord Z = 1.1 ou Z = 1.0	excellent accord Z = 1.1	excellent accord Z = 1.1	bon accord Z = 1.1	bon accord Z = 1.1
Traitement proposé	excellent accord Z = 1.0 ou Z = 1.1	excellent accord Z = 1.1 ou Z = 1.0	excellent accord Z = 1.1	excellent accord Z = 1.1	bon accord Z = 1.1 ou Z = 1.0	bon accord sauf lobe de recul Z = 1.1
Valeurs de Z prévues par les tableaux 9 à 20	Z = 1.1	$1.0 \leq Z \leq 1.1$	$1.1 \leq Z \leq 1.2$	Z = 1.0	$1.0 \leq Z \leq 1.1$	$1.0 \leq Z \leq 1.1$

Tableau 21 (suite)

Résumé des faits essentiels observés lors de l'étude des collisions (e, 2e) avec l'hélium comme cible.

	<u>$E_e = 46 \text{ eV} ; k_e = 1.86$</u>				<u>$E_e = 20 \text{ eV} ; k_e = 1.21$</u>	
Modèles	$k = 2.55$ $\theta_d = 6^\circ$	$k = 1.70$ $\theta_d = 4^\circ$	$k = 0.86$ $\theta_d = 2^\circ$	$k = 0.44$ $\theta_d = 1^\circ$	$k = 0.85$ $\theta_d = 2^\circ$	$k = 0.53$ $\theta_d = 1^\circ 25'$
Impulsionnel	X 2	X 2/3	X 1/4	X 1/15	X 1/3	X 1/10
Onde Plane	X 3	excellent accord	X 1/2	X 1/3	excellent accord sauf lobe secondaire	X 1/2
Onde Plane orthogonalisée	X 2	X 3/4	X 1/2	X 1/3	X 3/4	X 1/2
Impulsionnel coulombien	X 2 Z = 1.0	bon accord Z = 1.1	X 2/3 Z = 1.0	X 1/3 Z = 1.1	bon accord sauf lobe secondaire Z = 1.1	X 1/2 Z = 1.2
Onde coulombienne	excellent accord Z = 1.1	excellent accord Z = 1.1	bon accord Z = 1.0	bon accord sauf lobe secondaire Z = 1.0	excellent accord sauf lobe secondaire Z = 1.0	bon accord sauf lobe secondaire Z = 1.2
Onde coulombienne orthogonalisée	excellent accord Z = 1.1	excellent accord Z = 1.1	excellent accord sauf lobe secondaire Z = 1.0	excellent accord sauf lobe secondaire Z = 1.1	excellent accord sauf lobe secondaire Z = 1.0	bon accord sauf lobe secondaire Z = 1.2
Traitement proposé	excellent accord Z = 1.1	bon accord Z = 1.1	excellent accord sauf lobe secondaire Z = 4.0	bon accord sauf lobe secondaire Z = 1.0	excellent accord sauf lobe secondaire Z = 1.0 ou Z = 1.1	bon accord sauf lobe secondaire Z = 1.2
Valeurs de Z prévues par les tableaux 9 à 20	Z = 1.0	$1.0 < Z \leq 1.1$	Z = 1.0	Z = 1.0	Z = 1.0	Z = 1.1

VI APPLICATIONS A L'ETUDE DE L'IONISATION DES COUCHES EXTERNES DE GAZ RARES

Le but de ce chapitre est d'examiner la validité de notre traitement appliqué à l'étude de l'ionisation des couches externes 2p du néon et 3p de l'argon. De nombreux résultats, obtenus par l'équipe d'Orsay [90,91], ont été publiés récemment (1983,1985) et vont nous permettre de confronter des modèles décrits précédemment ((III-11) à (III-17)) ainsi que notre traitement ((III-24) à (III-36)).

1) Couche externe 2p du néon

Nous avons d'abord étudié deux séries de résultats expérimentaux obtenus en fixant l'angle d'éjection à 88° et 67° et en variant l'angle de diffusion θ_d . L'objectif poursuivi était de tester la constance de la charge Z , utilisée dans les modèles faisant appel à une onde coulombienne, et vérifiée dans le cas de l'hélium.

La figure 34 permet une comparaison entre l'expérience ($E_i = 8221.6$ eV, $E_d = 8000$ eV, $E_e = 200$ eV et $\theta_e = 88^\circ$), le modèle onde coulombienne orthogonalisée [92] ($Z = 4.5$), le modèle impulsional et notre traitement ($Z = 2.9$). Seul ce dernier est en bon accord avec les résultats expérimentaux pour des angles de diffusion supérieurs à 2° . La valeur $Z = 2.9$ a été ici déterminée par comparaison directe avec l'expérience. La méthode préconisée dans le chapitre V (relations (V-22) et (V-24)), qui donne une méthode de calcul de Z , peut s'appliquer sans difficultés particulières,

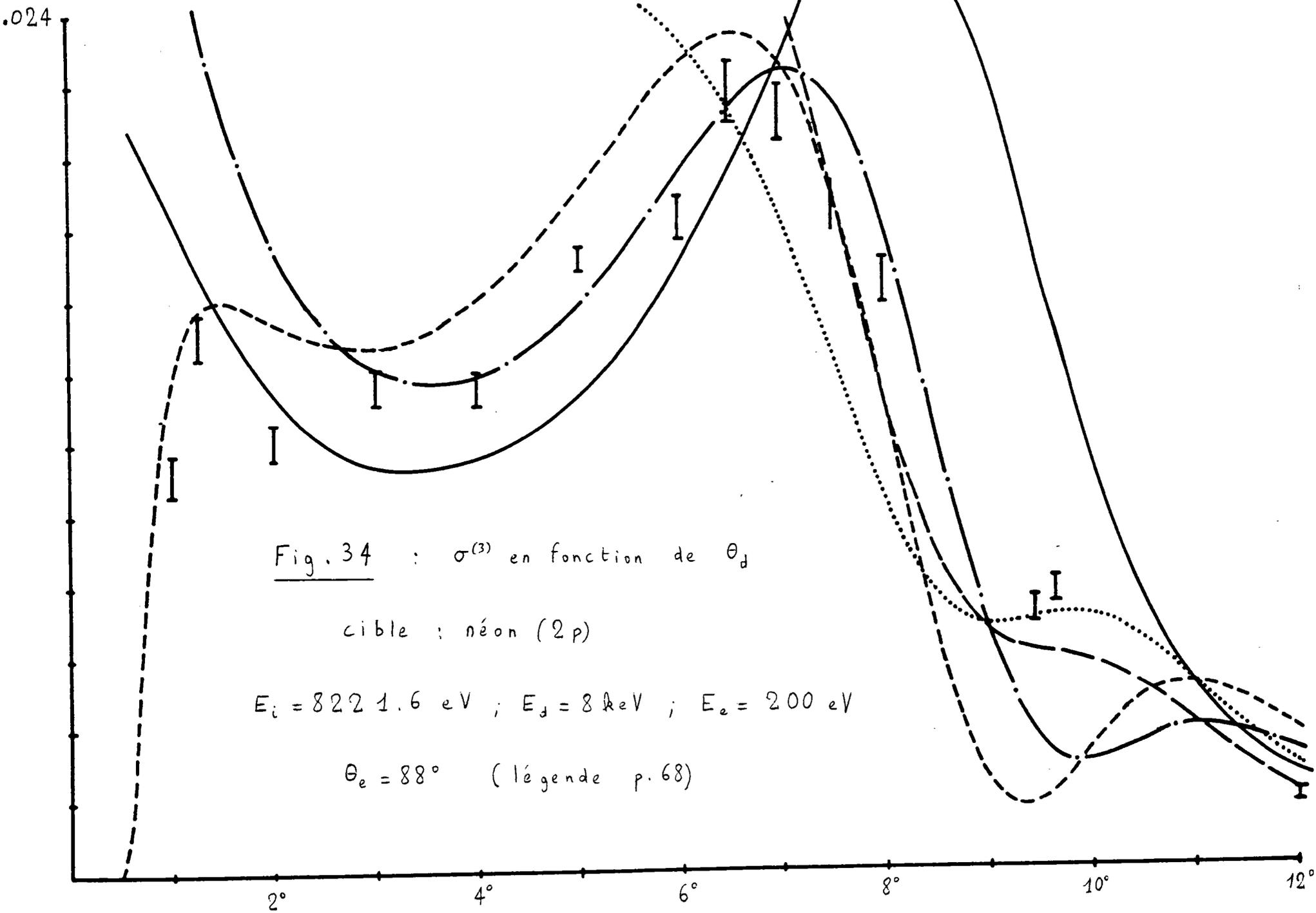


Fig. 34 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_d
cible : néon (2p)
 $E_i = 8221.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 200 \text{ eV}$
 $\theta_e = 88^\circ$ (légende p. 68)

mis à part la longueur des expressions analytiques.

Le fait le plus surprenant est le désaccord observé entre les modèles onde coulombienne orthogonalisée et l'expérience. Une des explications possibles de cet échec provient de l'utilisation de l'approximation du coeur gelé (hyp. II), validée dans le cas de l'hélium (expressions (V-2) et (V-3)) (les modèles onde coulombienne orthogonalisée étant alors en très bon accord avec l'expérience), mais non vérifiée dans le cas du néon. Il est à remarquer que le modèle onde coulombienne résultant des expressions (III-12) et (III-16) donne également un mauvais accord avec l'expérience (il utilise lui aussi l'hypothèse du coeur gelé), bien que le choix de la charge effective corresponde au meilleur ajustement possible avec les résultats expérimentaux [92].

Le modèle impulsionnel donne un accord satisfaisant avec l'expérience pour un angle de diffusion $\theta_d \gg 7^\circ$, fait déjà observé dans le cas de l'hélium.

La figure 35, réalisée pour les mêmes conditions que la figure 34 sauf $\theta_e = 67^\circ$, confirme les observations précédentes :

- bon accord global de notre traitement ($Z = 2.9$) avec l'expérience, excepté à faible transfert où l'appoint des termes d'ordre supérieur du développement est certainement nécessaire.
- désaccord des modèles utilisant une onde coulombienne ($Z = 4.5$).
- accord moyen du modèle impulsionnel pour des angles de diffusion tels que $\theta_d \gg 7^\circ$.

De l'étude de ces deux figures, il apparaît que notre modèle est le plus

.024

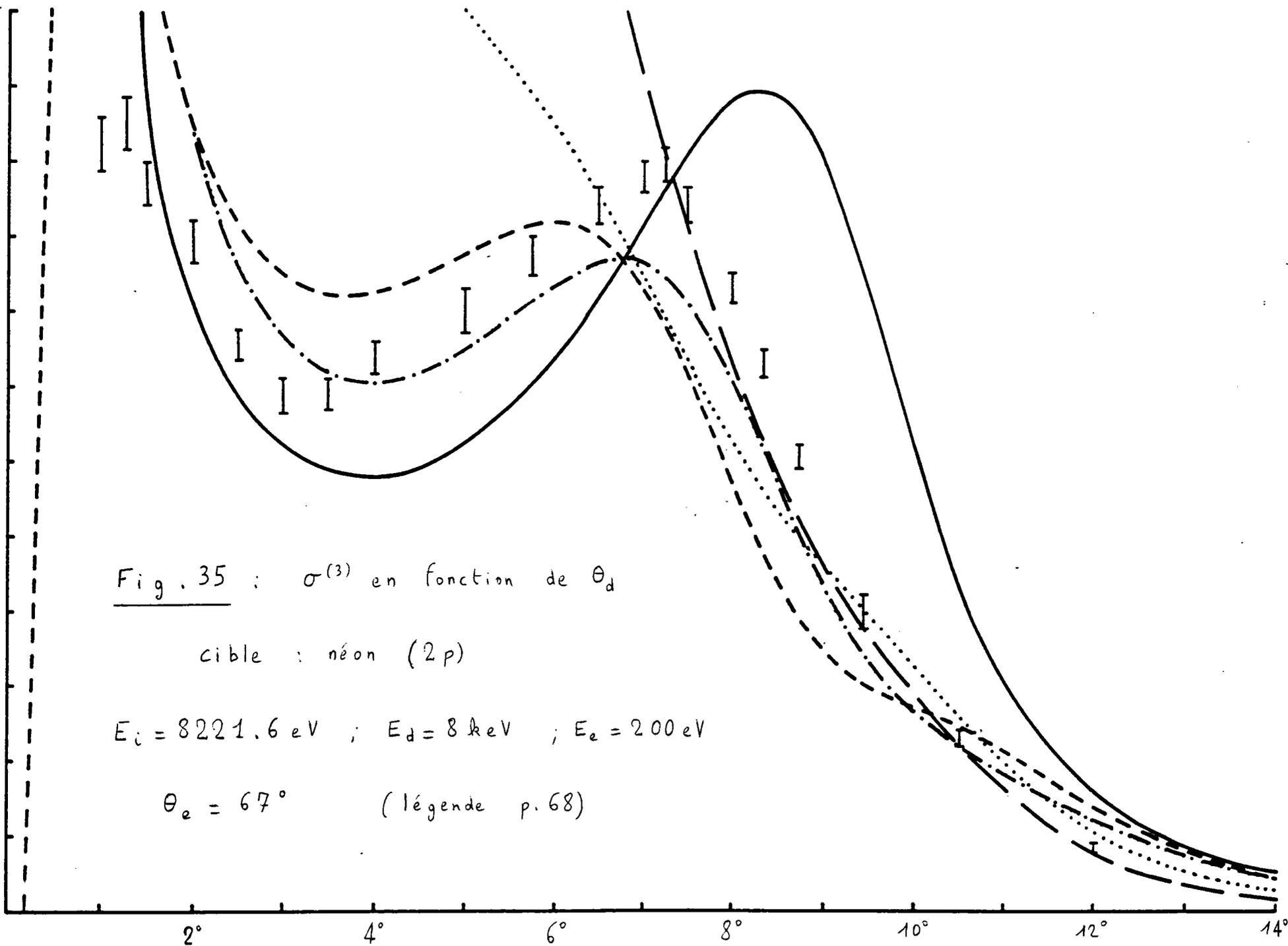


Fig. 35 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_d

cible : néon (2p)

$E_i = 8221.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 200 \text{ eV}$

$\theta_e = 67^\circ$ (légende p. 68)

approprié pour décrire les situations expérimentales (sauf à très faible transfert), ceci étant certainement dû au fait qu'il n'utilise pas cette hypothèse du coeur gelé. Il resterait à expliquer la valeur de la charge Z trouvée ici : $Z = 2.9$, qui correspond d'ailleurs à celle déterminée par Slater.

Nous avons ensuite étudié deux autres séries de résultats obtenus en variant l'angle d'éjection θ_e , et en fixant celui de diffusion θ_d à $1^{\circ}27$ et $9^{\circ}44$.

La figure 36, réalisée dans les mêmes conditions que les figures 34 et 35 sauf $\theta_d = 1^{\circ}27$, correspond à une situation de faible transfert ($k = 0.636$ u.a), et indique le désaccord entre notre traitement ($Z = 3.5$), le modèle onde coulombienne orthogonalisée [92] où $Z = 4.6$, et l'expérience. La valeur $Z = 3.5$ a été choisie de façon à ajuster au mieux les points expérimentaux du lobe binaire ; il est certain, au vu des figures 34 et 35, que notre traitement développé uniquement jusqu'à l'ordre deux ne peut correctement décrire des situations expérimentales à faible transfert. De même, la valeur $Z = 4.6$ du modèle onde coulombienne orthogonalisée correspond à un ajustement des points expérimentaux du lobe binaire et ne permet pas une description correcte des points du lobe secondaire. On peut noter à ce propos le minimum observé dans le tracé du lobe secondaire du modèle onde coulombienne orthogonalisée, qui n'est pas vérifié par l'expérience. Le modèle onde coulombienne, utilisant également l'hypothèse du coeur gelé, est lui aussi en désaccord avec l'expérience ($Z = 4.6$) [92].

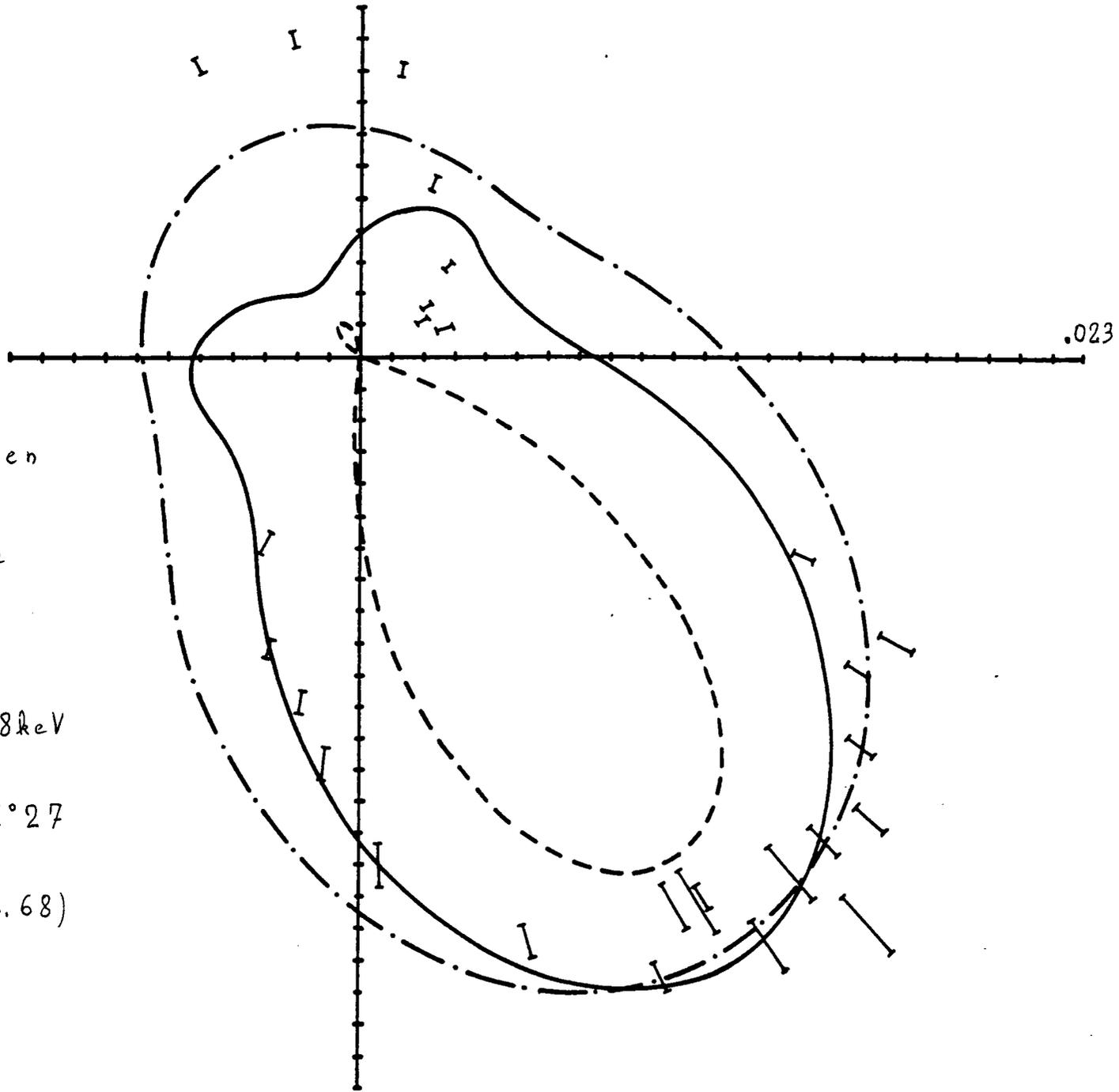
Fig. 36 : $\sigma^{(3)}$ en
fonction de θ_e

cible : néon (2p)

$E_i = 8222.6 \text{ eV}$; $E_j = 8 \text{ keV}$

$E_e = 201 \text{ eV}$; $\theta_d = 1^\circ 27'$

(légende p. 68)



L'autre situation expérimentale ($\theta_d = 9^\circ 44$ et $k = 4.04 \text{ u.a} \simeq k_e$) correspond à la région Compton des expériences ($e, 2e$), domaine où généralement tous les modèles donnent un bon accord. Effectivement, le modèle impulsionnel réalise un bon accord avec l'expérience (fig.37), de même que notre traitement ($Z = 0.4$). On constate par ailleurs que le développement arrêté au premier ordre suffit ici largement, le terme du deuxième ordre n'apportant qu'une correction très faible (ceci avait déjà été observé pour l'hélium). La surprise vient du modèle onde coulombienne orthogonalisée ($Z = 8.5$) [92], incapable de reproduire la forme complète de la courbe expérimentale malgré le vaste choix de valeurs de Z essayées ($10 > Z > 1$). Le modèle onde coulombienne donne lui aussi un très mauvais accord avec l'expérience [92].

L'étude de l'ionisation de la couche $2p$ du néon nous apporte finalement les contributions suivantes :

- le modèle impulsionnel reste valable dans la région Compton ($k \simeq k_e$)
- les modèles utilisant une onde coulombienne et l'hypothèse du coeur gelé sont en désaccord avec l'expérience.
- le développement proposé et limité au deuxième ordre agrée l'expérience sauf à très faible transfert ($k < 1 \text{ u.a}$).

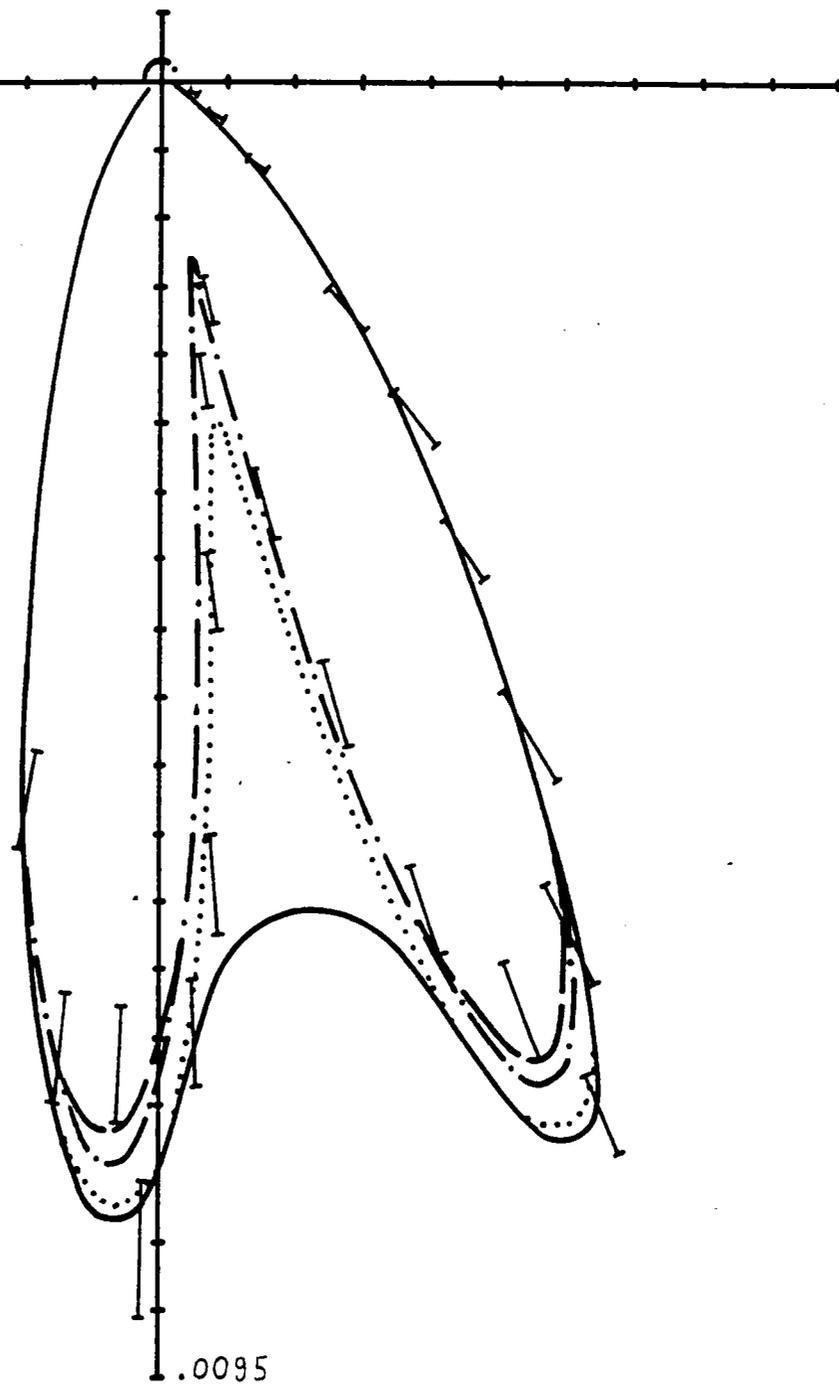
Il reste à expliquer les valeurs de Z déterminées en ajustant les résultats des calculs aux valeurs expérimentales : $Z = 0.4$ à $Z = 3.5$, valeurs différant de celles trouvées précédemment pour l'hélium où $1.0 \ll Z \ll 1.2$.

Fig. 37 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : néon (2p)

$E_i = 8221.6 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 200 \text{ eV}$

$\theta_d = 9^\circ 44$ (légende p. 68)



2) Couche externe 3p de l'argon

Comme pour le néon, nous avons procédé à une étude succincte de la couche externe de l'argon, illustrée par deux figures : l'une décrivant une situation à faible transfert ($\theta_d = 1^\circ$), l'autre une situation dite Compton ($k = k_e$) et $\theta_d = 7^\circ$.

La figure 38 nous montre une situation dite dipolaire : le lobe secondaire y est d'importance égale à celle du lobe binaire ; les modèles onde coulombienne ($Z = 2.4$) [92] et notre traitement ($Z = 2.3$) développé à l'ordre 2 ne réalisent qu'un accord très moyen avec les points expérimentaux du lobe binaire et très mauvais pour ceux du lobe secondaire. Pire, la forme du lobe secondaire est tout à fait différente de celle prévue par le modèle onde coulombienne : l'inexistence du minimum est ici confirmée (cas également du néon pour $\theta_d = 1.27^\circ$).

Quant à notre traitement, l'appoint des termes d'ordre supérieur du développement serait ici nécessaire.

La figure 39 ($\theta_d = 7^\circ$) correspond à la figure 37 du néon :

- le modèle impulsional donne un excellent accord pour le lobe binaire, mais demeure insuffisant pour le lobe secondaire.

- le modèle onde coulombienne orthogonalisée ($Z = 7.1$) [92] est en désaccord avec l'expérience aussi bien pour le lobe binaire que secondaire.

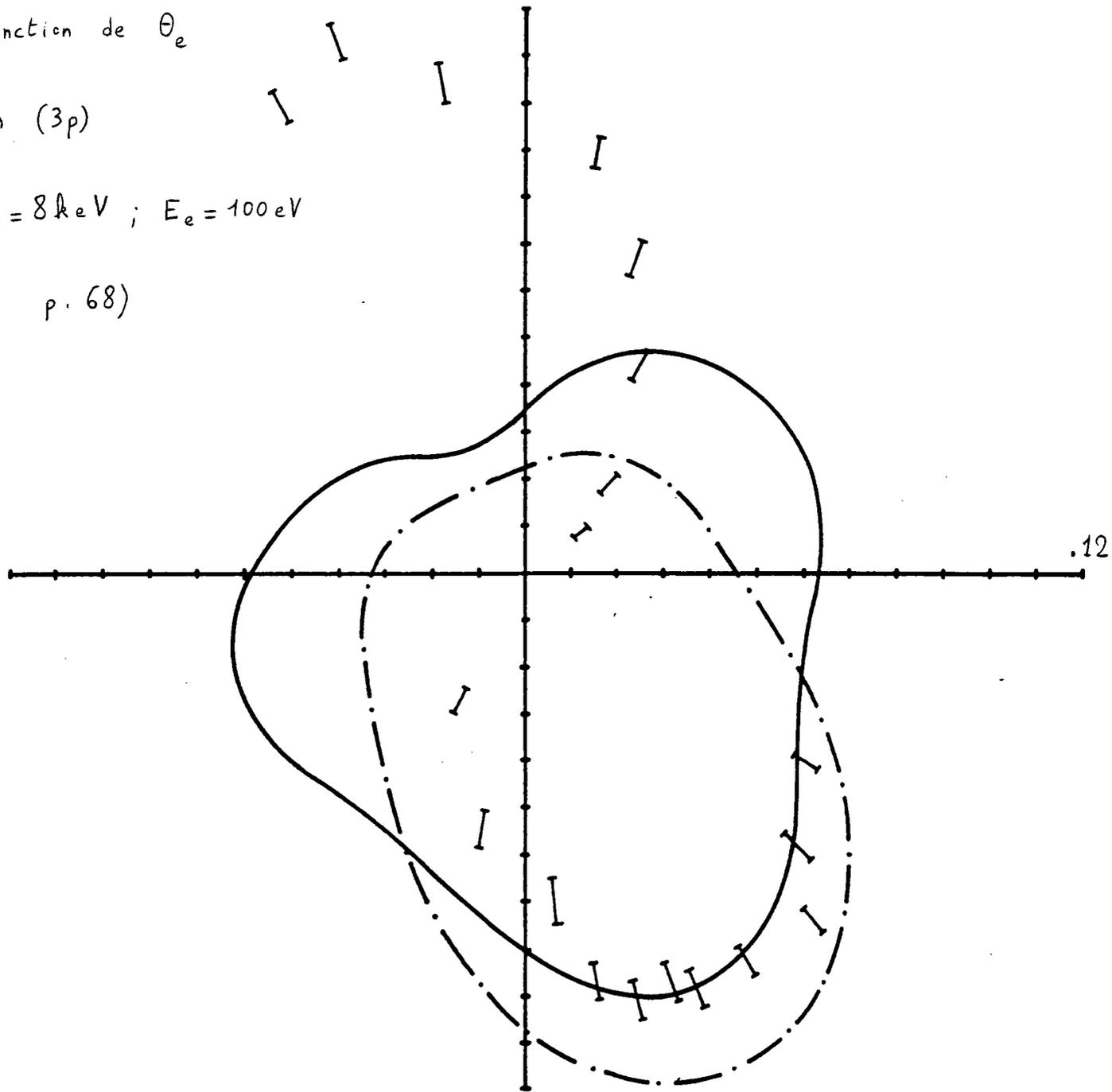
- notre traitement ($Z = 0.3$) améliore l'accord avec l'expérience pour le lobe binaire sans rendre compte toutefois des points expérimentaux du lobe secondaire. On peut remarquer la valeur du paramètre Z , très proche de celle trouvée précédemment pour le néon : ($Z = 0.4$), malgré la

Fig. 38 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : argon (3p)

$E_i = 8115.8 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 100 \text{ eV}$

$\theta_d = 1^\circ$ (légende p. 68)



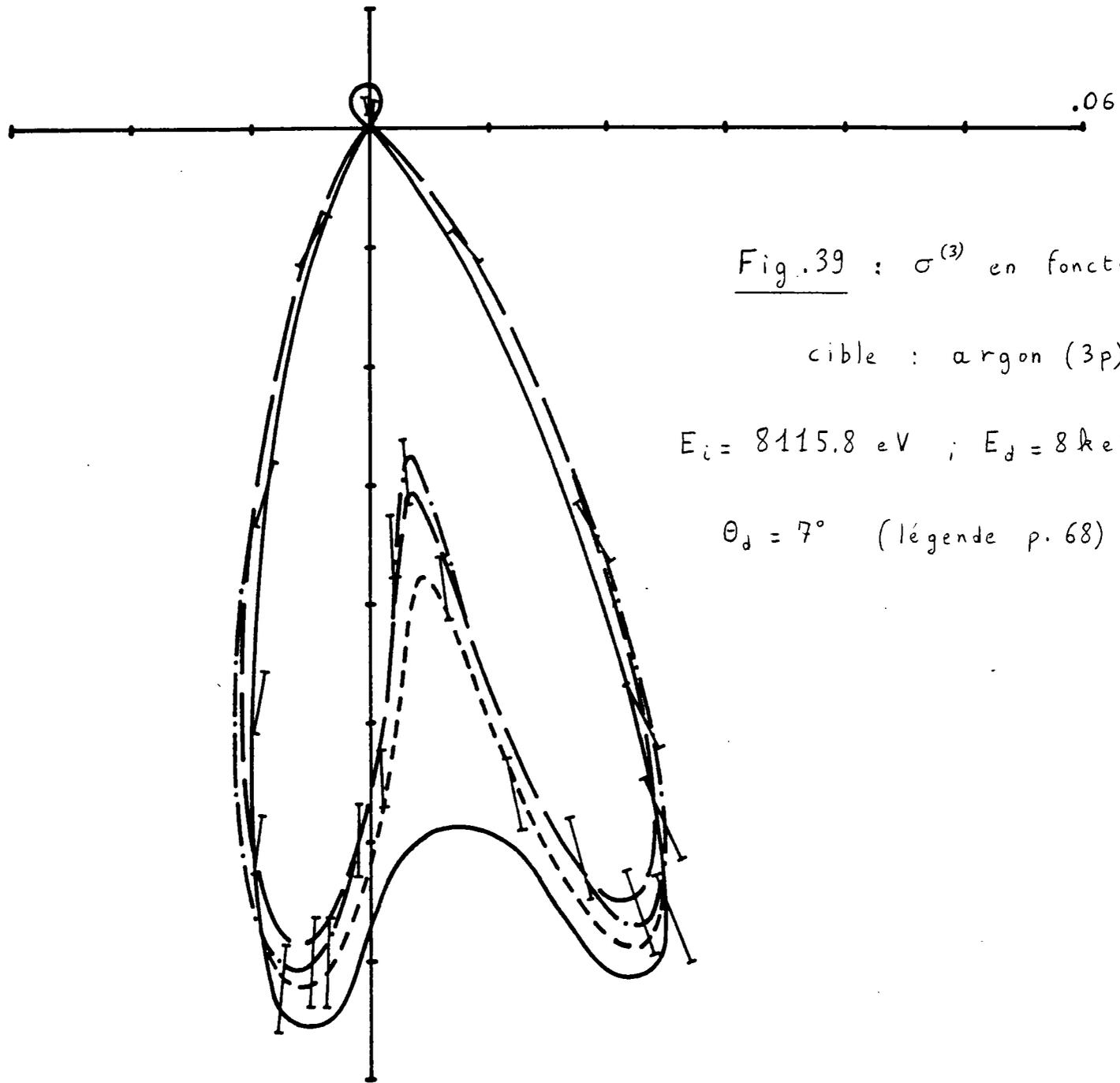


Fig. 39 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : argon (3p)

$E_i = 8115.8 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 100 \text{ eV}$

$\theta_d = 7^\circ$ (légende p. 68)

différence d'énergies des électrons éjectés : 200 eV (néon) pour 100 eV (argon).

Cette étude de la couche 3p de l'argon confirme les observations présentées pour la couche 2p du néon :

- le modèle impulsionnel décrit correctement le lobe binaire dans la région Compton.

- les modèles utilisant une onde coulombienne sont en désaccord avec l'expérience.

- le traitement proposé (avec des charges Z variant de 0.3 à 3.5) permet de décrire les points expérimentaux du lobe binaire sauf à très faible transfert ($k < 1$ u.a.).

Cette étude sommaire de l'ionisation de couches externes de gaz rares nous a permis d'établir les conditions de validité et de justifier l'intérêt de notre traitement, le seul actuellement permettant de rendre compte des situations expérimentales variées (des faibles aux grands transferts). Il resterait à expliquer les fortes variations de Z par une méthode préconisée dans l'étude du cas de l'hélium : calcul exact du terme du premier ordre du développement proposé et détermination directe de Z par comparaison avec le calcul approché effectué ici.

VII APPLICATIONS A L'ETUDE DE L'IONISATION DES COUCHES INTERNES DE GAZ RARES

Il nous a semblé utile de consacrer quelques pages à l'étude des couches internes. D'une part, les résultats expérimentaux relatifs à ces dernières sont rares [93 à 95] et, d'autre part, ils constituent un test très intéressant pour notre traitement dans la mesure où ce dernier prend en compte uniquement la couche où se produit l'éjection. Cette procédure a été justifiée pour les couches externes, étudiées précédemment, mais peut paraître a priori difficile à envisager pour des couches internes : un électron éjecté de ces dernières est en effet plus sensible à son environnement immédiat, et en particulier aux couches externes.

Nous avons d'abord étudié le cas de la couche 2s du néon où n'existe qu'une situation expérimentale [91], puis le cas de la couche 2p de l'argon pourvue de nombreux résultats expérimentaux [96].

1) Couche 2s du néon

La figure 40, réalisée pour une énergie des électrons éjectés de 200 eV et un angle de diffusion de $\theta_d = 9^{\circ}44$, permet de confronter le modèle impulsional, notre traitement ($Z = 6.2$) et un modèle impulsional coulombien ($Z = 3.2$) [97]. Cette figure montre deux faits intéressants :

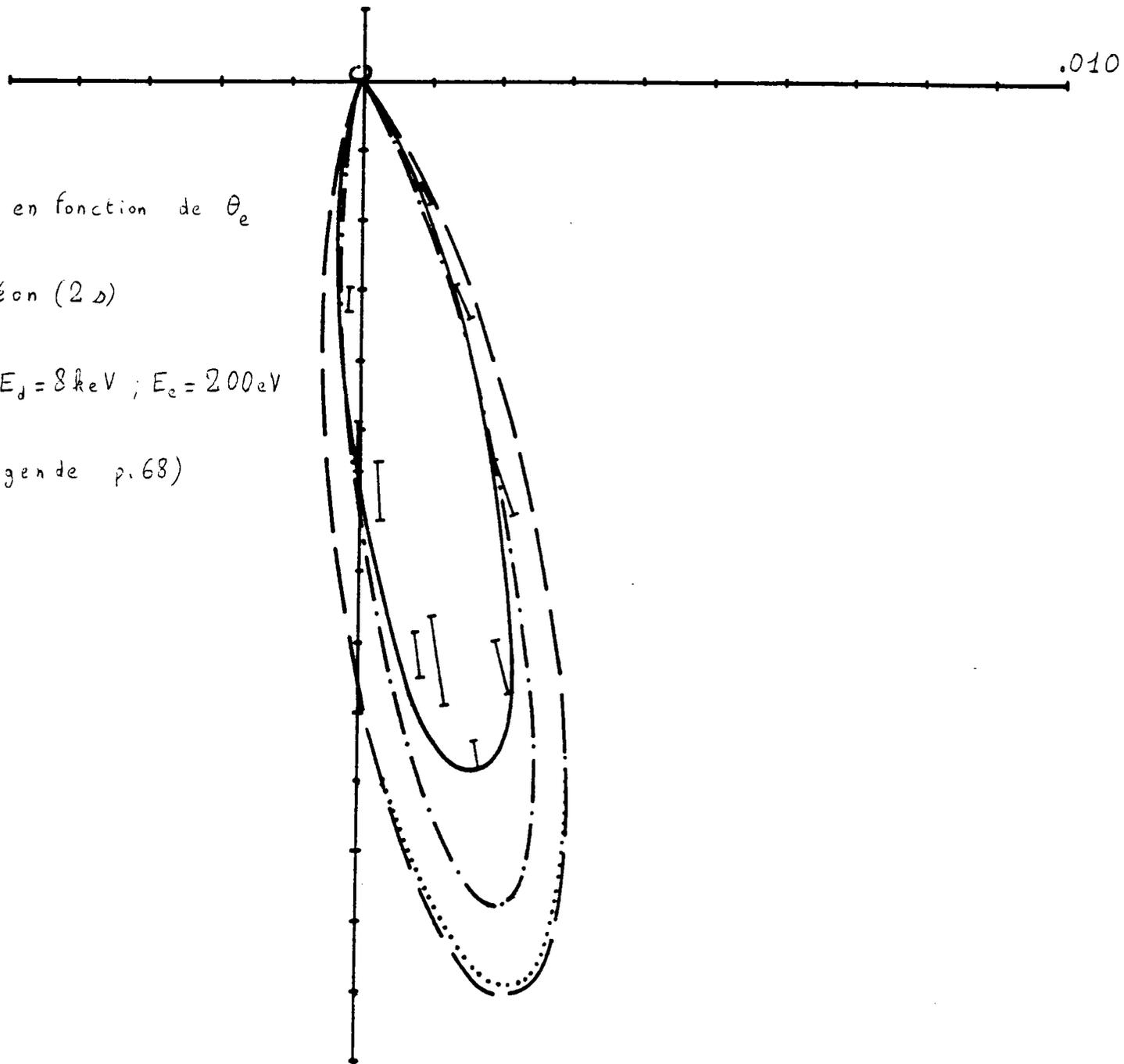
- le désaccord que présente le modèle impulsional, alors que nous sommes tout de même très proche de la région Compton ($k \simeq k_e$). La seule explication plausible de ce surprenant désaccord vient de la valeur du

Fig. 40 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : néon (2 Δ)

$E_i = 8248.5 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$; $E_e = 200 \text{ eV}$

$\theta_d = 9^\circ 44$ (légende p. 68)



rapport de l'énergie d'ionisation à l'énergie des électrons éjectés soit $I_i / E_e = 48.5 / 200 = 0.245$ beaucoup plus importante que celle observée dans les expériences précédentes sur la couche 2p du néon : $I_i / E_e = 0.10$. Ceci indiquerait une limite beaucoup plus sévère quant à la validité de l'approximation de l'impulsion pour des couches internes $k \simeq k_e$ et $E_e > 10 I_i$.

- le désaccord de notre traitement, pourvu d'une charge $Z = 6.2$ plus importante que le paramètre d'écran de l'orbitale 2s du néon (2.92) avec l'expérience. Nous n'avons, pour le moment, aucune explication de ce fait car les termes d'ordre supérieur ne devraient pas intervenir vue l'énergie importante des électrons éjectés ($E_e = 200$ eV).

- le bon accord du modèle impulsionnel coulombien ($Z = 3.2$), confirmant la validité de ce traitement pour des transferts importants (situation déjà observée pour l'hélium).

Il est regrettable de constater que cette étude réalisée pour le néon 2s ne s'appuie que sur une seule série de résultats expérimentaux, les surprenants désaccords de notre traitement et du modèle impulsionnel demandent une confirmation que l'on peut obtenir en reprenant des expériences du même type mais avec des angles de diffusion variant de 2° à 10° .

2) Couche 2p de l'argon

Ces expériences recouvrent un large domaine de valeurs du transfert k ($0.73 < k < 3.06$) les angles de diffusion choisis variant de 1° à 7° .

L'énergie d'ionisation de cette couche ($I_i = 248.5 \text{ eV}$), et l'énergie des électrons éjectés choisie dans cette étude ($E_e = 150 \text{ eV}$) donnent un rapport I_i / E_e de l'ordre de 1.6, alors qu'une limite raisonnable à la validité de l'approximation de l'impulsion imposerait un rapport 10 fois plus faible. C'est pour cette raison que nous n'avons pas représenté le modèle impulsionnel, lequel donne une amplitude de beaucoup supérieure à celle observée dans l'expérience (sauf pour $\theta_d = 7^\circ$). Nous avons donc confronté notre traitement (arrêté à l'ordre 2) avec le modèle onde coulombienne orthogonalisée ou non orthogonalisée de Bonham et Brothers [92] et avec un traitement très récent de Grum-Grzhimailo [98] prenant en compte la distorsion de la fonction d'onde de l'électron éjecté. Ce dernier traitement reprend le modèle élaboré par Balashov [99-100] pour décrire les collisions ($e, 2e$) relatives aux couches externes du néon et de l'argon.

La première situation expérimentale étudiée correspond à un angle de diffusion $\theta_d = 1^\circ$ ($k = 0.73 \text{ u.a}$) et est illustrée par la figure 41. Notre traitement ($Z = 2.9$), limité au terme de deuxième ordre, ne peut évidemment donner un bon accord pour un si faible transfert. Le modèle onde coulombienne orthogonalisé ($Z = 9$) donne un meilleur accord sans toutefois rendre compte des points expérimentaux du lobe secondaire. Le modèle de Balashov n'est pas représenté ici, l'amplitude du lobe binaire étant deux fois supérieure à celle observée expérimentalement [98] ; par contre il décrit correctement les trois points du lobe secondaire.

La figure 42 montre une situation expérimentale très proche : $\theta_d = 1.25^\circ$ et $k = 0.802 \text{ u.a.}$. Notre traitement ($Z = 3.1$) rend mieux compte des points expérimentaux sans pourtant bien représenter les deux minima séparant le

Fig. 41 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : argon (2p)

$E_i = 8398.5 \text{ eV}$; $E_j = 8 \text{ keV}$

$E_e = 150 \text{ eV}$; $\theta_d = 1^\circ$

(légende p. 68)

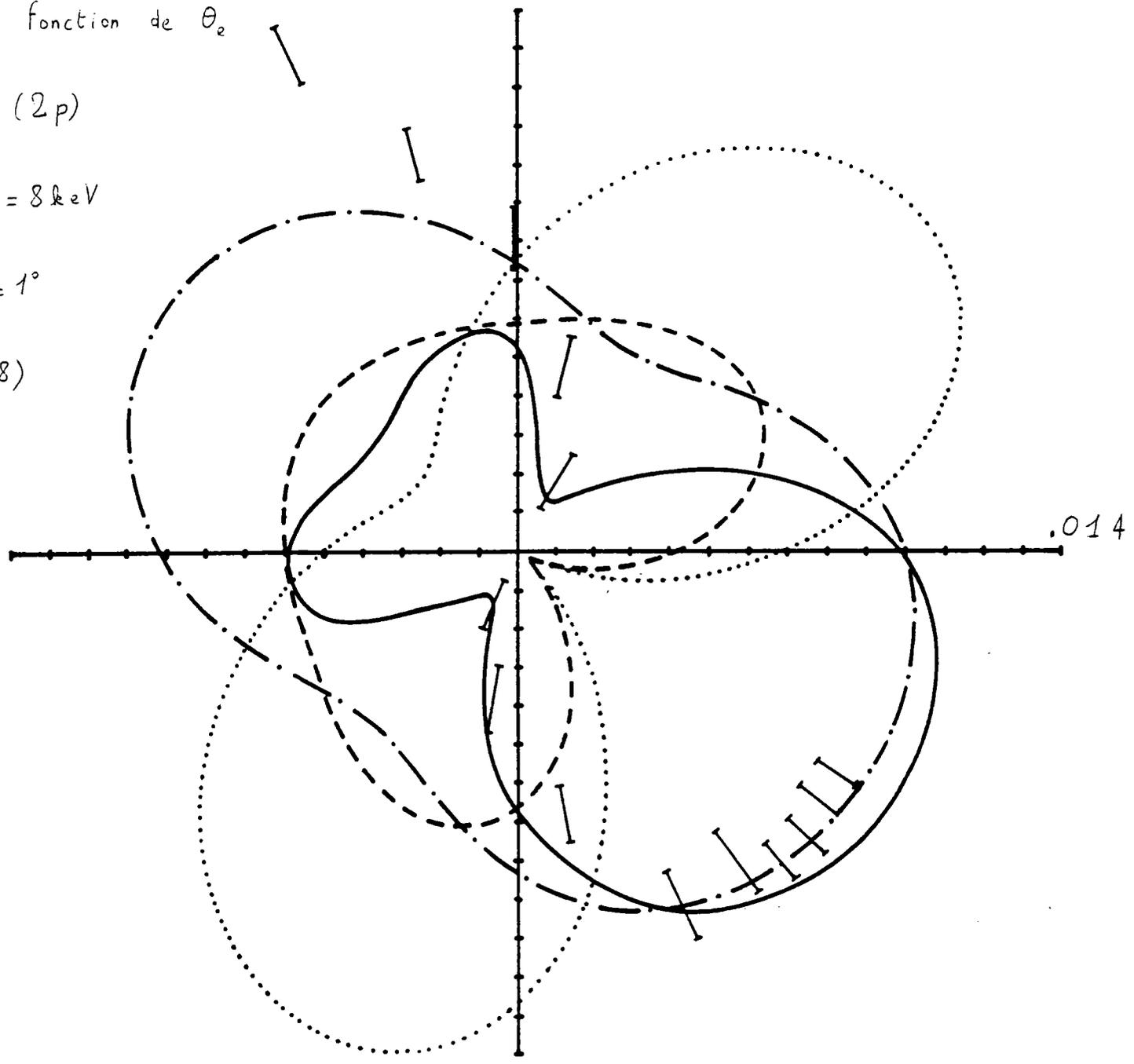


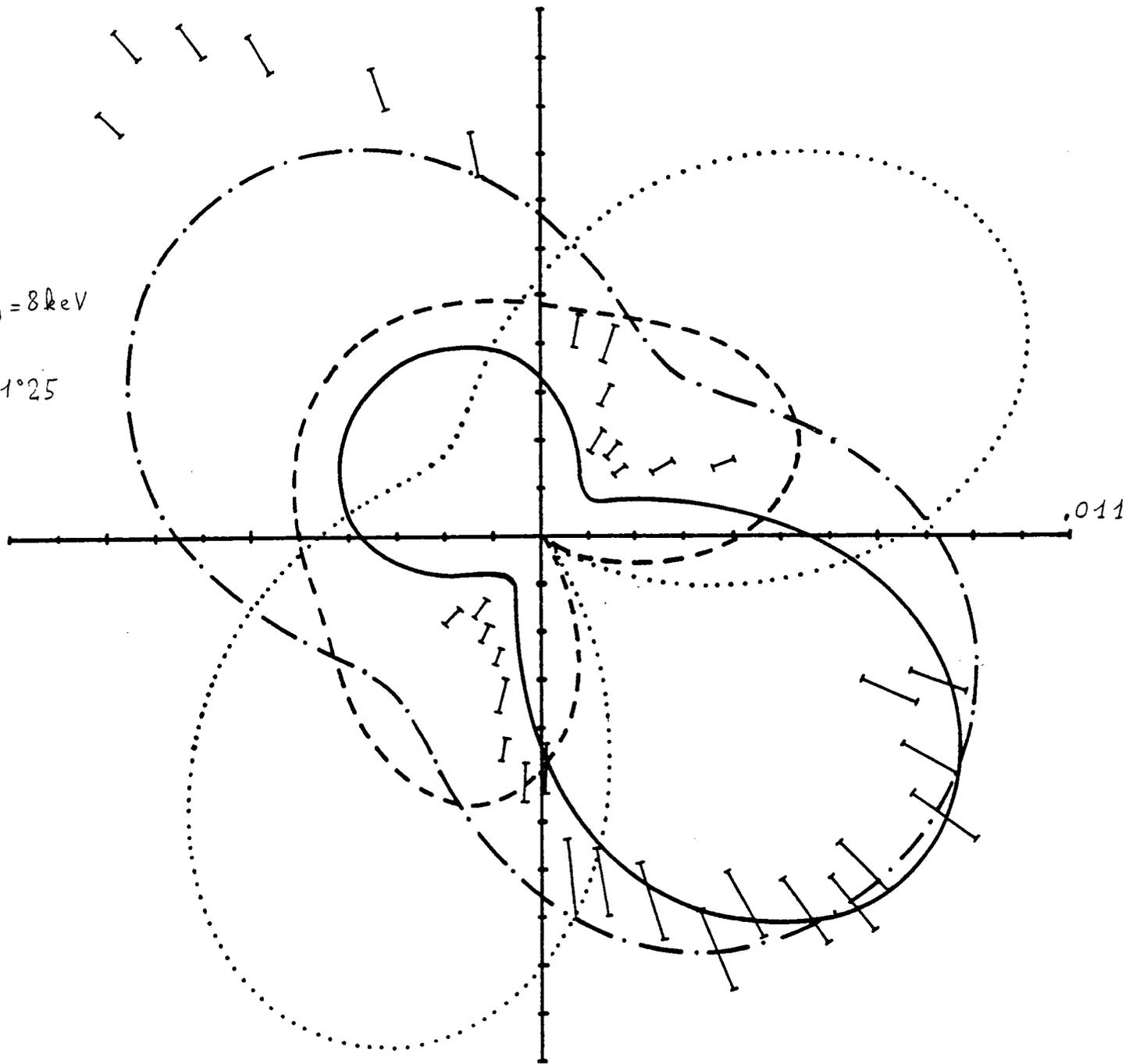
Fig. 42 : $\sigma^{(3)}$ en
fonction de θ_e

cible : argon (2p)

$E_i = 8398.5 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$

$E_e = 150 \text{ eV}$; $\theta_d = 1^\circ 25'$

(légende p.68)



lobe secondaire du lobe binaire. Le modèle onde coulombienne ($Z = 10.2$) orthogonalisée donne une bonne description du lobe binaire mais se trouve en défaut pour le lobe secondaire. Par contre, le modèle de Balashov s'accorde avec l'expérience pour le lobe secondaire [98] mais se trouve en défaut pour le lobe binaire et n'a pas été représenté ici.

L'étude de ces deux situations expérimentales réalisées à faible transfert ($k < 1$ u.a) montre qu'il reste encore un travail important à effectuer sur le plan théorique à partir d'une approche différente, puisqu'aucun des trois modèles proposés donne une description globale de l'expérience.

La figure 43 rend compte d'une situation expérimentale effectuée pour un angle de diffusion $\theta_d = 2^\circ$ et un transfert $k = 1.045$ u.a.. Notre traitement ($Z = 4$) donne un excellent et surprenant accord, aussi bien pour le lobe binaire que secondaire. Il est d'ailleurs intéressant de constater les différences de formes entre la courbe illustrant notre traitement à l'ordre zéro, celle incluant le premier ordre et enfin celle incluant le deuxième ordre. Ces observations démontrent une nouvelle fois l'importance considérable du terme de deuxième ordre pour un transfert de l'ordre d'une unité atomique. Le modèle de Balashov donne ici un très bon accord avec l'expérience, à l'inverse des modèles onde coulombienne incapables de reproduire simultanément le lobe secondaire et le lobe binaire (non représenté ici).

La figure 44 illustre une situation expérimentale réalisée avec un angle de diffusion $\theta_d = 4^\circ$ et un transfert $k = 1.815$ u.a.. Notre traitement ($Z = 4.6$) et le modèle de Balashov [98] ne rendent pas compte de l'amplitude des points expérimentaux du lobe secondaire, mais donnent un bon accord avec l'expérience pour le lobe binaire.

Fig. 43 ; $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : argon (2p)

$E_i = 8398.5 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$

$E_e = 150 \text{ eV}$; $\theta_d = 2^\circ$

(légende p.68)

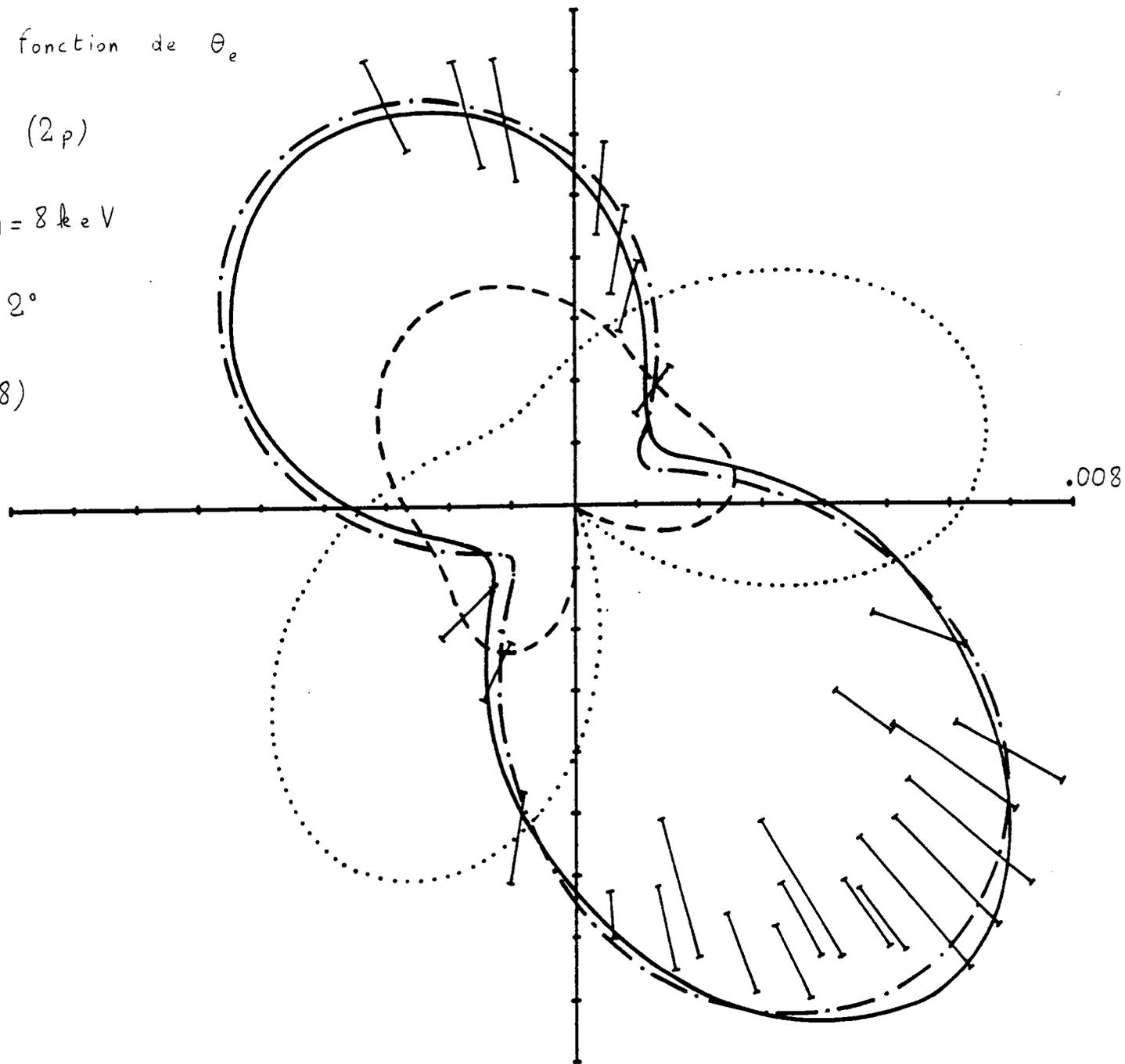


Fig. 44 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible : argon (2p)

$E_i = 8398.5 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$

$E_e = 150 \text{ eV}$; $\theta_d = 4^\circ$

(légende p. 68)

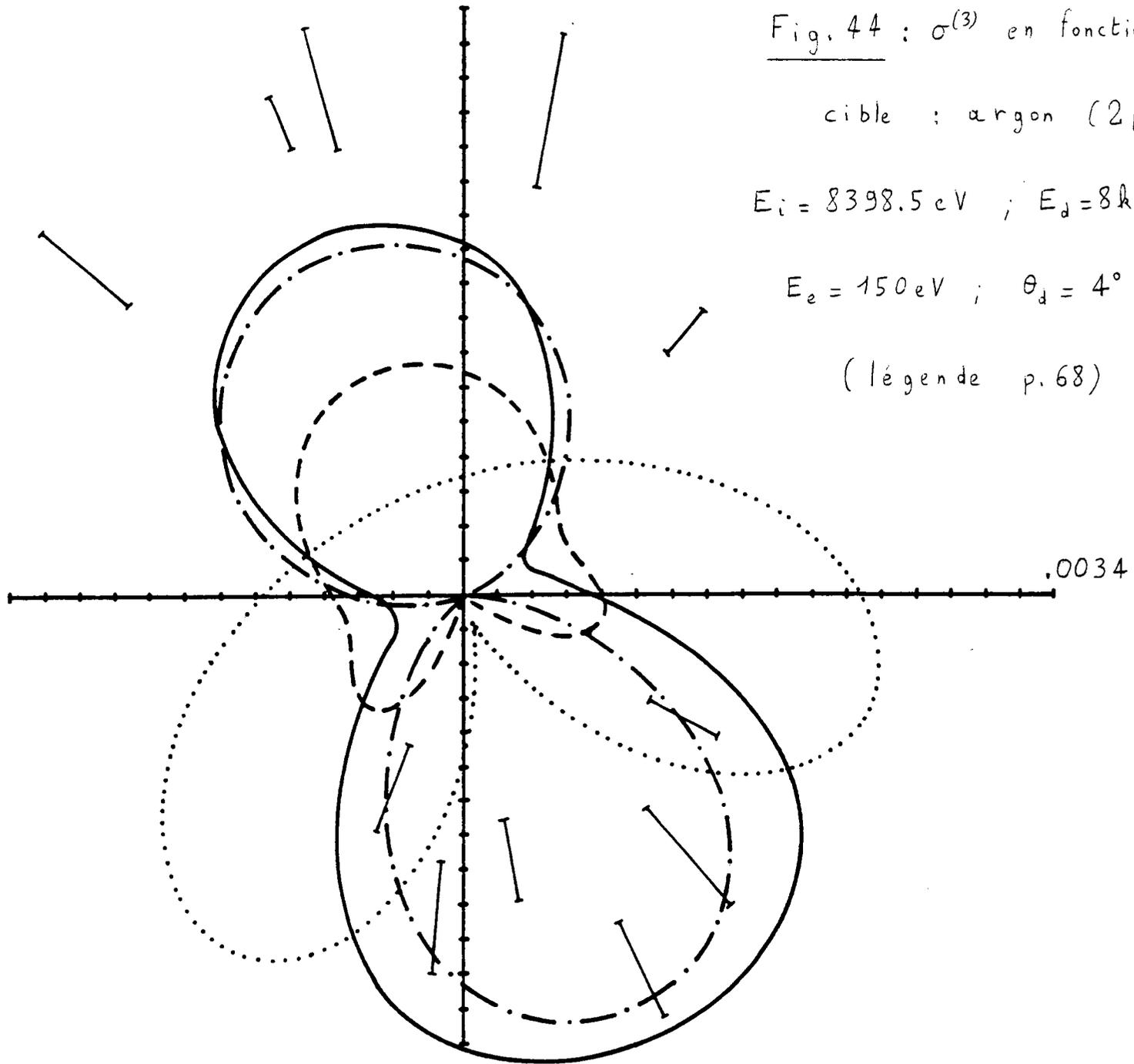


Fig. 45 : $\sigma^{(3)}$ en fonction

de θ_e

cible : argon (2p)

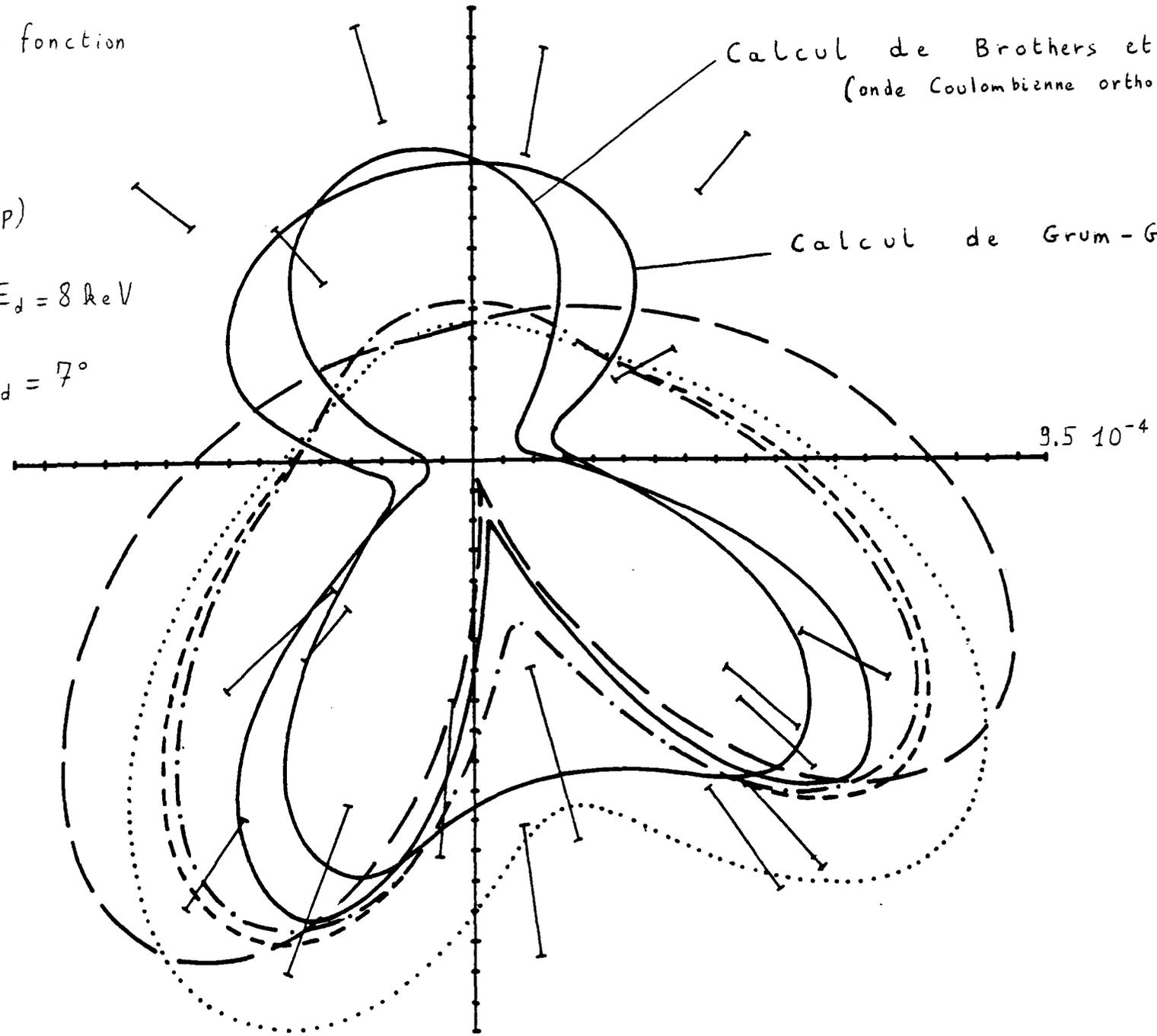
$E_i = 8398.5 \text{ eV}$; $E_d = 8 \text{ keV}$

$E_e = 150 \text{ eV}$; $\theta_d = 7^\circ$

(légende p.68)

Calcul de Brothers et Bonham
(onde Coulombienne orthogonalisée $Z=1.0$)

Calcul de Grum-Grzhimailo



La figure 45, réalisée à grand transfert ($k = 3.056$ u.a.) et un angle de diffusion $\theta_d = 7^\circ$, permet une confrontation de tous les modèles décrits au début de ce paragraphe. Comme attendu, le modèle impulsional ne peut décrire cette situation expérimentale, mais donne néanmoins une forme globale du lobe binaire correcte. Notre traitement ($Z = 1.0$) améliore l'accord avec les points expérimentaux du lobe binaire, mais ne rend pas compte de ceux du lobe secondaire. Les deux derniers modèles, celui de Balashov [98] et celui de Bonham et Brothers [92] rendent mieux compte de l'expérience, l'amplitude du lobe secondaire obtenue par ces calculs demeurant toutefois insuffisante.

Cette étude des couches internes montre que même à moyen et haut transfert aucun modèle ne permet de rendre compte de tous les faits expérimentaux observés :

- le modèle onde coulombienne orthogonalisé donne un bon accord avec l'expérience pour le lobe binaire, à l'aide il est vrai d'un paramétrage de Z non justifié et non justifiable actuellement [92].

- le modèle le plus élaboré, celui de Balashov, sous-estime le lobe de recul pour $k = 1.815$ u.a. et $k = 3.056$ u.a. et surestime le lobe binaire à très faible transfert.

- notre modèle se comporte honorablement pour une situation intermédiaire ($k = 1.045$ u.a.) mais ne rend pas compte des points expérimentaux du lobe de recul à haut transfert. De plus, il resterait à expliquer les valeurs observées de Z ($4.6 > Z > 1.0$), par une procédure déjà mise en oeuvre pour l'hélium.

CONCLUSION

L'étude des collisions ($e, 2e$) asymétriques offre aujourd'hui au théoricien de nombreuses possibilités de confrontation théorie - expérience. Ainsi, notre travail a pu justifier sans aucune ambiguïté le modèle impulsional, comme terme fondamental d'un développement en perturbation élaboré par nos soins. Ce dernier traitement, qui constitue l'originalité de ce travail, s'est avéré d'une remarquable efficacité dans l'interprétation de la plupart des situations expérimentales. Il reste supérieur aux modèles utilisant une onde coulombienne comme description de l'électron éjecté, incapables de rendre compte de l'expérience pour les gaz rares autres que l'hélium. Il est néanmoins limité, surtout à faible transfert d'impulsion, d'une part par la longueur des expressions analytiques nécessaires au calcul de termes d'ordre supérieur du développement proposé, d'autre part par la complexité même de ces situations qui nécessitent, entre autre pour l'hélium, la prise en compte du terme de second ordre de l'approximation de Born. La supériorité de notre traitement réside aussi en la possibilité de déterminer la charge Z agissant sur l'électron éjecté sans faire appel à un ajustement avec l'expérience, actuel défaut des modèles basés sur l'utilisation d'une onde coulombienne.

Il nous reste maintenant à améliorer notre traitement à plus faible transfert en y incorporant des effets de corrections de Born de second ordre, susceptibles de rendre compte de l'apparition d'une dissymétrie autour de la direction de k et de l'augmentation de l'amplitude du lobe de

recul, afin d'expliquer les résultats expérimentaux à plus basse énergie obtenus par H. Ehrhardt et ses collaborateurs.

Des développements sont en cours sur ce dernier problème et feront l'objet de publications ultérieures.

Il est souhaitable à l'avenir, que des expériences ($e,2e$) soient réalisées aussi bien sur l'atome d'hydrogène, terrain idéal de confrontation théorie - expérience, que sur des gaz rares de structures plus complexes (krypton et xénon) et sur des molécules (hydrogène moléculaire). Dans ces deux derniers cas, les conditions d'application du modèle impulsionnel établies dans ce travail, permettront de déterminer avec grande précision les densités d'impulsions de chaque couche électronique étudiée, résultats d'une importance considérable pour les théoriciens.

1) Nouveaux résultats sur l'hydrogène atomique

Très récemment [101] le groupe d'Ehrhardt a obtenu des résultats absolus sur l'hydrogène atomique. La procédure de normalisation utilisée diffère sensiblement de celle appliquée par le groupe d'Orsay [49]. A faible transfert et à énergie incidente élevée il a été établi [61,102] que la force d'oscillateur généralisée (II-69) est proportionnelle à l'expression

$$1 + \beta P_2(\cos \chi) \quad (\text{Ad-I})$$

où β désigne le paramètre d'asymétrie ($\beta = 2$ pour un électron éjecté de type s et $\beta = 1$ pour un électron éjecté de type p) et P_2 le polynôme de Legendre. D'autre part, lorsque le transfert $k \rightarrow 0$, Lassetre et collaborateurs [103] ont montré que l'influence des termes successifs de l'approximation de Born est négligeable devant le terme d'ordre un. Ainsi la section triplement différentielle devient strictement proportionnelle à la force d'oscillateur généralisée et donc à l'expression (Ad-I).

Ehrhardt et collaborateurs ont alors déterminé expérimentalement les forces d'oscillateurs généralisées pour $\chi = 0$ ($\vec{k}_e \parallel \vec{k}$) et $\chi = \pi$ ($\vec{k}_e \parallel -\vec{k}$), sachant que pour $k \rightarrow 0$ ces deux quantités donnent le même résultat en vertu de l'expression (Ad-I) (Fig. 46) [104]. La limite $k \rightarrow 0$ ne pouvant être atteinte expérimentalement, ($k_{\text{minimum}} = k_i - k_d$), il faut procéder à une extrapolation des résultats (ligne continue de la figure 46 obtenue par ajustement polynômial en k). Fano [105] et Starace [106] ont montré que cette même force d'oscillateur généralisée est proportionnelle à la

section totale de photoionisation, laquelle est connue avec une précision de 3% [107,108] et permet une procédure de normalisation entachée d'une erreur de moins de 15% [101,109-110].

Les résultats expérimentaux montrent [101] sans aucune ambiguïté le décalage des positions du maximum du lobe binaire et secondaire (le transfert k variant de 0.27 u.a à 0.61 u.a). Ceci ne peut s'expliquer que par le recours au terme d'ordre deux de l'approximation de Born (expression (II-63)). La figure 47 [111] constitue un exemple typique des résultats d'Ehrhardt et collaborateurs. On remarque que le modèle EBS [112] proposé par Byron, Joachain et Piraux explique parfaitement ici les déviations angulaires des positions des maximums. De même, l'insuffisance de la première approximation de Born (amplitude du lobe binaire surestimée et amplitude du lobe secondaire sous-estimée) apparaît clairement.

Ce traitement EBS prend en compte les termes de Born d'ordre deux et de Born d'ordre trois, ce dernier étant calculé dans l'approximation de Glauber [113]. Le terme de Born d'ordre deux est ici calculé à l'aide de la relation de fermeture sur les états j de la cible [112], ce qui nécessite l'introduction d'un paramètre $\bar{\omega}$ qui correspond à une énergie moyenne d'excitation. Il est fixé à $\bar{\omega} = 0.5$ u.a, mais ces variations éventuelles (0.5 u.a $\ll \bar{\omega} \ll 1$ u.a) n'influencent les résultats que dans une proportion modeste de 5% [112].

En conclusion, il est maintenant bien établi que l'apport de termes d'ordre supérieur de Born constitue actuellement le seul moyen d'expliquer qualitativement et quantitativement les résultats des expériences asymétriques d'Ehrhardt et collaborateurs.

Fig. 46 : force d'oscillateur généralisée en fonction de k

cible :
hydrogène
atomique

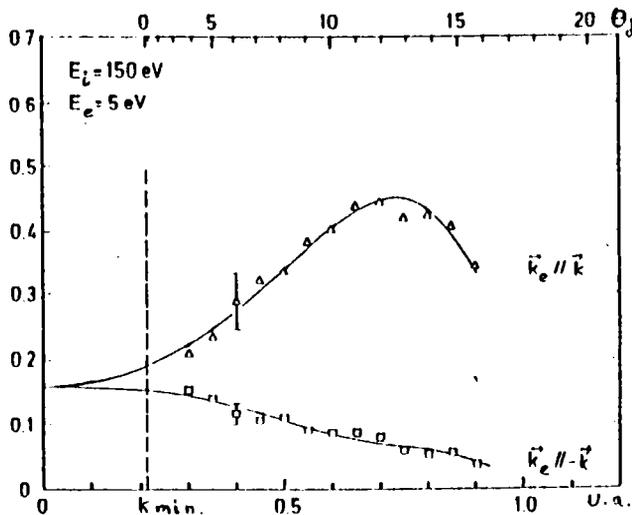
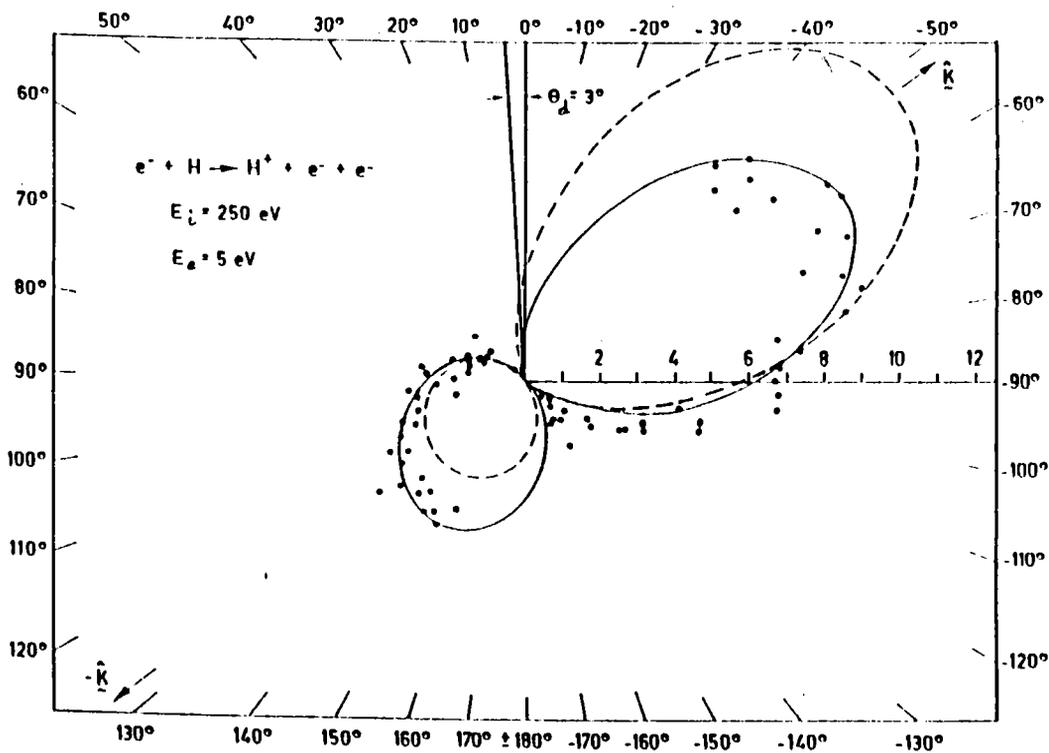


Fig. 47 : $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e

cible :
hydrogène
atomique



-- BORN 1
— EBS

2) Nouveaux résultats sur l'hélium

Le groupe de Kaiserslautern (Jung [109] et Müller-Fiedler [110]) a également publié une série de mesures expérimentales absolues pour l'hélium. La procédure de normalisation reste identique à celle utilisée dans le cas de l'hydrogène. L'énergie incidente ne dépasse pas 600 eV et celle des électrons éjectés 10 eV. La figure 48 [114] constitue un cas typique des résultats obtenus sur l'hélium. On remarque comme précédemment le rôle important du terme de Born d'ordre deux, interprétant à nouveau les déviations angulaires de positions des maximums des lobes binaires et secondaires, et corrigeant les différences d'amplitude de ces deux lobes obtenus lorsqu'on utilise la seule première approximation de Born. Il est à noter ici que le traitement EBS ne comporte pas le terme de Born d'ordre trois, et que l'état final a été orthogonalisé à l'état initial par la procédure de Schmidt (relation (III-13)).

En conclusion, le traitement incluant le seul terme de Born d'ordre deux donne une interprétation correcte des résultats expérimentaux, une amélioration possible serait d'utiliser une meilleure description de l'état initial et de l'état final mais compliquerait considérablement les calculs.

Je tiens ici à remercier les Professeurs H. Ehrhardt et C.J. Joachain qui m'ont permis d'utiliser leurs plus récents résultats dont certains ne sont pas encore publiés à ce jour.

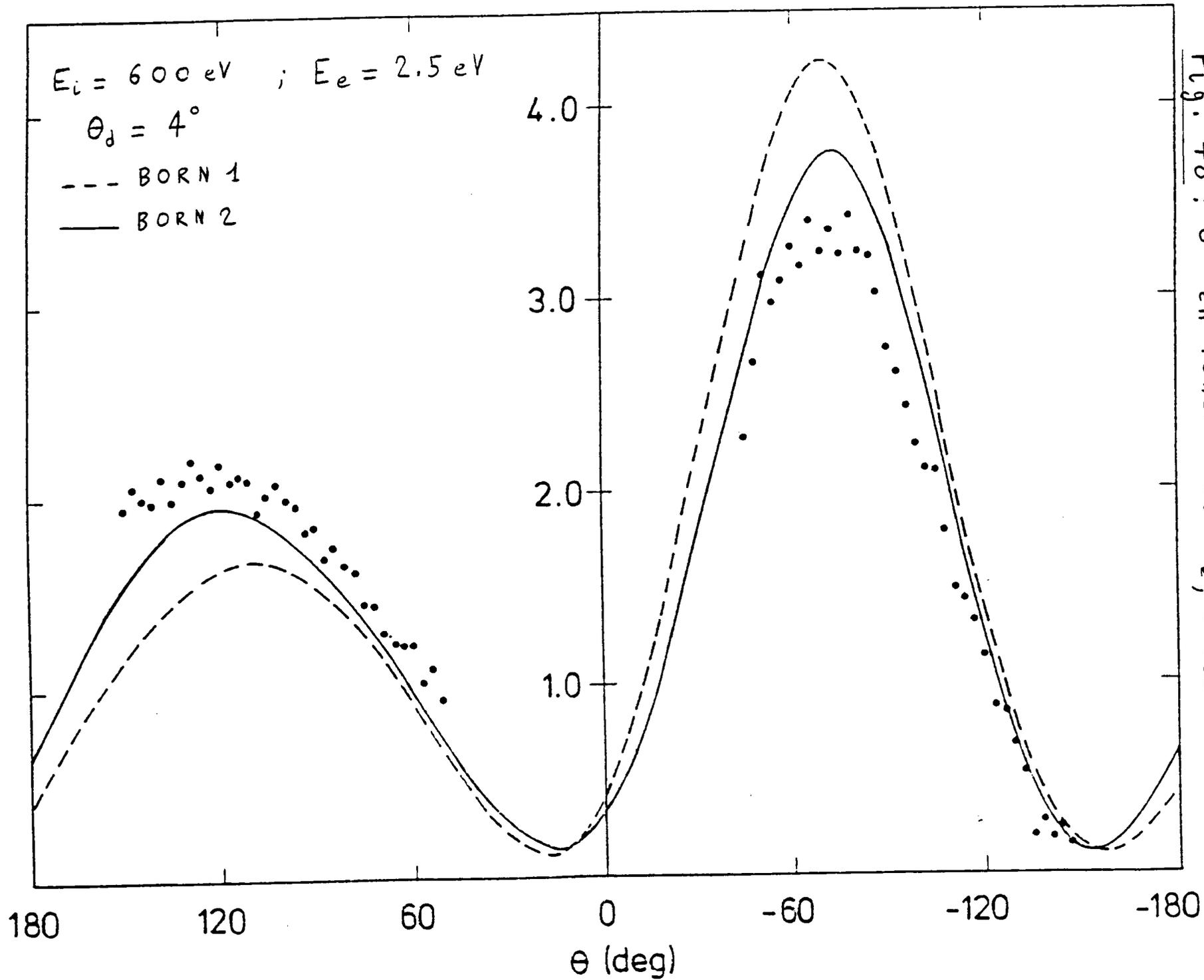


Fig. 48: $\sigma^{(3)}$ en fonction de θ_e ; cible Hélium

REFERENCES

- [1] THOMSON J.J., *Phil. Mag.*, 44, 293, (1897)
- [2] DE BROGLIE L.V., *Comptes Rendus*, 177, 507, (1923)
- [3] DAVISSON C.J., GERMER L.H., *Phys. Rev.*, 30, 705, (1927)
- [4] THOMSON G.P., *Proc. Roy. Soc.*, 117A, 600, (1928)
- [5] BARKLA C.G., *Phil. Trans.*, 204, 467, (1905)
- [6] COMPTON A.H., *Phys. Rev.*, 21, 207, (1923)
- [7] EVE A.S., *Phil. Mag.*, 8, 669, (1904)
- [8] GRAY J.A., *J. Franklin Inst.*, 633, (1920)
- [9] DUMOND J.W.M., *Phys. Rev.*, 33, 643, (1929)
- [10] DUMOND J.W.M., KIRKPATRICK H.A., *Phys. Rev.*, 52, 419, (1937)
- [11] HICKS B.L., *Phys. Rev.*, 52, 436, (1937)
- [12] HUGHES A.L., MANN M.M., *Phys. Rev.*, 53, 50, (1938)
- [13] JAUNCEY G.E.M., *Phys. Rev.*, 50, 326, (1936)
- [14] KAPPELER H., *Ann. Physik*, 27, 129, (1936)
- [15] HUGHES A.L., ENNS T., *Phys. Rev.*, 60, 345, (1941)
- [16] COOPER M.J., LEAKE J.A., WEISS R.J., *Phil. Mag.*, 12, 797, (1965)
- [17] TAVARD C., BONHAM R.A., *J. Chem. Phys.*, 50, 1736, (1969)
- [18] WELLENSTEIN H.F., BONHAM R.A., *Phys. Rev.*, A7, 1568, (1973)
- [19] LAHMAM-BENNANI A., *Thèse de Doctorat*, Orsay, (1978)
- [20] DEBYE P., *Ann. Phys.*, 46, 809, (1915)
- [21] EHRENFEST P., *Amsterdam Acad.*, 23, 1132, (1915)
- [22] WALLER I., HARTREE D.R., *Proc. Royal Soc.*, 124, 119, (1929)
- [23] MORSE P.M., *Phys. Zeits.*, 33, 443, (1932)
- [24] BRILL R., GRIMM H.G., HERMANN C., PETERS C., *Ann. Physik*, 34, 393, (1939)
- [25] Mc WEENY R., *Acta Cryst.*, 7, 180, (1954)
- [26] FREEMAN A.J., *Phys. Rev.*, 113, 176, (1959)

- [27] TAVARD C., ROUX M., CORNILLE M., *C.R. Acad. Sc.*, 255, 3386, (1962)
- [28] BONHAM R.A., IIJIMA T., *J. Phys. Chem.*, 67, 1472, (1963)
- [29] BONHAM R.A., FINK M., "High Energy Electron Scattering" (Van Nostrand Reinhold Company : New York, 1974)
- [30] TAVARD C., *Cahiers Phys.*, 20, 397, (1965)
- [31] DUGUET A., *Thèse de Doctorat*, Orsay, (1981)
- [32] FINK M., MOORE P.G., *Phys. Rev.*, A15, 112, (1977)
- [33] KETKAR S.N., FINK M., *Phys. Rev. Lett.*, 45, 19, (1980)
- [34] BREITENSTEIN M., ENDESFELDER A., MEYER H., SCHWEIG A., *Chem. Phys. Lett.*, 108, 5, (1984)
- [35] OPAL C.B., PETERSON W.K., BEATY E.C., *J. Chem. Phys.*, 55, 4100, (1971)
- [36] KIM Y.K., *Radiat. Res.*, 61, 21, (1975)
- [37] SENGER B., *Thèse de doctorat*, Strasbourg, (1983)
- [38] DAL CAPPELLO C., *Thèse de 3 Cycle*, Nancy, (1979)
- [39] DAL CAPPELLO C., TAVARD C., *C.R. Acad. Sc.*, 291, 109, (1980)
DAL CAPPELLO C., TAVARD C., *C.R. Acad. Sc.*, 293, 429, (1981)
- [40] DAL CAPPELLO C., TAVARD C., *Int. J. Quantum Chem.*, 20, 1121, (1981)
- [41] DAL CAPPELLO C., TAVARD C., *Phys. Rev.*, A25, 1768, (1982)
- [42] DAL CAPPELLO C., TAVARD C., LAHMAM-BENNANI A., *Phys. Rev.*, A26, 2249, (1982)
- [43] GLASSGOLD A.E., IALONGO G., *Phys. Rev.*, 175, 151, (1968)
- [44] Mc CARTHY I.E., SEZAK E.V., KROMMINGA A.J., *Nucl. Phys.*, 12, 274, (1959)
- [45] MATHIES Z., NEUDATCHIN V.G., *J.E.T.P.*, 45, 131, (1963)
- [46] AMALDI Jr U., EGIDI A., MARCONERO R., PIZZELLA G., *Rev. Sci. Instr.* 40, 1001, (1969)
- [47] EHRHARDT H., SCHULZ M., TEKAAT T., WILLMANN K., *Phys. Rev. Letters*, 22, 89, (1969)
- [48] PETERKOP R., *Proc. Phys. Soc.*, 77, 1220, (1960)
- [49] LAHMAM-BENNANI A., WELLENSTEIN H.F., DAL CAPPELLO C., ROUAULT M., DUGUET A., *J. Phys. B.*, 16, 2219, (1983)

- [50] POCHAT A., TWEED R.J., PERESSE J., JOACHAIN C.J., PIRAUX B., BYRON Jr F.W., *J. Phys. B.*, 16, 775, (1983)
- [51] HUETZ A., FOURNIER LAGARDE P., MAZEAU J., 10 Colloque sur la physique des collisions atomiques et électroniques, Aussois, 6-7-8 Juin (1984)
- [52] COHEN-TANNOUJDI C., DIU B., LALOE F., "Mécanique Quantique tome II" (Hermann : Paris, 1973)
- [53] MESSIAH A., "Mécanique Quantique tome II" (Dunod : Paris, 1969)
- [54] MOTT N.F., MASSEY H.S.W., "The Theory of Atomic Collisions 3 th edition", (Clarendon Press : London, 1965)
- [55] GOLDBERGER M.L., WATSON K.M., "Collision Theory, 3 th edition", (John Wiley and Sons : New York, 1967)
- [56] BORN M., *Z. Physik*, 37, 863, (1926)
- [57] JOST R., PAIS A., *Phys. Rev.*, 82, 840, (1951)
- [58] KOHN W., *Rev. Mod. Phys.*, 26, 292, (1954)
- [59] PETERKOP R., *Optika i Spectrosc.*, 13, 153, (1962)
- [60] BETHE A., *Ann. Physik*, 5, 325, (1930)
- [61] INOKUTI M., *Rev. Mod. Phys.*, 43, 297, (1971)
- [62] RUECKNER W.H., BARLAS A.D., WELLENSTEIN H.F., *Phys. Rev.*, A18, 895, (1978)
- [63] LAHMAM-BENNANI A., DUGUET A., WELLENSTEIN H.F., *Chem. Phys. Lett.*, 60, 411, (1979)
- [64] GASSER F., *Thèse de 3 Cycle, Strasbourg*, (1980)
- [65] DAL CAPPELLO M.C., *Thèse de 3 Cycle, Nancy*, (1982)
- [66] DAL CAPPELLO C., GASSER F., TAVARD C., *C.R. Acad. Sc.*, 29, 286, (1978)
- [67] TAVARD C., DAL CAPPELLO M.C., GASSER F., DAL CAPPELLO C., WELLENSTEIN H.F., *Phys. Rev.*, A27, 199, (1983)
- [68] GASSER F., TAVARD C., *Chem. Phys. Lett.*, 79, 97, (1981)
- [69] GASSER F., TAVARD C., *J. Chim. Phys.*, 79, 771, (1982)
- [70] GASSER F., TAVARD C., *Phys. Rev.*, A27, 117, (1983)
- [71] GASSER F., TAVARD C., *C.R. Acad. Sc.*, 297, 101, (1983)
- [72] DAOUUD A., *Thèse de 3 Cycle, Orsay*, (1985)

- [73] SCHULZ M., *J. Phys. B.*, 6, 2580, (1973)
- [74] WETZEL W.W., *Phys. Rev.*, 44, 25, (1933)
- [75] VELDRE V.Ya., DAMBURG R.Ya., PETERKOP R.K., "Atomic Collisions" (London : Butterworths, 1966)
- [76] BELL K.L., KINGSTON A.F., *J. Phys. B.*, 8, 2666, (1975)
- [77] BROTHERS M.J., BONHAM R.A., *J. Phys. B.*, 17, 4235, (1984)
- [78] SOMMERFELD A., *Ann. Phys. Lpz*, 11, 257, (1931)
- [79] MASSEY H.S.W., MOHR C.B.O., *Proc. R. Soc.*, A140, 613, (1933)
- [80] ABRAMOWITZ M., STEGUN I., "Handbook of Mathematical Functions" (New York : Dover, 1972)
- [81] LAHMAM-BENNANI A., WELLENSTEIN H.F., DAL CAPPELLO C., DUGUET A., *J. Phys. B.*, 17, 3159, (1984)
- [82] BEATY E.C., HESSELBACHER K.H., HONG S.P., MOORE J.H., *J. Phys. B.*, 10, 611, (1977)
- [83] STEFANI G., CAMILLONI R., GIARDINI-GUIDONI A., *Phys. Lett.*, 64A, 364, (1978)
- [84] VAN WINGERDEN B., KIMMAN J.T.N., VAN TILBURG M., DE HEER F.J., *J. Phys. B.*, 14, 2475, (1981)
- [85] CLEMENTI E., *I.B.M. J. Res.*, 9, 2, (1965)
- [86] EHRHARDT H., FISCHER M., JUNG K., BYRON Jr F.W., JOACHAIN C.J., PIRAUX B., *Phys. Rev. Letters*, 48, 1807, (1982)
- [87] LOHMANN B., Mc CARTHY I.E., STELBOVICS A.T., WEIGOLD E., *Phys. Rev.* 30, 758, (1984)
- [88] BYRON Jr F.W., JOACHAIN C.J., PIRAUX B., *Phys. Lett.*, 99A, 9, (1983)
- [89] BYRON Jr F.W., JOACHAIN C.J., PIRAUX B., *J. Phys. B.*, 16, 769, (1983)
- [90] LAHMAM-BENNANI A., WELLENSTEIN H.F., DUGUET A., ROUAULT M., *J. Phys. B.*, 16, 121, (1983)
- [91] DAOUD A., LAHMAM-BENNANI A., DUGUET A., DAL CAPPELLO C., TAVARD C., *J. Phys. B.*, 18, 141, (1985)
- [92] BROTHERS M.J., BONHAM R.A., (soumis à *J. Phys. B.*)
- [93] GIARDINI-GUIDONI A., FANTONI R., TIRIBELLI R., MARCONERO R., CAMILLONI R., STEFANI G., *Phys. Lett.*, 77A, 19, (1980)

- [94] DIXON A.J., Mc CARTHY I.E., NOBLE C.J., WEIGOLD E., *Phys. Rev. A.*, 17, 597, (1978)
- [95] LEUNG K.T., BRION C.E., *Chem. Phys.*, 82, 87, (1983)
- [96] LAHMAM-BENNANI A., WELLENSTEIN H.F., DUGUET A., DAOUD A., *Phys. Rev. A.*, 30, 1511, (1984)
- [97] DAL CAPPELLO C., TAVARD C., LAHMAM-BENNANI A., DAL CAPPELLO M.C, *J. Phys. B.*, 17, 4557, (1984)
- [98] GRUM-GRZHIMAILO A.N., *J. Phys. B.*, 18, 695, (1985)
- [99] BALASHOV V.V., GRUM-GRZHIMAILO A.N., KABACHNIK N.M., MAGUNOV A.I., STRAKHOVA S.I., *J. Phys. B.*, 12, 27, (1979)
- [100] BALASHOV V.V., GRUM-GRZHIMAILO A.N., KABACHNIK N.M., MAGUNOV A.I STRAKHOVA S.I., *Opt. Spektrosk.*, 49, 1058, (1980)
- [101] EHRHARDT H., KNOTH G., SCHLEMMER P., JUNG K., *Phys. Lett.*, 110A, 92 (1985)
- [102] BRION C.E., HAMMETT A., "The Excited State in Chemical Physics" (New York : Wiley, 1981)
- [103] LASSETTRE E.N., SKERBELE A., DILLON M.A., *J. Chem. Phys.*, 50, 1829 (1969)
- [104] EHRHARDT H., JUNG K., KNOTH G., SCHLEMMER P., *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, 1, 3-32, (1986)
- [105] FANO U., *Phys. Rev. A* 2, 353, (1970)
- [106] STARACE A.F., "Copules and Radiation in Matter I, *Handbuch der Physik Vol. 31*" (Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1982)
- [107] SAMSON J.A.R., *Adv. At. Mol. Phys.* 2, 177, (1966)
- [108] SAMSON J.A.R., *Phys. Rep.* 28C, 303, (1976)
- [109] JUNG K., MULLER-FIEDLER R., SCHLEMMER P., EHRHARDT H., KLAR H., *J. Phys. B*, 18, 2955, (1985)
- [110] MULLER-FIEDLER R., SCHLEMMER P., JUNG K., EHRHARDT H., *Z. Phys. A - Atoms and Nuclei*, 320, 89, (1985)
- [111] BYRON F.W. Jr., JOACHAIN C.J., PIRAUX B., *Phys. Lett.*, 106A, 7, 299, (1984)
- [112] BYRON F.W. Jr., JOACHAIN C.J., PIRAUX B., *J. Phys. B*, 18, 3203, (1985)
- [113] GLAUBER R.J., "Lectures in Theoretical Physics" (New York Interscience, 1959)

[114] BYRON F.W. Jr., JOACHAIN C.J., PIRAUX B., *J. Phys. B.* (à paraître)

ANNEXE I

Propriétés de l'opérateur évolution U :

Par définition, l'opérateur évolution s'écrit :

$$U(t, -t_0) = \exp[iKt/\hbar] \exp[-iH(t+t_0)/\hbar] \exp[iKt_0/\hbar] \quad (A-I-1)$$

avec $U(-t_0, -t_0) = 1 \quad (A-I-2)$

Il vérifie l'équation différentielle suivante :

$$i\hbar \frac{\partial U(t, -t_0)}{\partial t} = \exp[iKt/\hbar] V \exp[-iKt/\hbar] U(t, -t_0) = V U(t, -t_0) \quad (A-I-3)$$

On démontre facilement que :

$$U^\dagger(t, -t_0) = U(-t_0, t) \quad (A-I-4)$$

$$U(t, -t_0) = U(t, t') U(t', -t_0) \quad (A-I-5)$$

$$U(-t_0, t) = U^{-1}(t, -t_0) = U^\dagger(t, -t_0) \quad (A-I-6)$$

d'où la propriété d'unitarité de l'opérateur évolution U.

Cet opérateur peut aussi s'exprimer par une relation intégrale :

$$U(t, -t_0) = 1 - i/\hbar \int_{-t_0}^t dt' V(t') U(t', -t_0) \quad (A-I-7)$$

$$U(t, -t_0) = 1 - i/\hbar \int_{-t_0}^t dt' \exp[iKt'/\hbar] V(t') \exp[-iH(t'+t_0)/\hbar] \exp[iKt_0/\hbar] \quad (A-I-8)$$

ANNEXE II

Fonctions d'ondes hydrogénoïdes et de Slater

1) harmoniques sphériques

Elles sont définies par :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{(-1)^m}{\left(\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right)^{1/2}} \exp[im\varphi] \sin^m \theta \frac{d^{l+m}}{d \cos \theta} \sin^{2l} \theta \quad m > 0$$

et si $m < 0 : Y_{l,m} = (-1)^m Y_{l,-m}^*$ (A-II-1)

$l = 0, m = 0$	$l = 1, m = 0$	$l = 1, m = \pm 1$
$Y_{0,0} = 1/(4\pi)^{1/2}$	$Y_{1,0} = (3/4\pi)^{1/2} \cos \theta$	$Y_{1,\pm 1} = \mp (3/8\pi)^{1/2} \exp(\pm i\varphi) \sin \theta$

2) parties radiales

$$R_{n,l}(r) = -\left(\frac{4(n-l-1)!}{n^4 [(n+l)!]^3}\right)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} (2\rho/n)^l \exp(-\rho/n) L_{n-l}^{2l+1}(2\rho/n)$$

avec $\rho = Zr/a_0$ et

$$L_{\alpha}^{\beta} = (-1)^{\alpha} (\alpha/\alpha-\beta)! \left(x^{\alpha-\beta} - \alpha(\alpha-\beta)x^{\alpha-\beta-1} + \alpha(\alpha-1)(\alpha-\beta)(\alpha-\beta-1)x^{\alpha-\beta-2} + \dots \right)$$

où L_{α}^{β} désigne le polynôme associé de Laguerre (A-II-2)

$n = 1, l = 0$	$n = 2, l = 0$	$n = 3, l = 0$
$L_1^1(x) = -1$	$L_2^1(x) = 2x - 4$	$L_3^1(x) = -3(x^2 - 6x + 6)$
$n = 2, l = 1$	$n = 3, l = 1$	$n = 4, l = 1$
$L_3^3(x) = -6$	$L_4^3(x) = 24(x - 4)$	$L_5^3(x) = -60(x^2 - 10x + 20)$

$$R_{1,0}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2} \exp[-Zr/a_0]$$

$$R_{2,0}(r) = (1/8)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} [2 - Zr/a_0] \exp[-Zr/2a_0]$$

$$R_{3,0}(r) = 2/(3)^{9/2} (Z/a_0)^{3/2} [2(Zr/a_0)^2 - 18Zr/a_0 + 27] \exp[-Zr/3a_0]$$

$$R_{2,1}(r) = (1/24)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} [Zr/a_0] \exp[-Zr/2a_0]$$

$$R_{3,1}(r) = (4/81)(1/6)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} [6Zr/a_0 - (Zr/a_0)^2] \exp[-Zr/3a_0]$$

$$R_{4,1}(r) = (1/256)(1/15)^{1/2} (Z/a_0)^{3/2} [(Zr/a_0)^3 - 20(Zr/a_0)^2 + 80Zr/a_0] \exp[-Zr/4a_0]$$

3) fonctions hydrogénoïdes

Seules figurent ici les fonctions hydrogénoïdes pouvant intervenir dans les calculs pour les atomes d'hydrogène, d'hélium, du néon et de l'argon. Pour simplifier l'écriture, la notation suivante a été adoptée :

$$\phi_{1s} = (\epsilon_1^3/\pi)^{1/2} \exp[-\epsilon_1 r] = 2(\epsilon_1)^{3/2} \exp[-\epsilon_1 r] Y_{0,0} \text{ avec } \epsilon_1 = Z/a_0.$$

$$\phi_{2s} = (\epsilon_2^3/\pi)^{1/2} [1 - \epsilon_2 r] \exp[-\epsilon_2 r] = 2(\epsilon_2)^{3/2} [1 - \epsilon_2 r] Y_{0,0} \exp[-\epsilon_2 r] \text{ avec } \epsilon_2 = Z/2a_0.$$

$$\begin{aligned} \phi_{3s} &= (1/3)(\epsilon_3^3/\pi)^{1/2} [2(\epsilon_3 r)^2 - 6\epsilon_3 r + 3] \exp[-\epsilon_3 r], \\ \phi_{3s} &= (2/3)(\epsilon_3^3)^{1/2} [2(\epsilon_3 r)^2 - 6\epsilon_3 r + 3] \exp[-\epsilon_3 r] Y_{0,0} \text{ avec } \epsilon_3 = Z/3a_0. \end{aligned}$$

$$\phi_{2p_0} = (\epsilon_2^3/\pi)^{1/2} \epsilon_2 r \cos\theta \exp[-\epsilon_2 r] = 2(3)^{1/2} (\epsilon_2)^{3/2} \epsilon_2 r \exp[-\epsilon_2 r] Y_{1,0}.$$

$$\phi_{2p_{\pm 1}} = \mp (\epsilon_2^3/2\pi)^{1/2} \epsilon_2 r \sin\theta \exp[\pm i\varphi] \exp[-\epsilon_2 r] = 2(3)^{1/2} \epsilon_2 r \exp[-\epsilon_2 r] Y_{1,\pm 1} (\epsilon_2)^{3/2}.$$

$$\begin{aligned} \phi_{3p_0} &= (2\epsilon_3^3/3\pi)^{1/2} \cos\theta [2\epsilon_3 r - (\epsilon_3 r)^2] \exp[-\epsilon_3 r], \\ \phi_{3p_{\pm 1}} &= (4/3)(\epsilon_3^3/2)^{1/2} [2\epsilon_3 r - (\epsilon_3 r)^2] Y_{1,0} \exp[-\epsilon_3 r]. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{3p_{\pm 1}} &= \mp (\epsilon_3^3/3\pi)^{1/2} \sin\theta \exp[\pm i\varphi] [2\epsilon_3 r - (\epsilon_3 r)^2] \exp[-\epsilon_3 r], \\ \phi_{3p_{\pm 1}} &= (4/3)(\epsilon_3^3/2)^{1/2} [2\epsilon_3 r - (\epsilon_3 r)^2] \exp[-\epsilon_3 r] Y_{1,\pm 1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{4p_0} &= (\epsilon_4^3/5\pi)^{1/2} \cos\theta [(\epsilon_4 r)^3 - 5(\epsilon_4 r)^2 + 5\epsilon_4 r] \exp[-\epsilon_4 r] \text{ avec } \epsilon_4 = Z/4a_0. \\ \phi_{4p_0} &= 2(\epsilon_4^3/15)^{1/2} [(\epsilon_4 r)^3 - 5(\epsilon_4 r)^2 + 5\epsilon_4 r] Y_{1,0} \exp[-\epsilon_4 r] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{4p_{\pm 1}} &= \mp (\epsilon_4^3/10\pi)^{1/2} \sin\theta \exp[\pm i\varphi] [(\epsilon_4 r)^3 - 5(\epsilon_4 r)^2 + 5\epsilon_4 r] \exp[-\epsilon_4 r], \\ \phi_{4p_{\pm 1}} &= 2(\epsilon_4^3/15)^{1/2} [(\epsilon_4 r)^3 - 5(\epsilon_4 r)^2 + 5\epsilon_4 r] \exp[-\epsilon_4 r] Y_{1,\pm 1}. \end{aligned}$$

4) orbitales de Slater :

elles interviennent dans l'utilisation des tables de Clementi et diffèrent des orbitales hydrogénoïdes par leurs fonctions radiales qui ne dépendent que de n :

$$\phi_{n,l,m} = N r^{n-1} \exp[-\epsilon r] Y_{l,m}, \text{ avec } N \text{ constante de normalisation.}$$

$$\phi_{1s}^{sl}, \phi_{2p_0}^{sl} \text{ et } \phi_{2p_{\pm 1}}^{sl} \text{ restent identiques à } \phi_{1s}, \phi_{2p_0} \text{ et } \phi_{2p_{\pm 1}}.$$

$$\phi_{2s}^{sl} = (\epsilon_2^5/3\pi)^{1/2} r \exp[-\epsilon_2 r] = 2(\epsilon_2^5/3)^{1/2} r \exp[-\epsilon_2 r] Y_{0,0}.$$

$$\phi_{3s}^{sl} = (2\epsilon_3^7/45\pi)^{1/2} r^2 \exp[-\epsilon_3 r] = (2^3\epsilon_3^7/45)^{1/2} r^2 \exp[-\epsilon_3 r] Y_{0,0}.$$

$$\phi_{3p_0}^{sl} = (2\epsilon_3^7/15\pi)^{1/2} r^2 \cos\theta \exp[-\epsilon_3 r] = (2^3\epsilon_3^7/45)^{1/2} r^2 \exp[-\epsilon_3 r] Y_{1,0}.$$

$$\phi_{3p_{\pm 1}}^{sl} = \mp (\epsilon_3^7/15\pi)^{1/2} r^2 \sin\theta \exp[\pm i\varphi] \exp[-\epsilon_3 r] = (2^3\epsilon_3^7/45)^{1/2} r^2 \exp[-\epsilon_3 r] Y_{1,\pm 1}.$$

$$\phi_{4p_0}^{sl} = (\epsilon_4^9/105\pi)^{1/2} r^3 \cos\theta \exp[-\epsilon_4 r] = (2/3)(\epsilon_4^9/35)^{1/2} r^3 \exp[-\epsilon_4 r] Y_{1,0}.$$

$$\phi_{4p_{\pm 1}}^{sl} = \mp (\epsilon_4^9/210\pi)^{1/2} r^3 \sin\theta \exp[\pm i\varphi] \exp[-\epsilon_4 r] = (2/3)(\epsilon_4^9/35)^{1/2} r^3 \exp[-\epsilon_4 r] Y_{1,\pm 1}.$$

ANNEXE III

1) transformées de Fourier d'orbitales atomiques; orbitales de l'espace des impulsions

Si $\Phi(r)$ désigne une orbitale quelconque de Slater :

$\Phi(r) = N r^{l+k} \exp[-\epsilon_n r] Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, N étant la constante de normation, sa transformée de Fourier en p s'écrit sous la forme générale :

$$\chi(\vec{p}) = N(1/2\pi)^{3/2} 4\pi(2i)^l l! \left(\frac{-d}{d\epsilon_n} \right)^{l+k} \left[\frac{(p)^l Y_{l,m}(\theta_p, \varphi_p)}{(p^2 + \epsilon_n^2)^{l+1}} \right] \quad (A-III-1)$$

avec $\vec{p} = \hbar(\vec{k}' - \vec{k})$ et $\hbar = 1$ en unités atomiques, θ_p et φ_p sont pris par rapport à la direction de \vec{p} .

Ainsi :

$$\chi_{1s}(p) = \frac{(2^3 \epsilon_1^5)^{1/2}}{\pi [p^2 + \epsilon_1^2]^2}$$

$$\chi_{2s}(p) = \frac{(2\epsilon_2)^{5/2} [p^2 - \epsilon_2^2]}{\pi [p^2 + \epsilon_2^2]^3}$$

$$\chi_{3s}(p) = \frac{(2^3 \epsilon_3^5)^{1/2} [3p^4 + 3\epsilon_3^4 - 10\epsilon_3^2 p^2]}{\pi [p^2 + \epsilon_3^2]^4}$$

$$\chi_{2p_0}(p) = \frac{(2\epsilon_2)^{3/2} [ip] \cos\theta_p}{\pi [p^2 + \epsilon_2^2]^3} p \quad \text{avec } p \cos\theta_p = k_e \cos\chi - k \text{ et } \chi = (\vec{k}_e, \vec{k})$$

$$\chi_{2p_{\pm 1}}(p) = \mp \frac{8(\epsilon_2)^{3/2} [ip] \sin\theta_p \exp[\pm i\varphi_p]}{\pi [p^2 + \epsilon_2^2]^3} p$$

$$\chi_{3p_0}(p) = \frac{16(3\epsilon_3^7)^{1/2} [ip] [p^2 - \epsilon_3^2] \cos\theta_p}{\pi [p^2 + \epsilon_3^2]^4} p$$

$$\chi_{3p_{\pm 1}}(p) = \mp \frac{(3 \cdot 2^7 \epsilon_3^7)^{1/2} [ip] [p^2 - \epsilon_3^2] \sin\theta_p \exp[\pm i\varphi_p]}{\pi [p^2 + \epsilon_3^2]^4} p$$

$$\chi_{4p_0}(p) = \frac{(2^9 \epsilon_4^7)^{1/2} [ip] [5p^4 - 14p^2 \epsilon_4^2 + 5\epsilon_4^4] \cos\theta_p}{\pi (5)^{1/2} [p^2 + \epsilon_4^2]^5} p$$

$$\chi_{4p_{\pm 1}}(p) = \mp \frac{16(\epsilon_4)^{7/2} [ip] [5p^4 - 14p^2 \epsilon_4^2 + 5\epsilon_4^4] \sin\theta_p \exp[\pm i\varphi_p]}{\pi (5)^{1/2} [p^2 + \epsilon_4^2]^5} p$$

$$\chi_{2s}^{sl}(p) = \frac{(2^3 \epsilon_2^5)^{1/2} [3\epsilon_2^2 - p^2]}{\pi (3)^{1/2} [p^2 + \epsilon_2^2]^3}$$

$$\chi_{3s}^{sl}(p) = \frac{16(\epsilon_3)^{9/2} [\epsilon_3^2 - p^2]}{\pi (5)^{1/2} [p^2 + \epsilon_3^2]^4}$$

$$\chi_{3p_0}^{sl}(p) = \frac{16(\epsilon_3)^{7/2} [ip] [5\epsilon_3^2 - p^2] \cos\theta_p}{\pi (15)^{1/2} [p^2 + \epsilon_3^2]^4} p$$

$$\chi_{3p \pm 1}^{sl}(p) = \mp \frac{(2\varepsilon_3)^{7/2} [ip] [5\varepsilon_3^2 - p^2] \sin\theta \exp[\pm i\varphi]}{\pi (15)^{1/2} [p^2 + \varepsilon_3^2]^4 p} \frac{\exp[\pm i\varphi]}{p}$$

$$\chi_{4p_0}^{sl}(p) = \frac{(3 \cdot 2^9 \varepsilon_4)^{1/2} [ip] [5\varepsilon_4^2 - 3p^2] \cos\theta_p}{\pi (35)^{1/2} [p^2 + \varepsilon_4^2]^5}$$

$$\chi_{4p \pm 1}^{sl}(p) = \mp \frac{16(3\varepsilon_4)^{1/2} [ip] [5\varepsilon_4^2 - 3p^2] \sin\theta_p \exp[\pm i\varphi_p]}{\pi (35)^{1/2} [p^2 + \varepsilon_4^2]^5}$$

Ces expressions, qui ont été calculées par de nombreux auteurs et figurent dans de nombreux programmes, ont été rappelées ici dans des perspectives d'utilisation ultérieures liées notamment aux calculs analytiques impliqués pour la méthode de perturbation mise au point dans ce travail.

2) transformées de Fourier-Coulomb

La méthode de calcul exposée ci-dessous reprend le formalisme développé par Bonham et Brothers en prenant comme axe Oz la direction du transfert k et en utilisant les coordonnées sphériques.

La transformée de Fourier-Coulomb (T.F.C.) est définie par :

$$\chi(\vec{k}, \vec{k}_e) = N (1/2\pi)^{3/2} \exp[i\pi Z/2k_e] \Gamma[1 - iZ/k_e] \int \exp[i(\vec{k} - \vec{k}_e) \cdot \vec{r}] r^{l+k} \exp[-\varepsilon_n r] Y_{l,m}(\theta, \varphi) \times {}_1F_1[iZ/k_e, 1, i(k_e r + \vec{k}_e \cdot \vec{r})] d\vec{r}. \quad (A-III-2)$$

et si l'on utilise la relation intégrale :

$${}_1F_1[a, b, c] = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a) \Gamma(b-a)} \int_0^1 \exp(zu) u^{a-1} (1-u)^{b-a-1} du, \quad (A-III-3)$$

$$\chi(\vec{k}, \vec{k}_e) = \frac{N \exp[i\pi Z/2k_e]}{(2\pi)^{3/2} \Gamma(iZ/k_e)} \int_0^1 du \int r^{l+k} \exp[-\varepsilon_n r] Y_{l,m} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}_e) \cdot \vec{r} + i(k_e r u + \vec{k}_e \cdot \vec{r} u)] u^{iZ/k_e - 1} (1-u)^{-iZ/k_e} d\vec{r}. \quad (A-III-4)$$

Prenant comme direction privilégiée celle du vecteur \vec{q} où :

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_e (1-u) \quad \text{et} \quad \beta = \varepsilon_n - ik_e u$$

avec $q^2 + \beta^2 = k^2 + k_e^2 - 2kk_e \cos\chi + \varepsilon_n^2 + u[2kk_e \cos\chi - 2k_e^2 - 2i\varepsilon_n k_e]$

$$\chi(\vec{k}, \vec{k}_e) = \frac{N \exp[i\pi Z/2k_e]}{(2\pi)^{3/2} \Gamma(iZ/k_e)} \int_0^1 du \int r^{l+k} \exp[-\beta r] Y_{l,m} \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}] u^{iZ/k_e - 1} (1-u)^{-iZ/k_e} d\vec{r} \quad (A-III-5).$$

On est ainsi ramené au calcul d'une transformée de Fourier en \vec{q} et on peut alors utiliser la relation (A-III-1) du paragraphe précédent.

L'intégration en u s'effectue à l'aide de la relation :

$$\int_0^1 u^{b-1} (1-u)^{c-b-1} (1-uw)^{-a} du = \frac{\Gamma(b) \Gamma(c-b)}{\Gamma(c)} F(a, b; c; w) \quad (A-III-6),$$

les fonctions hypergéométriques [80] précédentes seront ensuite exprimées en fonction de polynômes de la variable w .

a) transformée de Fourier-Coulomb de l'orbitale 1s

$$\chi_{1s}(\vec{k}, \vec{k}_e) = \frac{N \exp[i\pi Z/2k_e]}{(2\pi)^{3/2} \Gamma(iZ/k_e)} \int_0^1 du \int Y_{0,0} \exp[-\beta r] \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}] u^{iZ/k_e - 1} (1-u)^{-iZ/k_e} d\vec{r}$$

et, si l'on applique la relation (A-III-6) :

$$\chi_{1_0}(k, k_e) = (N/\pi) \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1 - iZ^*/k_e] (2\varepsilon_1^3)^{1/2} \frac{d}{d\varepsilon_1} \left[\frac{1}{A} F[1, iZ^*/k_e; 1; -B/A] \right]$$

avec $A + Bu = q^2 + \beta^2$, soit $A = \varepsilon_1^2 + k^2 + k_e^2 - 2kk_e \cos \lambda$
 et $B = 2kk_e \cos \lambda - 2k_e^2 - 2i\varepsilon_1 k_e$

A partir de la définition de la fonction hypergéométrique :

$$F(a, b; c; w) = 1 + \frac{ab}{c} w + \frac{a(a+1)b(b+1)}{c(c+1)} \frac{w^2}{2} + \dots \quad (A-III-7)$$

$$F[1, \beta; 1; w] = (1-w)^{-\beta}$$

$$\chi_{1_0}(\vec{k}, \vec{k}_e) = \frac{(2\varepsilon_1^3)^{1/2}}{\pi} \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1 - iZ^*/k_e] \frac{d}{d\varepsilon_1} \left[A^{iZ^*/k_e - 1} (A + B)^{-iZ^*/k_e} \right]$$

$$\text{avec } \frac{dA}{d\varepsilon_1} = 2\varepsilon_1 \quad \text{et} \quad \frac{d(A+B)}{d\varepsilon_1} = -2ik_e + 2\varepsilon_1$$

$$\chi_{1_0}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (2\varepsilon_1^3)^{1/2} (1/\pi) \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1 - iZ^*/k_e] A^{iZ^*/k_e - 2} (A + B)^{-iZ^*/k_e - 1} [A(\varepsilon_1 + Z^*) + B(\varepsilon_1 - i\varepsilon_1 Z^*/k_e)]$$

$$\text{soit : } \chi_{1_0}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (2\varepsilon_1^3)^{1/2} (1/\pi) \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1 - iZ^*/k_e] A^{iZ^*/k_e - 2} (A + B)^{-iZ^*/k_e - 1}$$

$$\times \left[(\varepsilon_1 + Z^*)(\varepsilon_1^2 + k^2 + k_e^2 - 2kk_e \cos \lambda) + \varepsilon_1(2kk_e \cos \lambda - 2k_e^2) - 2\varepsilon_1^2 Z^* \right. \\ \left. + i(2k_e Z^* \varepsilon_1 - 2Z^* k_e \cos \lambda - 2\varepsilon_1^2 k_e) \right]$$

Des vérifications partielles de ces résultats peuvent être réalisées. Notamment si $Z^* \rightarrow 0$ $\chi_{1_0}(\vec{k}, \vec{k}_e)$ redonne la transformée de Fourier de l'orbitale 1s ; et, si $k \rightarrow 0$ et $Z = \varepsilon_1$ alors $\chi_{1_0}(\vec{k}, \vec{k}_e) \rightarrow 0$.

b) transformée de Fourier-Coulomb de l'orbitale 2s

$$\chi_{2_0}^{sl}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (2\varepsilon_2^5/3)^{1/2} (1/\pi) \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1 - iZ^*/k_e] \frac{d^2}{d\varepsilon_2^2} \left(A^{iZ^*/k_e - 1} (A + B)^{-iZ^*/k_e} \right)$$

$$\chi_{2_0}^d(\vec{k}, \vec{k}_e) = (2\varepsilon_2^5/3)^{1/2} (1/\pi) \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1 - iZ^*/k_e] A^{iZ^*/k_e - 3} (A + B)^{-iZ^*/k_e - 2}$$

$$\times \left[-2A^3 + A^2(8\varepsilon_2^2 + 16\varepsilon_2 Z^* + 4Z^{*2} - 4iZ^* k_e) + A^2 B(2iZ^*/k_e - 4) + AB^2(2iZ^*/k_e - 2) \right. \\ \left. + AB(-16iZ^* \varepsilon_2^2/k_e - 8i\varepsilon_2 Z^*/k_e + 16\varepsilon_2^2 + 8\varepsilon_2 Z^*) + B^2(8\varepsilon_2^2 - 4\varepsilon_2^2 Z^*/k_e^2 - 12i\varepsilon_2^2 Z^*/k_e) \right]$$

$$\chi_{2_0}^{sl}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (2\varepsilon_2^5/3)^{1/2} (1/\pi) \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1 - iZ^*/k_e] A^{iZ^*/k_e - 3} (A + B)^{-iZ^*/k_e - 2} [\mathcal{A} + i\mathcal{B}]$$

$$\mathcal{A} = -2A^3 + A^2(8\varepsilon_2^2 + 20\varepsilon_2 Z^* + 4Z^{*2} - 8k_e(k \cos \lambda - k_e))$$

$$+ A(8\varepsilon_2^2 k_e^2 - 32\varepsilon_2^3 Z^* - 16\varepsilon_2^2 Z^{*2} - 8k_e^2(k \cos \lambda - k_e)^2 + 16k_e(k \cos \lambda - k_e)(2\varepsilon_2 Z^* + 2\varepsilon_2^2))$$

$$+ 16\varepsilon_2^2(k \cos \lambda - k_e)^2(2k_e^2 - Z^{*2}) - 16\varepsilon_2^2(2k_e^2 \varepsilon_2^2 - Z^{*2} \varepsilon_2^2 + 6\varepsilon_2 Z^* k_e(k \cos \lambda - k_e))$$

$$\mathcal{B} = 4A^2(-k_e Z^* + Z^*(k \cos \lambda - k_e) + 2\varepsilon_2 k_e) - A(16\varepsilon_2 Z^*)(k \cos \lambda - k_e)(2\varepsilon_2 + Z^*)$$

$$+ A[8k_e Z^*(k \cos \lambda - k_e)^2 + 16\varepsilon_2 k_e^2(k \cos \lambda - k_e) - 24\varepsilon_2^2 Z^* k_e - 32\varepsilon_2^3 k_e]$$

$$+ 16\varepsilon_2^2[-(k \cos \lambda - k_e)^2(3Z^* k_e) + 3\varepsilon_2^2 k_e Z^* + 2\varepsilon_2(k \cos \lambda - k_e)(Z^{*2} - 2k_e^2)]$$

On peut vérifier que pour $Z^* \rightarrow 0$ $\chi_{2,0}^{sl.}(\vec{k}, \vec{k}_e)$ redonne la transformée de Fourier de $\phi_{2,0}^{sl.}(r)$.

De même :

$$\chi_{2,0}(\vec{k}, \vec{k}_e) = \chi_{1,0}(\vec{k}, \vec{k}_e) - (3)^{1/2} \chi_{2,0}^{sl.}(\vec{k}, \vec{k}_e) \quad \text{avec } \epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon.$$

$$\chi_{2,0}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (2\epsilon^3)^{1/2} (1/\pi) \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1-iZ^*/k_e] A^{iZ^*/k_e-3} (A+B)^{-iZ^*/k_e-2} (\mathcal{A} + i\mathcal{B})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = & A^3(4\epsilon + 2Z^*) + A^2[(k\cos\chi - k_e)(16k_e\epsilon + 4k_eZ^*) - 8\epsilon^3 - 24\epsilon^2Z^* - 4Z^{*2}\epsilon] \\ & + A[(k\cos\chi - k_e)^2 16k_e^2\epsilon + (k\cos\chi - k_e)(-48k_e\epsilon^2Z^* - 32\epsilon^3k_e) - 16\epsilon^3k_e^2 + 32\epsilon^4Z^* + 16\epsilon^3Z^{*2}] \\ & - 16\epsilon^3(k\cos\chi - k_e)^2(2k_e^2 - Z^{*2}) + 16\epsilon^3[2k_e^2\epsilon^2 - Z^{*2}\epsilon^2 + 6\epsilon Z^*k_e(k\cos\chi - k_e)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{B} = & A^2[(k\cos\chi - k_e)(-8\epsilon Z^*) - 16\epsilon^2k_e] + A(-16k_eZ^*\epsilon(k\cos\chi - k_e)^2) \\ & + A[-32\epsilon^2k_e^2(k\cos\chi - k_e) + (k\cos\chi - k_e)(16\epsilon^2Z^*)(2\epsilon + Z^*) + 32\epsilon^3Z^*k_e + 32\epsilon^4k_e \\ & - 16\epsilon^3[(k\cos\chi - k_e)^2(-3Z^*k_e) + 3\epsilon^2k_eZ^* + 2\epsilon(k\cos\chi - k_e)(Z^{*2} - 2k_e^2)] \end{aligned}$$

On peut vérifier que si $Z \rightarrow 0$, $\chi_{2,0}(\vec{k}, \vec{k}_e)$ redonne la transformée de Fourier de $\phi_{2,0}(r)$; et, si $k \rightarrow 0$ et $Z^* = 2\epsilon$, alors $\mathcal{A} = \mathcal{B} = 0$.

c) transformée de Fourier-Coulomb de l'orbitale 3s

$$\chi_{3,0}^{sl.}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (2/3\pi)(\epsilon_3^7/5)^{1/2} \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1-iZ^*/k_e] \frac{-d^3}{d\epsilon_3^3} \left[A^{iZ^*/k_e-1} (A+B)^{-iZ^*/k_e} \right]$$

$$\begin{aligned} \chi_{3,0}^{sl.}(\vec{k}, \vec{k}_e) = & (2/3\pi)(\epsilon_3^7/5)^{1/2} \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1-iZ^*/k_e] (-A)^{iZ^*/k_e-4} (A+B)^{-iZ^*/k_e-3} \\ & (A+B)^3 8\epsilon_3^3 (-iZ^*/k_e^3 + 6Z^{*2}/k_e^2 + 11iZ^*/k_e - 6) \\ & + 12\epsilon_3(A+B)^3 A(-Z^*/k_e^2 + 2 - 3iZ^*/k_e) \\ & + A^3(A+B)12(\epsilon_3 - ik_e)(iZ^*/k_e - Z^{*2}/k_e^2) \\ & - A^3 8(\epsilon_3 - ik_e)^3 (-iZ^*/k_e^3 - 3Z^{*2}/k_e^2 + 2iZ^*/k_e) \\ & + 6A^2(A+B)^2(4\epsilon_3 - 2ik_e)(Z^{*2}/k_e^2 + iZ^*/k_e) \\ & + A(A+B)^2(2\epsilon_3 - 2ik_e)(12\epsilon_3^2 iZ^*/k_e^3 - 36Z^{*2}\epsilon_3^2/k_e^2 - 24\epsilon_3^2 iZ^*/k_e) \\ & + 6\epsilon_3 A^2(A+B)(2\epsilon_3 - 2ik_e)^2 (-iZ^*/k_e^3 - iZ^*/k_e) \end{aligned}$$

$$\chi_{3,0}^{sl.}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (16/3\pi)(\epsilon_3^7/5)^{1/2} \exp[\pi Z^*/2k_e] \Gamma[1-iZ^*/k_e] A^{iZ^*/k_e-4} (A+B)^{-iZ^*/k_e-3} \{ \mathcal{A} + i\mathcal{B} \}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{A} = & -3A^4(\varepsilon_3 + Z) + A^3[(k\cos\lambda - k_e)(-9Z\vec{k}_e - 18\varepsilon_3 k_e) + 6\varepsilon_3^3 + 30\varepsilon_3^2 Z + 12\varepsilon_3 Z^2 + Z^3 - 2k_e^2 Z] \\
 & + A^2[(k\cos\lambda - k_e)^2 (6\varepsilon_3 Z^2 - 6Z\vec{k}_e^2 - 36\varepsilon_3 k_e^2)] \\
 & + A^2(k\cos\lambda - k_e)(36\varepsilon_3^2 k_e + 120\varepsilon_3^2 Z k_e + 12Z^2 \varepsilon_3 k_e) \\
 & + A^2(-42\varepsilon_3^3 Z^2 - 36\varepsilon_3^4 Z^3 - 6\varepsilon_3^2 Z^3 + 36\varepsilon_3^3 k_e^2) + A(k\cos\lambda - k_e)^3 (-24\varepsilon_3 k_e^3 + 12\varepsilon_3 Z^2 k_e) \\
 & + A(k\cos\lambda - k_e)^2 (-36\varepsilon_3^3 Z^2 - 12\varepsilon_3^2 Z^3 + 72\varepsilon_3^3 k_e^2 + 132\varepsilon_3^2 Z k_e^2) \\
 & + A(k\cos\lambda - k_e)(-216\varepsilon_3^4 Z k_e - 108\varepsilon_3^3 Z^2 k_e + 72\varepsilon_3^3 k_e^3) \\
 & + A(36\varepsilon_3^5 Z^2 + 12\varepsilon_3^4 Z^3 - 72\varepsilon_3^5 k_e^2 - 60\varepsilon_3^4 Z k_e^2) \\
 & + 48(k\cos\lambda - k_e)^3 (-Z^2 \varepsilon_3^3 k_e + \varepsilon_3^3 k_e^3) + 24(k\cos\lambda - k_e)^2 (\varepsilon_3^4 Z^3 - 11\varepsilon_3^4 Z^2 k_e^2) \\
 & + 144(k\cos\lambda - k_e)(\varepsilon_3^5 Z^2 k_e - \varepsilon_3^5 k_e^3) + 8(11\varepsilon_3^6 Z^2 k_e^2 - \varepsilon_3^6 Z^3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{B} = & A^3[(k\cos\lambda - k_e)3Z(Z + 4\varepsilon_3) - 3Z^2 k_e + 18\varepsilon_3^2 k_e] \\
 & + A^2[(k\cos\lambda - k_e)^2 (42\varepsilon_3 Z k_e + 6Z^2 k_e) - 36\varepsilon_3^4 k_e - 78\varepsilon_3^3 Z k_e - 6\varepsilon_3^2 Z^2 k_e] \\
 & + A^2(k\cos\lambda - k_e)(-36\varepsilon_3^3 Z^2 - 48Z^2 \varepsilon_3^2 - 6\varepsilon_3 Z^3 + 6\varepsilon_3 Z k_e^2 + 72\varepsilon_3^2 k_e^2) \\
 & + A(k\cos\lambda - k_e)(72\varepsilon_3^4 Z^2 + 24\varepsilon_3^3 Z^3 - 144\varepsilon_3^4 k_e^2 - 156\varepsilon_3^3 Z k_e^2) \\
 & + A[(k\cos\lambda - k_e)^3 (36\varepsilon_3 Z k_e^2) + (k\cos\lambda - k_e)^2 (-72\varepsilon_3^2 Z^2 k_e - 108Z^2 \varepsilon_3^3 k_e + 72\varepsilon_3^2 k_e^3) \\
 & + A(108Z^2 \varepsilon_3^5 k_e + 48\varepsilon_3^4 Z^2 k_e - 24\varepsilon_3^4 k_e^3) \\
 & + (k\cos\lambda - k_e)^3 (8\varepsilon_3^3 Z^3 - 88Z^2 \varepsilon_3^3 k_e^2) + (k\cos\lambda - k_e)^2 144(\varepsilon_3^4 Z^2 k_e - \varepsilon_3^4 k_e^3) \\
 & + (k\cos\lambda - k_e)24(11\varepsilon_3^5 Z k_e^2 - \varepsilon_3^5 Z^3) + 48\varepsilon_3^6 (k_e^3 - Z^2 k_e)
 \end{aligned}$$

On peut vérifier que pour $Z \rightarrow 0$ $\chi_{3D}^{sl}(\vec{k}, \vec{k}_e)$ redonne la transformée de Fourier de l'orbitale 3s.

De même :

$$\chi_{3D}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (10)^{1/2} \chi_{3D}^{sl} - 2(3) \chi_{2D}^{sl} + \chi_{1D}^{sl}$$

$$\begin{aligned}
 \chi_{3D}(\vec{k}, \vec{k}_e) = & (1/3\pi)(2\varepsilon)^{3/2} \exp[\pi Z/2k_e] \Gamma[1-iZ/k_e] A^{iZ/k_e-4} (A+B)^{-iZ/k_e-3} \\
 & \{ 8\varepsilon^2 \mathcal{A}_{3D}^{sl} + 8i\varepsilon^2 \mathcal{B}_{3D}^{sl} - 3A(A+B)\varepsilon(\mathcal{A}_{2D}^{sl} + i\mathcal{B}_{2D}^{sl}) + 3A^2(A+B)^2(\mathcal{A}_{1D}^{sl} + i\mathcal{B}_{1D}^{sl}) \}
 \end{aligned}$$

$$\chi_{3D}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (1/3\pi)(2\varepsilon)^{3/2} \exp[\pi Z/2k_e] \Gamma[1-iZ/k_e] A^{iZ/k_e-4} (A+B)^{-iZ/k_e-3} \left[\begin{matrix} \mathcal{A} \\ \mathcal{B} \\ \mathcal{C} \end{matrix} \right]_{3D}$$

$$(\varepsilon_3 = \varepsilon_2 = \varepsilon_1 = \varepsilon)$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{A}_{3D} = & A^5(9E + 3Z) + A^4[(k\cos\lambda - k_e)(54\epsilon k_e + 12Zk_e) - 48E^3 - 90\epsilon^2 Z - 12\epsilon Z^2] \\
 & + A^3[(k\cos\lambda - k_e)^2(108\epsilon k_e^2 + 12Z^*k_e^2) - (k\cos\lambda - k_e)k_e(12E^3 + 15\epsilon^2 Z^* + \epsilon Z^{*2})24 \\
 & + A^3(48E^5 + 336E^4 Z^* + 144E^3 Z^{*2} + 8E^2 Z^{*3} - 108E^3 k_e^2 - 4E^2 Z^* k_e^2) \\
 & + A^2[(k\cos\lambda - k_e)^3(72\epsilon k_e^3) + (k\cos\lambda - k_e)^2 24(4E^3 Z^{*2} - 15\epsilon^2 Z^* k_e^2 - 24E^3 k_e^2) \\
 & + A^2(k\cos\lambda - k_e)(288E^5 k_e + 1632E^4 Z^* k_e + 288E^3 Z^{*2} k_e - 216E^3 k_e^3) \\
 & - A^2(288E^6 Z^* + 384E^5 Z^{*2} + 48E^4 Z^{*3} - 576E^5 k_e^2 - 168E^4 Z^* k_e^2) \\
 & + A(192)(k\cos\lambda - k_e)^3(\epsilon^3 Z^{*2} k_e - 2E^3 k_e^3) \\
 & + A(k\cos\lambda - k_e)^2(-288E^5 Z^{*2} - 96E^4 Z^{*3} + 576E^5 k_e^2 + 1920E^4 Z^* k_e^2) \\
 & + A(k\cos\lambda - k_e)(-1728E^6 Z^* k_e - 1152E^5 Z^{*2} k_e + 1152E^5 k_e^3) \\
 & + A(288E^7 Z^{*2} + 96E^6 Z^{*3} - 576E^7 k_e^2 - 768E^6 Z^* k_e^2) \\
 & + 8E^2[(k\cos\lambda - k_e)^3 48(\epsilon^3 k_e^3 - \epsilon^3 Z^{*2} k_e) + (k\cos\lambda - k_e)^2 24(\epsilon^4 Z^{*3} - 11\epsilon^4 Z^* k_e^2)] \\
 & + 8E^2[(k\cos\lambda - k_e)144(\epsilon^5 Z^{*2} k_e - \epsilon^5 k_e^3) - 8E^6 Z^{*3} + 88E^6 Z^* k_e^2].
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \mathcal{B}_{3D} = & A^4[(k\cos\lambda - k_e)(-18\epsilon Z) - 54\epsilon^2 k_e] + A^3(k\cos\lambda - k_e)^2(-72k_e \epsilon Z) \\
 & + A^3[(k\cos\lambda - k_e)(-216\epsilon^2 k_e^2 + 192\epsilon^3 Z^* + 72\epsilon^2 Z^{*2}) + 288\epsilon^4 k_e + 216\epsilon^3 Z^* k_e] \\
 & + A^2[(k\cos\lambda - k_e)^3(-72\epsilon Z^* k_e^2) + (k\cos\lambda - k_e)^2 24(-9\epsilon^2 k_e^3 + 28\epsilon^3 Z^* k_e + 6k_e Z^{*2} \epsilon^2) \\
 & + A^2(k\cos\lambda - k_e)(1152\epsilon^4 k_e^2 - 288E^5 Z^* - 480\epsilon^4 Z^{*2} - 48\epsilon^3 Z^{*3} + 456\epsilon^3 Z^* k_e^2) \\
 & + A^2(-288\epsilon^6 k_e - 960\epsilon^5 Z^* k_e - 144\epsilon^4 Z^{*2} k_e + 72\epsilon^4 k_e^3) \\
 & + A(k\cos\lambda - k_e)^2[(k\cos\lambda - k_e)(576\epsilon^3 Z^* k_e^2) + 1152\epsilon^4 k_e^3 - 864(\epsilon^5 Z^* k_e + Z^{*2} k_e \epsilon^4)] \\
 & + A(k\cos\lambda - k_e)(-1152\epsilon^6 k_e^2 - 2112\epsilon^5 Z^* k_e^2 + 576\epsilon^6 Z^{*2} + 192\epsilon^5 Z^{*3}) \\
 & + A(-384\epsilon^6 k_e^3 + 864\epsilon^7 Z^* k_e + 480\epsilon^6 Z^{*2} k_e) \\
 & + (k\cos\lambda - k_e)^3(64\epsilon^5 Z^{*3} - 704\epsilon^5 Z^* k_e^2) + 1152(k\cos\lambda - k_e)^2(\epsilon^6 Z^{*2} k_e - \epsilon^6 k_e^3) \\
 & + (k\cos\lambda - k_e)(-192\epsilon^7 Z^{*3} + 2112\epsilon^7 Z^* k_e^2) + 384(\epsilon^8 k_e^3 - \epsilon^8 Z^{*2} k_e).
 \end{aligned}$$

On peut vérifier que pour $Z \rightarrow 0$ $\chi_{3D}(\vec{k}, \vec{k}_e)$ redonne la transformée de Fourier de l'orbitale 3s et, pour $k \rightarrow 0$ avec $Z^* = 3\epsilon$ $\chi_{3D}(\vec{k}, \vec{k}_e) \rightarrow 0$.

d) transformée de Fourier-Coulomb de l'orbitale 2p±1

$$\chi_{2p\pm 1}(\vec{k}, \vec{k}_e) = \frac{2(\epsilon)^{5/2} \exp[i\pi Z/k_e]}{(3)^{1/2} (2\pi)^{3/2} [iZ/k_e]} \frac{-d}{d\epsilon} \int_0^1 du u^{iZ/k_e - 1} \frac{(1-u)^{-iZ/k_e} 8\pi i q Y_{1,\pm 1}(\theta_q, \varphi_q)}{(q^2 + \beta^2)^2}$$

$$\chi_{2p+1}(\vec{k}, \vec{k}_e) = \mp \frac{2i(\varepsilon)^{5/2} k_e \sin\lambda \exp[\pm i\varphi_e] \exp[n\vec{Z}/2k_e]}{\pi \Gamma[i\vec{Z}/k_e]} \frac{-d}{d\varepsilon} \int_0^1 du u^{i\vec{Z}/k_e-1} (1-u)^{-i\vec{Z}/k_e+1} (1+Bu/A)^{-2}$$

et en utilisant la relation (A-III-6) :

$$\chi_{2p+1}(\vec{k}, \vec{k}_e) = \mp \frac{2i(\varepsilon)^{5/2} k_e \sin\lambda \exp[\pm i\varphi_e] \exp[n\vec{Z}/2k_e]}{\pi \Gamma[i\vec{Z}/k_e]} \frac{-d}{d\varepsilon} \frac{\Gamma[i\vec{Z}/k_e] \Gamma[2-i\vec{Z}/k_e]}{A^2 \Gamma[2]} F(2, i\vec{Z}/k_e; 2; -B/A)$$

avec $\Gamma[2] = 1$; $\Gamma[2-i\vec{Z}/k_e] = (1-i\vec{Z}/k_e) \Gamma[1-i\vec{Z}/k_e]$ et $F(1, \beta; 1; w) = (1-w)^{-\beta}$.

Utilisant la relation 15.2.7 page 557 [80] :

$$\frac{d}{dw} [(1-w) F(1, i\vec{Z}/k_e; 1; w)] = -(1-i\vec{Z}/k_e) F(2, i\vec{Z}/k_e; 2; w)$$

soit $F(2, i\vec{Z}/k_e; 2; w) = (1-w)^{-i\vec{Z}/k_e}$

$$\chi_{2p+1}(\vec{k}, \vec{k}_e) = \mp \frac{2i(\varepsilon)^{5/2} k_e \sin\lambda \exp[\pm i\varphi_e] \exp[n\vec{Z}/2k_e] \Gamma[1-i\vec{Z}/k_e] (1-i\vec{Z}/k_e)}{\pi \Gamma[i\vec{Z}/k_e]} \frac{-d}{d\varepsilon} A^{i\vec{Z}/k_e-2} (A+B)^{-i\vec{Z}/k_e}$$

et $\frac{-d}{d\varepsilon} [(A+B)^{-i\vec{Z}/k_e} A^{i\vec{Z}/k_e-2}] = 2(A+B)^{-i\vec{Z}/k_e-1} A^{i\vec{Z}/k_e-3} [A(2\varepsilon + \vec{Z}) + B(2\varepsilon - \varepsilon i\vec{Z}/k_e)]$

$$\chi_{2p+1}(\vec{k}, \vec{k}_e) = \mp (4/\pi) (\varepsilon)^{5/2} k_e \sin\lambda \exp[\pm i\varphi_e] \exp[n\vec{Z}/2k_e] \Gamma[1-i\vec{Z}/k_e] \times A^{i\vec{Z}/k_e-3} (A+B)^{-i\vec{Z}/k_e-1} (\mathcal{A} + i\mathcal{B})$$

$$\mathcal{A} = p^2(2\varepsilon + \vec{Z})\vec{Z} + 2\varepsilon^3\vec{Z} + 2\varepsilon k_e(-3k_e\vec{Z} + 2\varepsilon k_e + 3\vec{Z}k_e \cos\lambda) - \varepsilon^2\vec{Z}^2.$$

$$\mathcal{B} = p^2(2\varepsilon + \vec{Z})k_e + \varepsilon k_e(2\varepsilon^2 + 4kk_e \cos\lambda - 4k_e^2 - 5\varepsilon\vec{Z} + 2\vec{Z}^2) - 2\varepsilon\vec{Z}^2 k_e \cos\lambda.$$

On peut vérifier que si $\vec{Z} \rightarrow 0$, $\chi_{2p+1}(\vec{k}, \vec{k}_e)$ redonne la transformée de Fourier de l'orbitale $2p+1$ et, si $k \rightarrow 0$ et $\vec{Z} \rightarrow 2\varepsilon$, $\mathcal{A} = 0$ et $\mathcal{B} = 0$.

e) transformée de Fourier-Coulomb de l'orbitale $2p_0$

$$\chi_{2p_0}(\vec{k}, \vec{k}_e) = (\varepsilon^5/\pi^3 6)^{1/2} \frac{\exp[n\vec{Z}/2k_e]}{\Gamma[i\vec{Z}/k_e]} \int_0^1 du u^{i\vec{Z}/k_e-1} (1-u)^{-i\vec{Z}/k_e} 8\pi i \frac{-d}{d\varepsilon} \frac{q Y_{1,0}(\theta_q, \varphi_q)}{(q^2 + \beta^2)^2}$$

$$\chi_{2p_0}(\vec{k}, \vec{k}_e) = i \frac{(2^3 \varepsilon^5)^{1/2} \exp[n\vec{Z}/2k_e]}{\Gamma[i\vec{Z}/k_e] \pi} \frac{-d}{d\varepsilon} \frac{1}{A^2} \int_0^1 du [(1+Bu/A)^{-2} u^{i\vec{Z}/k_e-1} (1-u)^{-i\vec{Z}/k_e} (k-k_e \cos\lambda(1-u))]$$

$$I_1 = \int_0^1 du u^{i\vec{Z}/k_e-1} (1-u)^{-i\vec{Z}/k_e} (1+Bu/A)^{-2} = \Gamma[i\vec{Z}/k_e] \Gamma[1-i\vec{Z}/k_e] F(2, i\vec{Z}/k_e; 1; -B/A)$$

en appliquant la relation (A-III-6) et à l'aide de 15-2-3 page 557 [80] :

$$\frac{d}{dw} (w^a F(a, b; c; w)) = a w^{a-1} F(a+1; b; c; w)$$

soit ici :

$$\frac{d}{dw} (w F(1, i\vec{Z}/k_e; 1; w)) = F(2, i\vec{Z}/k_e; 1; w)$$

on obtient :

$$F(2, iZ^*/k_e; 1; w) = w iZ^*/k_e (1-w)^{-iZ^*/k_e-1} + (1-w)^{-iZ^*/k_e}$$

Calculons à présent le terme I_2 :

$$I_2 = \int_0^1 du u^{iZ^*/k_e-1} (1-u)^{-iZ^*/k_e+1} (1+Bu/A)^{-2} = \frac{\Gamma[iZ^*/k_e] \Gamma[2-iZ^*/k_e]}{\Gamma[2]} F(2, iZ^*/k_e; 2; -B/A)$$

avec $F(2, iZ^*/k_e; 2; -B/A) = (1+B/A)^{-iZ^*/k_e}$ (relation établie précédemment lors du calcul de la transformée de Fourier-Coulomb de l'orbitale $2p_{z1}$)

$$\chi_{2p_0}(\vec{k}, \vec{k}_e) = \frac{i(2^3 \epsilon^5)^{1/2}}{\pi} \exp[i\eta Z^*/2k_e] \Gamma[1-iZ^*/k_e] \frac{d}{d\epsilon} [(k-k_e \cos\lambda) A^{iZ^*/k_e-2} (A+B)^{-iZ^*/k_e} (1-iZ^*/k_e) + kiZ^*/k_e A^{iZ^*/k_e-1} (A+B)^{-iZ^*/k_e}]$$

$$\chi_{2p_0}(\vec{k}, \vec{k}_e) = 4i/\pi (2\epsilon^5)^{1/2} \exp[i\eta Z^*/2k_e] \Gamma[1-iZ^*/k_e] A^{iZ^*/k_e-3} (A+B)^{-iZ^*/k_e-2} (\mathcal{A} + i\mathcal{B})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = & A^2 [(k - k_e \cos\lambda) (2\epsilon + Z^*) + kZ^*] + 2A(kZ^* \epsilon^2 \cos^2\lambda - Z^* \epsilon^2 k_e \cos\lambda + kZ^* \epsilon^2) \\ & + 2A(k - k_e \cos\lambda) [(k \cos\lambda - k_e) (4\epsilon k_e + Z^* k_e) - \epsilon Z^* (5\epsilon + Z^*)] \\ & + 4(k - k_e \cos\lambda) [(k \cos\lambda - k_e)^2 - \epsilon^2] [2\epsilon k_e^2 - Z^* \epsilon^2] - 6\epsilon^2 Z^* k_e (k \cos\lambda - k_e) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{B} = & A^2 (2\epsilon Z^* \cos\lambda + Z^* \epsilon^2 \cos\lambda) - 2A(Z^* \epsilon^2 \cos\lambda + k k_e Z^* \epsilon - k^2 Z^* \epsilon \cos\lambda) \\ & - 2A(k - k_e \cos\lambda) [4\epsilon^2 k_e + Z^* \epsilon k_e + (k \cos\lambda - k_e) Z^* (5\epsilon + Z^*)] \\ & + 4(k - k_e \cos\lambda) [(k \cos\lambda - k_e)^2 - \epsilon^2] (-3\epsilon Z^* k_e) - 2\epsilon^2 (k \cos\lambda - k_e) (2k_e^2 - Z^* \epsilon^2) \end{aligned}$$

On peut vérifier que si $Z^* \rightarrow 0$ $\chi_{2p_0}(\vec{k}, \vec{k}_e)$ redonne la transformée de Fourier de l'orbitale $2p_0$ et, si $k \rightarrow 0$ et $Z^* \rightarrow 2\epsilon$ $\mathcal{A} = 0$ et $\mathcal{B} = 0$.

1) Calcul du terme du second ordre (X^2) du traitement proposé pour le cas de l'hydrogène atomique.

La première étape consiste à déterminer l'élément de matrice \mathcal{M} où est appliqué l'opérateur X^2 en prenant comme point de départ les relations (III-24) et (III-36) :

$$\mathcal{M} = \frac{(it)^2}{2} \left\langle \Phi(r_1) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_0] \left(-\frac{1}{r_0} + \frac{1}{r_1} \right) \left| \left(-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{1}{r_1} - \frac{k_e^2}{2} \right)^2 \frac{\exp[i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1]}{(2\pi)^{3/2}} \right. \right\rangle$$

$$\mathcal{M} = \frac{(it)^2}{2} \left\langle \exp[-r_1] \frac{4\pi^{3/2}}{k^2} (\exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1] - 1) \left| \left(-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{1}{r_1} - \frac{k_e^2}{2} \right) \frac{(-1)}{r_1} \frac{\exp[i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1]}{(2\pi)^{3/2}} \right. \right\rangle$$

$$\text{et } -\frac{\Delta_1(-\exp[i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1])}{2 r_1 (2\pi)^{3/2}} = \frac{\exp[i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1]}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{\Delta_1(1)}{2 r_1} - \frac{k_e^2(1)}{2 r_1} - \frac{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1}{r_1^2} \right)$$

soit :

$$\mathcal{M} = \int \frac{(it)^2}{(2)^{3/2} k^2 \pi} \exp[-r_1] (\exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1] - 1) \exp[i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1] \vec{d}r_1 \left[\frac{\Delta_1(1)}{2 r_1} + \frac{1}{r_1^2} - \frac{i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1}{r_1^2} \right]$$

avec :

$$I_1 = \int \exp[-r_1] \exp[i\vec{p} \cdot \vec{r}_1] (1/r_1)^2 \vec{d}r_1 = \frac{4\pi}{p} \arctg p$$

$$I_2 = \int \exp[-r_1] \exp[i\vec{p} \cdot \vec{r}_1] \Delta_1/2 [(1/r_1)] \vec{d}r_1 = -2\pi$$

$$I_3 = \int \exp[-r_1] \exp[i\vec{p} \cdot \vec{r}_1] (-i\vec{k}_e \cdot \vec{r}_1) \vec{d}r_1 / r_1^3 = 4\pi \vec{k}_e \cdot \vec{p} [1 - (\arctg p)/p] / p^2$$

d'où l'expression finale de \mathcal{M} :

$$\mathcal{M} = (it)^2 \frac{(2)^{3/2}}{k^2} \left[\frac{\vec{p} \cdot \vec{k}}{p^2} (1 - \arctg p) \right]$$

Le terme de second ordre donne alors la contribution suivante :

$$\sigma^{(3)}_{(2)} = \frac{k_d k_e (it)^2}{k_d 4\pi^2 k^4} 2^6 \left(\frac{1}{(1+p^2)^2} - \frac{1}{(1+k_e^2)^2} \right) \frac{\vec{k}_e \cdot \vec{p} (1 - \arctg p)}{p^2}$$

$$= \frac{8k_d}{k_d \pi^2 k^4} \left(\frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \right) \left(\frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \right) k_e \left[\frac{1}{(1+p^2)^2} - \frac{1}{(1+k_e^2)^2} \right] \left[\frac{1 - \arctg p}{p^2} - \frac{1}{p^3} \right] (kk_e \cos \lambda - k^2)$$

Posons :

$$f = k_e \left[\frac{1}{(1+p^2)^2} - \frac{1}{(1+k_e^2)^2} \right]$$

$$g = (1/p^2) - (\arctg p)/p^3 \quad \text{et} \quad h = kk_e \cos \lambda - k^2$$

$$\frac{1}{k_e} \frac{df}{dk_e} = \frac{1}{k_e (1+p^2)^2} - \frac{4(k_e - k \cos \lambda)}{(1+p^2)^3} - \frac{1}{k_e (1+k_e^2)^2} + \frac{4k_e}{(1+k_e^2)^3} = f^{(1)}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{df}{dk_e} = & -\frac{1}{k_e^3 (1+p^2)^2} + \frac{1}{k_e^3 (1+k_e^2)^2} - \frac{4(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^2 (1+p^2)^3} - \frac{4}{k_e (1+p^2)^3} \\ & + \frac{24(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e (1+p^2)^4} + \frac{8}{k_e (1+k_e^2)^3} - \frac{24k_e}{(1+k_e^2)^4} = f^{(2)} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{k_e} \frac{dg}{dk_e} = -\frac{2(k_e - k \cos \lambda)}{k_e p^4} + \frac{3(k_e - k \cos \lambda) \operatorname{arctg} p}{k_e p^5} - \frac{(k_e - k \cos \lambda)}{k_e p^4 (1+p^2)} = g^{(1)}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{dg}{dk_e} = & -\frac{2}{k_e^2 p^4} + \frac{2(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^3 p^4} + \frac{8(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^2 p^6} + \frac{3 \operatorname{arctg} p}{k_e^2 p^5} \\ & - \frac{3(k_e - k \cos \lambda) \operatorname{arctg} p}{k_e^3 p^5} - \frac{15(k_e - k \cos \lambda)^2 \operatorname{arctg} p}{k_e^2 p^7} \\ & + \frac{3(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^2 p^6 (1+p^2)} - \frac{1}{k_e^2 p^4 (1+p^2)} + \frac{(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^3 p^4 (1+p^2)} \\ & + \frac{4(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^2 p^6 (1+p^2)} + \frac{2(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^2 p^4 (1+p^2)^2} = g^{(2)} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{k_e} \frac{dh}{dk_e} = \frac{k \cos \lambda}{k_e} = h^{(1)} \quad \text{et} \quad \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{dh}{dk_e} = -\frac{k \cos \lambda}{k_e^3} = h^{(2)}$$

d'où finalement :

$$\sigma^{(3)}(2) = \frac{k_d k_e 8}{k_i \pi^2 k^4} \frac{1}{k_e} [f^{(2)} g h + f g^{(2)} h + f g h^{(2)} + 2f^{(1)} g^{(1)} h + 2f^{(1)} g h^{(1)} + 2f g^{(1)} h^{(1)}]$$

2) Calcul du terme de troisième ordre (X².X) du traitement proposé pour le cas de l'hydrogène atomique

Prenant en compte le résultat précédent, le terme de troisième ordre (X².X) donne la contribution suivante :

$$\sigma^{(3)}(3) = \frac{k_d k_e}{k_i 4 \pi^2} \frac{(\hbar t)^3}{6} \frac{2^{5/2}}{k^2} \left[\frac{1}{(1+k_e^2)} - \frac{1}{(1+p^2)} \right] \left[\frac{2^{5/2}}{k^2} \frac{\vec{p}_e \cdot \vec{k}}{p^2} (1 - \operatorname{arctg} p) \right]$$

soit :

$$\sigma^{(3)}(3) = \frac{k_d 4}{k_i \pi^2 k^4 3} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} (f_o g h)$$

avec :

$$f_o = k_e \left[\frac{1}{(1+p^2)} - \frac{1}{(1+k_e^2)} \right]$$

g et h ayant été définies dans le paragraphe 1) de cette annexe.

$$\frac{1}{k_e} \frac{df_0}{dk_e} = \frac{1}{k_e(1+p^2)} - \frac{2(k_e - k \cos \lambda)}{(1+p^2)^2} - \frac{1}{k_e(1+k_e^2)} + \frac{2k_e}{(1+k_e^2)^2} = f_0^{(4)}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{df_0}{dk_e} &= -\frac{1}{k_e^3(1+p^2)} - \frac{2(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^2(1+p^2)^2} - \frac{2}{k_e(1+p^2)^2} + \frac{8(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e(1+p^2)^3} \\ &+ \frac{1}{k_e^3(1+k_e^2)} + \frac{4}{k_e(1+k_e^2)^2} - \frac{8k_e}{(1+k_e^2)^3} = f_0^{(2)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{df_0}{dk_e} &= \frac{3}{k_e^5(1+p^2)} - \frac{3}{k_e^5(1+k_e^2)} + \frac{6(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^4(1+p^2)^2} - \frac{6}{k_e^3(1+k_e^2)^2} \\ &+ \frac{24(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^2(1+p^2)^3} - \frac{24}{k_e(1+k_e^2)^3} + \frac{48k_e}{(1+k_e^2)^4} - \frac{48(k_e - k \cos \lambda)^3}{k_e^2(1+p^2)^4} = f_0^{(3)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{dg}{dk_e} &= \frac{6}{k_e^4 p^4} - \frac{6(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^5 p^4} - \frac{24(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^4 p^6} - \frac{9 \operatorname{arctg} p}{k_e^4 p^5} \\ &+ \frac{9(k_e - k \cos \lambda) \operatorname{arctg} p}{k_e^5 p^5} - \frac{3(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^5 p^4 (1+p^2)} - \frac{21(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^4 p^6 (1+p^2)} \\ &+ \frac{45(k_e - k \cos \lambda)^2 \operatorname{arctg} p}{k_e^4 p^7} + \frac{3}{k_e^4 p^4 (1+p^2)} - \frac{6(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^4 p^4 (1+p^2)^2} \\ &+ \frac{24(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^3 p^6} - \frac{48(k_e - k \cos \lambda)^3}{k_e^3 p^8} - \frac{45(k_e - k \cos \lambda) \operatorname{arctg} p}{k_e^3 p^7} \\ &+ \frac{21(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^3 p^6 (1+p^2)} + \frac{105(k_e - k \cos \lambda)^3 \operatorname{arctg} p}{k_e^3 p^9} - \frac{57(k_e - k \cos \lambda)^3}{k_e^3 p^8 (1+p^2)} \\ &- \frac{22(k_e - k \cos \lambda)^3}{k_e^3 p^6 (1+p^2)^2} + \frac{6(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^3 p^4 (1+p^2)^2} - \frac{8(k_e - k \cos \lambda)^3}{k_e^3 p^4 (1+p^2)^3} = g^{(3)} \end{aligned}$$

$$\frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{d}{dk_e} \frac{1}{k_e} \frac{dh}{dk_e} = \frac{3k \cos \lambda}{k_e^5} = h^{(3)}$$

$$\begin{aligned} \sigma^{(3)} &= \frac{k_4 4}{k_i \pi^2 k^4 3} [f_0^{(3)} g h + f_0 g^{(3)} h + f_0 g h^{(3)} + 3f_0^{(2)} g^{(4)} h + 3f_0^{(2)} g h^{(4)} + 3f_0 g^{(3)} h^{(4)} + 3f_0^{(4)} g^{(2)} h \\ &+ 3f_0^{(4)} g h^{(2)} + 3f_0 g^{(4)} h^{(2)} + 6f_0^{(4)} g^{(4)} h^{(4)}]. \end{aligned}$$

1) Résultat du modèle onde Coulombienne pour le cas de l'hélium

Le modèle onde Coulombienne (III-16), en tenant compte de l'expression (V-2), conduit à l'expression suivante :

$$\sigma^{(3)} = \frac{2nZ^*/k_e}{1 - \exp[-2nZ^*/k_e]} \frac{4 k_d k_e}{n^2 k^4 k_i} \left[(2L'_0 - L'_1)^2 \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} \exp[Z(\varphi_i^c + \varphi_j^c)/k_e]}{(\rho_i^c \rho_j^c)^3} T_1 \right. \\ \left. + L_0'^2 \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} \exp[Z(\varphi_i + \varphi_j)/k_e]}{\rho_i \rho_j (\mathcal{A}_i \mathcal{A}_j)^2} T_2 \right. \\ \left. - 2L'_0 (2L'_0 - L'_1) \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} \exp[Z(\varphi_i^c + \varphi_j)/k_e]}{\rho_i^3 \rho_j \mathcal{A}_j^2} T_3 \right]$$

$$\text{avec } T_1 = (C_i^c C_j^c + D_i^c D_j^c) \cos(\varphi_i^c - \varphi_j^c) + (D_i^c C_j^c - C_i^c D_j^c) \sin(\varphi_i^c - \varphi_j^c)$$

$$T_2 = (C_i C_j + D_i D_j) \cos[\varphi_i - \varphi_j + (Z^*/k_e) \text{Log}(\mathcal{A}_j \rho_i / \rho_j \mathcal{A}_i)] \\ + (D_i C_j - C_i D_j) \sin[\varphi_i - \varphi_j + (Z^*/k_e) \text{Log}(\mathcal{A}_j \rho_i / \rho_j \mathcal{A}_i)]$$

$$T_3 = (C_i^c C_j + D_i^c D_j) \cos[\varphi_i^c - \varphi_j + (Z^*/k_e) \text{Log}(\mathcal{A}_j / \rho_j)] \\ + (D_i^c C_j - C_i^c D_j) \sin[\varphi_i^c - \varphi_j + (Z^*/k_e) \text{Log}(\mathcal{A}_j / \rho_j)]$$

$$\text{et } C_i = \epsilon_i^2 Z^* + k_e^2 \epsilon_i - k_e k \epsilon_i \cos \lambda - (Z^* + \epsilon_i)(\epsilon_i^2 + p^2)/2$$

$$C_i^c = \epsilon_i^2 Z^* + k_e^2 \epsilon_i - (Z^* + \epsilon_i)(\epsilon_i^2 + k_e^2)/2$$

$$D_i = \epsilon_i Z^*(k \cos \lambda - k_e) + k_e \epsilon_i^2 \quad \text{et} \quad D_i^c = -\epsilon_i Z^* k_e + k_e \epsilon_i^2$$

$$\varphi_i = -\arctg [2k_e \epsilon_i / (\epsilon_i^2 + k^2 - k_e^2)] \quad , \quad \varphi_i^c = -\arctg [2k_e \epsilon_i / (\epsilon_i^2 - k_e^2)]$$

$$\mathcal{A}_i = (\epsilon_i^2 + p^2)/2 \quad , \quad \rho_i = (1/2)[(\epsilon_i^2 + k^2 - k_e^2)^2 + 4k_e^2 \epsilon_i^2]^{1/2}$$

$$\mathcal{A}_i^c = \rho_i^c = (1/2)(\epsilon_i^2 + k_e^2)$$

$$L'_0 = \sum_i \frac{A_i 2^{9/2} \epsilon_i^{3/2}}{(2 + \epsilon_i)^3} \quad ; \quad L'_1 = \sum_i \frac{A_i 2^{9/2} \epsilon_i^{3/2}}{(2 + \epsilon_i)^3 [1 + (k^2/(2 + \epsilon_i)^2)]^2}$$

où A_i et ϵ_i ont été déterminés par Clementi [85], et $\epsilon_2 = 2/a_0 = 2$.

2) Résultat du modèle onde Coulombienne orthogonalisée 1 pour le cas de l'hélium

Partant des relations (III-13), (III-16) et (V-2) le modèle onde Coulombienne orthogonalisée donne l'expression suivante :

$$\sigma^{(3)} = \frac{2nZ^*/k_e}{(1-\exp[-2nZ^*/k_e])} \frac{4k_d k_e}{n^2 k_i k^4} T_4 \times L_0'^2 \left[\sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2}}{(\mathcal{A}_i \mathcal{A}_j)^2 \rho_i \rho_j} \exp[Z(\varphi_i + \varphi_j)/k_e] T_2 \right. \\ \left. + [F(k)]^2 \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2}}{(\rho_i^\circ \rho_j^\circ)^3} \exp[Z(\varphi_i^\circ + \varphi_j^\circ)/k_e] T_1 \right. \\ \left. - 2 F(k) \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2}}{\mathcal{A}_j^2 \rho_j (\rho_i^\circ)^2} \exp[Z(\varphi_i^\circ + \varphi_j)/k_e] T_3 \right]$$

avec $F(k) = \sum_i \sum_j \frac{8 A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} (\epsilon_i + \epsilon_j)}{[(\epsilon_i + \epsilon_j)^2 + k^2]^2}$

et $T_4 = \frac{1}{(1 - T_5)}$

$$T_5 = \frac{2nZ^*/k_e}{(1-\exp[-2nZ^*/k_e])} \frac{1}{2n^2} \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} \exp[Z(\varphi_i^\circ + \varphi_j^\circ)/k_e]}{(\rho_i^\circ \rho_j^\circ)^3} T_1$$

3) Résultat du modèle onde Coulombienne orthogonalisée 2 pour le cas de l'hélium

Prenant comme point de départ les expressions (III-15), (III-16) et (V-2) on obtient :

$$\sigma^{(3)} = \frac{4k_d k_e}{n^2 k_i k^4 (1-\exp[-2nZ^*/k_e])} (2nZ^*/k_e) T_6 \left[L_0'^2 \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} \exp[Z(\varphi_i + \varphi_j)/k_e]}{(\mathcal{A}_i \mathcal{A}_j)^2 \rho_i \rho_j} T_2 \right. \\ \left. + (L_1' - 2F(k)L_0')^2 \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} \exp[Z(\varphi_i^\circ + \varphi_j^\circ)/k_e]}{(\rho_i^\circ \rho_j^\circ)^3} T_1 \right. \\ \left. + 2L_0'(L_1' - 2F(k)L_0') \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} \exp[Z(\varphi_i^\circ + \varphi_j)/k_e]}{(\rho_i^\circ)^3 \rho_j \mathcal{A}_j^2} T_3 \right]$$

avec $T_6 = \frac{1}{(1 - L_0'^2 T_5)}$

4) Résultat du modèle impulsionnel Coulombien

A l'aide de la relation (III-17), le modèle impulsionnel Coulombien donne

$$\sigma^{(3)} = \frac{2nZ/k_e}{(1-\exp[-2nZ/k_e])} \frac{4k_d k_e}{n^2 k_x k^4} \sum_i \sum_j \frac{A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} \exp[Z(\varphi_i + \varphi_j)/k_e]}{\rho_i \rho_j (\beta_i \beta_j)^2} T_2$$

Remarque : les calculs relatifs aux cas du néon et de l'argon donnent des expressions semblables à celles rencontrées dans le cas de l'hélium avec comme seule différence un bien plus grand nombre de termes analytiques.

1) Résultat du calcul du terme d'ordre 0 du traitement proposé pour le cas de l'hélium

En négligeant les contributions inter-électroniques et en utilisant la fonction d'onde de Clementi [85] pour l'état initial, on obtient, au lieu de l'expression (V-12) :

$$\sigma^{(3)} = \frac{64k_d k_e}{\pi^2 k_i k^4} \left[\sum_i A_i (\epsilon_i)^{5/2} \left(\frac{1}{(\epsilon_i^2 + p^2)^2} - \frac{1}{(\epsilon_i^2 + k_e^2)^2} \right) \right]^2$$

2) Résultat du calcul du terme du premier ordre du traitement proposé pour le cas de l'hélium

Partant des expressions (V-19) et (V-24) et utilisant la fonction d'onde de Clementi [85], on obtient, au lieu de l'expression (V-27) :

$$\begin{aligned} \sigma_{(1)}^{(3)} = & \frac{32k_d k_e Z}{k_i k^4 \pi^2} \sum_i \sum_j A_i A_j (\epsilon_i^5 \epsilon_j^3)^{1/2} \left[\frac{1}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + p^2)^2 (\epsilon_j^2 + p^2)} - \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_j^2 + p^2) (\epsilon_i^2 + k_e^2)^2} \right. \\ & - \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + p^2)^2 (\epsilon_j^2 + k_e^2)} + \frac{1}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + k_e^2)^2 (\epsilon_j^2 + k_e^2)} - \frac{4(k_e - k \cos \chi)}{k_e (\epsilon_i^2 + p^2)^2 (\epsilon_j^2 + p^2)} \\ & - \frac{2(k_e - k \cos \chi)}{k_e (\epsilon_i^2 + p^2)^2 (\epsilon_j^2 + p^2)^2} + \frac{2(k_e - k \cos \chi)}{k_e (\epsilon_j^2 + p^2)^2 (\epsilon_i^2 + k_e^2)^2} + \frac{4}{(\epsilon_j^2 + p^2) (\epsilon_i^2 + k_e^2)^3} \\ & + \frac{4(k_e - k \cos \chi)}{k_e (\epsilon_i^2 + p^2)^3 (\epsilon_j^2 + k_e^2)} + \frac{2}{(\epsilon_i^2 + p^2)^2 (\epsilon_j^2 + k_e^2)^2} - \frac{4}{(\epsilon_i^2 + k_e^2)^3 (\epsilon_j^2 + k_e^2)} \\ & \left. - \frac{2}{(\epsilon_i^2 + k_e^2)^2 (\epsilon_j^2 + k_e^2)^2} \right] \end{aligned}$$

3) Résultat du calcul du terme d'ordre deux (X.X) du traitement proposé pour le cas de l'hélium

A partir de l'expression (V-28) on obtient :

$$\begin{aligned} \sigma^{(3)}(2) = & \frac{8k_e k_e Z^2}{\pi^2 k_i k_e^4} \sum_i \sum_j A_i A_j (\epsilon_i \epsilon_j)^{3/2} \left[- \frac{1}{k_e^4 (\epsilon_i^2 + k_e^2) (\epsilon_j^2 + k_e^2)} \right. \\ & - \frac{4}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + k_e^2)^2 (\epsilon_j^2 + k_e^2)} - \frac{4}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + k_e^2) (\epsilon_j^2 + k_e^2)^2} + \frac{8}{(\epsilon_i^2 + k_e^2)^3 (\epsilon_j^2 + k_e^2)} \\ & + \frac{8}{(\epsilon_i^2 + k_e^2) (\epsilon_j^2 + k_e^2)^3} + \frac{8}{(\epsilon_i^2 + k_e^2)^2 (\epsilon_j^2 + k_e^2)^2} - \frac{1}{k_e^4 (\epsilon_i^2 + p^2) (\epsilon_j^2 + p^2)} \\ & - \frac{2(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^3 (\epsilon_i^2 + p^2)^2 (\epsilon_j^2 + p^2)} - \frac{2(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^3 (\epsilon_i^2 + p^2) (\epsilon_j^2 + p^2)^2} - \frac{2}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + p^2)^2 (\epsilon_j^2 + p^2)} \\ & - \frac{2}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + p^2) (\epsilon_j^2 + p^2)^2} + \frac{8(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + p^2)^3 (\epsilon_j^2 + p^2)} + \frac{8(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + p^2) (\epsilon_j^2 + p^2)^3} \\ & + \frac{8(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + p^2)^2 (\epsilon_j^2 + p^2)^2} + \frac{1}{k_e^4 (\epsilon_i^2 + k_e^2) (\epsilon_j^2 + p^2)} + \frac{1}{k_e^4 (\epsilon_j^2 + k_e^2) (\epsilon_i^2 + p^2)} \\ & + \frac{4}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + k_e^2)^2 (\epsilon_j^2 + p^2)} + \frac{4}{k_e^2 (\epsilon_j^2 + k_e^2)^2 (\epsilon_i^2 + p^2)} - \frac{8}{(\epsilon_i^2 + k_e^2)^3 (\epsilon_j^2 + p^2)} \\ & - \frac{8}{(\epsilon_j^2 + k_e^2)^3 (\epsilon_i^2 + p^2)} + \frac{2}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + k_e^2) (\epsilon_j^2 + p^2)^2} + \frac{2}{k_e^2 (\epsilon_j^2 + k_e^2) (\epsilon_i^2 + p^2)^2} \\ & + \frac{2(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^3 (\epsilon_i^2 + k_e^2) (\epsilon_j^2 + p^2)^2} + \frac{2(k_e - k \cos \lambda)}{k_e^3 (\epsilon_j^2 + k_e^2) (\epsilon_i^2 + p^2)^2} - \frac{8(k_e - k \cos \lambda)}{k_e (\epsilon_i^2 + k_e^2)^2 (\epsilon_j^2 + p^2)^2} \\ & \left. - \frac{8(k_e - k \cos \lambda)}{k_e (\epsilon_j^2 + k_e^2)^2 (\epsilon_i^2 + p^2)^2} - \frac{8(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^2 (\epsilon_i^2 + k_e^2) (\epsilon_j^2 + p^2)^3} - \frac{8(k_e - k \cos \lambda)^2}{k_e^2 (\epsilon_j^2 + k_e^2) (\epsilon_i^2 + p^2)^3} \right] \end{aligned}$$